

kal. Chem. (B) 13, 72 [1931]. — 27. F. W. Loomis, Physical Rev. (2) 31, 323 [1928]. — 28. W. H. Rodebush, Nature 125, 130 [1930]. — 29. R. E. Nussbaum u. F. W. Loomis, Physical Rev. (2) 39, 179 [1932]. — 30. W. H. Rodebush, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2123 [1932]. — 31. F. W. Loomis u. R. E. Nussbaum, Physical Rev. (2) 40, 380 [1932]. — 32. A. Jablonsky, P. Pringsheim u. R. Rompe, Ztschr. Physik 77, 26 [1932]. — 33. A. Jablonsky u. P. Pringsheim, ebenda 70, 593 [1931]; 73, 281 [1931]. — 33a. K. Wurm, ebenda 79, 736 [1932]. — 34. G. Haft, Physikal. Ztschr. 34, 287 [1933]; Ztschr. Physik 82, 73 [1933]. — 35. W. G. Michels, Physical Rev. (2) 38, 712 [1931]. — 36. W. d. Groot, Physica 12, 289 [1932]. — 37. H. Funk, Ann. Physik (5) 4, 149 [1930]. — 38. B. Kirschstein, Ztschr. Physik 60, 184 [1930]. — 39. H. Bartels, ebenda 73, 203 [1931]. — 40. C. J. Cristensen u. G. K. Rolleson, Physical Rev. (2) 34, 1157 [1929]. — 41. H. Krefl, Physikal. Ztschr. 32, 948 [1931]; Ztschr. Physik 77, 752 [1932]. — 42. H. Krefl, M. Pirani u. R. Rompe, Wiss. Abh. aus dem Osram-Konzern 2, 24 [1931]. — 43. W. d. Groot, Physica 13, 1 [1933]. — 44. M. Pirani, Ztschr. techn. Physik 11, 482 [1930]; Ztschr. angew. Chem. 44, 395 [1931]. — 44a. I. M. Druyvesteyn, Physikal. Ztschr. 33, 822 [1932]. — 45. S. Datta u. B. H. Chakravarty, Indian Journ. Physics 7, 273 [1932]. — 46. D. F. Froman, Physical Rev. (2) 36, 1339 [1930]. — 47. I. H. Bartlett jr., ebenda (2) 37, 327 [1931]. — 48. C. Benediks, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, 379 [1931]. — 49. H. Margenau, Physical Rev. (2) 37, 1425 [1931]. — 50. N. Rosen, ebenda (2) 38, 255 [1931]. — 51. Henriot, O. Goche, F. Dony-Hénault, Journ. Physique Radium (7) 2, 1 [1931]. — 52. E. Hutchinson, Physical Rev. (2) 36, 410 [1930]. — 53. M. Weingeroff, Ztschr. Physik 67, 679 [1931]. — 54. R. M. Bowie, Journ. physical Chem. 35, 2964 [1931]. — 55. E. Moles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 864 [1929]. — 56. L. L. Loeb, Physical Rev. (2) 36, 152, 760 [1930]; 41, 261 [1932]. — 57. L. M. Dennis u. N. A. Skow, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2369 [1930]. — 58. M. Lemarchands u. H. C. Romau, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 1381 [1931]. M. Lemarchands u. Lemarchands, ebenda 193, 49 [1931]. — 59. W. M. Burgess u. E. H. Smoker, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 73 [1930]. — 60. W. C. Johnson u. A. W. Meyer, Chem. Reviews 8, 273 [1931]. — 61. H. Wattenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1667 [1930]. — 62. F. Haber u. H. Sachsse, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, 8, 81 [1931]. — 63. A. Ootuka, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 407 [1930]. G. Schay, ebenda 11, 291 [1931]. H. v. Hartell, ebenda 11, 316 [1931]. — 64. E. Rinck, Compt. rend. Acad. Sciences 189, 1272 [1929]; 193, 1053 [1930]; Ann. Chim. 18, 395 [1932]. — 65. N. Tomaschewsky, Kolloid-Ztschr. 54, 79 [1931]. — 66. A. I. Rabinowitsch, V. A. Kargin u. E. B. Fodiman, ebenda 54, 288 [1931]. — 67. I. G. Farben, D. R. P. 536 075. — 68. H. Liermann u. E. Rexer, Naturwiss. 20, 561 [1932]. — 69. H. Steinmetz, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. 65, 119 [1932]. — 70. I. Kurtschatoff, C. Sinelnikoff, O. Trapesnikava, A. Walther, Phys. Z. Sowj. Un. 1, 337 [1932]. — 71. E. Rexer, Ztschr. Physik 70, 159 [1931]. — 72. E. Rexer, Physikal. Ztschr. 32, 215 [1931]; 33, 202 [1932]. — 73. R. M. Bowie, Journ. opt. Soc. America 21, 507 [1931]. — 74. A. R. Olpin, Physical Rev. (2) 35, 112 [1930]. — 75. R. Fleischmann, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1931, 252. — 76. R. Suhrmann u. H. Theissing, Ztschr. Physik 73, 709 [1932]. — 77. I. W. Woodrow u. R. M. Bowie, Physical Rev. (2) 35, 1423 [1930]. — 78. I. Kikoin u. I. Fakidow, Ztschr. Physik 71, 393 [1931]. — 79. H. Hagen u. A. Sieverts, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 185, 254 [1930]. — 80. W. H. Rodebush u. E. G. Walters, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2654 [1930]. — 81. W. H. Rodebush u. W. F. Henry, ebenda 52, 3159 [1930]. — 82. R. Ladenburg u. E. Thiele, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 161 [1930]. — 83. E. Thiele, Ann. Physik 14, 937 [1932]. — 84. A. v. Antropoff, Ztschr. Elektrochem. 38, 588 [1932]. — 85. A. A. Morton u. J. R. Stevens, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1428 [1931]. — 86. A. A. Morton u. E. H. Huntress, ebenda 54, 1919 [1932]. — 87. R. F. Inferew u. P. W. Malygin, Journ. chem. Ind. [russ.]: Shurnal Chinnitscheskoi Promyschlennosti] 7, 553 [1930]. — 88. Bad, An. u. S.-Fabr., D. R. P. 148 125. — 89. F. Fichter u. I. Stein, Helv. chim. Acta 14, 1205 [1931]. — 90. M. Pirani, Elektrotechn. Ztschr. 53, 1001 [1932]. H. Ewest, Elektrizitäts-wirtsch. 1932, Mitt. 18/19. — 91. M. Reger, Ztschr. Instrumentenkunde 5, 472 [1931]. — 92. Ver. Glühl.- u. El.-W. A.-G., Franz. Pat. 709 538. — 93. R. H. Boundy, Trans. electr. Soc. 62, 10 [1932]. — 94. W. Zieler, Arch. Eisenhüttenw. 5, 299 [1931]. — 95. A. Glazunow, Chim. et Ind. 23, Sondernummer 3 bis [1931], u. Rev. Univ. Min. Mét. 4, 193 [1930]. — 96. Degussa, D. R. P. 484 081. — 97. E. B. Hirschberg u. E. H. Huntress, Ind. Engin. Chem. Anal. Ed. 4, 100 [1932]. — 98. B. Parker, Journ. Chem. Education 7, 2165 [1930]. — 99. E. Rinck, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 1378 [1931]. — 100. M. Kahanowicz, Ztschr. Physik 76, 283 [1932]. Fortsetzung (Kalium, Rubidium, Caesium) folgt. [A. 42.]

Fortschritte in der Chemie der Kunstseide 1930—1933.¹⁾

Von Dr. D. KRÜGER.

(Eingeg. 26. Mai 1933.)

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Einleitung.

Der chemische Teil der Kunstseidenfabrikation umfaßt die Umwandlung eines geeigneten Cellulosematerials in ein lösliches Derivat, die Herstellung spinnfähiger Lösungen aus diesem Derivat und die Regeneration der Cellulose oder die Abscheidung des Derivats aus diesen Lösungen in Form eines kontinuierlichen Fadens durch chemische Umsetzung oder durch Verdampfen des Lösungsmittels. Seit der Jahrzehnte zurückliegenden Entdeckung der auch heute allein technisch ausgeübten Verfahren — Viscoseseide, Acetatseide, Kupferseide und in sehr beschränktem Umfange Nitroseide — haben sich zahlreiche Arbeiten mit der Feststellung der zugrunde liegenden chemischen Reaktionen und der Aufklärung der für die Eigenschaften des fertigen Fadens maßgebenden chemischen Einflüsse beschäftigt. Durch die in neuerer Zeit erzielten Fortschritte der Erkenntnis auf physikalischem und kolloidchemischem Gebiet, besonders im Hinblick auf die Struktur der sogen. hochpolymeren Stoffe, ist auch die Chemie der Kunstseide wesentlich gefördert worden. Es wurde nicht nur die Methodik auf eine breitere Basis gestellt, sondern auch für die Deutung der Ergebnisse wurden neue Gesichtspunkte gewonnen. Besonderes Interesse aber wandte sich

¹⁾ Vgl. Smolla, Ztschr. angew. Chem. 43, 462 [1930].

den Zusammenhängen zu, die zwischen dem Charakter des Ausgangsmaterials einerseits und den technisch so wichtigen kolloidchemischen Eigenschaften der Spinnlösungen und den physikalischen Eigenschaften des fertigen Fadens andererseits bestehen. Fortschritte in der Chemie der Kunstseide wurden so mit Fortschritten in der Kolloidchemie und Physik der Kunstseide eng verknüpft.

A. Allgemeiner Teil.

Ausgangsmaterial. Es ist in der Kunstseidenindustrie wohlbekannt, daß die Eigenschaften des Cellulosematerials sich in allen Phasen der Fabrikation und in den Eigenschaften des fertigen Fadens geltend machen, und daß die chemische Analyse eines Cellulosematerials allein noch kein sicheres Urteil über sein Verhalten erlaubt. Die Deutung dieser Zusammenhänge, die in die wichtigsten Probleme der modernen Cellulosechemie eingreift, ist noch immer umstritten. Die von der Mehrzahl der Forscher angenommene Erklärung geht von der Kettenstruktur des Cellulosemoleküls aus: pflanzliche Herkunft, Aufschluß- und Reinigungsverfahren bedingen die Größe der Micellen im Ausgangsmaterial, die während der Umwandlung in das lösliche Derivat, beim Lösungsvorgang und beim Spinnprozeß mehr oder minder erhalten bleibt, jedenfalls so weit, daß unter den üblichen

technischen Bedingungen der Einfluß der Kristallitgröße des Ausgangsmaterials bis zum Endprodukt reicht. Die Viscosität des Ausgangsmaterials in Kupferaminmin, die in der Praxis neben der chemischen Analyse zur Charakterisierung des Cellulosematerials benutzt wird, die Viscosität der Spinnlösung und die Festigkeit der Seide gehen unter sonst gleichen Bedingungen der Micellgröße parallel und ermöglichen evtl. sogar deren Berechnung oder wenigstens Schätzung. Der mögliche Einfluß von Fremdstoffen wird zwar erwogen, zur Erklärung aller wesentlichen Erscheinungen aber nicht herangezogen. Einen entgegengesetzten Standpunkt vertritt K. Heß²). Nach Heß kommt der morphologischen Struktur der gewachsenen Faser, in der die Cellulosemicellen oder Fibrillen in ein Fremdhautsystem eingebettet sind³), die allergrößte Bedeutung zu. Der Grad der Unversehrtheit des Fremdhautsystems bestimmt die Viscosität des Cellulosematerials in Kupferaminmin⁴) und die Viscosität der Lösungen anderer Derivate⁵); überhaupt röhren alle sog. „hochmolekularen Eigenschaften“, also auch die Spinnbarkeit der Lösungen und die Festigkeit des Fadens, von dem Fremdhautsystem und nicht von der „Inhaltssubstanz“ Cellulose her, die ein niedriges Molekulargewicht besitzt. Die älteren Grundlagen der Auffassung von Heß, nämlich die kryoskopischen Messungen in Eisessig⁶) und die Natur der kristallisierten Cellulosederivate⁷) sind stark umstritten; was die neuen osmotischen Messungen⁸) anbelangt, so muß noch weiteres experimentelles Material abgewartet werden. Gegen die Auffassung von Heß spricht jedenfalls, daß man bei synthetischen Materialien, wo die Existenz eines Fremdhautsystems oder überhaupt einer Wachstumsstruktur ähnlich derjenigen von Naturfasern nicht in Betracht kommt, dann und nur dann zu Gebilden mit ähnlichen mechanischen Eigenschaften gelangen kann, wie sie Gebilde aus regenerierter Cellulose oder Cellulosederivaten aufweisen, wenn das Molekulargewicht hinreichend groß wird⁹). Im Recht dürfte sich jedoch Heß mit der Auffassung befinden, daß der morphologischen Struktur der Cellulosefasern und der Gegenwart von Fremdstoffen, Abbauprodukten usw. in den Lösungen und im gesponnenen Faden eine erhebliche Bedeutung zukommt, und daß daher alle Versuche, unter Vernachlässigung dieser Einflüsse die Beziehungen zwischen der Kristallitgröße des Ausgangsmaterials, der Viscosität der Lösungen und den mechanischen Eigenschaften der Seide sogar quantitativ zu verfolgen, wenig aussichtsvoll sind. Auch die

²⁾ Vgl. auch Heß, Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikal. Chemie, 15. 5. 1933.

³⁾ Vgl. auch Lüdtke, Cellulosechemie 14, 1 [1933] und frühere Arbeiten.

⁴⁾ Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2027 [1930]. Heß, Trogus, Akim u. Sakurada, ebenda 64, 408 [1931].

⁵⁾ Heß u. Sakurada, ebenda 64, 1174, 1183 [1931]. Heß u. Mitarbeiter, l. c. Fußnote 4; vgl. jedoch Staudinger, ebenda 64, 1688 [1931].

⁶⁾ Vgl. Freudenberg, ebenda 62, 383 [1929]; Naturwiss. 17, 959 [1929]. Freudenberg, Bruch u. Rau, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 3078 [1929]. Freudenberg u. Bruch, ebenda 63, 535 [1930]. Paternò, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6) 15, 260 [1932]. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 518 [1930]. Garthe u. Heß, Naturwiss. 19, 180 [1931]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 832 [1931].

