

Reifebestimmung und Ultrafiltration von Viscose.

Von Dr. H. FINK, Dr. R. STAHN u. Dr. A. MATTHES.

Aus dem Zentralforschungsinstitut für Kunstseide der I. G. FarbenindustrieAktiengesellschaft, Werk Wolfen, Kr. Bitterfeld.
Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln,
25. Mai 1934.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich nicht auf die in den Betrieben ausgiebig ausgeführten kolloidchemischen Reifebestimmungen bei denen der Dispersitätsgrad des Cellulosexanthogenats durch Aussalzmethode vergleichsweise festgestellt wird, sondern auf die Bestimmung der chemischen Reife, also des Veresterungsgrads der Cellulose. Sicher bilden auch für die kolloidchemischen Vorgänge in einer reifenden Viscose chemische Veränderungen den Anstoß, denn andere Celluloseverbindungen mit chemisch stabilen Lösungen lassen, mindestens in der Zeit, in der sich eine Viscose bis zur Hydratcellulose regeneriert, keinerlei kolloidchemische Änderungen erkennen. Unsere Versuche gehen bis ins Jahr 1928 zurück.

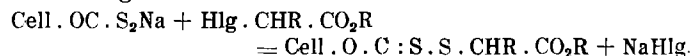
Weder die Methoden der direkten Isolierung des Cellulosexanthogenats noch die bekannte Jodtitration können bei genauen Untersuchungen befriedigen. Am besten gelingt die Isolierung des Xanthogenats in Filmform, weil das Auswaschen so am schnellsten erfolgt. Eggert¹⁾ hat eine solche Methode beschrieben, die von Berl²⁾ noch verbessert wurde. Nach eigenen Untersuchungen muß die Dicke des Films peinlich gleichmäßig gehalten werden und das Auswaschen bei niedriger Temperatur erfolgen; beides wurde erreicht durch Ausbreitung der Viscose in einem Rundkölbchen mittels Zentrifugalkraft und Auswaschen des Films mit Methanol von 0°. Dann titrierten wir sofort das Xanthogenatalkali. Auf diese Weise wurden leidlich reproduzierbare Werte erhalten, aber auch nur, wenn gewissermaßen nach dem Metronom gearbeitet wurde.

Auch bei der Reinigung des festen, faserförmigen Cellulosexanthogenats mit Methylalkohol³⁾ macht sich der zersetzende Einfluß des Methanols bemerkbar, allerdings in geringerem Maße als bei dem aus Viscose ausgefällten Xanthogenat. Liesers Schlußfolgerungen aus der Untersuchung seines „Reinxanthogenats“⁴⁾ müssen aber auf faserförmige Xanthogenate eingeschränkt bleiben, während in der Viscose selbst, also im dispersen System, wesentlich andere Verhältnisse vorliegen.

Die Jodtitration⁵⁾ beweist schon durch ihre mehrfachen Abänderungen im Lauf der Jahre durch Jentgen⁶⁾, Faust⁷⁾, Geiger⁸⁾, Berl⁹⁾ ihre Unzuverlässigkeit. Faust¹⁰⁾ nennt sie eine Konventionsmethode. Geiger vermeidet am sichersten die kritische Zeitspanne zwischen Ansäuern und Jodeinwirkung, indem er in die essigsäure Jodlösung hineintitriert. Hierbei entsteht aber ein neuer, bisher nicht beachteter Fehler durch den Thiosulfatgehalt der Viscose, der im Ultrafiltrat und auch in Lösungen von Schwefelkohlenstoff in Lauge nachgewiesen werden

konnte¹¹⁾. Da dieses Thiosulfat einmal mit seinem richtigen Titrationswert und einmal nach Zerstörung durch Säure titriert wird, wobei es als SO₂ mit H₂S reagiert, und dadurch diesen der Titration entzieht, zeigt schon eine xanthogenatfreie Lösung von Schwefelkohlenstoff in Alkali eine Differenz zwischen beiden Titrationen. Diese Differenz, bzw. der Thiosulfatgehalt hängt stark von der Sauerstoffeinwirkung beim Sulfidieren und Lösen der Viscose ab.

Auf der Suche nach einer absolut zuverlässigen und in weiten Grenzen anwendbaren Methode sind wir einen Weg gegangen, der schon von anderer Seite ohne Erfolg versucht worden war. Der Forderung, das wegen seiner leichten Hydrolysierbarkeit zur Analyse ungeeignete Natriumsalz der Cellulosedithiokohlensäure in ein unlösliches unhydrolysierbares Derivat überzuführen, das womöglich eine analytisch leicht zu bestimmende Gruppe enthalten sollte, genügt die im D. R. P. 448 984 von Lilienfeld beschriebene Körperklasse der „Xanthogenfettsäuren“. Diese bilden sich aus neutralisierter Viscose und Halogenfettsäurederivaten nach dem Schema



Die im Patent beschriebenen freien Säuren und deren Salze sind allerdings wegen ihrer Unbeständigkeit und Löslichkeit nicht brauchbar. Erst die Herstellung nicht ionisierter Fettsäureabkömmlinge führte zum Ziel. Die Fällung erfolgt sehr rasch, so daß keine Hydrolyse zu befürchten ist, die Niederschläge sind pulvrig und absolut beständig. Zuerst wurde mit Chloressigsäuremethylester gearbeitet und im Niederschlag eine Methoxylbestimmung nach Kirpal und Bühn ausgeführt; jedes OCH₃ entsprach also einer Xanthogenatgruppe. Später wurde an Stelle von Chloressigester das Diäthylchloracetamid verwendet, das leicht aus Chloracetylchlorid und Diäthylamin herzustellen ist. Die Fällung erfolgt in diesem Fall noch rascher; die Werte liegen etwas höher als die mit Chloressigester. Vor allem aber läßt sich die immerhin unbequeme Methoxylbestimmung durch die für Serienbestimmungen sehr geeignete Kjeldahlbestimmung ersetzen. Der Körper hat die Zusammensetzung Cell. O. CS₂. CH₂. CO. N(C₂H₅)₂. Jedes Atom Stickstoff entspricht also je einer in der ursprünglichen Viscose vorhanden gewesenen Cellulosedithiocarbonatgruppe. Auf den Cellulosegehalt der Viscose umgerechnet, ergibt sich daraus der Veresterungsgrad der Cellulose im Moment der Fällung, also die Reife im chemischen Sinn.

