

Beiträge zur Kenntnis der Viskosebildung.

Von

G. Kita, R. Tomihisa und H. Ichikawa.

(Eingegangen am 24. Februar 1926)

Die Natur der Viskose, deren Anwendung in der Kunstseidenindustrie als so grossartig vorgeschritten bezeichnet werden muss, ist verhältnismässig wenig bekannt. Obwohl kürzlich viele Arbeiten¹⁾ besonders über Alkali-cellulose,²⁾ der ersten Stufe in der Herstellung der Viskose, veröffentlicht wurden, bedarf es, da sie noch nicht stichhaltig, noch weiterer Forschungen. Wir beabsichtigen den Verlauf des Werdens der Viskose und seinen Zusammenhang mit den Eigenschaften der daraus gesponnenen Kunstseide systematisch zu durchforschen. Diese Mitteilung enthält als unsere diesbezügliche erste Arbeit einige allgemeine Beobachtungen, obwohl dieselben noch nicht endgültig bearbeitet sind.

-
- 1) Cross & Bevan, *Researches on cellulose*, **11**, 96, Schwalbe, *Chemie der Cellulose*, 332
H. Ost, F. Westhoff und L. Gessner, *Ann.*, **382**, 340-60, (1911)
K. Leuchs, *Chem. Ztg.*, **47**, 801, (1923); *Kunstseide*, **7**, 286, (1925)
E. Heuser, *Lehrbuch der Cellulosechemie*, 2. Auf., 72
B. Rassow und M. Wadewitz, *J. prak. Chem.*, **106**, 266-332, (1923)
O. Herzog und R. Gaebel, *Kolloid-Zt.*, **35**, 196, (1924)
V. Hottenroth, *Chem. Ztg.*, **39**, 119, (1915)
R. Wolfenstein und E. Oeser, *Kunstseide*, **7**, 2; 27; 59, (1925)
Bernhardt, *Kunstseide*, **7**, 167; 193, (1925)
K. Atsuki, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **28**, 1257, (1925)
T. Katayama, *Mitteilung aus der Kaiserl. Chem.-Techn. Versuchsanstalt zu Osaka*, (Osaka Kogyo-Shikenjo Hokoku), VI, nr. I, (1925)
I. Fukushima, S. Haruki und E. Takamatsu, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **28**, 842, (1925)
S. Numa, *J. Cellulose Ind. Tokyo*, **1**, 87, (1925)
Wyss, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 1043, (1925)
I. Fukushima und R. Tanaka, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **28**, 1339, (1925)
- 2) Gladstone, *J. Chem. Soc. London*, **5**, 17, (1862)
Vieweg, *Berichte*, **40**, 3882, (1907); **41**, 3269, (1908); *Z. angew. Chem.*, **37**, 1008, (1924); *Berichte*, **57**, 1917, (1924)

I. ANALYTISCHES UND BESTIMMUNG DER VISKOSITÄT.

In dem wohlbekanntem klassischen Werk von Cross und Bevan finden wir, dass eine fundamentale analytische Methode die Kritik herausfordert und der Berichtigung bedarf. Die Bestimmung des gebundenen Alkali jodmetrisch in Xanthogenat, das aus essigsaurer Lösung ausgefällt und wieder in Wasser oder Natronlauge aufgelöst wird, und auch des Schwefels durch Ueberführung in Schwefelsäure mittelst überschüssigen Alkalihypochlorits ist nicht zulässig, weil hierbei 1. stark reaktionsfähige Cellulose auf die Jodlösung und auch, Alkali selbst auf dieselben wirkt, ferner 2. bei der Oxydation kein überschüssiges Hypochlorit entstehen kann, da ja die Cellulose und ihre Abkömmlinge nicht ganz verschwunden sind.

Bei allen unseren Versuchen wurde das gebundene Alkali in folgender Weise bestimmt. 2g Viskoselösung, die in 100g 6g Cellulose enthält, wurden mit 5–7 ccm 1/2 n. Essigsäurelösung im Mörser bis zur Bildung gleichmässiger Viskosemasse zerrieben und mit neutraler gesättigter Kochsalzlösung ausgefällt. Man filtriert dann und wäscht mit Kochsalzlösung gründlich aus, bis sich das Filtrat gegen Phenolphthalein ganz neutral verhält. Der Rückstand wird mittels Kochsalzlösung in ein Becherglas übergespült, und mit 15–25 ccm 1/50 n. Schwefelsäure gekocht. Es wird dann abfiltriert und im Filtrat die überschüssige Schwefelsäure zurücktitriert (P ccm). Um die durch den Indikator veranlasste Abweichung zu corrigieren, wird dieselbe Menge der Kochsalzlösung, die bei dem Ueberführen

-
- Karrer, *Cellulosechemie*, **5**, 69, (1924)
Heuser, *Z. angew. Chem.*, **37**, 1010, (1924)
Heuser und Niethammer, *Cellulosechemie*, **6**, 13, (1925)
Heuser und Bartunek, *Cellulosechemie*, **6**, 19, (1925)
Dehnert, *Cellulosechemie*, **6**, 1, (1925)
Katz, *Cellulosechemie*, **6**, 35, (1925)
J. Hübner und E. Wootton, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **41**, 10, (1925)
K. Hess, *Z. angew. Chem.*, **38**, 230, (1925); *Z. Elektrochemie*, **31**, 316, (1925)
S. Liepatav, *Kolloid-Zt.*, **37**, 1120, (1925)
J. D'Ans und A. Jäger, *Cellulosechemie*, **6**, 137, (1925)
E. Knecht und J. H. Platt, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **41**, 53, (1925)

des Rückstandes in das Becherglas und auch bei dem Auswaschen nach der Behandlung mit Schwefelsäure verwendet wurde, in analoger Weise titriert (Q ccm). Die ausgeschiedene Cellulose wird bei 105° C getrocknet gewogen (R g).

Die Berechnung ergibt sich wie folgt:

$$P - Q = S \text{ (ccm)}, \quad 15 - S = M \text{ (ccm)}$$

$$\frac{M \times 162}{R \times 1000 \times 50} = \text{NaOH in Mol.}$$

Die Bestimmung des gebundenen CS_2 wurde nach Carius durchgeführt. Das wie oben gereinigte Xanthogenat wird zwischen Fliesspapier abgepresst und eine entsprechende Menge in üblicher Weise mit 4 ccm rauchender Salpetersäure 3 Stunden lang auf 230–250° C erhitzt und die gebildete Schwefelsäure wird als $BaSO_4$ bestimmt (T g). Von der gleichen Menge Viskoselösung wird der Cellulosegehalt bestimmt (R g).

Die Berechnung ergibt sich wie folgt:

$$\frac{T \times 162}{R \times 233.5 \times 2} = CS_2 \text{ in Mol.}$$

Der Einfluss der Konzentration der Essigsäure, die bei der Reinigung des Xanthogenates verwendet wird, wurde wie folgt untersucht.

Versuch I.

10 g Cellulose wurden in 100 g 17.5 % iger Aetznatronlauge 24 Stunden lang eingelegt, auf 30 g gepresst und 2 Tage lang bei Zimmertemperatur im geschlossenen Kolben aufbewahrt. Darauf wurden 5 g CS_2 zugesetzt, nach 5 Stunden überschüssiger CS_2 im Vakuum verdunstet und 134 g Wasser zugesetzt, wodurch schliesslich eine Viskoselösung von ca 6% Cellulosegehalt resultierte.

Mit je 5 ccm Essigsäure von den verschiedenen Konzentrationen:

5 n. (I), 1 n. (II), 1/2 n. (III) bzw. 1/4 n. (IV), auf je 2 g dieser bei 10° C gereiften Viskoselösung, wurde der Einfluss der Konzentration der Essigsäure auf die Zusammensetzung des abgeschiedenen Xanthogenates untersucht.

Die Resultate sind in Tabelle 1 und Abbildung 1 angegeben.

Daraus ist ersichtlich, dass 1/2 bzw. 1/4 n. Essigsäure ganz übereinstimmende Resultate ergibt, obwohl man nicht bestimmt sagen kann, wie weit das Xanthogenat abgespaltet ist, und die verwendete gesamte Essigsäuremenge von Einfluss ist. (Vergl. Resultat von 5 Tage lang gereifter Viskoselösung.)

Tabelle 1. (Nr. des Versuchs: 1, Abb. 1)

Reifungsdauer in Tagen Konzentration der Essigsäure								5 (Essigsäure ge- nommen i. ccm im Gegensatz 5 ccm in übrigen Beispielen)
	1	2	3	4	5	6	7	
Die gebundene NaOH-Menge in Mol.								
I	0.18	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.20	0.30 (0.3 ccm)
II	0.27	0.30	0.30	0.30	0.28	0.28	0.26	0.30 (1.5 ccm)
III	0.30	0.31	0.31	0.31	0.31	0.30	0.28	0.30 (3.0 ccm)
IV	0.30	0.30	0.31	0.31	0.30	0.30	0.28	0.30 (5.0 ccm)
Die gebundene CS ₂ -Menge in Mol.								
I	—	—	—	0.32	—	—	—	—
II	0.30	—	—	—	—	0.30	—	—
III	—	—	0.33	0.33	—	0.31	—	—
IV	0.30	—	—	0.33	0.32	0.30	0.31	—

Es wurde auch der Einfluss der Zeitdauer der Behandlung mit 1/2 n. Essigsäure untersucht und dabei gefunden, dass bei Veränderung der Zeitdauer innerhalb einer halben Stunde Abweichungen nicht beobachtet wurden.

Die gebundene CS₂-Menge verhält sich wie Alkalimenge, und zwar ist die erstere immer etwa 10 % grösser als die letztere.

Dies ist auch der Fall, wenn die Viskose mit nach Obach gereinigten CS₂ hergestellt worden ist. Deshalb wurde in den folgenden Versuchen die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes vernachlässigt.

Die Bestimmung der Viskosität der Lösung mit ca 1 %igem Cellulosegehalt wurde mit Ostwalds Viskosimeter bei 25°C ausgeführt, wenn nicht anders bemerkt ist.

II. UEBER DIE HERSTELLUNG VON ALKALICELLULOSE.

Die Untersuchung von Alkalicellulose ist ein von verschiedenen Autoren viel bearbeitetes, und dennoch nicht gelöstes schweres Problem. Zweck dieser Arbeit ist nicht, die eigentliche Natur dieser Verbindung zu erforschen, sondern den Zusammenhang zwischen den Bedingungen der Herstellung derselben und den Eigenschaften der daraus gebildeten Viskoselösung. Die nachstehenden Mitteilungen sind nur die Resultate der Versuche, während die zu Grunde liegende theoretische Erklärung der Erscheinungen später erörtert wird.