⁷⁾ Dziengel, Trogus u. Heß, LIEBIGS Ann. 491, 52 [1931]. Freudenberg, Friedrich u. Bumann, ebenda 494, 41 [1932]. Heß, Trogus u. Dziengel, ebenda 501, 49 [1933].

⁸⁾ Ullmann u. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 68 [1933].

⁹⁾ Carothers u. Hill, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1579 [1932]. Staudinger u. Kern, in Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, S. 255 ff. Kern, Kolloid-Ztschr. 61, 308 [1932].

experimentellen Grundlagen, auf die sich derartige Versuche stützen, sind nicht einwandfrei. Diffusionsmessungen im Apparat von Öholm sind nach Krüger und Grunsky¹¹) nicht geeignet, die Teilchengröße der Lösungen auch nur größenordnungsmäßig richtig zu ermitteln, erlauben daher auch keine Aussagen über die Identität der Teilchengröße der Lösungen und der Kristallitgröße des festen Derivats¹⁰). Die Beweiskraft viscosimetrischer Messungen bei Cellulosederivaten ist gleichfalls stark umstritten (Heß und Mitarbeiter¹²), Büchner und Samwell¹³), Krüger und Grunsky¹¹). Der Ansatz von Mark zur Berechnung der Festigkeit als Funktion der Verlängerung des Fadens und des Achsenverhältnisses der Micellen¹⁴) kann nicht alle Tatsachen erklären¹⁵).

Die Kunstseidenindustrie verwendet als Celluloserohmaterial hochwertigen Sulfatzellstoff (Viscoseseide) oder gebleichte Baumwollabfälle (Kupferseide, Acetaseide). Zellstoff liefert bei der Umwandlung in Derivate und Weiterverarbeitung auf Kunstseide andere, und zwar im allgemeinen ungünstigere Ergebnisse als Baumwollinters¹⁶), weil morphologische, chemische und physikalische oder kolloidchemische Faktoren zusammenkommen, die einerseits den Verlauf der chemischen Reaktion, andererseits die Eigenschaften des Endproduktes beeinflussen¹⁷). Die chemischen Unterschiede sind in großen Zügen analytisch feststellbar und in ihren Auswirkungen wenigstens teilweise bekannt. Schlimmer steht es dagegen mit den physikalischen oder kolloidchemischen Eigenschaften, wie Reaktionsfähigkeit, Viscosität u. a., die entweder einer exakten Messung schwer zugänglich oder bei denen die theoretischen Grundlagen für die Deutung der Messungsergebnisse noch nicht genügend gesichert sind. Eine Hauptschwierigkeit bei der Erforschung der physikalischen und kolloidchemischen Unterschiede zwischen Zellstoff und Baumwolle liegt jedoch darin, daß es bisher nicht möglich ist, die chemischen und physikalischen Faktoren in ihrer Wirkung einzeln zu untersuchen. Nach Schmidt und Mitarbeitern¹⁸) gelingt es zwar, durch sorgfältigen Aufschluß des Holzes mit Chlordioxyd-Natriumsulfat bei kontrolliertem pH die sog. „Skelettsubstanz“ des Holzes, d. i. ein Gemisch von Cellulose, Xylan und carboxylierten Polysacchariden, inkrustenfrei in nativem Zustand zu gewinnen, bei der weiteren Zerlegung der Skelettsubstanz mit verdünnter Natronlauge in Cellulose und Xylan findet aber nach Schmidt schon eine geringe physikalische Veränderung der Cellulose statt. In der Literatur über Kunstseidezellstoff trifft man häufig wiederkehrend die Behaup-

¹⁰⁾ Herzog, Journ. physical Chem. 30, 457 [1926].

¹¹⁾ Krüger u. Grunsky, Ztschr. physikal. Chem. (A) 150, 115 [1930].

¹²⁾ Heß u. Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1183 [1931]. Heß, Trogus, Akim u. Sakurada, ebenda 64, 408 [1931]. Heß u. Rabinowitsch, ebenda 65, 1407, 1856 [1932]; vgl. dazu Staudinger, ebenda 65, 1754 [1932]; Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

¹³⁾ Büchner u. Samwell, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, natk. Afd. 33, 749 [1930]; Trans. Faraday Soc. 29, 32 [1933].

¹⁴⁾ Mark, Papierfabrikant 30, 197 [1932]; Scientia (3) 51, 405 [1932]; Trans. Faraday Soc. 29, 6 [1933]; Angew. Chem. 45, 212 [1932].

¹⁵⁾ Van Iterson jun., Chem. Weekbl. 30, 2 [1933]; Trans. Faraday Soc. 29, 10 [1933].

¹⁶⁾ Auf die Vorteile der Baumwollinters gegenüber Zellstoff auch in der Viscoseseidenfabrikation weist eine kürzlich erschienene Mitteilung von Steude aus dem Laboratorium der Peter Temming A.-G., Glückstadt, hin.

¹⁷⁾ Vgl. auch Krüger, Papierfabrikant 29, 509 [1931].

¹⁸⁾ Schmidt, Meinel, Nevros u. Jandebeur, Cellulosechemie 11, 49 [1930]; vgl. auch Runkel u. Lange, ebenda 12, 185 [1931].

tung, daß Zellstoff eine geringere Teilchengröße besitzt als Baumwollcellulose. Diese Auffassung ist plausibel, da unter den Bedingungen des Sulfitprozesses sehr wohl die Möglichkeit zu einer hydrolytischen Spaltung von Hauptvalenzketten besteht. Sie erhält eine Stütze durch die Messungen von *Stamm*¹⁹⁾, der die zur Zeit zuverlässigste Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Kolloiden, die Ultrazentrifugemethode von *Svedberg*, auf ganz verdünnte Lösungen verschiedener Cellulosematerialien in Kupferammin anwandte. Es ergab sich dabei, daß die Zellstofflösungen Anteile von gleichem Molekulargewicht enthielten wie die Baumwolllösungen, daneben aber auch niedrigmolekulare Anteile. Eine röntgenographische Bestimmung der Kristallitgröße der Cellulose in den natürlichen Fasern selbst wird dadurch erschwert, daß man bei stark inkrustierten Materialien keine guten Aufnahmen erhält. Unlängst hat *Clark*²⁰⁾ versucht, die Teilchengröße der Cellulose in verschiedenen Hölzern röntgenographisch zu vergleichen, und glaubt, Unterschiede gefunden zu haben. Von allen Spekulationen über Teilchengrößen von Cellulosematerialien, die sich auf die verschiedene Viscosität technischer Lösungen gründen, ist wegen der Schwierigkeit der theoretischen Deutung der Viscosität konzentrierter Lösungen und wegen des unbekannten Einflusses der nach Art und Menge verschiedenen Nichtcellulosestoffe zu warnen. Die Jodzahl nach *Bergmann* und *Machemer*²¹⁾ ist ebenso wenig wie die Kupferzahl geeignet, die mittlere Kettenlänge von Cellulosematerialien zu bestimmen²²⁾.

Versuche, andere Hölzer als Fichte, z. B. harzreichere Hölzer, oder andere Pflanzenmaterialien und Abfallprodukte, wie Stroh, Bambus, Bagasse usw., zur Herstellung von Kunstseidenzellstoff zu verwenden, haben bisher zu keinem technischen Erfolg geführt. Die Schwierigkeit besteht hier vom chemischen Standpunkt aus darin, die Nichtcellulosestoffe in wirtschaftlicher Weise weitgehend zu entfernen, ohne die „hochmolekularen“ Eigenschaften der Cellulose selbst zu vernichten.

Cellulolösungen. Der Lösungsvorgang von Cellulose oder faserigen Cellulosederivaten umfaßt nach *Heß* und Mitarbeitern folgende Stadien: Bildung einer löslichen Additionsverbindung zwischen fester Phase und Lösungsmittel; Ausbildung einer osmotischen Zelle, indem das die Fasern in der Längs- und Querrichtung durchsetzende Fremdhautsystem als semipermeable Membran wirkt; in diesem Stadium treten infolge des an beiden Seiten der Membran verschiedenen osmotischen Druckes die bekannten eigentümlichen Quellungserscheinungen auf; Zerreissen des Hautsystems unter Austritt des flüssigen Inhalts in das Außenmedium²³⁾.

Die Struktur verdünnter Cellulolösungen ist in letzter Zeit viel diskutiert worden im Hinblick auf die Frage, wieweit sie sich zu Molekulargewichtsbestimmungen eignen. Die Antwort ist verschieden ausgefallen. Nach den bekannten viscosimetrischen Untersuchungen von *Staudinger*²⁴⁾ sowie nach den osmotischen

Messungen von *Büchner* und *Samwell*²⁵⁾ sind in hinreichend verdünnter Lösung die gelösten Teilchen voneinander unabhängig, und man kann in diesem Bereich die Teilchengröße aus viscosimetrischen oder osmotischen Daten berechnen; zwischen den Ergebnissen beider Methoden bestehen allerdings noch Widersprüche. Nach *Eisenschitz* und *Rabinowitsch*²⁶⁾ und *Heß* und *Rabinowitsch*²⁷⁾ wird dagegen bis zu den niedrigsten Konzentrationen, in denen sich noch exakte Messungen ausführen lassen, gegenseitige Unabhängigkeit der gelösten Teilchen (Verschwinden der Viscositätsanomalien) nicht erreicht. Noch weniger durchsichtig sind die Verhältnisse bei den Konzentrationen technischer Spinnlösungen. Der starke Anstieg der Viscosität mit der Konzentration und die mehr oder minder deutlich ausgeprägte Elastizität („Strukturviscosität“) konzentrierter Lösungen werden auf die Solvatation der gelösten Teilchen und auf die Ausbildung von verästelten Strukturen, die große Teile des Lösungsmittels immobilisieren, zurückgeführt²⁸⁾. Welchem von den beiden Faktoren die größere Bedeutung zukommt, ist strittig. Schätzungen des Solvatationsgrades auf Grund viscosimetrischer Messungen (*Fikentscher* und *Mark*²⁹⁾) und aus Polarisationsdaten (*Haller* und *Orloff*³⁰⁾) gehen stark auseinander. Viscositätsmessungen an konzentrierten Lösungen nach in der Praxis gebräuchlichen Methoden können ein ganz anderes Bild ergeben als Messungen an verdünnten Lösungen, da der Anstieg der Viscosität mit der Konzentration bei Cellulosederivaten, die in verdünnter Lösung annähernd die gleiche Viscosität aufweisen, sehr verschieden sein kann³¹⁾. Die in der Literatur vorgeschlagenen Gleichungen für die Beziehungen zwischen Viscosität und Konzentration versagen bei höheren Konzentrationen³²⁾; einen etwas größeren Bereich umfaßt die empirische Gleichung von *Fikentscher*³³⁾.

Der Spinnvorgang. Die Spinnbarkeit von Lösungen ist nach *Jochims*³⁴⁾ eine sehr verwickelte Erscheinung und geht mit der Viscosität der Lösungen keineswegs immer parallel. Der Einfluß der Oberflächenspannung ist noch nicht aufgeklärt. Spinnbare Flüssigkeiten müssen vielleicht eine gewisse einseitige Zerreißfestigkeit sowie eine besondere Klebrigkeit besitzen. Am wichtigsten ist aber wahrscheinlich die Gegenwart langgestreckter Kolloidteilchen, wie sie in Cellulolösungen auf Grund der Kettenstruktur der Cellulose zu erwarten und durch das Vorhandensein von Strömungsdoppelbrechung auch nachgewiesen sind³⁵⁾. Bei der Methode

²⁴⁾ Zusammenfassung: *Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932. Vgl. auch *Ztschr. angew. Chem.* 45, 428 770 [1932].

²⁵⁾ *Büchner* u. *Samwell*, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 33, 749 [1930]; *Trans. Faraday Soc.* 29, 32 [1933]; vgl. jedoch *Grard*, *Journ. Chim. physique* 29, 287 [1932]. *Herzog* u. *Deripasko*, *Cellulosechemie* 13, 25 [1931]. *Herzog*, *Trans. Faraday Soc.* 29, 57 [1933].

²⁶⁾ *Eisenschitz* u. *Rabinowitsch*, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 64, 2522 [1931].

²⁷⁾ *Heß* u. *Rabinowitsch*, ebenda 65, 1407, 1856 [1932].

²⁸⁾ *Haller*, *Kolloid-Ztschr.* 56, 257 [1931]. *Kraemer* u. *Sears*, *Journ. Rheology* 2, 292 [1931].

²⁹⁾ *Fikentscher* u. *Mark*, *Kolloid-Ztschr.* 49, 135 [1929].

³⁰⁾ *Haller* u. *Orloff*, ebenda 59, 137 [1932].

³¹⁾ *Krüger*, im Druck.

³²⁾ Über die Beziehungen der verschiedenen Viscositätsgleichungen untereinander und über den Gültigkeitsbereich der einzelnen Gleichungen vgl. *Sakurada*, *Journ. Soc. Chem. Ind. Japan* 35, 445 [1932].

³³⁾ *Fikentscher*, *Cellulosechemie* 13, 58, 71 [1932].

³⁴⁾ *Jochims*, *Kolloid-Ztschr.* 61, 250 [1932].

³⁵⁾ *Signer*, *Ztschr. physikal. Chem.* 150, 257 [1930]. *Preston*, *Nature* 128, 796 [1931].

¹⁹⁾ *Stamm*, *Journ. Amer. chem. Soc.* 52, 3047, 3062 [1930].

²⁰⁾ *Clark*, *Ind. Engin. Chem.* 22, 474 [1930].

²¹⁾ *Bergmann* u. *Machemer*, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 63, 316, 2304 [1930].

²²⁾ *Heß*, *Dziengel* u. *Maß*, ebenda 64, 1923 [1930]. *Heß* u. *Sakurada*, ebenda 64, 1183 [1931].

²³⁾ *Heß*, *Papierfabrikant* 28, 169 [1930]; *Zellstoff u. Papier* 10, 23 [1930]. *Heß* u. *Trogus*, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 5, 161 [1929]; 12, 268 [1931]; 15, 157 [1931]. *Heß*, *Trogus*, *Ljubitsch* u. *Akim*, *Kolloid-Ztschr.* 51, 89 [1930]. *Rabinowitsch*, ebenda 57, 203 [1931]. *Heß* u. *Akim*, *Cellulosechemie* 12, 95 [1931]. *Heß*, *Ztschr. angew. Chem.* 43, 178, 300, 471 [1930].