Ursprünglich wurde aus der Viscose das Acetamidderivat präparativ hergestellt und nach dem Trocknen analysiert. Später wurde das nötige Quantum Viscose genau abgewogen und die daraus erhaltene Fällung quantitativ noch feucht in den Kjeldahlkolben gebracht. Die Resultate stimmen nach beiden Ausführungsarten vollständig überein; das letztere Verfahren verdient als das schnellere den Vorzug.

Ausführung: 100 g Viscose werden mit 300–500 cm³ Wasser verdünnt, unter kräftigem Rühren mit $\frac{1}{2}$ Essigsäure neutralisiert (Indikator Phenolphthalein) und mit 20–25 cm³ Diäthylchloracetamid versetzt. Nach der Ausflockung wird der

¹⁾ Eggert, Die Herstellung und Verarbeitung der Viscose, 1926, S. 51.

²⁾ Cellulosechem. 13, 8 [1932].

³⁾ Lieser, LIEBIGS Ann. 464, 43 [1928].

⁴⁾ Ebenda 464, 43 [1928]; 470, 104 [1929]; 483, 132 [1930]; 495, 235 [1932].

⁵⁾ Cross u. Bevan, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 1090 [1893].

⁶⁾ Jentgen, Laboratoriumsbuch für Kunstseidenindustrie, 1923, S. 56.

⁷⁾ Faust, Graumann u. Fischer, Cellulosechem. 7, 165 [1926].

⁸⁾ Helv. chim. Acta 13, 281 [1930].

⁹⁾ Berl u. Dillenius, Cellulosechem. 13, 5 [1932].

¹⁰⁾ Die Kunstseide, 3. Auflage, S. 130.

¹¹⁾ Thiosulfat wurde nach Abschluß unserer Untersuchung auch von anderer Seite in der Viscose festgestellt: Tanemura, Journ. of Soc. Chem. Ind. Japan 33, 50–54 B [1930].

Niederschlag, der keine gelatinösen Klumpen enthalten darf, noch eine Zeitlang gerührt, dann abfiltriert, mehrere Male mit Wasser aufgeschlämmt und nachgewaschen, schließlich mehrfach in Methanol bzw. Methanol-Äther aufgeschlämmt, mit Äther behandelt und getrocknet.

$$\text{Berechnung: } \gamma = \frac{16\,208 \cdot c}{10\,000 E - 189,14 c}$$

($c = \text{cm}^3 \text{ n}_{10} \text{ HCl}$. $E = \text{Einwaage}$.)

Schnellmethode analog mit 10 g Viscose.

Herstellung des Diäthylchloracetamids: 1 Mol Chloracetylchlorid wird in 280 cm³ reinem, gut getrocknetem Äther gelöst. Zu dieser Lösung laufen in einer geschlossenen, mit Rückflußkühler versehenen Apparatur genau 2 Mol über Alkalihydroxyd destilliertes Diäthylamin unter Eiskühlung und kräftigem Rühren aus einem Tropftrichter so langsam zu, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt. Statt das Diäthylamin zutropfen zu lassen, empfiehlt es sich, die Spitze des Diäthylamin-Zulaufrohres in ein Gefäß mit Quecksilber eintauchen zu lassen, das sich in der Chloracetylchloridlösung befindet. Hierdurch wird eine Verstopfung der Mündung des Zulaufrohres vermieden. Nach beendeter Reaktion wird vom ausgeschiedenen Diäthylaminchlorhydrat abfiltriert. Letzteres wird gründlich mit Äther nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate, die sorgfältig vor Feuchtigkeit zu schützen sind, werden nach dem Abdestillieren des Äthers zwei- bis dreimal im Vakuum destilliert. Schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit K_{p11} : 113°. Es lassen sich bequem mehrere Kilogramm in einem Ansatz herstellen.

Vorsicht! Die Dämpfe des Diäthylchloracetamids wirken, besonders in ätherischer Lösung, äußerst heftig reizend auf Haut und Schleimhäute.

Die vorliegende Reifebestimmungsmethode hat sich in jahrelanger Anwendung aufs beste bewährt. Sie ist hinsichtlich Reproduzierbarkeit der Werte allen anderen Methoden weit überlegen und von stark gereiften Viscosen, soweit sie nur beim Neutralisieren noch nicht ausfallen, bis zu den höchsten Sulfidierungsgraden mit gleicher Genauigkeit anwendbar.

Die Lage unserer Werte gegenüber der Jodmethode von Jentgen, Geiger und Jentgen-Berl (Borax) zeigt Abb. 1. Die verschiedenen, stark voneinander abweichenden Jodtitrationswerte liegen teils über, teils unter der Reifekurve durch Amidfällung und weichen auch in ihrem Verlauf von dieser und voneinander ab.

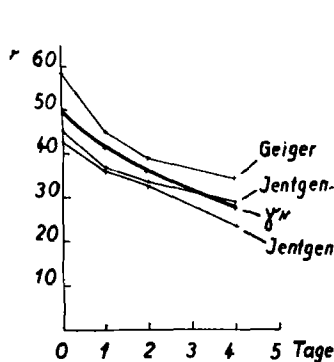


Abb. 1.

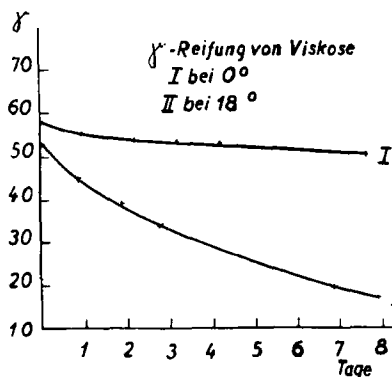


Abb. 2.