Bei diesen Versuchen wurden aus in verschiedener Weise hergestellter Alkalicellulose Viskoselösungen bereitet, und die Veränderung der Viskosität und der Zusammensetzung derselben während der Reifung beobachtet, um die Einflüsse der Zeitdauer und Temperatur bei der Herstellung sowie der Alterung der Alkalicellulose zu untersuchen. Hierbei wird natürlich das Resultat komplizierter, weil es einerseits von der Reifung beeinflusst wird, andererseits aber hat man eben dadurch den Vorteil die Veränderung weitgehend zu verfolgen. Dieses um so viel mehr weil es von vornherein klar ist, dass, um die Eigenschaften der so leicht veränderlichen Viskoselösung kennen zu lernen, eine einmalige Bestimmung nach Verlauf einer einmaligen gewissen Zeitdauer nicht genügt.

1. EINFLUSS DER DAUER DES EINLEGENS IN NATRONLAUGE.

Dieser Einfluss wurde unter folgenden Verhältnissen untersucht.

Ausgangsmaterialien: 5 g Baumwollpapier, 50 g 18 %ige Natronlauge, 2.5 g Schwefelkohlenstoff (gereinigt nach Obach), 67 g 8 %ige Natronlauge zur Auflösung des Xanthogenates.

Temperatur: Für sämtliche Versuche 8–10° C

Alkalicellulose wurde direkt nach dem Abpressen auf 15 g mit CS_2 behandelt um den Einfluss der Alterung der Alkalicellulose auszuschalten und dann 5 Stunden lang stehen gelassen. Das gebildete Xanthogenat wurde

ohne Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffes mit 8%iger Natronlauge bis auf 6 %igen Cellulosegehalt verdünnt, und die constatierbaren Veränderungen alle 2 Tage bestimmt.

Tabelle 2. (Nr. des Versuchs: 2, Abb. 2)

Einlegedauer: 0.5 Stunde

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.34	29.1
2	0.37	—
3	—	22.4
4	0.38	—
5	0.34	16.2
7	0.35	14.9

Tabelle 3. (Nr. des Versuchs: 3, Abb. 3)

Einlegedauer: 3 Stunden

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.33	36.1
3	0.33	28.4
5	0.30	23.5
7	0.33	18.9

Tabelle 4. (Nr. des Versuchs: 4, Abb. 4)

Einlegedauer: 12 Stunden

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.39	32.4
3	0.38	28.7
5	0.36	22.0
7	0.32	22.0

Tabelle 5. (Nr. des Versuchs: 5, Abb. 5)

Einlegedauer: 24 Stunden

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.45	42.6
3	—	36.5
4	0.40	—
5	0.40	33.9
7	0.40	25.2

Tabelle 6. (Nr. des Versuchs: 6, Abb. 6)

Einlegedauer: 3 Tagen

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.39	39.3
3	0.39	31.0
5	—	25.8
6	0.36	—
7	0.36	18.4

Tabelle 7. (Nr. des Versuchs: 7, Abb. 7)

Einlegedauer: 10 Tagen

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.40	39.9
3	0.36	31.7
5	0.365	24.0
7	0.33	22.5

Die Bindung des Alkalis im Anfangsstadium der Bestimmung (nach 24 stündiger Reifung) erreicht in der mit Alkalicellulose nach 24 stündiger Einlegedauer gebildeten Viskoselösung ein Maximum. Bei allen Versuchen sind die Veränderungen während der Reifung ähnlich. Auch die Viskosität ist ähnlich.

2. EINFLUSS DER MERCERISATIONS- TEMPERATUR.

Baumwollpapier wurde in Alkalilaugen von verschiedenen Temperaturen je 24 Stunden lang eingelegt um den Einfluss der Temperatur auf die Mercerisation zu kennen. Sonstige Versuchsbedingungen wie bei 1. Die Reifung der Viskoselösung erfolgte bei 8° C.

Tabelle 8. (Nr. des Versuchs: 8, Abb. 8)

Temperatur: 18° C

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.36	41.9
3	0.36	39.0
5	0.37	30.8
7	0.40	25.4

Tabelle 9. (Nr. des Versuchs: 5, Abb. 9)

Temperatur: 8° C

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.45	42.6
3	—	36.5
4	0.40	—
5	0.40	33.9
7	0.40	25.2

Tabelle 10. (Nr. des Versuchs: 9, Abb. 10)

Temperatur: 0° C

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.37	41.8
3	0.36	37.8
5	0.365	27.8
7	0.39	27.8

Tabelle 11. (Nr. des Versuchs: 10, Abb. 11)

Temperatur; -9°C

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.34	40.2
3	0.35	31.5
5	0.37	29.0
7	0.36	24.5

Die Bestimmungen der gebundenen Alkalimengen zeigen, dass im Anfangsstadium bei der Einlegetemperatur 8°C der Alkaligehalt am höchsten ist, und die Menge derselben bei der Reifung etwas niedriger wird. Bei anderen Versuchen, wo die Alkalimenge anfangs etwas niedrig ist, nähert sie sich mit der Zeit dem Gehalt obigen Beispiels, so dass nach 7 tägiger Reifung beinahe keine bemerkbare Abweichung vorhanden ist. Wie weit diese Beziehungen wirklich gesetzmässig sind, bedarf einer weiteren Forschung.

Bei allen 4 Beispielen ist die Viskosität ähnlich. Jedoch verringert sie sich mit der Zeit der Reifung, und zwar ist der Wert der Verringerung beim Beispiel der Temperatur von -9°C etwas erheblicher als bei den anderen Versuchen.

3. EINFLUSS DER TEMPERATUR WÄHREND DER HERSTELLUNG UND DER ALTERUNG VON ALKALICELLULOSE.

Zweck dieser Versuche ist durch Vergleichung mit 1 und 2 den Einfluss der Temperatur bei der Alterung zu verfolgen. Hierbei wurde Alkalicellulose entweder in Luft- oder in Wasserstoffatmosphäre in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

(A) Versuche in Luftatmosphäre.

Ausgangsmaterialien: 5 g Baumwollpapier, 50 g 15 %ige Natronlauge, 2.5 g CS_2

67 g Wasser zur Auflösung des Xanthogenates

Temperatur bei der Reifung: 0° C

Die Dauer des Einlegens betrug 24 Stunden. Die wie immer auf 15 g gepresste Alkalicellulose wurde 2 Tage lang zur Alterung aufbewahrt. Alle diese Operationen wurden in Luftatmosphäre in geschlossener Flasche bei der betreffenden Temperatur ausgeführt. Nach 1 tägiger Sulfidierung bei 0° C wurde das gebildete Xanthogenat mit Wasser aufgelöst.

Tabelle 12. (Nr. des Versuchs: 11, Abb. 12)

Temperatur während der Herstellung und
Alterung der Alkalicellulose: -9° C.

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.42	55.6
3	0.49	66.0
5	0.49	75.4
7	0.50	109.5
12	0.495	108.5

Tabelle 13. (Nr. des Versuchs: 12, Abb. 13)

Temperatur während der Herstellung und
Alterung der Alkalicellulose: 0° C.

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.46	122.1
3	0.49	149.2
5	0.49	149.4
7	0.49	149.6
13	0.435	109.0

In diesem Versuche wurde die Temperatur nach 7 tägiger Reifung auf ca 10° C gehalten.

Tabelle 14. (Nr. des Versuchs: 13, Abb. 14)

Temperatur während der Herstellung und
Alterung der Alkalicellulose: 8° C.

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.44	57.5
3	0.47	79.4
5	0.48	86.1
7	0.48	86.9

Tabelle 15. (Nr. des Versuchs: 14, Abb. 15)

Temperatur während der Herstellung und
Alterung der Alkalicellulose: 20° C.

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.42	28.7
3	0.455	32.5
5	0.46	30.9
7	0.46	32.9

Der Einfluss der Temperatur auf die gebundenen Alkalimengen ist nicht besonders gross und in jedem Falle steigt sie während der Reifung. In der aus einer bei -9° bzw. 0° C vorbehandelten Alkalicellulose gebildeten Viskoselösung wird ein Maximum von 0.50 Mol. Alkali erreicht, während das Maximum anderer Viskoselösungen (8° bzw. 20° C) etwas niedriger ist. So erreicht die Viskoselösung aus der bei 20° C vorbehandelten Alkalicellulose ein Maximum von 0,46 Mol.

Auf die Viskosität ist der Einfluss der Temperatur recht deutlich zu ersehen. Die Versuche zeigen, dass während der Reifung bei 0° C die gebundene Alkalimenge und Viskosität nicht verringert werden, und bei etwas höherer Temperatur z. B. bei 10° C das diesbezügliche Verhältnis ganz anders ist (Vergl. Versuch 25). Wir bemerkten auch, dass die Viskose, welche aus der bei verhältnismässig höherer Temperatur, z. B. bei

20° C gealterten Alkalicellulose erhältlich ist, eine geringe Veränderung der Viskosität während der Reifung zeigt (Vergl. Versuch 14).

**(B) Versuch in Luft- bzw. Wasserstoff-
atmosphäre.**

In den obigen Versuchen wurde die Einwirkung der Luft durch Verwendung von Gummistoppeln verhindert. Dabei ist jedoch die Einwirkung der geringen Menge der in der Flasche enthaltenen Luft auf die Alkalicellulose möglich. Deshalb wurden die folgenden vergleichenden Versuche unternommen, um den Einfluss solcher kleinen Mengen näher zu studieren.

In dem Versuche in **Wasserstoffatmosphäre** wurde durch Abkochen entlüftete Alkalilauge verwendet und der Gasinhalt der Flasche von Zeit zu Zeit mit gereinigtem Wasserstoff erneuert. Sonstige Versuchsbedingungen wie oben.

Tabelle 16. (Nr. des Versuchs: 15)

Herstellungs- und Alterungstemperatur der Alkali-
cellulose: 0° C.

Temperatur bei der Reifung der Viskose: 0° C

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
i) Kontroll, wie immer. (Abb. 16)		
1	0.51	86.9
3	0.51	78.1
5	0.48	89.4
7	0.49	83.4
ii) Versuch in Wasserstoffatmosphäre. (Abb. 17.)		
1	0.46	96.5
3	0.49	99.8
5	0.52	104.7
7	0.51	82.0

Tabelle 17. (Nr. des Versuchs: 16)

Herstellungs- und Alterungstemperatur der Alkalicellulose: 18° C.