²⁴⁾ Siehe nebenstehende Spalte.

von *Tammann* und *Tampke*³⁶⁾ zur quantitativen Messung der Spinnfähigkeit von Lösungen ist die Fadenlänge stark von der Zuggeschwindigkeit abhängig; *Jochims*³⁴⁾ hat daher eine Zusatzapparatur geschaffen, um die Zuggeschwindigkeit mechanisch zu regeln. Eine den praktischen Verhältnissen der Viscoseindustrie angepaßte Anordnung, den sog. „Spinnometer“, beschreibt *Iwasaki*³⁷⁾. Als Maß der Spinnfähigkeit λ dient das Verhältnis V/v (v = Ausflußgeschwindigkeit der Spinnlösung aus einer Düse in das Spinnbad, V = größtmögliche Umfangsgeschwindigkeit, mit der der Faden auf die Bobinen ohne Zerreißsen aufgewickelt wird). Das Verhältnis V/V (V = aktuelle Aufwicklungsgeschwindigkeit) wird als Streckverhältnis μ bezeichnet und gibt an, bis zu welchem Grade der möglichen Dehnbarkeit das Koagulum beim Spinnen gestreckt wird.

Beim Spinnen werden alle Stadien zwischen dem Sol, einem mehr oder minder gequollenen und plastischen Gel und dem fertigen Faden durchlaufen. Die Geschwindigkeit, mit der die Koagulation und weitere Desolvatation des Flüssigkeitsstrahls erfolgen und von der Oberfläche in das Innere fortschreiten, ist maßgebend für die Dauer des plastischen Zustandes des Fadens, in dem die Cellulose oder Celluloseacetatmizellen durch Zug orientiert werden können. *Faust*³⁸⁾ hat vorgeschlagen, die Arbeitsweise beim *Lilienfeld*-Verfahren — Ausziehen eines rohrartigen Gebildes mit einer dünnen Außenhaut aus regenerierter Cellulose und unzersetzer Viscose im Innern unter der Wirkung stärkerer Zugkräfte — als „Spannungsstreckspinnen“ zu bezeichnen, im Gegensatz zu dem *Thieleschen* „Streckspinnverfahren“ der Kupferseide, bei der die Verstreckung ganz wesentlich an dem noch aus unzersetzer oder nur wenig zersetzer Celluloseverbindung bestehenden Flüssigkeitsstrahl unter der Wirkung relativ geringer Zugkräfte erfolgt, und dem „Spannungsspinnen“, bei dem der bereits in Hydratcellulose umgewandelte Faden einer starken, fast ausnahmslos durch Reibung verursachten Spannung ausgesetzt wird, die keine nennenswerte Verstreckung des Fadens zur Folge hat.

Eigenschaften der Kunstseiden. Das aus röntgenographischen Untersuchungen entwickelte Bild, wonach der Kunstseidenfaden aus Cellulosehydrat oder Celluloseestermizellen besteht, die je nach dem beim Spinnen auf den noch plastischen Faden ausgeübten Zug mehr oder minder weitgehend in der Zugrichtung orientiert sind, ist durch zahlreiche Veröffentlichungen in der wissenschaftlichen und technischen Literatur weiten Kreisen vertraut³⁹⁾. Dieses Bild vermag auch den Einfluß der Verstreckung auf die Anfärbarkeit zu erklären⁴⁰⁾. Der geringeren Orientierung der Mizellen im Kunstseidenfaden verglichen mit nativer Baumwolle oder Ramie entspricht eine geringere Doppelbrechung der ersteren. *Lilienfeld*-Seide zeigt trotz kleinerer n_y - und n_a -Werte praktisch dieselbe Doppelbrechung $n_y - n_a$ wie native Baumwolle⁴¹⁾.

Die Dehnungskurve von Celluloseesterfäden ähnelt zwar derjenigen von Metalldrähten, und auch der Elastizitätsmodul ist von gleicher Größenordnung, trotz-

dem bestehen aber tiefgreifende Unterschiede, die auf einen verschiedenen Mechanismus der Deformation in beiden Fällen hinweisen⁴²⁾, nämlich 1. das Fehlen eines wohldefinierten Bereiches der wahren Elastizität⁴³⁾; 2. die starke Temperaturabhängigkeit der Dehnungskurve von Celluloseestern, indem bei erhöhter Temperatur die *Van-der-Waalsschen* Kohäsionskräfte, die die Festigkeit der Gebilde aus Celluloseestern bedingen, abnehmen; 3. der Einfluß der Zeit auf die Deformationserscheinungen von Cellulosederivaten. Ferner ist nach *Eckling* und *Kratky*⁴⁴⁾ bei Celluloseestern im Gegensatz zu Metallen die Dehnungskurve praktisch dieselbe, wenn die Dehnung mehrere Mal hintereinander in um 90° voneinander verschiedenen Richtungen wiederholt wird; es tritt dabei eine Umorientierung ein. Bei der Dehnung von Gebilden aus Celluloseestern findet wahrscheinlich eine Ausbildung von Gleitebenen innerhalb der Mizellen und eine Umorientierung des Gitters wie bei der Verformung polykristalliner Metalldrähte nicht statt⁴²⁾, sondern die Mizellen bleiben bei der plastischen Verformung im wesentlichen erhalten und stellen sich während des Fließvorganges allmählich parallel zur Faserrichtung ein.

Die Konstante k , die sog. „Eigenviscosität“, der Gleichung von *Fikentscher*⁴⁵⁾ hat für Lösungen der verschiedenen Kunstseiden in Kupferammin einen ähnlichen Wert. Bei der Bestimmung der Fluidität von Kunstseide in Kupferammin zur Feststellung von Schädigungen im praktischen Betrieb kann die Methodik bzgl. des Ausschlusses von O_2 vereinfacht werden⁴⁶⁾.

Ridge, Parsons und *Corner*⁴⁷⁾ bestimmten für eine große Anzahl moderner Kunstseiden der verschiedensten Art Kupferzahl, Gewichtsverlust beim Kochen mit 1%iger Natronlauge, Methylenblauadsorption, Fluidität in Kupferammin, Aschengehalt und Aschenalkalität, Gehalt an S, Cu, Fe. Nach ihren Analysen kann keine dieser Eigenschaften alle untersuchten Varietäten einer Gruppe charakterisieren. Kupferzahl und Gewichtsverlust unterscheiden nicht zwischen gewöhnlicher Viscoseseide, *Lilienfeld*-Seide und Kupferseide aus Zellstoff; die Methylenblauadsorption ist für Acetatseide am niedrigsten, aber sonst sehr schwankend. Die Fluidität ist niedrig und ungefähr gleich für *Lilienfeld*-Seide und Kupferseide und (wegen der abweichenden chemischen Natur) hoch für Acetatseide. Kupferseiden aus Holz und Baumwolle unterscheiden sich in allen diesen Eigenschaften mit Ausnahme der Methylenblauadsorption.

Wird für Kunstseide, die durch Hypochlorit-Bleichlösungen geschädigt worden ist, die Fluidität 2%iger Lösungen in Kupferammin gegen die prozentuale Festigkeit aufgetragen, so liegen die Punkte für die Trockenfestigkeit verschiedener gebleichter Viscosegarne, unabhängig vom pH der Hypochloritlösung auf derselben Geraden. *Lilienfeld*-Seide und Kupferseide liefern mit Ausnahme des Anfangsstadiums ebenfalls Geraden, die derjenigen für gewöhnliche Viscose parallel sind. Die Beziehung zwischen Fluidität und prozentualer Naßfestigkeit oxydierter Viscosegarne ist ebenfalls linear; die Geraden laufen der Gerade für die trockenen Garne parallel, fallen aber für die verschiedenen Garne

³⁶⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 162, 1 [1927].

³⁷⁾ *Iwasaki*, Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 18, 37 [1932]; vgl. auch *Glanzstoff-Courtaulds*, D. R. P. 551 556 [1930].

³⁸⁾ *Faust*, Kunstseide 14, 362 [1932]; *Kolloid-Ztschr.* 61, 257 [1932].

³⁹⁾ Vgl. auch *Mark*, Physik und Chemie der Cellulose, Berlin 1932.

⁴⁰⁾ Vgl. *Faust*, Kunstseide 14, 362 [1932]. *Hall*, Rayon Record 4, 849, 1001 [1930]; *Silk Journ.* 7, Nr. 76, 39 [1930].

⁴¹⁾ *Preston*, Trans. Faraday Soc. 28, 65 [1933].

⁴²⁾ *Mark*, Papierfabrikant 30, 197 [1932].

⁴³⁾ Nach *Valkó*, Mellands Textilber. 13, 461 [1932], existieren bei der Temperatur der flüssigen Luft zwar nicht große, aber deutliche elastische Bereiche.

⁴⁴⁾ *Eckling* u. *Kratky*, Naturwiss. 18, 461 [1930].

⁴⁵⁾ *Fikentscher*, Cellulosechemie 13, 58, 71 [1932].

⁴⁶⁾ *Ridge* u. *Bowden*, Journ. Textile Inst. 23, 319, T. [1932].

⁴⁷⁾ *Ridge*, *Parsons* u. *Corner*, ebenda 22, 127, T. [1931].

nicht zusammen. Mit zunehmender chemischer Veränderung fällt die Dehnung, wenig für trockene und nasse *Lilienfeld*-Seide, merklich für trockene gewöhnliche Viscoseseide und Kupferseide, noch stärker für nasse Viscose- und Kupferseide. Acetatseide ist gegen Bleichbäder viel beständiger. Mit Ausnahme von Acetatseide, die am schwersten angegriffen wird, hängt die Widerstandsfähigkeit von Kunstseiden gegen Schimmelwachstum nicht vom Herstellungsprozeß und vom Abbaugrad der Kunstseide ab; Streckspinnen scheint die Widerstandsfähigkeit der Hydratcelluloseseiden zu erhöhen. Im allgemeinen ist die Schädigung durch Schimmelpilze mikroskopisch erst sichtbar, wenn die Bruchlast bereits beträchtlich gesunken ist⁴⁸⁾.

Die Unterscheidung der verschiedenen Kunstseidenarten. Die verschiedenen Kunstseidenarten zeigen zwar im ultravioletten Licht verschiedene Fluoreszenzfarben, die Identifizierung auf diesem Wege ist jedoch unzuverlässig, da die Fluoreszenzfarbe durch Appreturmittel, Textilöle, Farbstoffe usw. verändert oder verdeckt wird⁴⁹⁾). Die Prüfung auf Kupfer ermöglicht keine sichere Unterscheidung von Kupferseide und Viscoseseide, weil Kupfer sich in beiden Kunstseidenarten findet⁵⁰⁾). Ein einfacher und schneller Nachweis der Viscoseseide auf Grund ihres Gehaltes an Spuren S gelingt nach *Castiglioni*⁵¹⁾ durch kurzes Kochen einer Probe mit 0,2—0,3 g KCN und 5 cm³ Aceton, Abgießen der Flüssigkeit und Nachweis des gebildeten KCNS mit Eisennitratlösung nach Ansäuern mit konz. HNO₃. Zur Unterscheidung von Kupferseide und Viscoseseide auf Grund ihres etwas verschiedenen färbereichen Verhaltens wurden verschiedene neue Farbstoffe und Farbstoffkombinationen angegeben⁵²⁾). Leichter kann Acetatseide durch Färbemethoden identifiziert werden; neue Vorschläge vgl. *Hahn*⁵³⁾, *Gyzander*⁵⁴⁾, *Kasche*⁵⁵⁾, *Wagner*⁵⁶⁾.

B. Spezieller Teil.

I. Viscoseseide.

Alkalicellulose. Die an Widersprüchen reiche Literatur über Existenz und Zusammensetzung der im System Cellulose—NaOH gebildeten Verbindungen, Alkoholate oder Additionsverbindungen, ist in den letzten Jahren wiederum durch eine Reihe von Arbeiten vermehrt worden. Es wurde dabei teilweise versucht, durch Verbesserung der analytischen Methoden und durch Berücksichtigung der gleichzeitig mit der NaOH-Aufnahme durch die Fasern erfolgenden Wasseraufnahme Fehlschlüsse früherer Autoren zu vermeiden. Neue Gesichtspunkte für die Deutung der tatsächlich sehr komplizierten Verhältnisse lieferten die röntgenographischen Untersuchungen von *Heß* und Mitarbeitern.

Rassow und Mitarbeiter⁵⁷⁾ modifizierten die sogen. „direkte Methode“ von *Gladstone* zur Isolierung der

⁴⁸⁾ *Heyes* u. *Holden*, ebenda 23, 79, T. [1932].

⁴⁹⁾ Vgl. *Guyot*, Ann. Falsifications 24, 196 [1931]. *Desmurs*, Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 10, 421 [1932]. *Radley*, Rayon Record 7, 21 [1933].

⁵⁰⁾ *Ridge*, *Parsons* u. *Corner*, Journ. Textile Inst. 22, 117, T. [1932].

⁵¹⁾ *Castiglioni*, Ztschr. analyt. Chem. 91, 346 [1933].

⁵²⁾ *Brennan*, Dyer Calico Printer 65, 561 [1931]. *Geier*, Monatsschr. Textilind. 45, 30 [1930]. *Ellis*, Silk Journ. 6, Nr. 72, 43 [1930]. *Zart*, Kunstseide 14, 150 [1932]. *Von Schlüter*, ebenda 14, 326 [1932].

⁵³⁾ *Hahn*, Text. Colorist 53, 487 [1931].

⁵⁴⁾ *Gyzander*, Dyestuffs 31, 1 [1930].

⁵⁵⁾ *Kasche*, Melliands Textilber. 13, 420 [1932].

⁵⁶⁾ *Wagner*, ebenda 13, 79 [1932].