Eine normale Reifekurve einer Viscose mit 5% Cellulose und 6% NaOH bei 0° und 18° zeigt Abb. 2. Auf den Reaktionsmechanismus, auf den der Kurventyp hinweist, soll hier nicht eingegangen werden, dagegen ist noch einiges über das gewählte Maßsystem zu sagen: Die Ordinate stellt den Veresterungsgrad in einem Maßstab dar, den wir kurz als γ -Wert bezeichnen wollen. Unter γ -Wert verstehen wir die Anzahl Mol Schwefelkohlenstoff, die von 100 C₆H₁₀O₅-Einheiten als Dithiocarbonat esterartig gebunden werden. Diese Ausdrucksweise in Mol ist bisher leider nur ganz vereinzelt angewendet wor-

den¹²⁾. Sie ist jedoch außerordentlich anschaulich und hebt vor allem hervor, daß beim Reifevorgang, der chemisch als Esterverseifung zu deuten ist, das Cellulosemolekül seine Größe beibehält und nur eine Xanthogenatgruppe nach der anderen verliert. Bei der verhängnisvollen Deutung, die der Reifevorgang durch Croß und Bevan erfahren hat, wird gerade umgekehrt der Schwefelkohlenstoff als die Einheit betrachtet, zu der die Cellulose als Variable in Beziehung gesetzt wird, obwohl bei der Reifung nicht sie, sondern der Schwefelkohlenstoff verschwindet. Die Polymerisation der Cellulose bei der Viscosereifung ist ja längst widerlegt¹³⁾, wie überhaupt noch keine Cellulose aufbaureaktion bekannt ist.

Ob man in der Viscose sehr lange Ketten nach Staudinger, Micellen aus Ketten mittlerer Länge nach Meyer und Mark oder durch Hautsysteme zusammengehaltene Pakete aus verhältnismäßig kleinen Cellulosemolekülen nach Heß annimmt, auf jeden Fall sind die gewählten Gebilde als die reagierende Einheit aufzufassen und nie die einzelne Glucoseeinheit. Das Bestreben, bei der Xanthogenierung eine kontinuierliche Reihe bildende Xanthogenate zu verleugnen und nach einem einzigen oder wenigen „legalen“ Xanthogenaten zu suchen, wie es vielfach geschehen ist, bedeutet eine Verkennung der hochpolymeren Natur der Cellulose. Der Polymerisationsgrad der Cellulose ist zu groß, als daß die Abspaltung eines Substituenten von einer Glucoseeinheit eine die Fehlergrenze übersteigende analytische Differenz ergibt. Man erhält daher bei der Verfolgung der Reife eine Kurve ohne jeden Knickpunkt. Die Beziehung des γ -Werts auf 100 Glucoseeinheiten entspricht ziemlich genau der Fehlergrenze der Methode, die etwa eine γ -Einheit beträgt. Selbstverständlich soll durch die Zahl 100 durchaus nichts über den wirklichen Polymerisationsgrad der Cellulose ausgesagt werden. Auch für die Angabe des Veresterungsgrades anderer Ester und Äther der Cellulose wäre die Ausdrucksweise des γ -Wertes zu empfehlen, da der γ -Wert im Gegensatz zu der Angabe in Prozenten nicht von der Molekulargröße des Substituenten abhängt. Eine Dimethyl- oder Diacetyl- oder Dinitrocellulose hätten z. B. alle drei den γ -Wert 200.

Nur dasjenige Xanthogenat kann als stöchiometrisch zusammengesetzt betrachtet werden, das den größtmöglichen Veresterungsgrad der Cellulose aufweist (γ -Wert 300); diese Sulfidierungsstufe ist aber bis jetzt nicht annähernd erreicht worden. Mehrfach ist sogar die Ansicht verfochten worden, daß nicht einmal die einem Monoacetat entsprechende Xanthogenierungsstufe (γ 100) existiere, sondern nur die Xanthogenate von γ 50 abwärts¹⁴⁾. Dem stehen jedoch die Befunde von Faust¹⁵⁾ und von Geiger¹⁶⁾ sowie unsere eigenen, unabhängig hiervon gewonnenen Resultate entgegen. Faust fand mit der Jodmethode Viscosen mit einem γ -Wert bis 180, Geiger solche mit γ -Wert 150. Wir selbst haben an höchstsulfidierten Viscosen mit unserer Fällmethode γ -Werte bis 171 bestimmt. Es besteht kein Zweifel, daß diese Werte echt sind. Denn einmal hat sich die Fällungsmethode immer als zuverlässig erwiesen, außerdem aber beweisen auch die Eigenschaften der Fällungen, daß hier wesentlich höhere Sulfidierungsgrade vorliegen als bei den tech-

¹²⁾ Z. B. Faust, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2572 [1929]. Sakurada, Cellulosechem. 15, 19 [1934].

¹³⁾ Heuser u. Schuster, Cellulosechem. 7, 43 [1926].

¹⁴⁾ Heuser u. Schuster, Cellulosechem. 7, 32 [1926]. Lieser, LIEBIGS ANN. 464, 43 [1928].

¹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2572 [1929].

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 13, 287 [1930]. Diese ausgezeichnete Arbeit hat in der Fachliteratur bedauerlich wenig Beachtung gefunden.

nischen Viscosen. Geigers Beobachtung, daß diese Viscosen selbst durch Methanol nicht mehr fällbar sind, wurde bestätigt. Ferner beginnen die Amidfällungen in ihren Löslichkeitseigenschaften sich bereits den höheren Celluloseestern zu nähern. Während z. B. die Amidfällungen mit γ unter 100 nur in wäßrigem Pyridin löslich sind, lösen sich die Fällungen mit γ 150 in heißem wäßrigem Aceton oder in Benzol-Äthanol oder in Eisessig vollständig. In Chloroform tritt bei γ 170 bereits sehr starke Quellbarkeit, in Aceton fast völlige Löslichkeit auf. Die Fällung mit Chloressigester ist sogar schon bei γ 100 in kaltem wäßrigem Aceton löslich. Dieses Anwachsen der Löslichkeit mit der Zunahme der organischen Substituenten im Mol beweist aufs deutlichste, daß es sich hier wirklich um höhere Celluloseesterderivate handelt und nicht etwa um Verunreinigungen der niederen Stufen. Liesers Zweifel an der Existenz derart hoher Xanthogenierungsstufen¹⁷⁾ sind also unberechtigt. Auf dem von ihm eingeschlagenen Weg sind allerdings diese Stufen nicht erreichbar, sondern nur durch Einwirkung weiterer Schwefelkohlenstoffmengen auf bereits gelöstes Xanthogenat; erst im gelösten Zustand ist die Cellulose dem Schwefelkohlenstoff hinreichend zugänglich. Es besteht kein ernsthafter Grund gegen die Möglichkeit, daß mit geeigneten Methoden auch noch höhere Xanthogenatstufen erreicht werden können.