Temperatur bei der Reifung der Viskose: 0° C.

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
i) Kontroll, wie immer. (Abb. 18)		
1	0.47	25.5
3	0.51	25.5
5	0.48	24.5
7	0.49	24.5
ii) Versuch in Wasserstoffatmosphäre. (Abb. 19)		
1	0.48	57.8
3	0.51	59.8
5	0.49	50.3
7	0.53	48.2

Auf die gebundenen Alkalimengen übt die Temperatur bei der Vorbehandlung beinahe keinen Einfluss aus, während ihr Einfluss auf die Viskosität deutlich erkennbar ist und dieser Einfluss durch geringe Mengen Sauerstoff erheblich verstärkt wird. Diese Tatsache stimmt mit dem Ergebnis der Viskositätsbestimmung der Kupferoxydammoniaklösung der regenerierten Cellulose überein und lässt vermuten, dass eine Verringerung der Viskosität ausser von chemischer Zersetzung auch von physikalischen Veränderungen stark beeinflusst ist.

4. EINFLUSS DER DAUER DER ALTERUNG DER ALKALICELLULOSE.

Ausgangsmaterialien: 5 g Baumwollpapier, 50 g 18 %ige Alkalilauge, 2.5 g CS_2
67 g Wasser zur Auflösung des Xanthogenates.

Temperatur: Während aller Versuche ca 10° C.

Cellulose wurde in Alkalilauge 24 Stunden lang eingelegt und ge-

presst wie immer. Nach 5 stündiger Sulfidierung wurde das Xanthogenat in Wasser aufgelöst.

Tabelle 18. (Nr. des Versuchs: 17, Abb. 20)

Alterungsdauer der Alkalicellulose: 0

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.
1	0,32
2	0,32
3	0,30
5	0,30
7	0,30

Tabelle 19. (Nr. des Versuchs: 18, Abb. 21)

Alterungsdauer der Alkalicellulose: 2 Tagen.

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0,30	27,0
3	0,31	30,6
5	0,31	28,5
7	0,28	23,1

Tabelle 20. (Nr. des Versuchs: 19, Abb. 22)

Alterungsdauer der Alkalicellulose: 7 Tagen.

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0,28	20,2
3	0,28	19,3
5	0,265	16,5
7	0,265	14,3

Die Dauer der Alterung der Alkalicellulose bei ca 10° C beeinflusst die gebundene Alkalimenge der Viskose auch nicht erheblich, dagegen die Viskosität derselben recht deutlich.

III. EINFLUSS DER KONZENTRATION DER ALKALILAUGE AUF DIE VISKOSELÖSUNG.

1) EINFLUSS DER KONZENTRATION DER ZUR MERCERISATION VERWENDETEN ALKALILAUGE.

Ausgangsmaterialien: 5 g Baumwollpapier
50 g 21 bzw. 25 %ige Alkalilauge
2.5 g CS_2
67 g Wasser zur Auflösung des Xanthogenates

Temperatur: 10° C

Die Alkalicellulose wurde nach 1 tägigem Einlegen in Alkalilauge abgepresst wie immer und 2 Tage lang in abgeschlossener Luftatmosphäre aufbewahrt. Wasser wurde nach 5 stündiger Sulfidierung zugesetzt.

Tabelle 21. (Nr. des Versuchs: 20, Abb. 23)

Konzentration der Alkalilauge: 21 %.

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.
1	0.22
3	0.26
4	0.25
7	0.25

Tabelle 22. (Nr. des Versuchs: 21, Abb. 24)

Konzentration der Alkalilauge: 25 %.

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.20	21.5
3	0.23	21.4
4	0.23	20.6
7	0.21	18.9

Die gebundene Alkalimenge ist kleiner, je konzentrierter die Lauge für die Herstellung der Alkalicellulose ist.

Diese Tatsache stimmt wahrscheinlich mit dem Befunde von Rassow und Wadewitz überein. Aber man kann sich vorstellen, dass zwischen dem zugesetzten CS_2 und NaOH in Alkalicellulose ein Gleichgewicht besteht, und wenn gegen CS_2 zu viel Alkali vorhanden ist, so verbraucht das Alkali eine grosse Menge von CS_2 . Daraus folgt, dass eine Viskose mit geringerer gebundener Alkalimenge gebildet wird. Ist aber eine genügende Menge von CS_2 vorhanden, so gibt die mit konzentrierter Lauge hergestellte Alkalicellulose eine Viskose mit höher gebundenen Alkali.

Die Bedingungen waren dieselben wie oben, mit folgenden Ausnahmen.

Konzentration der Alkalilauge: 25 %.

Tabelle 23. (Nr. des Versuchs: 21, Abb. 25)

CS_2 : 2.5 g (50 % gegen Cellulose)

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.20	21.5
3	0.23	21.4
4	0.23	20.6
7	0.21	18.9

Tabelle 24. (Nr. des Versuchs: 22, Abb. 26)

CS_2 : 3.75 g (70 % gegen Cellulose)

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.35	21.6
3	0.36	22.2
5	0.32	20.3
7	0.31	20.0

Tabelle 25. (Nr. des Versuchs: 23, Abb. 27)

 CS_2 : 5 g (100 % gegen Cellulose)

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.48	37.1
3	0.47	35.2
5	0.43	32.9
7	0.40	32.1

Die grössere Menge CS_2 erhöht die gebundenen Alkalimengen. Diese Tatsache ist auch durch die folgenden Versuche bestätigt.

15 bzw. 18 %ige Alkalilauge wurde zum Vergleich genommen, sonstige Bedingungen wie oben.

Tabelle 26. (Nr. des Versuchs: 18, Abb. 28)

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.30	27.0
3	0.31	30.6
5	0.31	28.5
7	0.28	23.1

Tabelle 27. (Nr. des Versuchs: 24, Abb. 29)

Konzentration der Alkalilauge: 18 %

 CS_2 : 70 % gegen Cellulose

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.35	37.1
3	0.36	29.8
5	0.32	23.6
7	0.30	19.0

Tabelle 28. (Nr. des Versuchs: 25, Abb. 30)

Konzentration der Alkalilauge: 15 %

 CS_2 : 50 % gegen Cellulose

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.35	35.4
3	0.35	31.4
5	0.31	25.5
7	0.29	19.9

Die gebundene Alkalimenge des Versuchs(25) mit 15 %iger Alkalilauge ist grösser als die des Versuchs(18) mit 18 %iger Lauge und beinahe gleich mit derjenigen des Versuchs(24), wo 18 %ige Alkalilauge und 70 % CS_2 genommen wurden.

2) EINFLUSS DER KONZENTRATION DER ALKALILAUGE ZUR AUFLÖSUNG DES XANTHOGENATES.

Zum Vergleich wurden die folgenden 4 Versuche unternommen.

Ausgangsmaterialien: 5 g Baumwollpapier, 50 g 18 %ige Alkalilauge
2.5 g CS_2
67 g Wasser oder Alkalilauge zur Auflösung
des Xanthogenates

Temperatur: ca 10° C

Die Dauer des Einlegens in Alkalilauge bzw. der Alterung war 1 bzw. 2 Tage in geschlossener Luftatmosphäre, sonstige Versuchsbedingungen wie immer.

Tabelle 29. (Nr. des Versuchs: 18, Abb. 31)
Wasser zur Auflösung des Xanthogenates

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0,30	27,0
3	0,31	30,6
5	0,31	28,5
7	0,28	23,1

Tabelle 30. (Nr. des Versuchs: 26, Abb. 32)
4 %ige Alkalilauge

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0,37	20,7
3	0,39	21,3
5	0,36	18,9
7	0,35	17,6

Tabelle 31. (Nr. des Versuchs: 27, Abb. 33)
6 %ige Alkalilauge

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0,36	26,4
2	0,36	24,8
5	0,35	22,3
7	0,345	21,1

Tabelle 32. (Nr. des Versuchs: 27, Abb. 34)
8 %ige Alkalilauge

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0,41	28,6
2	0,41	27,7
5	0,43	25,0
7	0,40	20,7

Die Alkalilauge, die zur Auflösung des Xanthogenates verwendet wird, fördert die Verbindung des Alkalis und zwar je stärker, desto konzentrierter die Lauge ist, und in allen Fällen wird der höchste Punkt des gebundenen Alkalis nach einer gewissen Dauer der Viskosebildung erreicht.

Die Viskosität der mit konzentrierter Alkalilauge aufgelösten Viskoselösung ist allgemein höher und verringert sich mit der Zeit, während die der mit verdünnter Alkalilauge aufgelösten Viskoselösung niedriger ist und sich einmal vergrössert, um sich wieder zu verringern.

Hier ist der Einfluss der Konzentration der Alkalilauge kompliziert, weil er ausser durch physikalische durch chemische Umsetzung verursacht ist.

Aehnliche Versuche wurden bei 0° C ausgeführt, bei welcher Temperatur die Veränderung während der Reifung einfacher ist, wie schon beschrieben.

Ausgangsmaterialien: 5 g Baumwollpapier, 50 g 15 %ige Natronlauge
2.5 g CS₂
67 g Wasser oder Alkalilauge zur Auflösung des Xanthogenates

Tabelle 33. (Nr. des Versuchs: 12, Abb. 35)

Wasser zur Auflösung des Xanthogenates

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.46	122.1
3	0.49	149.2
5	0.49	149.4
7	0.49	149.6

Tabelle 34. (Nr. des Versuchs: 28, Abb. 36)

4 %ige Alkalilauge zur Auflösung des Xanthogenates

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.45	67.8
3	0.47	63.3
5	0.48	63.4
7	0.475	60.1

Tabelle 35. (Nr. des Versuchs: 29, Abb. 37)

8 %ige Alkalilauge zur Auflösung des Xanthogenates

Reifungsdauer in Tagen	Gebundene Alkalimenge in Mol.	Viskosität
1	0.49	43.4
3	0.495	45.4
5	0.48	41.7
7	0.47	40.9

Diese Versuche zeigen, dass die zur Auflösung der Viskose verwendete konzentrierte Lauge eine Verringerung der Viskosität verursacht, während die Alkalimenge auf die gebundenen Alkalimengen keinen Einfluss hat.

Es sei nebenbei bemerkt.