Cellulose-Alkaliverbindung, indem sie das Auswaschen mit Alkohol bis zu einem bestimmten, mit Indikatoren kontrollierten pH des Waschalkohols fortsetzen. *Percival*, *Cuthbertson* und *Hibbert*⁵⁸⁾ halten jedoch die Wahl des Indikators (Alizarin gelb) für willkürlich und die lange Auswaschdauer für unzweckmäßig, da sie mehr NaOH entfernt, als in der adhärierenden Oberflächenschicht vorhanden ist; diese Autoren waschen wiederholterweise mit je 100 cm³ 95% Alkohol, bestimmen den NaOH-Gehalt an der einzelnen Waschflüssigkeiten und extrapolieren aus der Kurve, die die Änderung von a mit der Zahl der Waschungen darstellt, auf den Punkt, wo die Zersetzung der gebildeten Verbindung gerade beginnt. *Rassow* und *Schwarze* konnten nach der „direkten“ ebenso wie nach der „indirekten Methode“ nur die Verbindung C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH auffinden, die als Einlagerungsverbindung [Na(C₆H₁₀O₅)₂]OH formuliert wird (*Rassow* und *Wolff*); *Percival*, *Cuthbertson* und *Hibbert* erhielten dagegen im Bereich von 12,5 und 21,5% NaOH eine Verbindung mit 1NaOH/1C₆, wobei sie ein Gleichgewicht zwischen Alkoholat und Additionsverbindung (C₆H₁₀O₅ · NaOH) \rightleftharpoons (C₆H₉O₅Na) + x · H₂O annehmen. Nach *Trogus* und *Heß*⁵⁹⁾ ist jedoch die Auswaschmethode mit Alkohol in ihrer bisherigen Form grundsätzlich ungeeignet, weil hierbei nicht nur anhaftendes Alkali entfernt wird, sondern sich komplizierte Zersetzungsvorgänge abspielen.

Die Fehlerquellen und Schwierigkeiten der „indirekten Methode“ (Ermittlung der Na-Aufnahme durch die Cellulose aus der eingetretenen Abnahme der NaOH-Konzentration) haben *Rassow* und *Schwarze*⁶⁰⁾, *Schwarzkopf*⁶¹⁾ und *Schramek*, *Schubert* und *Velten*⁶²⁾ diskutiert und Wege zur Erhöhung der Genauigkeit angegeben⁶¹⁾⁶²⁾.

Bei der „indirekten Methode“ wurde von früheren Autoren⁶³⁾ nicht die wahre Na-Aufnahme gefunden, da die gleichzeitige Wasseraufnahme durch die Fasern unberücksichtigt blieb. *Percival*, *Cuthbertson* u. *Hibbert*⁵⁸⁾ berechneten die Wasseraufnahme durch Vergleich der Ergebnisse der direkten und indirekten Methode. *Schwarzkopf*⁶¹⁾ preßte die mit einem großen Laugenüberschuss behandelten Fasern in einer hydraulischen Presse verschieden stark ab und bestimmte jeweils die Zusammensetzung von Preßlauge und Preßgut; auf Grund einer linearen Beziehung zwischen der Abnahme des NaOH- und Wassergehalts im Preßgut bei steigendem Preßdruck ergibt sich die „scheinbare NaOH-Aufnahme“ in g (extrapoliert auf den Wassergehalt 0 der Fasern), entsprechend der von früheren Autoren berechneten „gebundenen NaOH“, und in ähnlicher Weise bei Zusatz von 2% NaCl zur Lösung die „scheinbare Wasseraufnahme“ (extrapoliert auf den NaCl-Gehalt 0 der Fasern). Die „charakteristische NaOH-Aufnahme“ P ist dann diejenige NaOH-Menge, die von 1C₆ zurückgehalten wird, wenn der NaCl-Gehalt 0 geworden ist. Es ergab sich, daß für native Cellulose (Ramie) bei 20° das Verhältnis 1NaOH/1C₆ zwischen 12 und 24% NaOH konstant bleibt, während die „scheinbare Wasseraufnahme“ bei 12,5% NaOH ein ausgesprochenes Maxi-

⁵⁷⁾ *Rassow*, *Voerster* u. *Wolf*, Papierfabrikant 28, Sondernummer 77 [1930]. *Rassow*, Zellstoff u. Papier 10, 22 [1930]. *Rassow* u. *Wolf*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2949 [1929]. *Rassow* u. *Schwarze*, Papierfabrikant 28, 693, 746, 832, 869 [1930]; 29, 34, 56 [1931].

⁵⁸⁾ *Percival*, *Cuthbertson* u. *Hibbert*, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3257 [1930]; vgl. auch *Schwarzkopf*, Cellulosechemie 12, 33 [1931].

⁵⁹⁾ *Trogus* u. *Heß*, Cellulosechemie 13, 81 [1932].

⁶⁰⁾ L. c. Fußnote 57.

⁶¹⁾ *Schwarzkopf*, Ztschr. Elektrochem. 38, 353 [1932]; vgl. auch *Urbain*, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 280, 499 [1932].

⁶²⁾ *Schramek*, *Schubert* u. *Velten*, Cellulosechemie 12, 126 [1931].

⁶³⁾ Vgl. auch *Rumbold*, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1013 [1930].

⁶⁴⁾ Vgl. auch *Darcy van der Walt*, Chem. Weekbl. 28, 507 [1931].

mum⁶⁵), entsprechend $6\text{H}_2\text{O}/1\text{C}_6$, und ein zweites Maximum bei 27,5% NaOH, entsprechend $2,75\text{ H}_2\text{O}/1\text{C}_6$, zeigt. Mit steigender Temperatur verschieben sich das horizontale Stück der P-Kurve und das Maximum der Wasseraufnahme nach höheren Konzentrationen, wobei die aufgenommene Wassermenge abnimmt. Die NaOH-Aufnahme durch native Cellulose ist nicht reversibel⁶⁶), sondern bei der Verdünnung konzentrierter Laugen infolge irreversibler Umwandlung der nativen Cellulose in Hydratcellulose mit der NaOH-Aufnahme durch Hydratcellulose identisch.

Die röntgenographische Untersuchung des Systems Cellulose—NaOH mit einer gegenüber früheren Untersuchungen^{62a}) verbesserten Methodik ergab folgendes Bild⁶⁷): Bei Behandlung von nativer Cellulose (Ramie) mit NaOH-Laugen steigender Konzentration entstehen zwei Verbindungen, Natroncellulose I und II, mit scharfen und punktreichen Diagrammen, die sich hauptsächlich in der Faserperiode unterscheiden. Bei 0 bis 9% NaOH tritt nur das Diagramm der ursprünglichen Cellulose auf, bei 12 bis 19% NaOH nur das Diagramm der Natroncellulose I, bei 21 bis 45% NaOH nur II; in den schmalen Grenzgebieten von 9 bis 12% und 19 bis 21% NaOH findet man die benachbarten Gitter nebeneinander. Das Gebiet der starken Quellung und Plastizität der Fasern fällt ausschließlich mit dem Existenzgebiet von Natroncellulose I zusammen, im Gebiet der Natroncellulose II erfolgt dagegen nur schwache Quellung, die lediglich durch die Einlagerung der NaOH-Moleküle in das Gitter erklärt werden kann. Beim Trocknen von Natroncellulose I entsteht in reversibler Reaktion eine neue Verbindung, Natroncellulose III, während Natroncellulose II beim Trocknen unverändert bleibt.

Die Umwandlung von Natroncellulose I in Natroncellulose II vollzieht sich auf dem horizontalen Ast der analytisch ermittelten NaOH-Aufnahmekurve; für beide ist ein Äquivalenzverhältnis $1\text{Na}/1\text{C}_6$ wahrscheinlich.

Die Diskussion der präparativ-analytischen Ergebnisse im Zusammenhang mit denjenigen der röntgenographischen Untersuchung führt bei Versuchen zur Ermittlung stöchiometrischer Verhältnisse zu besonderen Komplikationen, die darin bestehen, daß neben röntgenographisch erkennbaren Phasen konstanter Zusammensetzung noch mindestens eine Phase variabler Zusammensetzung vorliegt⁶⁸). Die von Champetier⁶⁹) aus seinen Versuchen gefolgte Existenz von 4 Cellulose-NaOH-Verbindungen, $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaOH}$, $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 2\text{NaOH}$, $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 3\text{NaOH}$ und $1\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 1\text{NaOH}$, ist deswegen abzulehnen⁷⁰). Die Aufnahme von NaOH durch Cellulose ist vielmehr eine Überlagerung von mindestens zwei Vorgängen, indem sich einerseits eine röntgenographisch nachweisbare kristallisierte Verbindung bildet, andererseits eine röntgenographisch nicht nachweisbare Oberflächenphase auftritt. Neale⁷¹) hat versucht, NaOH-Aufnahme und Quellung bei Hydratcellulose (Cellophane) einheitlich unter dem Gesichtspunkt einer mit steigender NaOH-Konzentration zunehmenden Salzbildung⁷²) der schwachen einbasischen Säure Cellulose und Verteilung des Alkalis zwischen der Cellulosephase und dem Außenmedium in einer durch Donnan-Gleichgewichte bestimm-

⁶⁵) Vgl. auch Percival, Cuthbertson u. Hibbert, I. c. Fußnote 58.

⁶⁶) Vgl. auch Lottermoser u. Hönsch, Kolloid-Ztschr. 57, 206 [1931].

^{67a}) Vgl. auch von Susich u. Wolff, Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 221 [1930].

⁶⁷) Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. (A) 63, 180 [1930]. Heß u. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 381 [1931].

⁶⁸) Heß, Trogus u. Schwarzkopf, Ztschr. physikal. Chem. (A) 162, 187 [1932]. Eisenschitz, ebenda 162, 216 [1932].

⁶⁹) Champetier u. Urbain, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 1593 [1931].

⁷⁰) Heß u. Schwarzkopf, Ztschr. physikal. Chem. (A) 163, 395 [1933]. ⁷¹) Neale, Journ. Textile Inst. 20, 373, T. [1929].

⁷²) Vgl. auch Liepatow, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 192, 383 [1930].

ten Menge zu behandeln; die mehr oder minder flachen Teile der Kurve der Gesamtkalisorption sollen nach Neale dadurch zustande kommen, daß sich steigende Alkali-konzentration und abnehmende Quellung zufällig die Waage halten. Nach Heß, Trogus und Schwarzkopf⁷³) ist jedoch diese Behandlung der NaOH-Aufnahme durch Neale abzulehnen; kleine Anteile der Cellulose können vielleicht nach Art eines Donnan-Gleichgewichtes reagieren.

Die Mercerisation der Cellulose führt im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren⁷³) nach Ridge, Parsons und Corner⁷⁴) keine Verminderung der Viscosität in Kupferammin herbei. Beobachtungen, daß auch bei der Behandlung mit Natronlauge in Wasserstoffatmosphäre eine geringe Viscositätsniedrigung stattfindet⁷⁵), beruhen wahrscheinlich auf unvollständigem Ausschluß von okkludiertem oder adsorbiertem O_2 ^{75a}).

Vorreife der Alkalicellulose. Die übliche Auffassung, daß bei der Alterung der Alkalicellulose eine Oxydation und eine „Teilchenverkleinerung“ stattfindet, gründet sich auf die bekannte Förderung der Reife durch Luft und durch Sauerstoffüberträger⁷⁶) und auf den Anstieg der Kupferzahl und Fluidität der regenerierten Cellulose in Kupferammin und des aus der Alkalicellulose gewonnenen Xanthogenats in Natronlauge^{76a}). Auch die Veränderung der Jodzahl nach Bergmann und Machemer⁷⁷) und die Abbaugeschwindigkeit durch Schneckencellulase sind zur Untersuchung des „Vorreife“-Prozesses herangezogen worden⁷⁸)⁸⁰). Da jedoch weder die Jod- oder Kupferzahl noch die Viscosität als zuverlässiges Maß für das Molekulargewicht gelten kann⁷⁹), und ferner jedenfalls Viscosität, Jodzahl bzw. Kupferzahl usw. auch von der Art und Menge von Verunreinigungen und oxydativen Abbauprodukte abhängen, sind die Ergebnisse dieser Art Messungen ziemlich undurchsichtig. Neuerdings liegen auch Angaben vor⁷⁹), daß bei der Vorreife der zerfaserten Alkalicellulose die Viscosität nur in geringem Umfang sinkt, Jod- und Kupferzahl nicht oder nur wenig zunehmen, die Vorreife also nur einen unbedeutenden weiteren Abbau der zerfaserten Alkalicellulose bringt. Solche abweichenden Befunde sind wohl darauf zurückzuführen, daß die Änderung der betreffenden Kennzahlen während der Vorreife nicht nur von den speziellen Bedingungen der Vorreife, sondern auch von dem Grad des vorherigen Abbaus der Cellulose bei der Alkalisierung und der Zerfaserung abhängt. Beide Prozesse finden ja nicht unter Sauerstoffausschluß statt, Fluidität und Kupferzahl nehmen aber gerade in den

⁷²) Staudinger u. Schweitzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 3146 [1930]. Liepatow u. Winezka, Journ. angew. Chem. [russ.] 3, 1097 [1930]. Rogowin u. Schlachower, Cellulosechemie 14, 17 [1933].

⁷⁴) Ridge, Parsons u. Corner, Journ. Textile Inst. 22, 117, T [1931]; 14, 17 [1933].

⁷⁵) Nakashima, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 32, 336 B [1930]. Kita, Nakashima, Ri u. Murakami, ebenda 32, 142 B [1930]. Vgl. auch Kita u. Mitarb., Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 12, 1 [1929].

^{75a}) Vgl. auch Weltzien, Kolloid-Ztschr. 51, 172 [1930].

⁷⁶) Vgl. Davidson, Journ. Textile Inst. 23, 95, T. [1932].

^{76a}) Vgl. auch Iwasaki u. Sugino, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 91 B [1932]. Rassow, Melliands Textilber. 10, 787 [1929]. Lottermoser u. Schwarz, Ztschr. angew. Chem. 43, 16 [1930].

⁷⁷) Bergmann u. Machemer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 316 2304 [1930].

⁷⁸) Rogowin u. Schlachower, Cellulosechemie 14, 17 [1933].

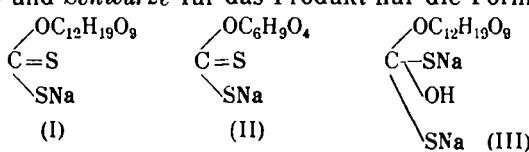
⁷⁹) Heß, Dziengel u. Maß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1923 [1930]. Heß u. Sakurada, ebenda 64, 1183 [1931].

⁸⁰) Faust u. Karrer, Helv. chim. Acta 12, 414 [1929]. Faust, Cellulosechemie 12, 125 [1931].

Anfängen der Oxydation rasch zu⁷⁶⁾). Der Temperaturkoeffizient der Oxydation mit NaOH imprägnierter Baumwolle durch O₂-Gas hat den für chemische Reaktionen charakteristischen Wert⁷⁷⁾). *Atsuki* und *Sobue*⁸¹⁾ führen die leichte Oxydation der abgepreßten Alkalicellulose auf negative Aufladung des Cellulosekomplexes zurück.