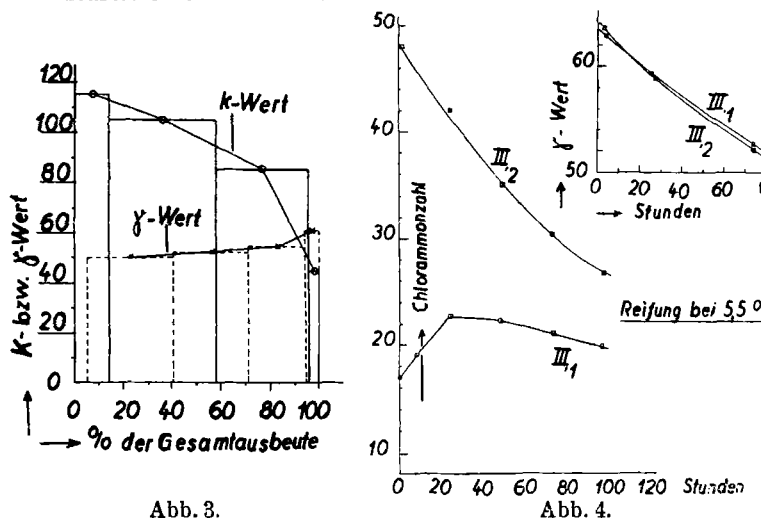


Abb. 3.

Bei Isolierung eines Xanthogenats durch die Amidfällung liegt zweifellos ein Gemisch von Individuen vor, die sich erstens durch die Länge der Cellulosekette unterscheiden, also Polymerhomologe im Sinne Staudingers sind, zweitens aber auch verschiedene γ -Werte aufweisen. Was wir als γ -Wert bestimmen, ist also immer ein Mittelwert. Als drittes kommt noch die Möglichkeit einer verschiedenen Verteilung der Dithiocarbonatgruppen über Ketten gleicher Länge und gleichen γ -Werts dazu, also Stellungsisomerie.

Zum Nachweis der ersten beiden Möglichkeiten läßt sich wieder die Amidfällung oder die Fällung mit Chloressigester heranziehen. Man kann das Fällungsprodukt, am besten ohne vorher zu trocknen, in wäßrigem Pyridin lösen und aus großer Verdünnung fraktioniert fällen. Als Fällmittel dient zuerst Methanol, für die löslichste Fraktion Äther, am besten unter Zusatz von etwas Eisessig. Die Stickstoffbestimmung bzw. die Methoxylbestimmung der einzelnen Fraktionen liefert deren γ -Wert. Einfacher ist es, aus der Amid- oder Esterfällung lediglich den leichtest löslichen Anteil mit wäßrigem Pyridin oder Dioxan zu extrahieren, aus dem Extrakt wieder auszufällen und mit dem ungelöst gebliebenen Rückstand zu

vergleichen. Man findet schon bei dieser nicht sehr weitgehenden Fraktionierung deutliche Unterschiede im γ -Wert der Fraktionen, und zwar weisen immer die Fraktionen mit dem höchsten γ -Wert die größte Löslichkeit, bzw. geringste Fällbarkeit auf. Bezeichnenderweise lösen sich häufig die getrennten Fraktionen nicht mehr in dem Lösemittel, das sie vorher in Gegenwart der anderen Fraktionen gelöst hatte.

Zur Ermittlung der relativen Größe der Celluloseketten, die den einzelnen Fraktionen zugrunde liegen, löst man die Fällungen in 10%iger Natronlauge — selbstverständlich unter völligem Sauerstoffausschluß — und fällt nach eingetretener Zerlegung durch Ansäuern und Versetzen mit Methanol. Dann wird die Viskosität der Cellulosen in Kupferoxydammoniak in üblicher Weise bestimmt. Die Viskositäten der aus der Viscose unmittelbar ausgefällten und der auf dem Umweg über die Amid- oder Chloressigesterfällung isolierten Cellulosen stimmen durchaus überein. Will man übrigens eine Viscose nur nach Kettenlänge der Cellulose fraktionieren, so führt man dies viel einfacher durch fraktionierte Fällung der stark verdünnten Viscose mit Ammonsulfat durch.

In Abb. 3 ist das Ergebnis einer solchen Fraktionierung nach γ -Werten und relativen Kettenlängen der Cellulose wiedergegeben¹⁸⁾. Die Viskosität der Celluloseanteile ist hier durch die Größe k ausgedrückt, die „Eigenviskosität“¹⁹⁾, die in einfacher Beziehung zur Kettenlänge steht. Die Abstufungen in der Kettenlänge sind demnach bedeutend größer als die im γ -Wert. Das ist verständlich, wenn man die stark abbauende Einwirkung des Herstellungsprozesses der Viscose berücksichtigt. Auch im Ausgangszellstoff finden sich schon Anteile verschiedener Viskosität, wie man sich durch Trennen der in Wasser aufgeschlämmten rasch und langsam sedimentierenden Anteile überzeugen kann. Weiterhin geht aus der Kurve hervor, daß die Celluloseanteile mit der kleinsten Kettenlänge zugleich die höchst sulfidierten sind. Auch dies ist leicht verständlich.

Der dritte Fall, das Nebeneinander von gleich hoch, aber in verschiedener Verteilung xanthogenierten Celluloseketten läßt sich analytisch nicht scharf erfassen. Es läßt sich aber wenigstens zeigen, daß sich zwei Viscosen von gleichem Durchschnitts- γ -Wert und gleicher durchschnittlicher Kettenlänge kolloidchemisch stark verschieden verhalten können. Sulfidiert man nämlich die gleiche Alkalicellulose, z. B. mit 40% Schwefelkohlenstoff, einmal wie üblich durch Zugabe des gesamten Schwefelkohlenstoffs zur Alkalicellulose, einen zweiten Ansatz durch direktes Sulfidieren mit nur 30% Schwefelkohlenstoff, Lösen des Xanthogenats und Nachsulfidieren der Viscose mit den restlichen 10% Schwefelkohlenstoff, so zeigen beide Ansätze denselben γ -Wert und dieselbe γ -Reifekurve. Die Chlorammonzahlen dagegen, also die Flockungs- bzw. Gelatinierungsschwellen, sind grundverschieden (Abb. 4). Die der nachsulfidierten Viscose (Kurve III₂) liegt wesentlich über der anderen (III₁) und zeigt von Anfang an den gewohnten Abfall bei der Reifung. Die Chlorammonzahl der auf einmal mit der Gesamtmenge Schwefelkohlenstoff sulfidierten Viscose dagegen zeigt das paradoxe Verhalten eines tagelangen Aufstiegs, also scheinbaren Unreiferwerdens²⁰⁾. Chemische und kolloidchemische Reifungskurven entwickeln sich also eine Zeitlang geradezu entgegengesetzt.