1. Unter dem Mikroskop wurde die folgende Erscheinung beobachtet.

i) Eine Viskoselösung, die aus mittels konzentrierter Alkalilauge (25 %) hergestellter Alkalicellulose gewonnen wurde, enthält zertrümmerte Faserpartikelchen, selbst wenn grosse Mengen CS_2 (100 % gegen Cellulose) verwendet wurden.

ii) In vergleichenden Versuchen über den Einfluss der Konzentration der zur Auflösung verwendeten Alkalilauge wurde gefunden, dass die Faserstruktur in der mittels konzentrierter Lauge hergestellten Viskoselösung

fast völlig verschwunden ist, während die mittels reinen Wassers hergestellte Viskoselösung immer Faserstruktur aufweist.

2.

i) Aus einer Viskoselösung von verhältnismässig geringer Viskosität ohne Faserstruktur ist ein Film leicht herstellbar. Dieser ist transparent und besitzt vorzügliche Festigkeit.

ii) Eine Viskoselösung, welche eine gewisse Zeitdauer reifte, gibt einen Film mit vorzüglichen Eigenschaften.

iii) Die Eigenschaften einer Viskoselösung, welche für die Herstellung eines Films und dessen Qualität in Betracht kommen, sind nicht nur durch physikalische Erscheinungen, sondern auch durch chemische Einflüsse bedingt. Näheres darüber wird später behandelt.

3. Die niedrigere Temperatur (0° gegen 8° C) beim Sulfidieren und während der Reifung der Viskose fördert die Bindung des Alkalis. Es wird die hier einmal gesteigerte Alkaliaufnahme bei längerer Versuchsdauer unverändert beibehalten.

4. Die Aenderung der Menge des gebundenen Alkalis während der Reifung der Viskose verläuft verschiedenartig. Dabei spielt die Temperatur a. a. eine wichtige Rolle.

IV. UEBER DIE VERÄNDERUNG DES AGGREGATS- ZUSTANDES DER CELLULOSEMOLEKÜLE BEI DER VISKOSEBILDUNG.

Aus den obigen Versuchen sehen wir, dass Cellulose bei der Behandlung mit Alkalilauge und bei der Alterung der Alkalicellulose depolymerisiert wird, wobei der Grad ihrer Depolymerisierung von den jeweiligen Bedingungen abhängt.

Ueber die Veränderung der Molekularaggregate der Cellulose während der Reifung der Viskose weiss man nur wenig sicheres. Cross und Bevan¹⁾ selbst geben in ihrer Abhandlung ganz sich widersprechende Sätze

1. Researches on Cellulose II.

an. So finden wir auf Seite 101 den folgenden Satz: In the first place there is no probability of an actual break down of the cellulose complex into discrete units of $C_6 \cdots C_{12} \cdots$ dimensions to be again built up by polymerisation into $C_{12} \cdots C_{18} \cdots C_{96}$ units; nor is there any evidence that rupture and reaggregation of units of larger dimensions is a necessary interpretation of the combining ratios; und in der Seite 14 den folgenden:, the essential feature being the elimination of the CS_2 residues with reaggregation of the cellulose units. Nach Schwalbe soll während der Reifung Polymerisation vor sich gehen. In der Hoffnung nun, einen Einblick in die bei der Reifung vor sich gehenden Veränderungen zu gewinnen, haben wir eine Reihe von Versuchen der Viskositätsbestimmung von aus verschiedenen Reifungsstufen regenerierter Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung angestellt.

Die viskosimetrische Methode mittelst Kupferoxydammoniaklösung ist in der Celluloseforschung bereits von Wichelhaus und Vieweg,¹ Berl,² Ost und Miyasawa³ verwendet worden. Aber bei allen diesen Arbeiten spielte die Einwirkung der Luft und des Lichtes eine störende Rolle. Erst Gibson und Jacob⁴ vermochten durch Einführung des Wasserstoffkapillarviskosimeters den Einfluss des Sauerstoffes auszuschalten. Ihr Viskosimeter wurde weiter von Nakano⁵ in seiner Forschung über Zustandsveränderung der Cellulose modifiziert. In der vorliegenden Arbeit haben wir genau nach Nakano gearbeitet.

Versuche:

In einem gut verschliessbaren Kolben wurden 20 g Baumwollpapier 24 Stunden lang bei $6-10^\circ C$ in 200 g 18 %iger Lauge eingelegt und dann auf 80 g abgepresst. 10 g CS_2 wurden gleich oder nach einer gewissen Zeitdauer zugesetzt. Ein Teil der gleichmässigen Viskose wurde von Zeit zu Zeit herausgenommen, im Mörser mit wenig Wasser bis zum Eintritt

-
1. Berichte, **40**, 443, (1907)
 2. Z. Schiess- und Sprengwesen, **4**, 81, (1909)
 3. J. Chem. Soc. Tokyo, **36**, 1273, (1915)
 4. J. Chem. Soc., **117**, 479, (1920)
 5. J. Soc. Chem. Ind. Japan, **24**, 918, (1921)

vollständiger Lösung zerrieben, woraus dann Cellulose mit Na_2SO_4 haltiger Schwefelsäure regeneriert wurde. Nach dem Reinigen durch auf Auswaschen folgende Dialyse und Trocknen im Exsikkator mit H_2SO_4 wurde die regenerierte Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung aufgelockert und bei $20^\circ C$ ihre Viskosität bestimmt. Aufbewahrung der Alkalicellulose und Reifung der Cellulose wurden immer in einem geschlossenen Kolben bei $6-10^\circ C$ ausgeführt.

Tabelle 36. (Nr. des Versuchs: 30)

Alterungsdauer der Alkalicellulose
in Stunden: 0

Nr. der Probe	Reifungsdauer der Viskose in Tagen	Viskosität gegen Lösungsmittel	Kupferzahl
9	1	3.22	16
10	3	—	16
11	5	3.21	16
12	7	3.22	18
13	9	3.20	—
14	11	3.22	20
15	13	3.18	—
16	15	3.22	—
17	17	3.18	—
18	19	3.18	20

Tabelle 37. (Nr. des Versuchs: 31)

Alterungsdauer der Alkalicellulose
in Stunden: 24

Nr. der Probe	Reifungsdauer in Tagen	Viskosität gegen Lösungsmittel	Kupferzahl
27	1	2.88	20
28	3	2.88	20
29	5	2.88	21
30	7	2.88	22
31	9	2.87	23
32	11	2.89	23

Tabelle 38. (Nr. des Versuchs: 32)

Alterungsdauer der Alkalicellulose
in Stunden: 48

Nr. der Probe	Reifungsdauer in Tagen	Viskosität gegen Lösungsmittel	Kupferzahl
33	1	2.75	17
34	3	2.72	18
35	5	2.74	20
36	7	2.75	22
37	9	2.77	22

Man sieht daraus, dass die regenerierte Cellulose aus einer Viskoselösung ohne Rücksicht auf die Reifungsdauer immer dieselbe Viskosität angibt. Aber die Viskosität wird durch die Alterungsdauer beeinflusst, indem sie mit der Zeit abnimmt. Gleichgültig ist dabei, ob sie Viskose mit Wasser verdünnt und gereift ist.

Wie die obigen und auch andere Versuche zeigen, wirkt Alterung der Alkalicellulose depolymerisierend auf die Molekularaggregate der Cellulose. Weiter wurde nun der Einfluss der Atmosphäre bei der Alterung untersucht.

Die Versuche wurden mit ausgekochter, luftfreier Lauge in Wasserstoffatmosphäre bei 10–14° bzw. 25° C ausgeführt.

Die Alterungsdauer der Alkalicellulose wurde bis zu zwei Wochen ausgedehnt, während die anderen Bedingungen ganz dieselben wie bei Versuch 30 waren.

Tabelle 39. (Nr. des Versuchs: 33)

Alterungs- und Reifungstemperatur: 25° C

Nr. der Probe	Reifungsdauer der Viskose in Tagen	Viskosität gegen Lösungsmittel	Kupferzahl
38	0	3.07	7
39	1	3.07	16
40	3	3.07	24
41	5	3.03	21

Tabelle 40. (Nr. des Versuchs: 34)

Alterungs- und Reifungstemperatur: 10-14° C

Nr. der Probe	Reifungsdauer der Viskose in Tagen	Viskosität gegen Lösungsmittel	Kupferzahl
45	0	3.31	6
46	1	3.29	16
47	3	3.27	20
48	5	3.31	20
49	7	3.27	—
50	9	3.26	21
51	11	3.23	22

Viskose von 25° C war schon nach einer Woche teilweise koaguliert, so dass eine Probe davon schwer herauszunehmen war, während die von 10-14° C bis zum Ende des Versuchs gleichmässig in Wasser löslich war. Die abweichende Reifungsdauer hatte auch hier praktisch so gut wie keinen Einfluss auf die Viskosität, während die Probe der Viskose von 25° C schwächere Viskosität als die von 10-14° C aufwies. Die Verringerung der Viskosität ist in der Wasserstoffatmosphäre deutlich schwächer als in Luft.

Aus diesen Versuchen darf man schliessen, dass Depolymerisation der Aggregate der Cellulosemoleküle durch Alkalilauge in Gegenwart von Luft und auch in der Wasserstoffatmosphäre, besonders bei höherer Temperatur zustande kommt, während sie nach dem Zusetzen von CS_2 , d. h. während der Reifung, praktisch still steht, und die Polymerisation der Cellulosemoleküle unwahrscheinlich ist. Selbst wenn aber Polymerisation stattfinden sollte, dürfte diese so schwach sein, dass die polymerisierte Cellulose durch Kupferoxydammoniaklösung dabei aufgelockert wird.

Anders fielen die Resultate mit anders hergestellter Kupferoxydammoniaklösung aus. Darüber wollen wir später berichten.

Abb. 1.

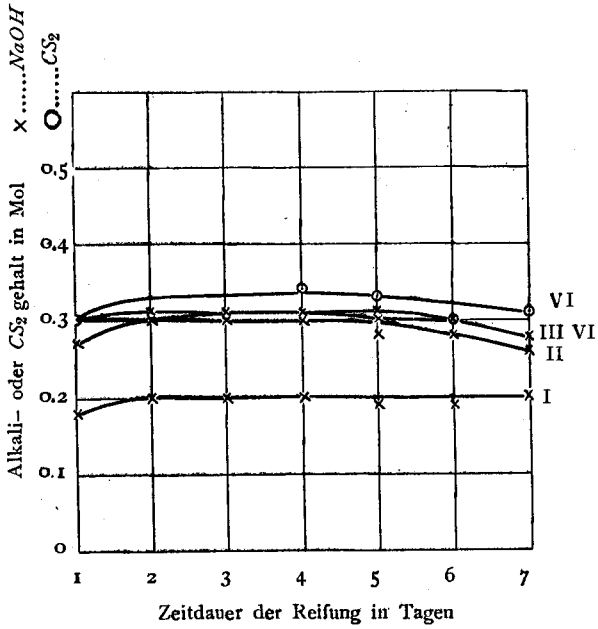


Abb. 3.