Sulfidierung. Ältere Untersuchungen hatten nicht nur Meinungsverschiedenheiten über die Zusammensetzung des bei der Einwirkung von CS₂ auf Alkalicellulose entstehenden Natriumcellulosexanthogenats ergeben, sondern es waren Zweifel laut geworden, ob überhaupt Xanthogenatbildung nach stöchiometrischen Verhältnissen erfolgt⁸²⁾ oder ob es sich nur um Adsorptionsverbindungen handelt. Das Vorliegen einer wahren chemischen Bindung wird jedoch nach *Rassow* und *Aehnelt*⁸³⁾ durch die selektiven Ultraviolettspektren, die denjenigen von Äthylxanthogenat ähneln und der chromophoren Gruppe $\text{C}=\text{S}-$ zuzuschreiben sind, erwiesen.

Die Schwierigkeit, die Zusammensetzung dieser Verbindung oder Verbindungen festzustellen, besteht darin, das Cellulosexanthogenat von den bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukten vollständig zu befreien, ohne es selbst zu zersetzen. Nach *Rassow* und *Schwarze*⁸⁴⁾ führt die Reinigung der Viscose mit Alkohol nach *Cross* und *Bevan* nicht zu einheitlichen Fällungsprodukten. *Lieser*⁸⁵⁾ erhielt durch Behandlung von rohem faserförmigen Cellulosexanthogenat mit absolutem Methylalkohol reines Na-Cellulosedithiocarbonat der Zusammensetzung NaS—(S=)C—OC₆H₅O₄·C₆H₁₀O₅, wobei das sekundäre Hydroxyl der Cellulose in 2-Stellung reagiert⁸⁶⁾. Daß im Xanthogenat auf 2C₆ nur 1CS₂ kommt, beruht nach *Lieser*⁸⁷⁾ vielleicht darauf, daß, entsprechend dem Modell der Cellulosestruktur von *Meyer* und *Mark*, etwa die Hälfte aller Ketten in der Mizelloberfläche liegt und nur die an der Oberfläche gelegenen Ketten reagieren⁸⁸⁾. *Rassow* und *Schwarze*⁸⁴⁾ fanden zwar gleichfalls absoluten Methylalkohol sehr geeignet, um aus dem rohen Xanthogenat die im Überschuß vorhandene Natronlauge und die schwefelhaltigen Nebenprodukte abzutrennen; ihre Analysenwerte für Natrium und Schwefel weichen jedoch von denjenigen *Liesers* nicht unwesentlich ab. Immerhin waren die Werte für Cellulose derart, daß auch nach *Rassow* und *Schwarze* für das Produkt nur die Formel (I)



in Frage kommt. Zu Formeln mit einem C₁₂-Cellulosekomplex gelangten *Rassow* und *Schwarze*⁸⁴⁾ auch bei anderen Reinigungsmethoden; Produkte mit einem C₆-Cellulosekomplex oder Produkte, die ungerade Vielfache von C₆-Cellulosekomplexen enthalten, wurden dagegen

⁸¹⁾ *Atsuki* u. *Sobue*, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 33, 511 [1930].

⁸²⁾ *Berl* u. *Biller*, Cellulosechemie 7, 137 [1926].

⁸³⁾ *Rassow* u. *Aehnelt*, ebenda 10, 169 [1929].

⁸⁴⁾ *Rassow* u. *Schwarze*, Papierfabrikant 28, 693, 746, 832, 869 [1930]; 29, 34, 56 [1931]. Vgl. auch *Berl* u. *Biller*, Cellulosechemie 7, 137 [1926].

⁸⁵⁾ *Lieser*, LIEBIGS Ann. 464, 43 [1928]. Technologie u. Chemie d. Zellstoff- u. Papierfabr. (Beilage zu Wchbl. f. Papierfabr. 62) 28, 33 [1931]. Cellulosechemie 10, 21 [1929].

⁸⁶⁾ *Lieser*, LIEBIGS Ann. 470, 104 [1929].

⁸⁷⁾ *Lieser*, ebenda 483, 132 [1930].

⁸⁸⁾ Diese Deutung erscheint mit einer Auffassung des Xanthogenats als einheitliche chemische Verbindung nicht vereinbar.

⁸⁹⁾ *Rassow* u. *Schwarze*, Papierfabrikant 28, 693, 746, 832, 869 [1930]; 29, 34, 56 [1931].

nicht aufgefunden. Formel I erklärt nach *Rassow* und *Schwarze* auch die Tatsache, daß man in der Technik bei der Sulfidierung mit weniger CS₂ auskommt, als der von *Cross* und *Bevan* ausgegebenen Formel II entspricht, trotzdem noch CS₂ für Nebenreaktionen⁹⁰⁾ verbraucht wird. *Iwasaki* und *Sugino*⁹¹⁾ benutzten statt reinen Methylalkohols ⁹²⁾ Methylalkohol Essigsäure und fanden gleichfalls eine Verbindung bei dem Verhältnis 1CS₂ : 1NaOH : 2C₆. *Geiger*⁹³⁾ konnte zu Xanthogenaten mit 1,5 Thiocarbonalgruppen pro Glucoserest gelangen⁹⁴⁾.

Neue röntgenographische Untersuchungen lassen es jedoch zweifelhaft erscheinen, ob die Präparate von *Lieser*, *Rassow* und *Schwarze* u. a. tatsächlich einheitliche definierte Verbindungen darstellen. Nach *Heß* und *Trogus*⁹⁵⁾ zeigen nämlich die in üblicher Weise hergestellten und nach *Lieser* gereinigten Xanthogenate alle nur das Diagramm von Na-Cellulose III; sie enthalten also wesentliche Anteile von Na-Cellulose, und es ist daher nicht zulässig, aus der analytisch ermittelten Zusammensetzung stöchiometrische Verhältnisse abzuleiten. *Sakurada* und *Hutino*⁹⁶⁾ wollen beim Sulfidieren von Alkalicellulose I nach Reinigung des Rohproduktes ein Xanthogenat C₁₂H₁₉O₈—C(=S)—SNa, das also im Gegensatz zu *Lieser*⁸⁴⁾ äquivalente Mengen von CS₂ und Na enthält und charakteristische Faserdiagramme mit der Faserperiode 10,3±0,2 Å zeigt, erhalten haben. Nach *Heß* und *Trogus*⁹⁵⁾ werden jedoch solche Diagramme auch in Abwesenheit von CS₂ lediglich durch geeignete Behandlung von Natroncellulose I mit Methylalkohol gewonnen, und es handelt sich dabei um eine Superpositionserscheinung, wie sie bei derartigen Substanzen häufig ist⁹⁶⁾. *Heß* und *Trogus* schließen aus ihren Beobachtungen, daß der Xanthogenierungsvorgang, wie andere Umsetzungen der Cellulosefasern⁹⁷⁾, eine micellarheterogene Reaktion ist. Die Tatsache, daß bei der technischen Sulfidierung wesentlich weniger CS₂ nötig ist, als nach der bisherigen Auffassung von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Xanthogenats zu erwarten war, beruht nicht auf der Bildung niederer Xanthogenate, sondern darauf, daß unter den technischen Bedingungen die Reaktion zwischen Natroncellulose und CS₂ abgebrochen wird, ehe das Natroncellulosemicell vollständig durchreagiert hat⁹⁸⁾. Durch die Xanthogenierung wird das Hautsystem der Faser so verändert, daß es bei der darauffolgenden Behandlung mit Natronlauge zerstört wird und die im Innern der Micelle befindliche Natroncellulose I in Lösung gehen kann; in den Viscoselösungen handelt es sich danach im wesentlichen um Cellulose A, die in Form von Natroncellulose I dispergiert ist. Bei der von *Lieser* vorgeschlagenen Reinigung des Rohxanthogenats mit Methanol wird die in den Rohpräparaten noch vorhandene Natroncellulose I in III übergeführt.

Zwischen dem Xanthogenierungsgrad S (aufgenommene Menge S pro C₆) und der Xanthogenierungsdauer t

⁸⁰⁾ Vgl. auch *Tanemura*, *Kohno* u. *Miyoshi*, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 33, 4 B. [1930]. *Atsuki* u. *Kuwabara*, Cellulose Industry 7, 47 [1931]. *Geiger*, Helv. chim. Acta 13, 281 [1930].

^{80a)} Vgl. auch *Faust*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2567 [1929].

⁸¹⁾ *Iwasaki* u. *Sugino*, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 91 B. [1932].

⁸²⁾ *Heß* u. *Trogus*, Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 407 [1931].

⁸³⁾ *Sakurada* u. *Hutino*, Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 17, 294 [1932]. ⁸⁴⁾ *Lieser*, LIEBIGS Ann. 483, 132 [1930].

⁸⁵⁾ *Heß* u. *Trogus*, Cellulosechemie 13, 84 [1932].

⁸⁶⁾ Vgl. auch *Heß* u. *Trogus*, Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 269 [1931]; Cellulosechemie 13, 81 [1932].

⁸⁷⁾ *Heß* u. *Trogus*, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 157 [1931].

⁸⁸⁾ *Heß* u. *Trogus*, ebenda (B) 11, 407 [1931].

nierten Produkten, keine reproduzierbaren Resultate; konstante und reproduzierbare Werte wurden beim Einfließenlassen der verdünnten Viscose in mit Essigsäure angesäuerte Jodlösung und Rücktitration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung erhalten. Nach *Berl* und *Dillenius*¹¹⁴⁾ kann bei restloser Zersetzung der anderen bei der Viscosereifung entstehenden Schwefelverbindungen (Trithiocarbonat, Sulfid und Polysulfid) die Zersetzung des Xanthogenats verhindert werden, wenn man bei der *Jentgen*-Methode die Wasserstoffionenkonzentration der Essigsäure durch Zusatz von Borax (2 cm³ 5%ige Boraxlösung auf 25 cm³ n-Essigsäure auf 2 l Wasser) vermindert. Die Methode von *Eggert*¹¹⁸⁾ kann verbessert werden durch Verwendung reiner NaCl-Lösung ohne Essigsäurezusatz zur Koagulation¹¹⁹⁾, durch Neutralisation der alkalischen Lösung des Koagulates mit Essigsäure bis zur Entfärbung mit Phenolphthalein; durch Verwendung eines Jodüberschusses, der nach etwa ½ h mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Die *Eggertsche* Methode ist nach *Berl* und *Dillenius*¹²⁰⁾ den übrigen Methoden überlegen. Mit fortschreitender Reife nimmt der C-Gehalt der bei der Jodtitration ausgeschiedenen Flocken zu, die stark schwankenden S-Werte nehmen ab¹²⁰⁾. Der CS₂ bleibt zwar bei der Umsetzung von Xanthogenat mit Jod in irgendeiner Form gebunden, ob als Disulfid nach der Formulierung von *Cross* und *Bevan* oder als Trithiocarbonat, entsprechend der von *Rupp* und *Kraus*¹²¹⁾ bei der Umsetzung des Äthylxanthogenats mit Jod festgestellten Reaktion, unter gleichzeitiger Bildung freier Cellulose, ist nach *Berl* und *Dillenius*¹²⁰⁾ noch nicht sichergestellt; das chemische Verhalten des Disulfids ist dem chemischen Verhalten der Cellulose äußerst ähnlich. *Geiger*¹²⁰⁾, der ebenfalls starke Differenzen des C- und S-Gehaltes der Disulfide feststellte, erklärt dies dadurch, daß den Disulfiden keine stöchiometrischen Formeln zu kommen, indem nacheinander mehrere OH-Gruppen der Cellulose in Reaktion treten unter Bildung vieler Zwischenstufen. Die Umsetzung von Trithiocarbonat mit Jod¹²²⁾ ist viel komplizierter, als es *Fukushima*, *Takamatsu* und *Watanabe* annehmen (*Berl* und *Dillenius*¹²⁰⁾). Die Zersetzung der Trithiocarbonate mit Mineralsäuren verläuft andersartig als die Zersetzung mit organischen Säuren; die bei ersteren auftretende *Perthiokohlenäs*ure H₂CS₄ kann bei letzteren nicht erhalten werden. — Ein Analysenschema, um in Na₂SO₄ enthaltender Viscose Xanthogenatalkali, Na₂CO₃, NaOH, Na₂S, Na₂S₂O₃, Na₂CS₄ und Na₂SO₃ einzeln titrimetrisch zu ermitteln und ihre Veränderung während des Reifeprozesses zu verfolgen, haben *Tanemura* und *Miyoshi*¹²³⁾ ausgearbeitet.

Während der Reife ändert sich die Kettenlänge der Cellulose, beurteilt auf Grund der Kupferzahl, Jodzahl und Kupferamminviscosität der regenerierten Cellulose, nicht merklich¹²⁴⁾. Die Viscosität der Viscose sinkt bekanntlich kurz nach der Auflösung auf ein Minimum und steigt dann wieder bis zur Koagulation¹²⁵⁾. Man hat ver-

¹¹⁸⁾ *Eggert*, Die Herstellung und Verarbeitung der Viscose.

¹¹⁹⁾ Nach *Eggert*, Filmgebilde aus Viscose, Halle 1932, S. 259, ist jedoch zu befürchten, daß man bei sehr jungen Viscosen kaum ohne einen geringen Essigsäurezusatz auskommt.

¹²⁰⁾ *Berl* u. *Dillenius*; vgl. auch *Geiger*, Helv. chim. Acta 13, 281 [1930].

¹²¹⁾ *Rupp* u. *Kraus*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 4157 [1902].

¹²²⁾ *Tanemura* u. *Kohno*, Cellulose Industry 33, 3 B [1930].

¹²³⁾ *Tanemura* u. *Miyoshi*, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 33, 52 B [1930]; vgl. auch Rayon Record 5, 343 [1931].

¹²⁴⁾ *Rogowin* u. *Schlachower*, Cellulosechemie 14, 17 [1933].