¹⁸⁾ Die Fraktionierung nach γ -Wert und nach Kettenlänge wurde an verschiedenen Präparaten vorgenommen, daher decken sich die Ausbeuten der Fraktionen nicht.

¹⁹⁾ Fikentscher, Cellulosechem. 13, 60 [1932].

²⁰⁾ Um dieses Kurvenstück zu erhalten, muß nahe bei 0° gelöst werden!

¹⁷⁾ LIEBIGS Ann. 495, 241 [1932].

Da die beiden Viscosen ihrer chemischen Zusammensetzung nach übereinstimmen, kann der Grund für ihr verschiedenes Verhalten wohl nur in verschiedener Verteilung der Xanthogenatgruppen gesucht werden, die sich dann im weiteren Reifeverlauf wieder einander annähern.

Ultrafiltration der Viscose.

Die Ultrafiltrationsversuche wurden aus zwei Gründen unternommen: Einmal sollten die chemischen Reifebestimmungen bestätigt werden. Da bei der Ultrafiltration kein chemischer Eingriff an der Viscose selbst vorgenommen wird, sondern nur eine Konzentrationsänderung, die sich beliebig klein halten läßt, schien diese Methode am besten geeignet, ohne jede Gleichgewichtsverschiebung den jeweiligen Reifezustand zu ermitteln²¹⁾. Die Reifung mußte sich am Schwefelgehalt des Ultrafiltrats verfolgen lassen, da der an das Kolloid gebundene Xanthogenatschwefel nicht ins Ultrafiltrat geht, aus der Differenz des Schwefelgehalts der Viscose und ihres Ultrafiltrats sich also der Betrag des Xanthogenatschwefels, der γ -Wert, errechnen

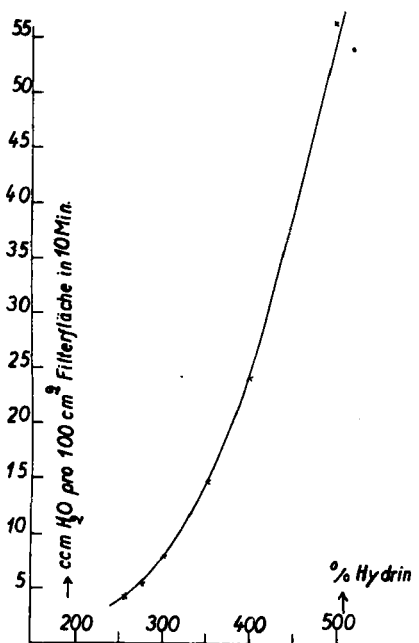


Abb. 5.

läßt. Es verschwindet bei der Reifung also immer mehr Kolloidschwefel zugunsten der Bildung von Elektrolytschwefel. Zweitens sollte die Ultrafiltration Auskunft über die Frage geben, ob und wieviel NaOH von der Cellulose selbst gebunden wird. Bei Ausfällungen der nicht neutralisierten Viscose mit Salzen oder Alkoholen wurde immer mehr Natrium im Xanthogenat gefunden, als dem Xanthogenatschwefel entspricht. Wenn aber bei dieser Isolierungsart schon die chemischen Bindungen des Xanthogenats stark angegriffen werden, so gilt dies sicher noch viel mehr für die lockere adsorptive oder alkoholartige Bindung des NaOH. Hier kann überhaupt nur die Ultrafiltration etwas über das in der Viscose selbst vorliegende Gleichgewicht aussagen, falls keine Komplikationen eintreten.

Die Differentialultrafiltration hydrophiler Kolloide, die hier in Frage kommt, stößt freilich auch auf gewisse Bedenken, z. B. Auftreten von *Donnan*-Gleichgewichten²²⁾, das Zurückhalten von kolloidalem Schwefel, die Ausbil-

dung ungleichmäßiger Konzentrationen in nächster Umgebung der Kolloidteilchen, zumal in unverdünnter Viscose. Bei unseren Versuchen haben sich auch tatsächlich Anzeichen für die letzten beiden Fehlerquellen herausgestellt. Trotzdem erscheinen unsere Ergebnisse in den Hauptzügen genügend begründet.

Ultrafilter mit einwandfreier Alkali- und Schwefelalkalibeständigkeit wurden auf Celluloseätherbasis selbst hergestellt. Besonders günstige Ergebnisse lieferten die alkylierten Cellulosethiourethane nach D. R. P. 455 589. Man erhält sie aus den schon erwähnten Cellulosexanthogenfettsäuren durch Umsetzung mit Aminen, z. B. Anilin, und darauffolgende Alkylierung. Im Äthylprodukt kommen auf 100 C₆H₁₀O₅ etwa 25 bis 30 alkylierte Thiourethangruppen und 100 bis 150 direkt mit der Cellulose verätherte Äthylgruppen. Die Abstufung der Durchlässigkeit wurde folgendermaßen erreicht: Die Lösung des Thiourethans in z. B. Pyridin erhält einen weiteren Zusatz eines wasserlöslichen, nicht flüchtigen Quellungsmittels, z. B. Glycerinchlorhydrin. Nach dem Gießen des Films und Verdunsten des flüchtigen Lösemittels bleibt ein je nach Hydrinzusatz mehr oder weniger stark gequollenes glasklares Gel zurück, das durch Einlegen in Wasser von dem Quellungsmittel befreit wird. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit vom Hydrinzusatz zeigt Abb. 5. Für die Viscoseultrafiltration hat sich ein Hydrinzusatz von 250 bis 350% am besten bewährt²³⁾. Die Filter sind vollkommen alkalibeständig und halten den Filtrationsdruck von 20 bis 30 atü gut aus.

Als Filtrationsgerät diente ein Druckfilter von Spindler u. Hoyer, das von uns in wesentlichen Teilen abgeändert wurde (Abb. 6). Das Druckgefäß wurde mit Kühlmantel, Einfüllstutzen und kräftigem Rührwerk mit Stopfbüchse sowie Druckanschlüssen versehen. Filtriert man Viscose ohne Rührung oder mit einem gewöhnlichen Rührer, so hört nach wenigen Kubikzentimeter Filtrat jede weitere Filtration auf, da sich das Filter mit einer Gelschicht aus Xanthogenat zusetzt. Erst durch Ausbildung des Rührers in Gestalt eines Gummischwimmers mit Stahlbandeinlage, der die ganze Filterfläche fortwährend kräftig abstreift, konnte diese Schwierigkeit überwunden werden. Die Filtrationsgeschwindigkeit ist nicht groß, aber befriedigend, man erhält pro min bei 20 atü etwa 1,5 cm³ Ultrafiltrat; auch nach Abfiltrieren von über 20% der Viscose ist die Filtrationsgeschwindigkeit erst um 20% zurückgegangen. Die praktisch cellulosefreien Ultrafiltrate sind gelbrot und dunkeln an der Luft nach.