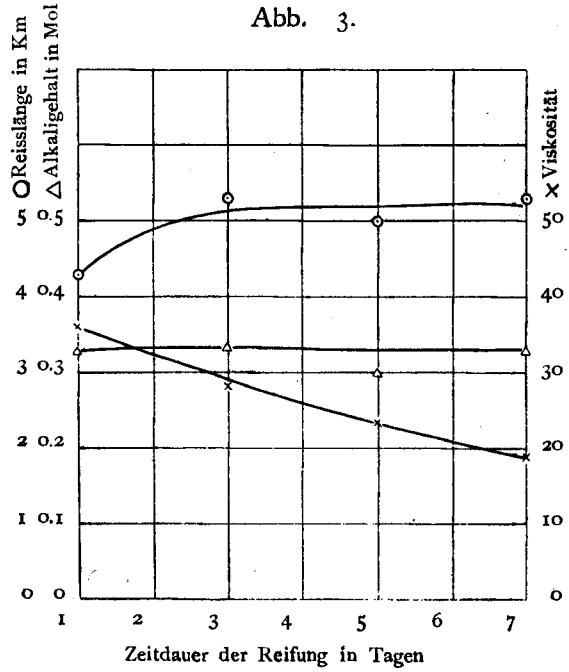


Abb. 2.

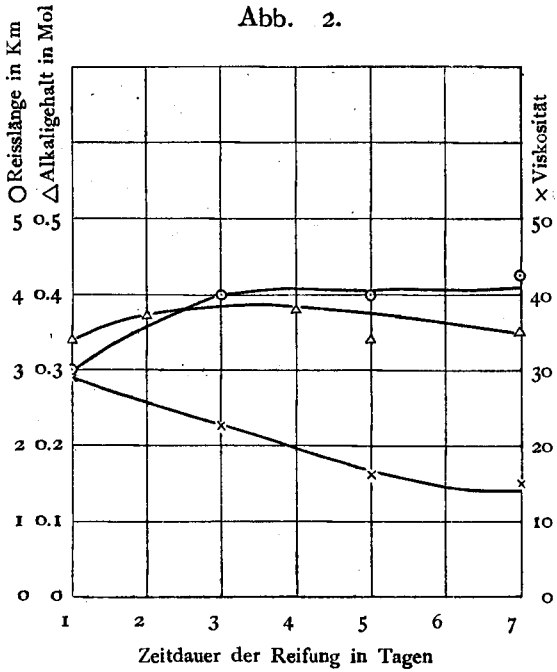


Abb. 4.

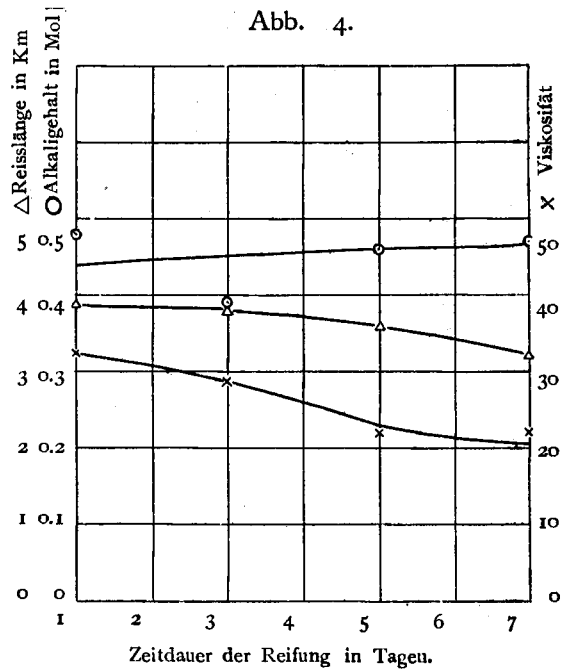


Abb. 5.

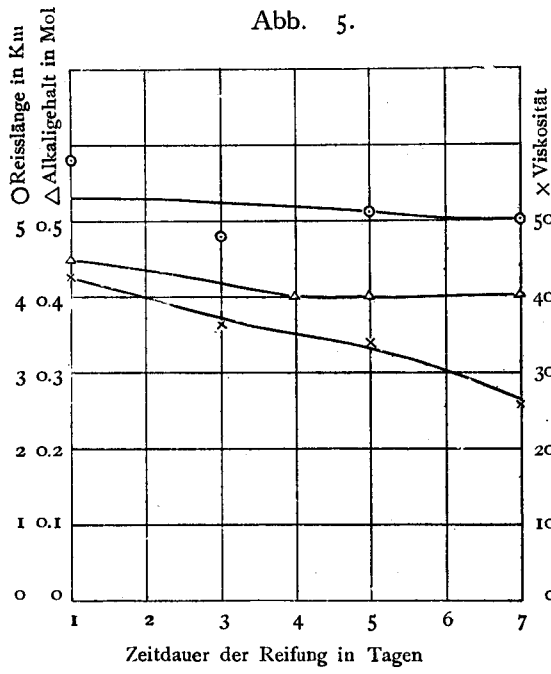


Abb. 7.

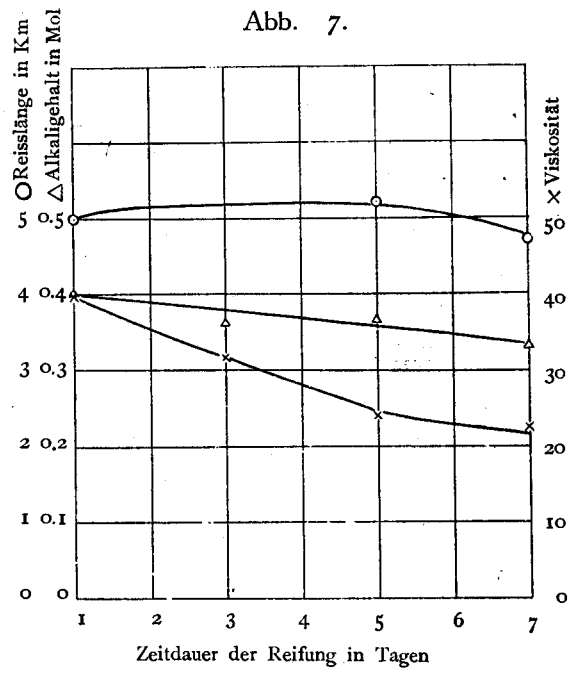


Abb. 6.

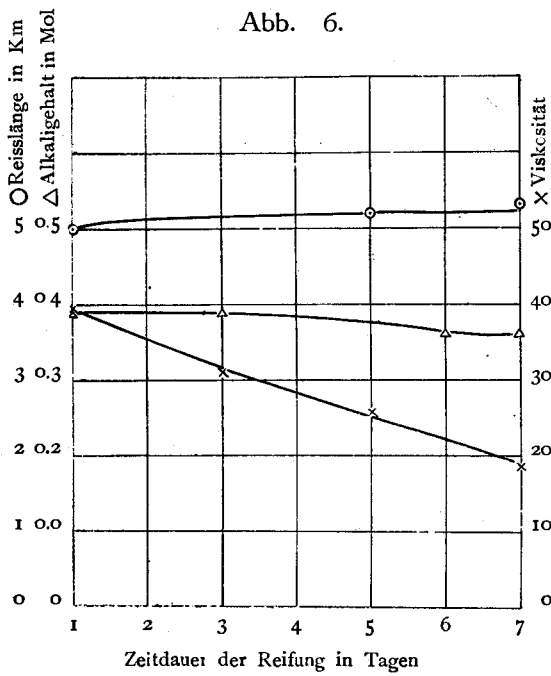


Abb. 8.

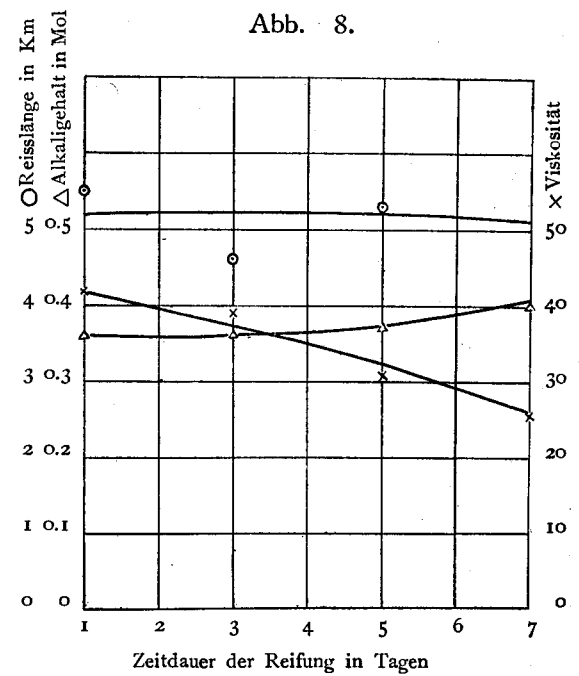


Abb. 9.

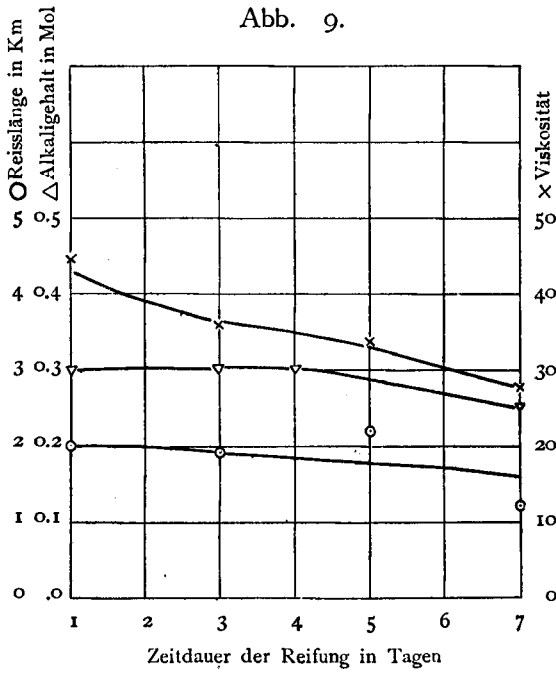


Abb. 10.