¹²⁵⁾ *Heuser* u. *Schuster*, Cellulosechemie 7, 45 [1926]. *Numa*, ebenda 9, 57 [1928]. *Atsuki*, ebenda 9, 106 [1928]. *Kami*, *Kitazawa* u. *Yamashita*, Cellulose Industry 6, 12 [1930]. *Liepa*-

sucht, die Abhängigkeit der Viscosität von der Reifungs- dauer und den Einfluß der Vorreife auf diese Abhängigkeit formelmäßig wiederzugeben. Für die Beziehung zwischen der Fallzeit *t* (Kugelfallviscosimeter) und der Konzentration *C* gilt nach *Nakashima*¹²⁶⁾ die Gleichung: $\log t/t_0 = K \cdot C$, und die unter Nichtberücksichtigung der geringen Abhängigkeit des *t₀*-Wertes von der Reifungs- dauer *D* berechneten *K*-Werte lassen sich durch eine Gleichung $K = a + b(D-d)$ (*a*, *b*, *d* = Konstanten) darstellen. Zwischen η und der Alterungsdauer *A* der Alkalicellulose besteht ferner nach *Nakashima* die Beziehung: $\eta \cdot A^n = K_A$ (*n* = 1,55; *K_A* = „Viscositätsalterungs- konstante“), wobei die Veränderung von *K_A* mit der Reifungs- dauer durch die Gleichung $K_A = p + q(D-d)$ (*p* und *q* = Konstante) wiedergegeben werden kann. Technische Viscoselösungen zeigen bekanntlich Ab- weichungen vom normalen Strömungsgesetz¹²⁷⁾. Nach *Iwasaki* und *Sugino*¹²⁸⁾ kann die Beziehung zwischen der Ausflußgeschwindigkeit *v* von Viscose aus einer Platin- duse von 0,1 mm Dmr. bei 13° und dem Druck *p* (5 bis 130 mm Hg) mit Ausnahme extrem kleiner Werte von *p* und *v* durch die Gleichung $v = k \cdot p^n$ (*n* größer als 1) wiedergegeben werden; *n* ist bei Alterung der Alkalicellulose in Luft kleiner als bei Alterung in Wasserstoff- atmosphäre und geht mit fortschreitender Reife der Viscose durch ein Minimum, das mit dem Maximum der Spinnfähigkeit und der Periode leichterer Gewinnung guter Seide zusammenfällt (vgl. auch *Herzog* und *Gaebel*¹²⁷⁾). *Iwasaki* und *Sugino*¹²⁸⁾ haben den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Viscosität der Viscose und ihre Änderung bei fortschreitenden Reife untersucht.

Das Spinnen der Viscoseseide. Beim Eintreten der Viscoselösung in das Spinnbad findet eine Koagulation des Flüssigkeitsstrahls und eine Rückverwandlung in Hydratcellulose statt. Die Geschwindigkeit des Fortschreitens beider Vorgänge von der Oberfläche des Strahls in das Innere hängt unter sonst gleichen Bedingungen von der Zusammensetzung des Fällbades ab und ist u. a. maßgebend für die Möglichkeit der Orientierung der Micellen durch Verstreckung des noch plastischen Fadens und für das Querschnittsbild^{129a)}. Betrachtung der Ge- schwindigkeitsverteilung in dem aus der Düse auftretenden Strahl läßt erwarten, daß bei normaler Viscoseseide ein Kern von relativ wenig orientierten Micellen von einer gut orientierten Außenschicht umgeben ist¹³⁰⁾. In Schwefelsäure-Fällbädern (100 g/l H₂SO₄) mit Zusatz verschiedener Sulfate steigt nach *Hase*¹³¹⁾ die verzögernde Wirkung der Sulfate auf die Koagulationsgeschwindigkeit in der Reihenfolge: Mg < Na < NH₄ < Fe < Zn, die Wirkung von Gemischen der Sulfate ist größer als diejenige der Komponenten. *Hase* untersuchte auch die Zusammensetzung in H₂SO₄-, Na₂SO₄-, ZnSO₄-, MgSO₄-Bädern un- vollständig koagulierter Fäden¹³²⁾. In ZnSO₄-haltigen

tow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62, 39 [1930]. *Berl* u. *Dillenius*, Cellulosechemie 13, 1 [1932]. *Kita* u. Mitarbeiter, Cellulose Industry 5, 5 [1929]. *Lottermoser* u. *Schwarz*, Ztschr. angew. Chem. 43, 16 [1930]. *Lottermoser* u. *Radeslock*, ebenda 42, 1151 [1929].

¹²⁶⁾ *Nakashima*, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 355 R [1932]. ¹²⁷⁾ *Herzog* u. *Gaebel*, Kolloid-Ztschr. 39, 252 [1926].

¹²⁸⁾ *Iwasaki* u. *Sugino*, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 358 B [1932].

¹²⁹⁾ *Iwasaki* u. *Sugino*, ebenda 35, 244 B [1932].

^{129a)} Vgl. auch *Lottermoser* u. *Schiel*, Ztschr. angew. Chem. 43, 80 [1930].

¹³⁰⁾ Vgl. *Bredee*, Chem. Weekbl. 30, 51 [1933]. *Walden- burg*, ebenda 30, 47 [1933]. *Van Iterson*, Trans. Faraday Soc. 29, 72 [1933]. *Preston*, Journ. Soc. chem. Ind. 50, 199, T. [1931].

¹³¹⁾ *Hase*, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 277 B [1932].

¹³²⁾ *Hase*, ebenda 35, 218 B [1932].

Schwefelsäurebädern wächst das Verhältnis L/L' (L und L' : Umfang des Querschnitts bzw. Umfang des Kreises mit gleichem Flächeninhalt) mit abnehmender Fällgeschwindigkeit, in $MgSO_4$ - oder $MgSO_4 + Na_2SO_4$ -haltigen Bädern ist L/L' von der Fällgeschwindigkeit unabhängig, steigt aber mit dem $MgSO_4$ -Gehalt. Zwischen der Aufnahmefähigkeit für substantive Farbstoffe und der Fällgeschwindigkeit, Festigkeit, Dehnbarkeit und Querschnittsform des Fadens besteht keine deutliche Beziehung¹³³⁾. Nach dem Spinnen ist die Viscosität der regenerierten Cellulose in Kupferammin stark erhöht, was wahrscheinlich darauf beruht, daß sich im sauren Bade Produkte mit Reduktionsvermögen nicht lösen und mit dem Faden zusammen ausgefällt werden; nach der Entschwefelung, d. h. einer Behandlung im alkalischen Medium, fällt die Kupferzahl wieder erheblich¹³⁴⁾.

Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Faktoren in den einzelnen Phasen der Viscoseseideherstellung auf die Spinnfähigkeit der Viscose und die Eigenschaften des fertigen Fadens wurden von japanischen Forschern veröffentlicht. Längeres Tauchen mit kurzer Alterung der Alkalicellulose kann nach *Kita*, *Onohara* und *Masui*¹³⁵⁾ einen ähnlichen zugfesten Faden ergeben wie Alterung in Wasserstoffatmosphäre. Weitere Spinnversuche von *Kita* und Mitarbeitern¹³⁶⁾ mit Viscosen aus nicht gealterter Alkalicellulose lieferten jedoch keine zugfesteren Fäden, woraus geschlossen wird, daß bei der Alterung eine spezielle Wirkung eine Rolle spielt, die durch längeres Tauchen nicht ersetzt wird. *Kita*, *Iwasaki* und *Masuda*¹³⁷⁾ gewannen aus Viscosen, die mit 30 und 50% CS_2 hergestellt worden waren (Tauchlauge 18%iges NaOH), Fäden mit ähnlichen Eigenschaften, mit größeren Mengen CS_2 und konzentrierter Tauchlauge bereitete Viscosen lieferten keine guten Resultate. Die Änderung der Spinnfähigkeit R mit der Reifungs-dauer t der Viscose geht nach *Iwasaki*¹³⁸⁾ für H_2SO_4 -, $ZnSO_4$ -, $MgSO_4$ -, Glucose-Spinnbäder durch ein flaches Maximum, wobei die spinnfähigste Viscose etwas nach dem Viscositätsminimum erreicht wird. Für H_2SO_4 -, $MgSO_4$ -, $ZnSO_4$ -Bäder ist λ größer und das Maximum steiler, Gegenwart von Glucose erhöht λ nicht immer. Steile λ -t-Kurven wurden bei $ZnSO_4$ -, H_2SO_4 -Bädern, niedrigere Spinnfähigkeit und flachere λ -t-Kurven bei 10%igen H_2SO_4 -Bädern ohne Zusatz beobachtet. Alterung der Alkalicellulose in Luft erhöht oder egalisiert nach *Iwasaki* und *Sugino*¹³⁹⁾ bei geeigneter Badzusammensetzung die λ -t-Kurve merklich, während bei Alterung in Wasserstoffatmosphäre der Effekt im allgemeinen gering ist.

Eigenschaften der Viscoseseiden. Auch die neueren feinfädigen Viscoseseiden weisen sehr beträchtliche Unterschiede in den Querschnittsformen auf¹⁴⁰⁾. *Lilienfeld*-Seide^{141a)} ähnelt zwar mit ihrem glatten, nahezu runden Querschnitt der Kupferseide, unterscheidet sich aber von dieser in charakteristischer Weise durch ein kleines Lumen im Innern des Fadens, kleine Hohlräume, die

durch die beim Spinnen entstehenden Gase (CS_2 und CO_2) hervorgerufen werden¹⁴¹⁾. Die bekannte außerordentlich hohe Festigkeit der *Lilienfeld*-Seide in der Abzugsrichtung bei gleichzeitig verminderter Dehnbarkeit beruht auf der Parallelrichtung der Micellen, die durch das Verstrecken des noch plastischen Fadens erreicht wird¹⁴²⁾. Ausführliche Untersuchungen über das elastische Verhalten normaler und unter Spannung gespanneter Viscoseseide und auf deren Vorteile und Nachteile für die textile Weiterverarbeitung veröffentlichte *Weinges*¹⁴³⁾.

Der Quellgrad des Querschnitts von Viscose in NaOH-Lösungen verschiedener Konzentration durchläuft nach *Saito*¹⁴⁴⁾ bei 97 g/l NaOH ein Maximum; die Längenänderungen sind relativ gering, im allgemeinen mit 2 Minima und einem Maximum, wobei das 1. Minimum mit zunehmender Fadenfestigkeit und abnehmender Dehnung nach höheren NaOH-Konzentrationen wandert.

Kupferseide.

Die Herstellung der Kupferseide beruht auf der Löslichkeit von Cellulose in Kupferamminlösungen.

Nach *Sakurada*¹⁴⁵⁾ hängt die gelöste Cellulosemenge von der Bodenkörpermenge ab („Bodenkörperregel“¹⁴⁶⁾); Bestimmung der Löslichkeit in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Lösung ergibt für verschiedene Baumwollsorten charakteristische Kurven (*Sakurada*¹⁴⁷⁾; *Shinoda*¹⁴⁸⁾). Die Löslichkeit in Kupferammin ist nach *Sakurada*¹⁴⁵⁾ kein Maß für das Molekulargewicht der betreffenden Cellulose, sondern durch die Stabilität des Fremdhautsystems bedingt, bei dessen Zerreissen erst Lösung eintritt.

Die Geschwindigkeit der Verkupferung der Fasern in Kupferammin-NaOH-Lösungen läßt sich nach *Sakurada*¹⁴⁹⁾ unter der Annahme berechnen (vgl. auch *Heß* und *Trogus*¹⁵⁰⁾), daß das Reagens durch ein Fremdhautsystem in das Faserinnere diffundiert.

Die Verbindungen im System Cellulose—Kupferammin—NaOH in dem Bereich, wo keine Auflösung der Cellulose stattfindet, wurden von *Heß* und Mitarbeitern röntgenographisch und analytisch eingehend untersucht¹⁶¹⁾. Mit wachsender Cu- und Alkalikonzentration steigt zunächst die Lösefähigkeit der Kupferamminlösung (Alkalibereich a); von einer Alkalikonzentration von 16 mmol/100 cm³ ab sinkt jedoch die Löslichkeit sehr schnell (Bereich b) und verschwindet bei höheren Alkalikonzentrationen ganz (Bereich c). Die Kupferaufnahme durch die Fasern wächst im Bereich a mit steigender Cu-Konzentration bis zur Zusammensetzung 1 Cu/1 C₆, wobei in

¹³³⁾ *Hase*, ebenda 35, 367 [1932].

¹³⁴⁾ *Rogowin* u. *Schlachower*, Cellulosechemie 14, 17 [1933].
¹³⁵⁾ *Cellulose Industry* 4, 29 [1928].

¹³⁶⁾ *Kita*, *Nakashima*, *Onohara* u. *Murakami*, ebenda 6, 10 [1930]. Vgl. auch *Kita* u. Mitarb., *Scient. Papers Inst. physical chem. Res.* 12, 1 [1929].

¹³⁷⁾ *Cellulose Industry* 6, 8 [1930].

¹³⁸⁾ *Scient. Papers Inst. physical chem. Res.* 19, 43 [1932].
¹³⁹⁾ *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* 35, 206 B [1932]. *Iwasaki*, *Fujita*, *Ri* u. *Sugino*, *Cellulose Industry* 7, 52 [1932].

¹⁴⁰⁾ *A. Herzog*, *Kunstseide* 12, 170 [1930].

^{141a)} Vgl. *Lilienfeld*, *Kunstseide* 12, 128 [1930]. *Iwasaki*, *Fujita* u. *Ree*, *Cellulose Industry* 6, 42 [1930].

¹⁴¹⁾ *Geiger*, *Helv. chim. Acta* 13, 1114 [1930].

¹⁴²⁾ *Fierz-David* u. *Brunner*, ebenda 13, 47 [1930]. Vgl. auch *Faust*, *Kunstseide* 14, 362 [1932].

¹⁴³⁾ *Forsch. Dtsch. Forschungsinst. Textilind. Dresden* 1931, Nr. 12, S. 5.

¹⁴⁴⁾ *Saito*, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* 34, 437 B [1931].

¹⁴⁵⁾ *Sakurada*, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 63, 2027 [1930]. *Kolloid-Ztschr.* 54, 43 [1931]. Vgl. auch *Heß* u. *Trogus*, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* 145, 401 [1929].

¹⁴⁶⁾ *Ostwald*, *Kolloid-Ztschr.* 41, 163 [1927].

¹⁴⁷⁾ *Sakurada*, *Cellulosechemie* 13, 153 [1932]; *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* 34, 426 B [1931].

¹⁴⁸⁾ *Shinoda*, ebenda 35, 295 [1932].