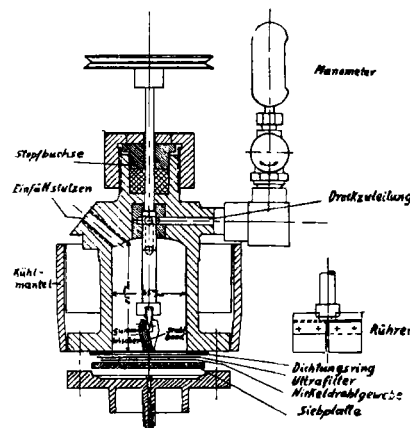


Abb. 6.

Für den Unterschied im Schwefel- bzw. NaOH-Gehalt des Ultrafiltrats gegenüber dem der Viscose sind drei Faktoren verantwortlich: 1. Die gesuchte Verteilung des Schwefels und des NaOH zwischen zurückbleibendem Kolloid und durchgehender Intermicellarflüssigkeit. 2. Das Zurückbleiben des Xanthogenats auf dem Filter, wodurch sich die Konzentration aller Bestandteile des Ultrafiltrats im gleichen Verhältnis verschiebt. 3. Das Vorliegen einer Solvathülle um die Kolloidteilchen, die einen Teil des Gesamtlösemittels ausmacht, der „immobilisiert“ ist und die Bestandteile der Intermicellarflüssigkeit gar nicht oder in abweichender Konzentration gelöst enthält.

Läßt man 3. unberücksichtigt, so berechnen sich der γ -Wert und das adsorptiv gebundene NaOH, das wir als ν -Wert bezeichnen wollen, in der unten angegebenen etwas komplizierten Weise. Will man 3. berücksichtigen, so gibt man der Viscose einen analytisch leicht bestimmbaren, gegen alle Viscosebestandteile inerten Begleitstoff

²¹⁾ Vgl. Bechtold, Biochem. Ztschr. 199, 451 [1928], sowie Heymann u. Oppenheimer, ebenda 199, 468 [1928].

²²⁾ Vgl. McBain u. McClatchie, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 1315 [1933].

²³⁾ Die Herstellung der Ultrafilter ist im D. R. P. 542 063 beschrieben.

bei, dessen Konzentrationsänderung bei der Ultrafiltration das Verhältnis angibt, nach dem alle anderen Bestandteile durch den Einfluß von 2. und 3. umzurechnen sind²⁴⁾. Wir haben als solchen Zusatz zur Viscose 1% Kochsalz bzw. Natriumsulfat gewählt, weshalb wir diese Versuche mit „Salzmethode“ bezeichnen wollen. Die γ -Werte durch Ultrafiltration bezeichnen wir mit γ_u zur Unterscheidung von γ_N nach der Amidfällung, die nach der Salzmethode mit γ_u' .

Die Formel zur Berechnung des γ_u -Werts, deren Herleitung zu viel Raum beanspruchen würde, lautet:

$$\gamma_u = \frac{16\,200}{Z} \cdot \frac{Sv(100-AF) - SF(100-Z-Av)}{6414 - 58,14 SF - 64,14 AF}$$

Es bedeuten: Z = Zellulosegehalt der Viscose; Sv = Schwefelgehalt der Viscose; SF = Schwefelgehalt des Ultrafiltrats; Av = Alkaligehalt der Viscose; AF = Alkaligehalt des Ultrafiltrats.

Ist γ_u errechnet, so läßt sich das adsorptiv gebundene Alkali ν , analog dem γ -Wert, in mol NaOH pro 100 $C_6H_{10}O_5$ nach folgender Gleichung ermitteln:

$$\nu = \frac{405}{Z} \cdot \frac{6414(Av-AF) - 4000(Sv-SF) + 98,14(SvAF - Av \cdot SF) + Z(6414 AF - 40SF)}{6414 - 58,14 SF - 64,14 AF}$$

Bei der Aufstellung von Reifekurven nach der Ultrafiltrationsmethode stellten sich häufig mit fortschreitender Reifung im Thermostaten recht beträchtliche Streuungen besonders im ν -Wert ein. Diese ließen sich dann so gut wie ganz ausschalten, als man die Viscose nicht mehr in Ruhe, sondern mit ununterbrochener Rührung reifen ließ. Es bilden sich also bei der Reifung in Ruhe Inhomogenitäten aus, die durch das Rührwerk des Ultrafilters nicht sofort aufgehoben werden.

Abb. 7 zeigt die Reifekurve einer Viscose aus ungereifter Alkalicellulose, durch Ultrafiltration und durch Amidfällung bestimmt. Die Übereinstimmung ist bei Be-

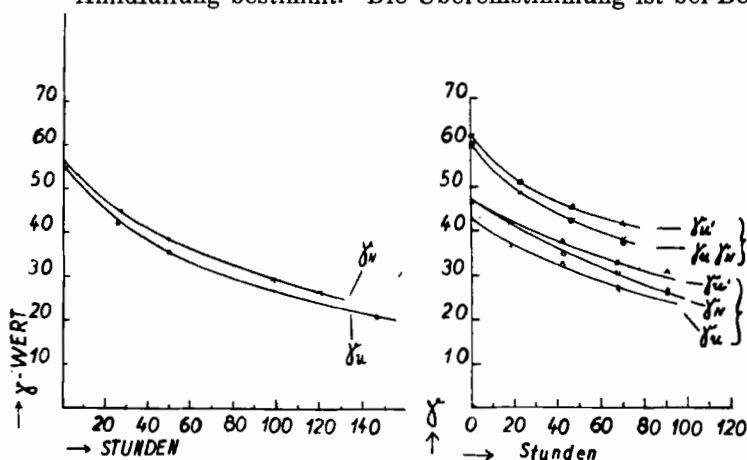


Abb. 7.