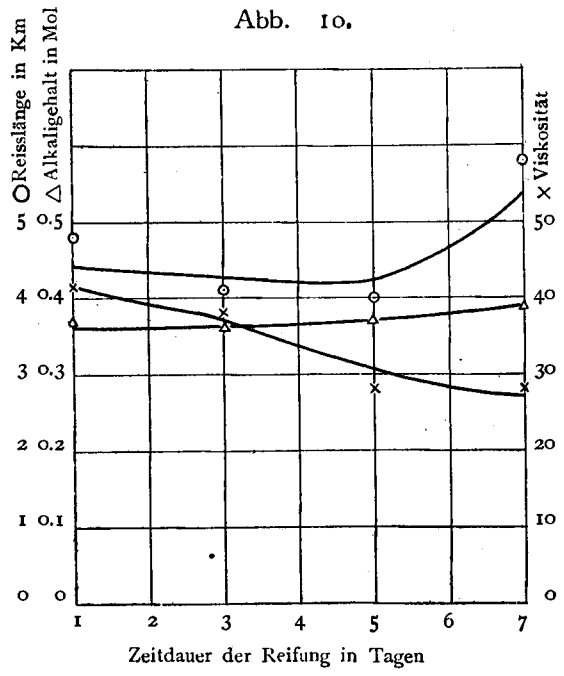


Abb. 11.

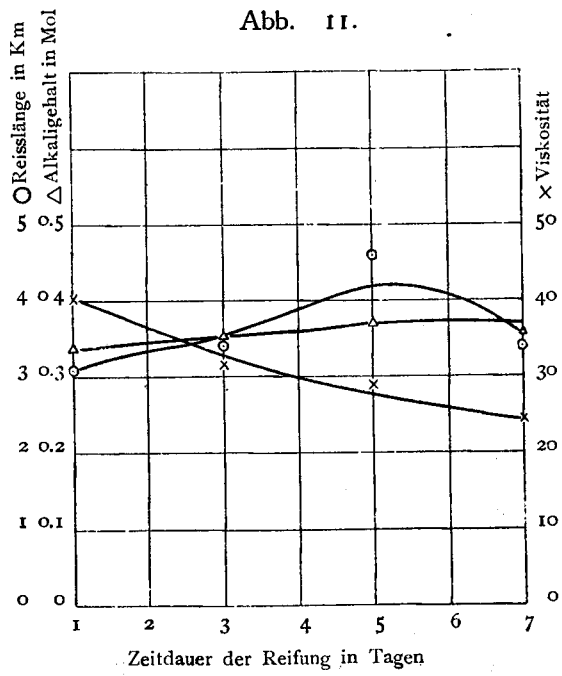


Abb. 12.

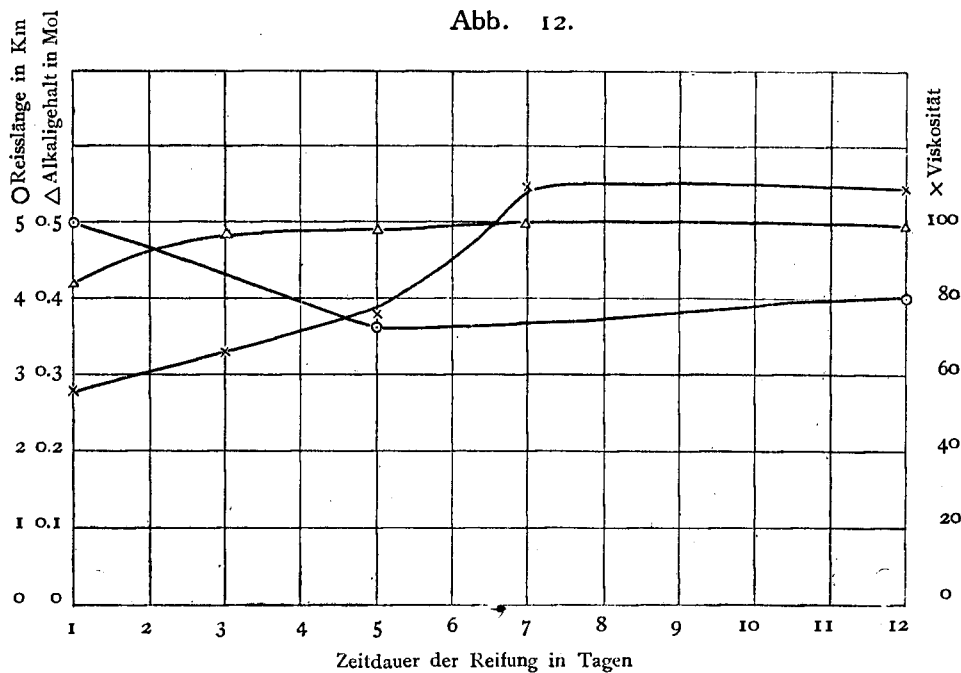


Abb. 13.

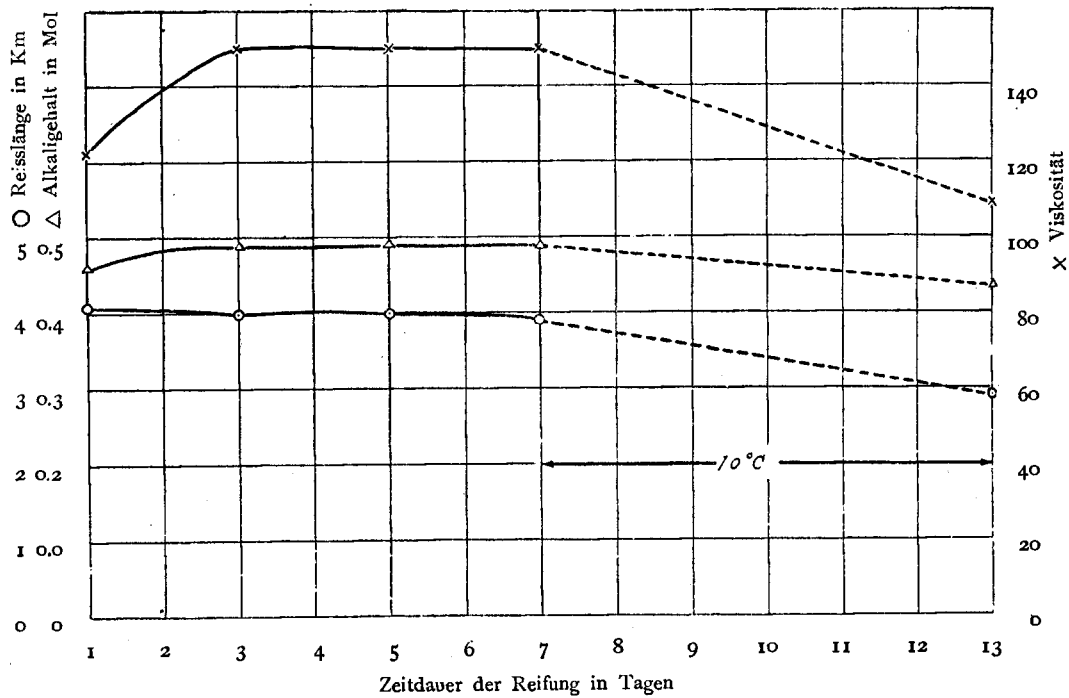


Abb. 14.

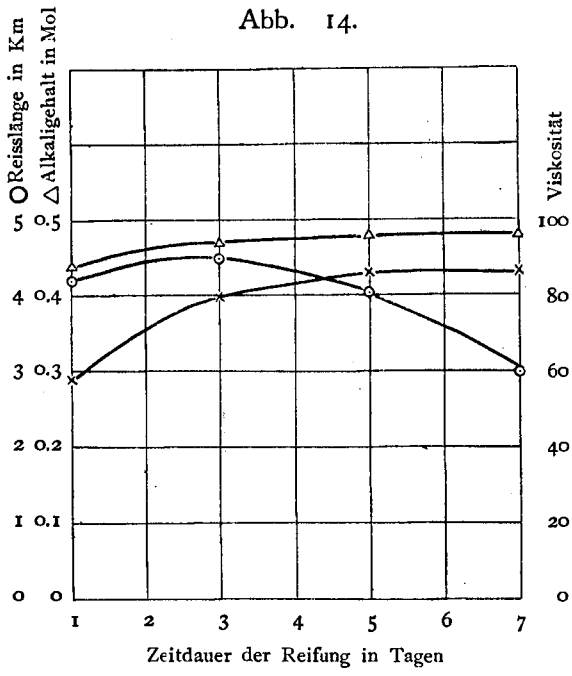


Abb. 16.

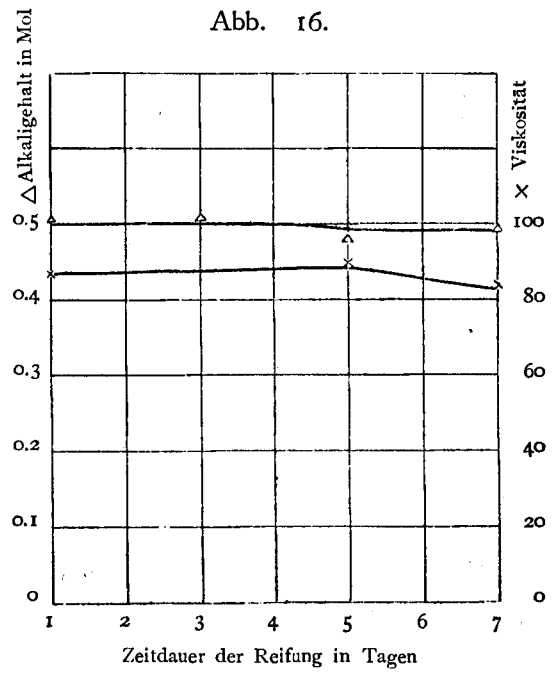


Abb. 15.