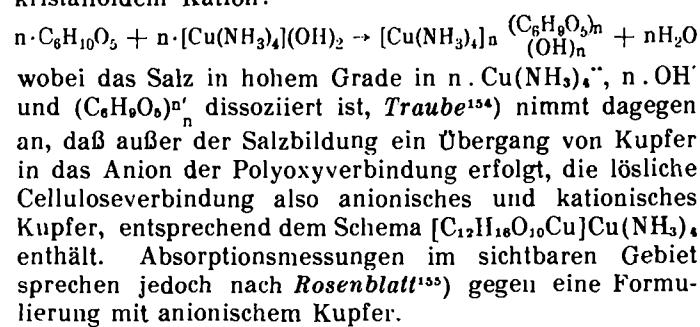
¹⁴⁹⁾ *Sakurada*, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 63, 2043 [1930]. Vgl. auch *Ishii*, *Cellulose Industry* 8, 9 [1932].

¹⁵⁰⁾ *Heß*, *Trogus* u. *Uhl*, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* 145, 401 [1929].

¹⁶¹⁾ *Trogus* u. *Heß*, *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 6, 1 [1929]. *Heß* u. *Trogus*, ebenda (A) 145, 401 [1929]. *Heß*, *Papierfabrikant* 28, 169 [1930]; *Ztschr. angew. Chem.* 43, 471 [1930]. Vgl. auch *Scharkow*, *Journ. angew. Chem. [russ.]* 2, 437 [1929].

Annäherung an diesen Wert steigende Lösefähigkeit eintritt; im Bereich c steigt sie ebenfalls sehr schnell bis zur Zusammensetzung 1 Cu/2 C₆, dann nur noch sehr langsam. Bei niedriger Kupferkonzentration hängt die aufgenommene Kupfermenge vom Flottenverhältnis ab, eine Abhängigkeit vom Fasermaterial besteht nur in geringem Maße. Die Alkaliaufnahme zeigt im Bereich c bei konstanter Alkalikonzentration in Abhängigkeit von der Cu-Aufnahme ebenfalls ein Ansteigen mit der Cu-Aufnahme, doch erreicht die Kurve im Punkt 1 Cu/2 C₆ ein Maximum, um bei höherer Kupferkonzentration etwa in dem Maße wieder zu fallen, wie die Cu-Zahl in diesem Gebiete steigt. Für die Auffassung, daß es sich hierbei um die Bildung chemischer Verbindungen und nicht um Adsorptionsvorgänge handelt, sprechen die Form der Cu-Aufnahme-Kurve, das gleiche Verhalten verschiedener Fasern und vor allem die Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen. Es bilden sich zwei Verbindungen, I und II, mit typischen Faserdiagrammen. Im Bereich c ändert sich das Faserdiagramm der ursprünglichen Cellulose mit wachsender Cu-Aufnahme, bis es im Punkte 1 Cu/2 C₆ völlig verschwunden ist (Verbindung I); bei weiterer Cu-Aufnahme verschwindet auch das Diagramm von I vollständig, und es entsteht eine Verbindung II, deren stöchiometrische Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. *Heß* und *Trogus* nehmen an, daß ein Cellulose-Cu-Anion komplexer Natur mit unbekannter Wertigkeit entsteht (wahrscheinlich jedoch¹⁴⁹) $[(\dots)_2\text{Cu}]^?$, das in I durch NaOH, in II durch Cu(NH₃)₄(OH)₂ neutralisiert wird; in der Nähe des Lösungsbereiches soll sich dieses Anion in das früher polarimetrisch nachgewiesene¹⁵² Lösungsanion $[\text{C}_6\text{Cu}]^?$ umlagern; es wird auch die Möglichkeit diskutiert, daß dieses zweite Anion in II bereits enthalten ist.

Für die Zusammensetzung der in den Cellulose-Kupferammin-Lösungen vorhandenen Verbindung hatte sich aus polarimetrischen Untersuchungen das Verhältnis 1 Cu/1 C₆ ergeben¹⁵². Nach *Neale*¹⁵³) bildet die starke Base $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ mit der schwachen Säure Cellulose ein basisches Salz mit kolloidem Anion und kristalloidem Kation:



C. Acetatseide.

Celluloseacetate und ihre Lösungen. Das Ausgangsmaterial für die Fabrikation der Acetatseide, acetonlösliches „Sekundäracetat“ mit einem Essigsäuregehalt von etwa 52—58% läßt sich durch fraktionierte Fällung seiner Lösungen mit einem Nichtlösungsmittel in eine Reihe von Fraktionen mit gleichem Essigsäuregehalt, aber verschiedener äußerer Beschaffenheit, verschiedenem Schwefelsäure- und Aschengehalt und erheblichen Unterschieden in den physikalisch-kolloidchemischen Eigenschaften zer-

legen¹⁵⁶). Die Reißfestigkeit von Filmen aus den verschiedenen Fraktionen nimmt nach *Rocha*¹⁵⁷) von der ersten zur letzten Fraktion ab, und zwar annähernd proportional der Viscosität. Die Filmfestigkeit von Gemischen von Fraktionen mit hoher und geringerer Festigkeit durchläuft bei einem Zusatz der letzteren von etwa 10—20% ein Maximum; durch Einlagerung der kleineren Teilchen in das Strukturnetz der grobteiligeren Fraktion tritt also eine Erhöhung der Festigkeit ein¹⁵⁷).

Die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft¹⁵⁸) und die Quellfähigkeit in Wasser¹⁵⁹) steigen mit abnehmendem Essigsäuregehalt, infolge Zunahme der Zahl der hydrophilen OH-Gruppen. Die Sorption von Wasserdampf aus der Luft umfaßt wahrscheinlich zwei Stufen¹⁶⁰): Bindung von Wassermolekülen an freie, einander nicht absättigende OH-Gruppen des Celluloseacetatmoleküls und Capillarkondensation.

Quellbarkeit und Löslichkeit von Celluloseacetat in organischen Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen läßt sich mit dem Dipolcharakter der Flüssigkeiten, ausgedrückt durch den Wert des Dipolmomentes μ , in Zusammenhang bringen. Nach *Ostwald* und *Orloff*¹⁶¹) sind im allgemeinen organische Flüssigkeiten mit $\mu^2/\text{DE} = 0,115—0,235$ quellungsaktiv, während solche mit niedrigeren bzw. höheren Werten inaktiv bzw. lösungsaktiv sind. Die Kurven der Quellung und der Molekularpolarisation P_{12} in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eines binären Flüssigkeitsgemisches laufen nach *Sakurada*¹⁶²) nicht immer symbiotisch; wenn mindestens eine Komponente eines binären Gemisches nicht polar ist, läßt sich nach *Sakurada* aus Molekularpolarisation, Dampfdruck bzw. Viscosität auf den Quellungsverlauf schließen. Beim Aufsteigen in den homologen Reihen der Aldehyde, Ketone, Säuren usw. nimmt die Löslichkeit von Celluloseacetat in dem Maße ab, wie im Molekül des Lösungsmittels der Einfluß der polaren Gruppe gegenüber der immer länger werdenden Kohlenwasserstoffkette zurücktritt¹⁶³). Nach *Sheppard* und *Sweet*¹⁶⁴) ist der reziproke Wert des „Lösungsvermögens“ (auch als „Verdünnungsverhältnis“, „Verschnittfähigkeit“ bezeichnet¹⁶⁵) einer Flüssigkeit für Celluloseacetat, das sog. „Fällungsvermögen“ P für verschiedene homologe Reihen, auch für die Kernhomologen des Benzols eine lineare Funktion des Molekulargewichts M: $P = a + b \cdot M$, wobei der Anstieg b, der die Abnahme des Lösungsvermögens pro hinzukommender CH₂-Gruppe ausdrückt, für die normalen Alkylchloride, Äthylester, Äthyläther, Aldehyde und Ketone von dem Wert für die Paraffine wenig verschieden ist, für die normalen Alkylacetate größer und für die Fettsäuren und Alkohole, offenbar wegen der

¹⁵⁶) *Caille*, Chim. et Ind. 19, 90 T. [1928]; 25, 276 [1931].
Deschiens, ebenda 20, 175 [1928]. *McNally* u. *Godboul*, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3095 [1929]. *Rocha*, Kolloidchem. Beih. 30, 230 [1930]. *Mardless*, Journ. chem. Soc. London 123, 1951 [1923]. *Iwasaki*, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 34, 9 [1931]. *Deripasko*, Cellulosechemie 12, 254 [1931].

¹⁵⁷) *Rocha*, I. c. 156.

¹⁵⁸) *Sheppard* u. *Newsome*, Journ. physical Chem. 33, 1817 [1929].

¹⁵⁹) *Werner* u. *Engelmann*, Ztschr. angew. Chem. 42, 438 [1929].

¹⁶⁰) *Sheppard* u. *Newsome*, Journ. physical Chem. 34, 1158 [1930].

¹⁶¹) *Ostwald* u. *Orloff*, Kolloid-Ztschr. 59, 25 [1932].

¹⁶²) *Sakurada*, Kolloid-Ztschr. 48, 178, 353 [1929].

¹⁶³) Vgl. auch *Lee*, Journ. Soc. chem. Ind. 49, 226 [1931].

¹⁶⁴) *Sheppard* u. *Sweet*, Journ. physical Chem. 36, 819 [1932].

¹⁶⁵) Bestimmt an 10 cm³ einer 5%igen Acetonlösung. Vgl. auch *Kodak*, Amer. Pat. 1 833 136 [1929]; *Kodak-Pathé*, Franz. Pat. 17 066 [1931].

¹⁵²) *Meßmer*, Ztschr. physikal. Chem. 126, 369 [1927].

¹⁵³) *Neale*, Journ. Textile Inst. 16, 363 T. [1925].

¹⁵⁴) *Traube*, Cellulosechemie 11, 249 [1930]. *Traube* u. *Glaubitt*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2094 [1930].

¹⁵⁵) *Rosenblatt*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 207, 217 [1932].

stark polaren OH- und COOH-Gruppen, viel niedriger ist; die Anfangsglieder der Reihen weichen meist von der geradlinigen Beziehung ab. Für ein und dasselbe Lösungsmittel hängt die Löslichkeit eines Celluloseacetats von dessen Essigsäuregehalt ab; die gelegentlich geäußerte Annahme, daß hierbei seine „Teilchengröße“ eine maßgebende Rolle spielt, dürfte für den Bereich der technisch in Betracht kommenden Produkte endgültig widerlegt sein¹⁶⁶). Mit abnehmendem Essigsäuregehalt fällt die Verschnittfähigkeit der Acetonlösungen mit den nicht polaren Kohlenwasserstoffen¹⁶⁷). Für die durch organische Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische aufgelöste Menge Celluloseacetat gilt die „Bodenkörperregel“^{168, 169}).

Entgegen der bekannten Auffassung von *Staudinger*¹⁷⁰) hängt die Viscosität von Celluloseacetatlösungen nach *Heß* und Mitarbeitern¹⁷¹) nicht vom Molekulargewicht, sondern vom Reinheitsgrad der Celluloseacetate ab. Die durch Zusatz von wenig Wasser oder Alkohol zu Celluloseacetatlösungen in Aceton bewirkte Abnahme der Viscosität bis zu einem Minimum¹⁷²) kann zur Herabsetzung der Viscosität der Spinnlösungen dienen¹⁷³). Innerhalb einer Reihe von Sekundäracetaten, die durch Verseifung des gleichen Primäracetates erhalten worden sind, geht die Viscosität in Aceton mit abnehmendem Essigsäuregehalt durch ein Minimum^{174, 175}), während die Viscosität in Ameisensäure vom Essigsäuregehalt unabhängig ist¹⁷³). Die Viscosität verdünnter Lösungen in Ameisensäure, nicht die Viscosität konzentrierter Acetonlösungen, geht der Festigkeit der aus Acetonlösung gegossenen Filme parallel¹⁷⁶).

Das Spinnen der Acetatseide. Bei dem üblichen Trockenspinnen der Acetatseide erfolgt die Fadenbildung durch Verdunstung des Lösungsmittels unter sorgfältiger Regulierung der Verdunstungsgeschwindigkeit (Regulierung der Temperatur der Lösung und der Spinnatmosphäre, Luftführung usw.)¹⁷⁷) zur Vermeidung von Ungleichmäßigkeiten, flimmerndem Glanz und anderen Nachteilen. Gewöhnlich werden 20—25%ige Lösungen in Aceton oder Acetonalkohol versponnen. Nach *Kita* und *Masuda*¹⁷⁸) geht die fadenziehende Fähigkeit mit steigender Konzentration durch ein Maximum (bei ihren Versuchen bei etwa 30%), und bei Lösungen mit gleicher

¹⁶⁶⁾ Werner u. Engelmann, Ztschr. angew. Chem. 42, 438 [1929]. Krüger, Mellands Textilber. 10, 966 [1929]. Elöd u. Schrot, Ztschr. angew. Chem. 44, 933 [1931].

¹⁶⁷⁾ Deripasko, Cellulosechemie 12, 262 [1931].

¹⁶⁸⁾ v. Nauenstein, Kolloid-Ztschr. 41, 183 [1927]. Ostwald u. Ortloff, ebenda 58, 215 [1932]. Sakurada u. Tanigushi, Journ. Soc. chem. Ind. 35, 249 B [1932].

¹⁶⁹⁾ Ostwald, Kolloid-Ztschr. 41, 163 [1927].

¹⁷⁰⁾ Vgl. *Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932. *Staudinger* u. *Freudenberger*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2331 [1930]. *Staudinger*, ebenda 64, 1688 [1931]; 65, 1754 [1932].

¹⁷¹⁾ Heß u. Sakurada, ebenda 64, 1174, 1183 [1931].

¹⁷²⁾ Vgl. auch Barthélémy, Chim. et Ind. 25, 819 [1931]. Herzog u. Deripasko, Cellulosechemie 13, 25 [1932]. Suida, ebenda 12, 310 [1931].

¹⁷³⁾ Vgl. Dreyfus, Brit. Pat. 320 363 [1928]; Franz. Pat. 672 306 [1929]; Brit. Pat. 328 636 [1928]; Franz. Pat. 683 076 [1930]. Kohorn u. Schupp, Franz. Pat. 680 173 [1929].