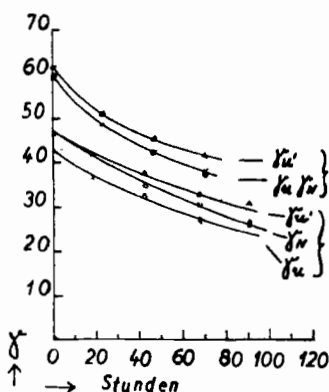


Abb. 8.

ginn der Reifung innerhalb der Fehlergrenze vollständig, im weiteren Verlauf bildet sich eine konstante Differenz von 3 γ -Einheiten aus, die Kurven bleiben aber parallel. In Anbetracht der Fehlermöglichkeiten bei der Ultrafiltration ist dies Ergebnis als sehr gut zu bezeichnen.

Die Untersuchung erfolgte hier ohne Berücksichtigung einer Solvathülle. Nach der Salzmethode ergab sich eine Solvation von 1,6 bis 2,8 g H_2O pro 1 g Cellulose, symbat mit der Viskosität. Im ganzen zeigten sich aber die Ultrafiltrationen dieser salzhaltigen Viscosen viel launischer als die der salzfreien. Offenbar sind diese Salze, die in höheren Konzentrationen ja fällend auf die Viscose wirken, noch nicht die geeignetsten Zusatzstoffe.

²⁴⁾ Vgl. auch die nach Abschluß unserer Versuche erschienene Arbeit von D. u. M. Greenberg, Chem. Ztrbl. 1933, II, 3139.

Abb. 8 zeigt die Reifekurven einer Linterviscose aus ungereifter Alkalicellulose (A) und einer Zellstoffviscose aus gereifter Alkalicellulose (B), beide mit 1% NaCl. Bei A fallen γ_u und γ_N ganz zusammen, bei B γ_u' und γ_N . γ_u weicht bei B um 4 bis 5 γ -Einheiten von γ_N ab. Sehr gut ist die Übereinstimmung aller drei Kurven auf Abb. 9 rechts, mit Ausnahme der γ_u -Werte, nach 24 h. Diese Viscose hatte einen Zusatz von 1% Na_2SO_4 und ist dieselbe

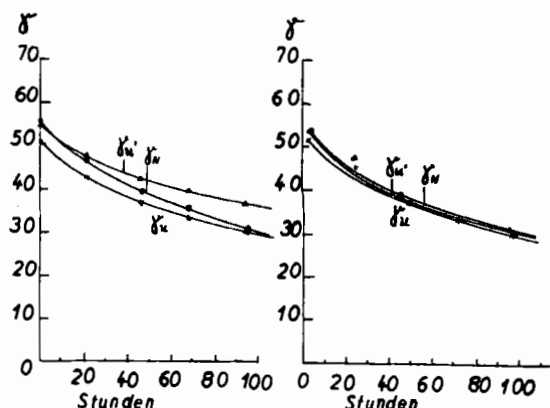


Abb. 9.

wie auf Abb. 9 links, wo sie mit 1% NaCl untersucht wurde. Die Übereinstimmung ist bei den Kurven links weniger gut.

Die Ermittlung des adsorptiv an die Cellulose gebundenen Alkalis, des ν -Werts, ergab das in Abb. 10 dargestellte Bild. Zur Verwendung kamen zwei Viscosen mit 5% Cellulose und 6% NaOH, die eine aus ungereifter, die andere aus gereifter Alkalicellulose. Es sind hier die γ - und die ν -Werte aufgetragen. Es zeigt sich zunächst, daß sich die Reife- und die ν -Kurven der beiden Viscosen kaum unterscheiden, und weiter, daß tatsächlich in der Viscose ein gewisser Betrag an NaOH gebunden wird, der aber weit unter dem von Cross und Bevan angenommenen Betrag von 1 Mol NaOH pro $C_6H_{10}O_5$ liegt. ν beträgt vielmehr in der frischen Viscose 21, also $\frac{1}{5}$ Mol NaOH,

und steigt dann mit dem Absinken des γ -Werts bei der Reifung entsprechend an. Dieser zunächst überraschende Anstieg ist verständlich, wenn man bedenkt, daß mit dem Absinken des γ -Werts fortlaufend Hydroxylgruppen frei werden, die zweifellos die Haftstelle für das ν -Alkali bilden. In einer Reihe derartiger Versuche hat sich sogar die Gesetzmäßigkeit ergeben, daß der Ausdruck $\frac{\nu}{100-\gamma}$ nahezu konstant ist. Das würde bedeuten, daß zwischen γ 0 bis 100 immer derselbe Prozentsatz der nicht xanthogenierten Hydroxylgruppen mit Alkali besetzt ist. Dieser Prozentsatz kann ein verschiedener sein, z. B. bei Viscosen mit verschiedenem Alkaligehalt, bleibt aber dann im Verlauf der Reife konstant.

Indessen kann hier auch ein Zufall vorliegen, da bei Bestimmung des ν -Werts in salzhaltigen Viscosen unter Berücksichtigung der Solvation viel höhere ν -Werte gefunden werden — 60 bis 80 in der frischen Viscose — und ihr Anstieg mit dem Absinken des γ -Werts unsicher ist. Die Streuung ist hier aber so groß, daß auf Wieder-

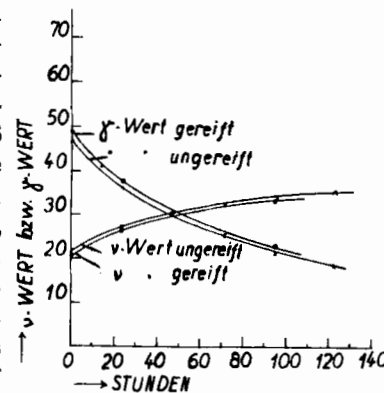


Abb. 10.

gabe der Kurven verzichtet wird. Überhaupt sind die Bestimmungen des Alkalis durch Ultrafiltration wesentlich unsicherer als die des γ -Schwefels. Bei gleicher Undurchlässigkeit für das Xanthogenat scheinen in den Filtern Schwankungen in der Durchlässigkeit für Alkali vorzukommen, während Salzionen völlig ungehindert durchgehen. Jedenfalls bleibt ν aber bei der Reifung konstant oder steigt an. Damit ist eine von *Rassow*²⁰⁾ ausgesprochene Theorie widerlegt, wonach das ν -Alkali nicht an die Cellulose, sondern an das doppelt gebundene Schwefelatom des Xanthogenats addiert sein soll. In diesem Fall müßte ν proportional zu γ absinken.