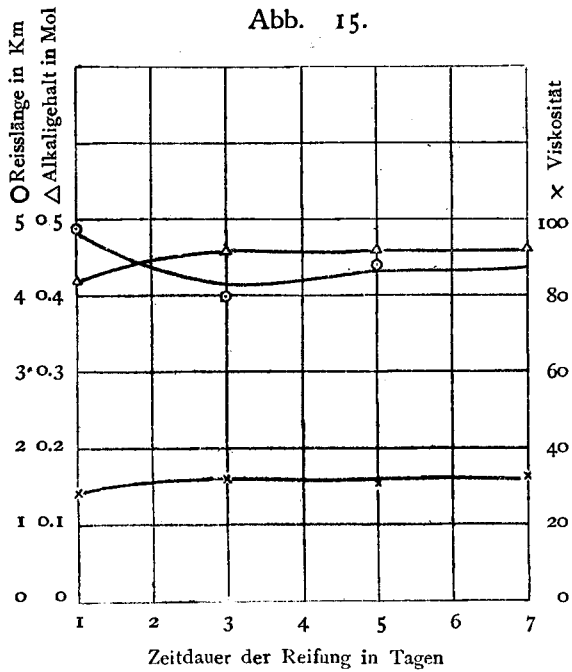


Abb. 17.

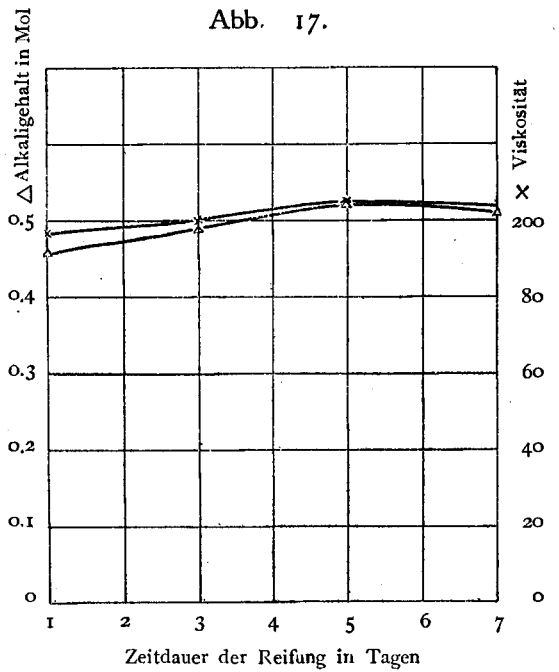


Abb. 18.

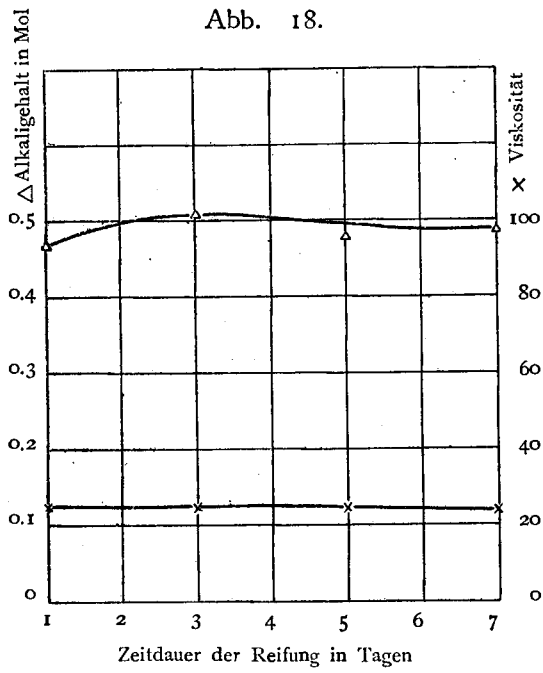


Abb. 20.

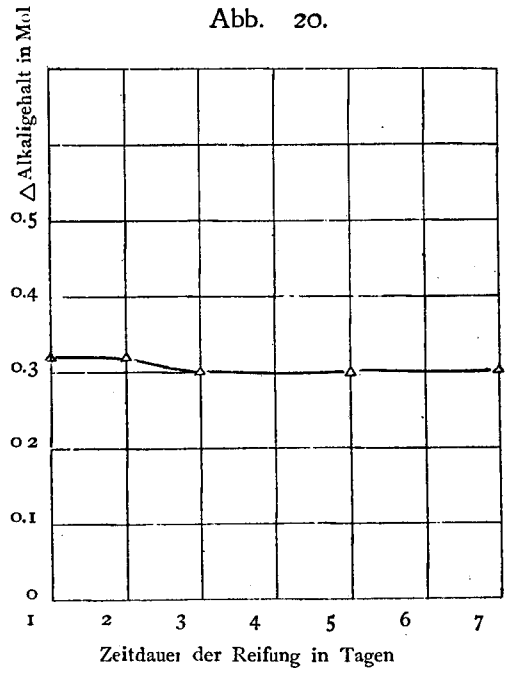


Abb. 19.

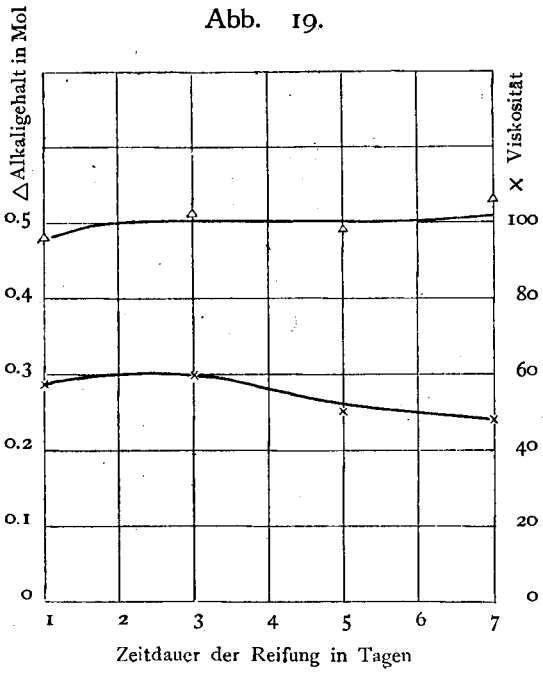


Abb. 21.

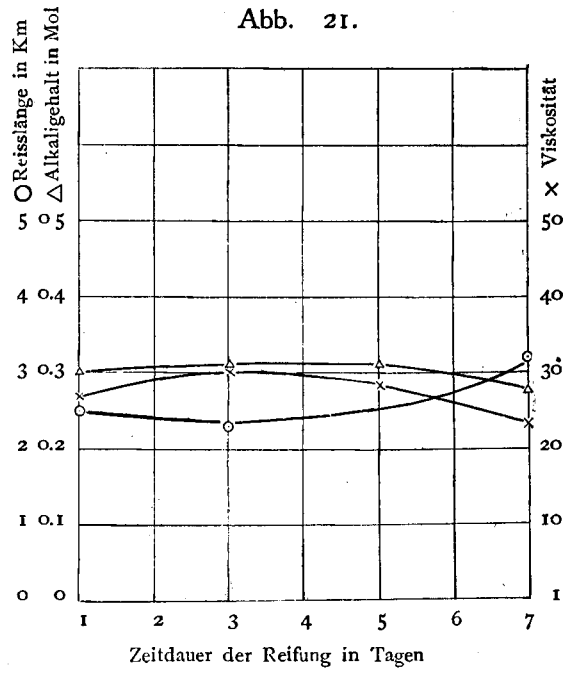


Abb. 22.

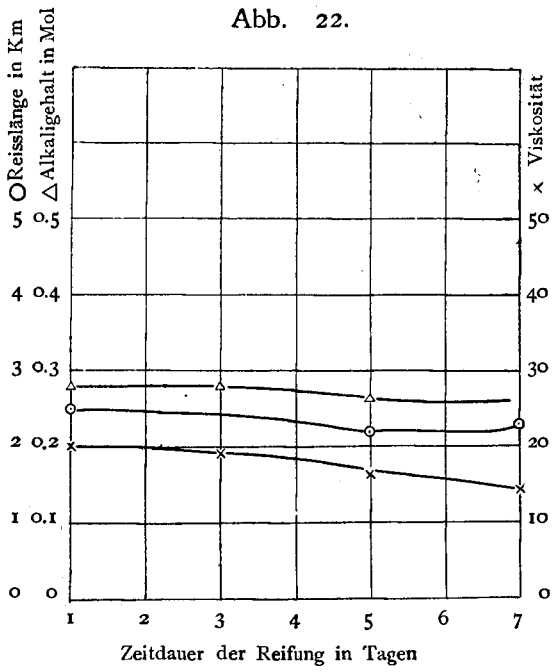


Abb. 24.

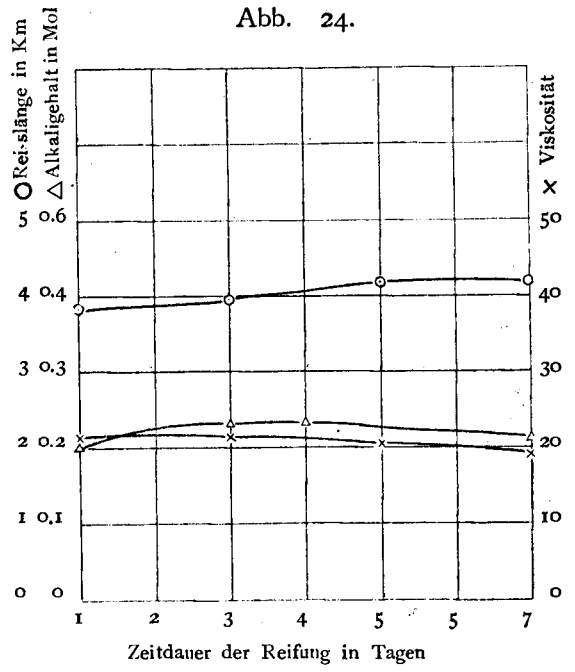


Abb. 23.

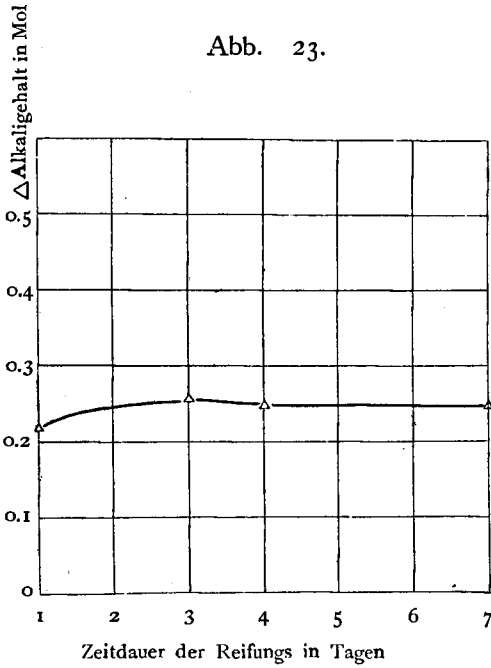


Abb. 25.