¹⁷⁴⁾ Aku, Schw. Pat. 141 037 [1927]. Vles, Brit. Pat. 310 434 [1927]. Kodak-Paté, Franz. Pat. 686 401 [1929]. Vgl. auch Deripasko, Cellulosechemie 12, 54 [1931]. Kita u. Mitarb., Ztschr. angew. Chem. 37, 414 [1924].

¹⁷⁵⁾ Werner u. Engelmann, Ztschr. angew. Chem. 42, 438 [1929].

¹⁷⁶⁾ Werner u. Engelmann, ebenda 42, 438 [1929].

¹⁷⁷⁾ Vgl. Krüger, Celluloseacetate, 1933 (Th. Steinkopff).

¹⁷⁸⁾ Kita u. Masuda, Cellulose Industry 4, 41 [1928].

fadenziehender Fähigkeit, aber verschiedener Viscosität war der aus in dicker viscoser Lösung gesponnene Faden zugfester. Nach *Kita*, *Uematsu* und *Masuda*¹⁷⁹) zeigt die Zugfestigkeit der Fäden für eine bestimmte Spinngeschwindigkeit der Acetonlösung ein Maximum; Zusatz von Benzol bis 10% zum Aceton war günstig, der optimale Zusatz von Alkohol zum Aceton betrug 20%. Gegenwart von Wasser bis 10% beeinflußte die Zugfestigkeit nicht stark, mit 10% Wasser im Aceton war aber der Glanz des Fadens deutlich vermindert¹⁸⁰). Unterschiede in der Viscosität der Celluloseacetate kommen nach *Kita*, *Masuda* und *Matsuyama*¹⁸¹) in der Zugfestigkeit des Fadens deutlich zur Geltung, wobei Zusatz eines minder viscosen zu einem höher viscosen Acetat, um statt einer 15- bzw. 18%igen Lösung eine 20%ige zu erhalten, die Zugfestigkeit ebenso verschlechterte wie ein Zusatz von Harz.

Dem Naßspinnen in seiner interessantesten Form, nämlich dem Verspinnen der primären Acetylierungsgemische, stehen außer spinntechnischen Problemen der H₂SO₄-Gehalt der mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellter Primäracetate und die acetolytische Wirkung des anwesenden Katalysators entgegen¹⁸²). Das Naßspinnen von Acetylierungsgemischen, die nach den Verfahren von *Zdanowich*¹⁸³) mit Formaldehyd stabilisiert sind, untersuchte *Lautenberg*¹⁸⁴) mit wenig befriedigendem Ergebnis hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Fäden. Die in den Primäracetaten gebundenen Sulfatgruppen können durch Zusatz von nur soviel Wasser, als zur Ersetzung des vorhandenen Anhydrids notwendig ist, abgespalten und durch Acetatreste ersetzt werden, ohne daß sich die Löslichkeitsverhältnisse des Acetats ändern¹⁸⁵). Mit Perchlorsäure als Katalysator hergestellte Primäracetate sind von vornherein frei von gebundener Perchlorsäure¹⁸⁶).

Die heute von der Mode bevorzugte Mattseide kann durch Zusatz feinverteilter Stoffe zur Spinnlösung oder durch Abänderung der Spinnbedingungen direkt erzeugt werden¹⁸⁷). Der einfachste Weg zur Glanzverminderung ist aber die Behandlung der fertigen Seide mit heißem Wasser (Seifen- oder Säurelösung) oder Wasserdampf oder mit wässrigen Lösungen organischer Quellmittel bei mäßigen Temperaturen. Nach *Stahl*¹⁸⁸) besteht ein grundsätzlicher Unterschied im Wesen der heißen und kalten Mattierung. Die heiße Mattierung beruht nach *Stahl* auf einer Plastifizierung des Materials ohne ver-

¹⁷⁹⁾ Kita, Uematsu u. Masuda, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 31, 178 B [1928].

¹⁸⁰⁾ Nederlandsche Kunstzijdefabriek, D.R.P. 514 400 [1927]; Brit. Pat. 291 067 [1927]; Franz. Pat. 640 446 [1927]. British Celanese, Brit. Pat. 314 414 [1927]; 334 198 [1929]. H. Dreyfus, Franz. Pat. 664 064 [1929].

¹⁸¹⁾ Kita, Masuda u. Matsuyama, Cellulose Industry 4, 42 [1928].

¹⁸²⁾ Neutralisation der Katalysatorsäure mit Basen ist nicht ohne weiteres zweckmäßig, da der Salzgehalt beim Spinnen stört. Vgl. auch I.G. Farben, D.R.P. 521 598 [1931].

¹⁸³⁾ Zdanowich, Brit. Pat. 200 186 [1922]; Amer. Pat. 1 528 810 [1923]; Schw. Pat. 104 294 [1923]; Canad. Pat. 258 765 [1923].

¹⁸⁴⁾ Lautenberg, Ind. Chemist chem. Manufacturer 8, 50 [1932].

¹⁸⁵⁾ Fabriek van chem. Produkten, Franz. Pat. 658 324 [1928]; Holl. Pat. 20 725 [1928]. Fluida, Schw. Pat. 139 513 [1930]; 145 940 [1928]; Holl. Pat. 20 680 [1927]; 21 752 [1927]; D.R.P. 556 708 [1928]. Jurling, Brit. Pat. 313 198 [1928]. Vgl. auch Zdanowich, Brit. Pat. 227 134 [1924]. Vgl. auch Deripasko, Cellulosechemie 12, 54 [1931].

¹⁸⁶⁾ Krüger u. Tschirch, Mellands Textilber. 13, 541 [1932].

¹⁸⁷⁾ Vgl. Krüger, Celluloseacetate, 1933.

¹⁸⁸⁾ Stahl, Seide 36, 402, 439 [1931]; Kunstseide 14, 153 [1932]; Monatsschr. f. Textilind. 45, 122 [1930]; 47, 161 [1932].

stärkte Quellung und nachfolgende Zerreißung der Masse durch Gas- und Dampfentwicklung, während die kalte Mattierung eine reine Quellungs- und Koagulationserscheinung darstellt; bei mittleren Temperaturen (40 bis 80°) überlagern sich beide Erscheinungen. Nach *Weltzien* und *Brunner*¹⁹⁹) hat dagegen die Bildung der trübenden Hohlräume mit Gaseinschlüssen nichts zu tun, sondern hängt lediglich mit dem Quellungsmittel zusammen, und es besteht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Trübung in heißen und kalten Lösungen. Die Schutzwirkung heißer Salzlösungen beruht nach *Weltzien* und *Brunner* auf der Verhinderung der Quellung, das *Wieder glänzen* und machen durch Behandlung mit wässrigeren Lösungen von Quellungsmitteln (British Celanese, Brit. Pat. 259 265 [1925]; Canad. Pat. 276 514 [1926]; *Dreyfus*, Franz. Pat. 615 906 [1926]) und anschließendes rasches Trocknen (Clavel, Brit. Pat. 269 605 [1925]; Franz. Pat. 604 786 [1925]) auf der homogenisierenden Einwirkung des Quellungsmittels, wobei die Hohlräume sich schließen.

Eigenschaften der Acetatseide. Die Verseifung der Acetatseide durch stärkere Alkalien erfolgt schichtenweise²⁰⁰). Durch wässrige Lösungen von Anilin oder Pyridin bei 25° wird Acetatseide nicht verseift, wohl aber durch wässrige Lösungen von Triäthanolamin²⁰¹). Durch oberflächliche Verseifung der Acetatseide lassen sich nach *Coltof*, *Waterman* und *Wolf*²⁰²) gleichmäßige und intensive Färbungen mit direkten Farbstoffen ohne wesentlichen Glanz- oder Festigkeitsverlust erzielen. Nach *Hall*²⁰³) nimmt die Affinität für direkte Farbstoffe mit fortschreitender Verseifung dauernd zu und erreicht bei etwa 12% Verseifung die Affinität der Viscoseseide, während außer bei sehr kleinen Verseifungsgraden die Affinität zu SRA-Farbstoffen dauernd abnimmt.

Im Lösungs- oder Quellungsmittel enthaltenden Zustände ist Acetatseide plastisch und kann auf das Mehrfache ihrer Länge verstreckt werden. Man kann die Seide auch bei erhöhter Temperatur, wo sie zu „fließen“ beginnt, verstrecken oder nach *Mark*²⁰⁴) die Seide längere Zeit hindurch einer Belastung, die kleiner ist als die Bruchlast, unterwerfen. Durch das Verstrecken nimmt die Festigkeit in der Dehnungsrichtung zu, die Dehnbar-

¹⁹⁹) *Weltzien* u. *Brunner*, Seide 36, 399, 447 [1931]. *Weltzien*, Seide 37, 246 [1932].

²⁰⁰) *Haller*, Helv. chim. Acta 15, 1337 [1932].

²⁰¹) *Meunier* u. *Révillon*, Chim. et Ind. 27, 251 [1932]. Vgl. auch *Haller*, l. c. 190.

²⁰²) Ztschr. angew. Chem. 44, 163 [1931].

²⁰³) Rayon Record 4, 801 [1930].

²⁰⁴) *Mark*, Journ. Soc. Dyers Colourists 48, 52 [1932].

keit und damit zusammenhängend die Knitterfestigkeit und Weichheit²⁰⁵) nehmen beträchtlich ab. Verstreckte Acetatseide zeigt einen deutlichen Orientierungseffekt im Röntgendiagramm²⁰⁶).

Analytisches²⁰⁷. Die Dauer der alkalischen Verseifung zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes²⁰⁸) kann bedeutend verkürzt werden, wenn die Verseifung in Pyridin²⁰⁹) oder Acetonlösung²⁰⁰) erfolgt. Mikro- oder Halbmikroacetylbestimmungsmethoden haben *Pregl* und *Soltys*²⁰¹), *Bredereck*²⁰²) und *Freudenberg* und *Soff*²⁰³) beschrieben. Die bekannten chemischen Reaktionen auf Essigsäure sind zum Nachweis der Acetatseide²⁰⁷) in Fällen, wo der einfache Lösungs- oder Brennversuch²⁰⁴) versagt, ebenfalls ungeeignet²⁰⁵); der exakte Nachweis gebundener Essigsäure läßt sich dann nur mikrochemisch als Na-Uranylacetat oder mit Hilfe der Jodanthanreaktion führen²⁰⁶). Zum Nachweis teilweise verseifter Acetatseide empfiehlt *Preston*²⁰⁷), den Querschnitt mit einem alkoholischen Extrakt von SRA-Blau 111 zu behandeln, mit Wasser abzuspülen, dann mit gesättigter Kongorotlösung zu färben und abzuspülen; die äußere Celluloseschicht wird rot, der Acetatkern im Innern blau gefärbt. *Brunner*²⁰⁸) schlägt eine Färbung mit einer 1%igen Lösung von Baumwollschwarz A4G bei 50° oder bei ganz schwacher Verseifung eine Vergleichsfärbung mit Cellitechtblau A vor. Nach *Hall*²⁰⁹) können Viscoseseide und Acetatseide jeglichen Verseifungsgrades dadurch unterschieden werden, daß letztere durch Chlorazol Echt Helio BK mit roterer Nuance angefärbt wird als Viscose. [A. 44.]

²⁰⁵) Vgl. auch *Hall*, ebenda 46, 257 [1930].

²⁰⁶) Vgl. auch *Mark*, Jentgens Rayon Review 2, 196 [1930]; Kunstseide 12, 214 [1930].

²⁰⁷) Unterscheidung der Acetatseide von den anderen Kunstseidenarten vgl. im allgemeinen Teil.

²⁰⁸) Vgl. *Krueger*, Farben-Ztg. 35, 2032 [1930].

²⁰⁹) *Battegay* u. *Penche*, Bull. Soc. chim. France 45, 132 [1929].

²⁰⁰) *Murray jr.*, *Gray* u. *Staud*, Ind. Engin. Chem. Anal. Ed. 3, 269 [1931].

²⁰¹) Mikrochemie 7, 1 [1929].

²⁰²) Angew. Chem. 45, 241 [1932].

²⁰³) LIEBIGS Ann. 494, 68 [1932].

²⁰⁴) Vgl. die Anweisungen des RAL und des Bureau Intern. pour la Standardisation des Fibres Textiles (BISFA.).

²⁰⁵) *Krüger* u. *Tschirch*, Chem.-Ztg. 54, 42 [1930].

²⁰⁶) *Krüger* u. *Tschirch*, Mellands Textilber. 11, 529 [1930].

²⁰⁷) Rayon Record 4, 651 [1930]. Vgl. auch *Haller* u. *Ruperti*, Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 40, 399 [1925].

²⁰⁸) *Brunner*, Boll. Assoc. Ital. Chim. Tess. 8, 165 [1932].

²⁰⁹) *Hall*, Rayon Record 4, 802 [1930].

Die Entwicklung der chemischen Röntgenspektralanalyse seit 1927¹).

Von Dr. FRIEDRICH VOGES,
Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

(Eingeg. 10. Mai 1933.)

Seit dem Erscheinen des Aufsatzes von *Paul Günther* über die Entwicklung der chemischen Röntgenspektralanalyse in dieser Zeitschrift (1) hat die chemische Analyse mittels Röntgenstrahlen weitere Fortschritte gemacht. Im folgenden soll hierüber berichtet werden.

a) Emissionsmethode.

Die Emissionsmethode ist, wie schon zu Beginn der Entwicklung der Röntgenphysik, so auch heute noch ein vorzügliches Mittel, um irgendein Element qualitativ zu bestimmen. Vor allem leistet sie beim Nachweis noch

¹) Die Arbeit schließt sich an diejenige von *P. Günther*, diese Zeitschrift 40, 1271 [1927], an.

kleinster Substanzmengen unschätzbare Dienste. *Eddy* und *Laby* (2) erreichten bei besonderer Versuchsanordnung Empfindlichkeiten von 1 : 10⁶ bis 1 : 10⁷. Sie löteten die zu analysierende Substanz auf die wassergekühlte Anode auf und sorgten für sehr gutes Vakuum in der Röhre. Dieses Verfahren ist wohl für alle Metalllegierungen anwendbar und für diese außerordentlich günstig. Man erzielt so bei Kühlung des Analysenmaterials auch quantitativ befriedigende Ergebnisse. Allgemein stehen der Anwendung der Emissionsmethode zu quantitativen Zwecken erhebliche Schwierigkeiten entgegen, deren Natur *Schreiber* (3) ausführlich untersucht hat. *Glocke* und *Schreiber* führen auf Grund von Debye-