In Abb. 11 ist noch die Abhängigkeit von ν vom Gehalt der Viscose an freiem Alkali wiedergegeben. Wie erwartet, steigt ν mit dem freien Alkali an, wie es auch bei der Alkaliaufnahme der Faser-cellulose der Fall ist.

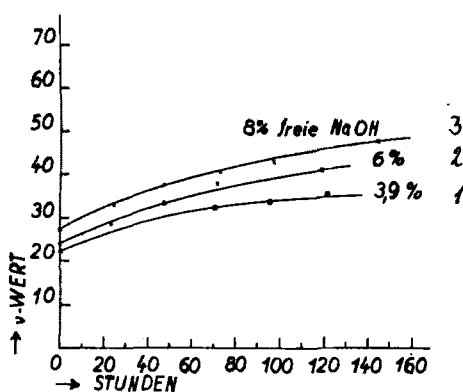


Abb. 11.

Bekanntlich fällt mit steigendem Alkaligehalt bis etwa 7% an freiem Alkali die Viscosität der Viscose. Dies kann wohl mit der hier nachgewiesenen zunehmenden Alkalibesetzung der Cellulose zusammenhängen.

Von Interesse ist die absolute Höhe des ν -Werts bei bestimmtem NaOH-Gehalt im Vergleich zur Alkaliaufnahme der Faser-cellulose. Der 160 h entsprechende Punkt in Kurve 3 (Abb. 11) hat einen ν -Wert von 48,

²⁰⁾ Cellulosechem. 10, 169 [1929].

entspricht also rund 1 Mol NaOH auf 2 C₆H₁₀O₅. Diese Alkaliaufnahme ist bei einer NaOH-Konzentration von nur 8% freiem NaOH erreicht. Der zugehörige γ -Wert betrug 22, der Sulfidierungsgrad war also nur noch recht gering, so daß schon nahezu unsulfidierte Cellulose vorlag. Mit 8% NaOH ist also bei der dispergierten Cellulose schon praktisch dieselbe Alkaliaufnahme erreicht wie bei der Faser-cellulose mit etwa 16% NaOH. Dabei stellen diese ohne Berücksichtigung der Solvation erhaltenen ν -Werte noch Minimalwerte dar.

Um den Vergleich mit der Alkaliaufnahme der Faser-cellulose noch weiter zu treiben, haben wir auch die Abhängigkeit des ν -Werts von der Temperatur geprüft. Auch hier haben wir die Parallele gefunden, daß mit sinkender Temperatur der ν -Wert anstieg, und zwar von 27 auf 36 bei einem Temperaturgefälle von 20° auf 0°. Der Temperaturkoeffizient der Viscosität der Viscose ist also wohl keine rein physikalische Größe.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Ultrafiltration der Viscose die Reifebestimmungen überraschend gut bestätigt hat. Die Werte für die Alkaliadsorption sind weniger sicher, soviel steht aber fest, daß in normalen Viscosen die Celluloseeinheit bedeutend weniger als 1 Mol NaOH adsorbiert und daß der ν -Wert vom γ -Wert und vom freien Alkali der Viscose abhängt. Es besteht also für das adsorbierte NaOH ebensowenig eine analytisch erfaßbare stöchiometrische Beziehung zur Cellulose wie für die Xanthogenatgruppen.

Wenn somit auch in der Ultrafiltration der Viscose noch keine ganz durchsichtige und sicher arbeitende Untersuchungsmethode vorliegt, wie es beim Arbeiten mit so konzentrierten und hochviscosen Lösungen auch kaum zu erwarten ist, so ist sie doch geeignet, auf anderen Wegen gewonnene Ergebnisse nachzuprüfen und neue Ergebnisse wenigstens der Größenordnung nach zu liefern. Die für derartige Stoffe noch wenig angewandte Methode dürfte noch erheblicher Verbesserung fähig sein. Es sei nur angeführt, daß auf dieselbe Weise auch Kupferoxydammoniaklösungen der Cellulose und des Fibroins, sogar die sehr hochviscosen Spinnlösungen der Kupferseidenindustrie, ultrafiltriert werden konnten. [A. 79.]

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Geh. Komm.-Rat Prof. Dr. C. Bosch, Heidelberg, Vorsitzender des Zentralausschusses der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., feiert am 27. August seinen 60. Geburtstag¹⁾.

Prof. Dr. A. Mitscherlich, Direktor des Pflanzenbauinstituts und geschäftsführender Direktor der landwirtschaftlichen Institute der Universität Königsberg, feiert am 29. August seinen 60. Geburtstag.

Gestorben sind: Prof. Dr. E. Hintz, Wiesbaden, ehemaliger Direktor und Mitinhaber des Chemischen Laboratoriums Fresenius, Wiesbaden, am 13. August im Alter von 80 Jahren²⁾. — Dr.-Ing. e. h. H. Kinder, Chemiker a. D., Duisburg-Meiderich, am 18. August im Alter von 72 Jahren.

Ausland. Gestorben: Prof. Dr. P. Ludwik, Vorstand der technischen Versuchsanstalt an der Technischen Hochschule Wien, im Alter von 56 Jahren.

¹⁾ Diese Ztschr. 47, 593 [1934].

²⁾ Diese Ztschr. 47, 298 [1934].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Internationale Wissenschaftliche Woche.

Frankfurt a. M., vom 2. bis 9. September 1934.

Veranstaltet von der Stiftung „Georg-Speyer-Haus“ unter Mitwirkung der Behörden. Es werden Fragen aus folgenden Gebieten behandelt: Erbbiologie, Krebsforschung, Bakteriologie, Serologie und Immunitätsforschung, Chemotherapie, Kinematographie und Mikrokinematographie.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Die Donnan-Gleichgewichte und ihre Anwendung auf chemische, physiologische und technische Prozesse. Von T. R. Bolam und Dr. R. Köhler. Sonderausgabe aus den Kolloid-Beihften. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1934. Preis geh. RM. 6,—.

Die kurze, klar und verständlich gehaltene Darstellung der Donnan-Gleichgewichte wird von vielen Seiten warm begrüßt werden. Die Verf. geben zunächst einen kurzen Abriss der Theorie, wobei, zumeist in enger Anlehnung an die Arbeiten von Donnan, die grundsätzlichen Gleichungen für die verschiedenen Anwendungen des Donnan-Prinzips entwickelt werden. Anschließend werden eine Reihe anorganischer und