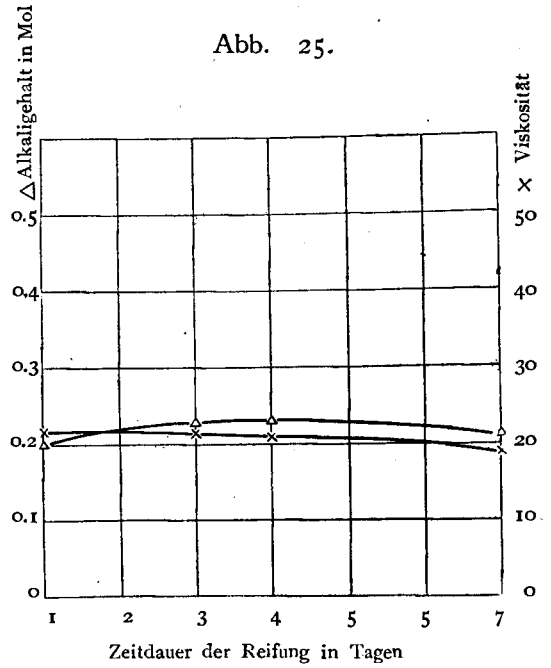


Abb. 26.

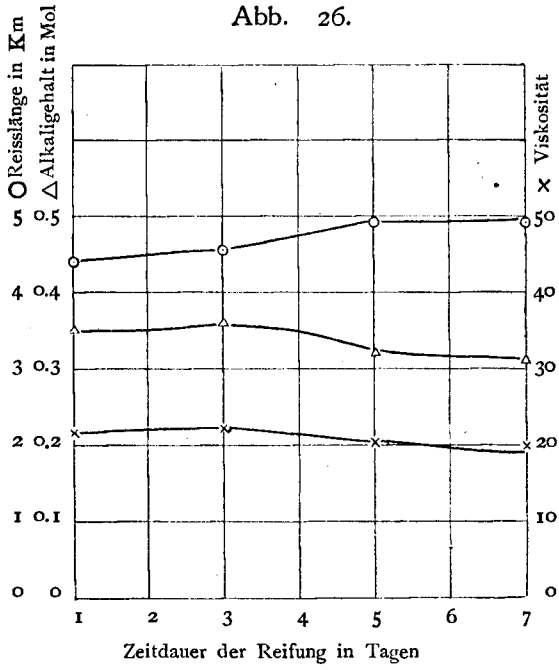


Abb. 28.

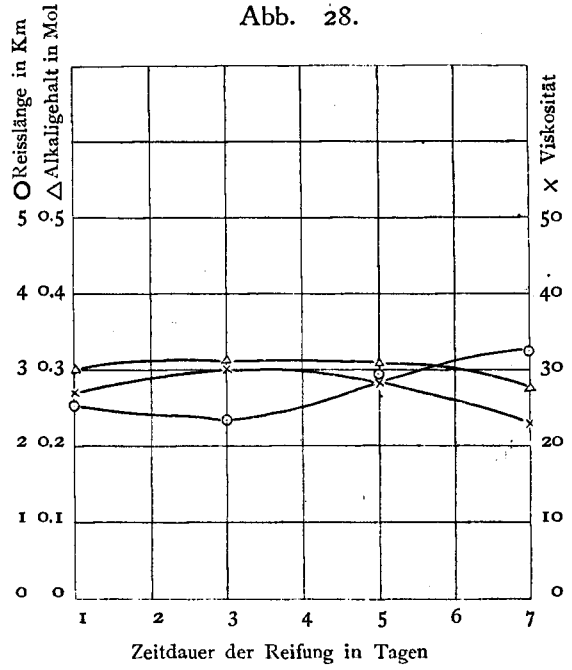


Abb. 27.

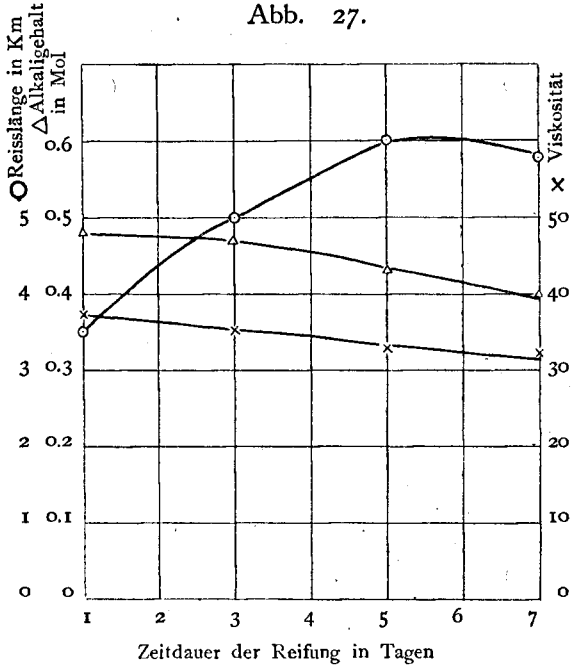


Abb. 29.

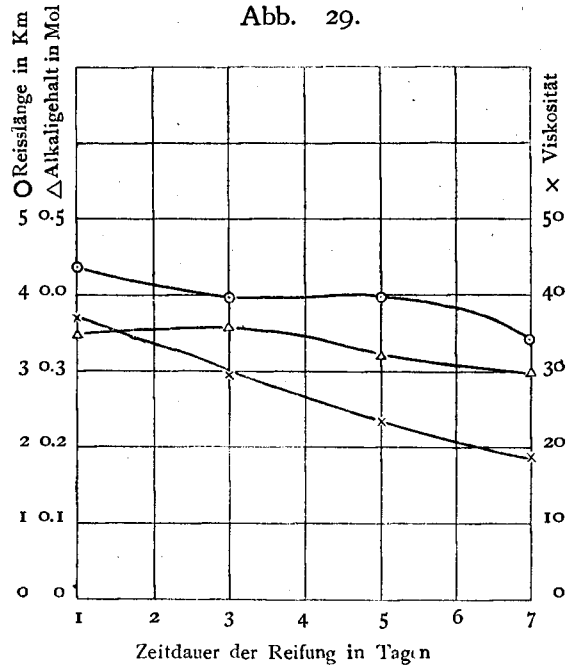


Abb. 30.

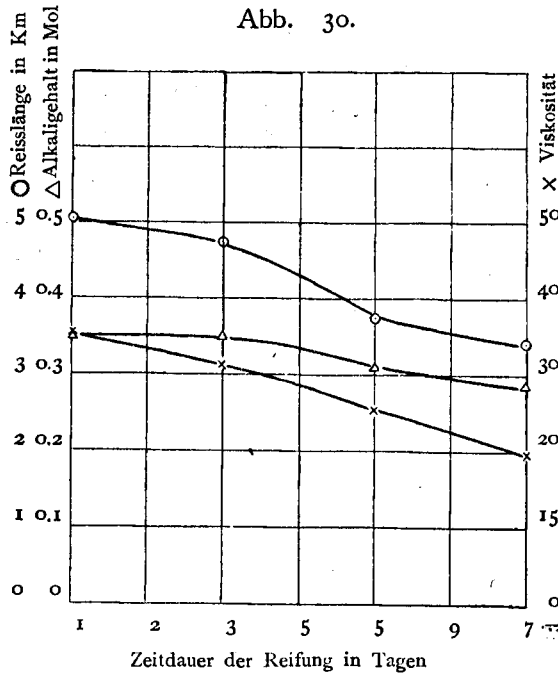


Abb. 32.

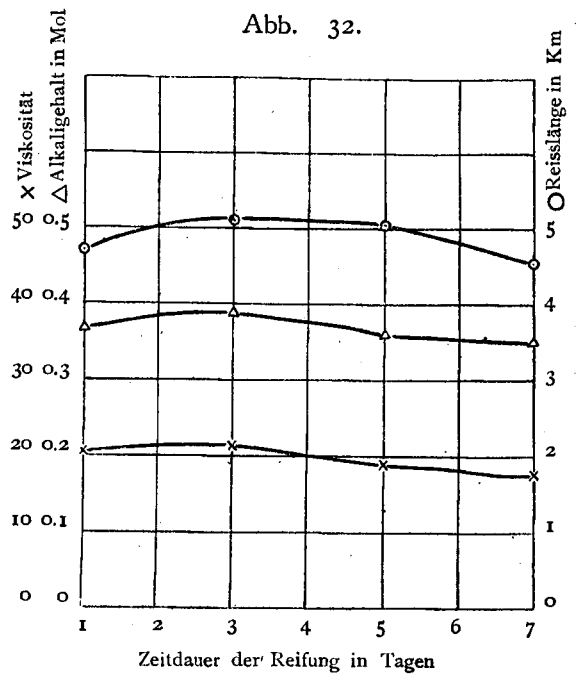


Abb. 31.

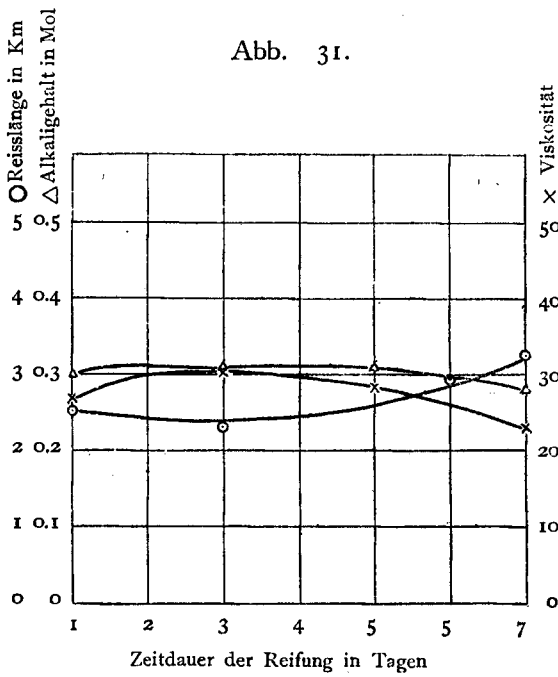


Abb. 33.

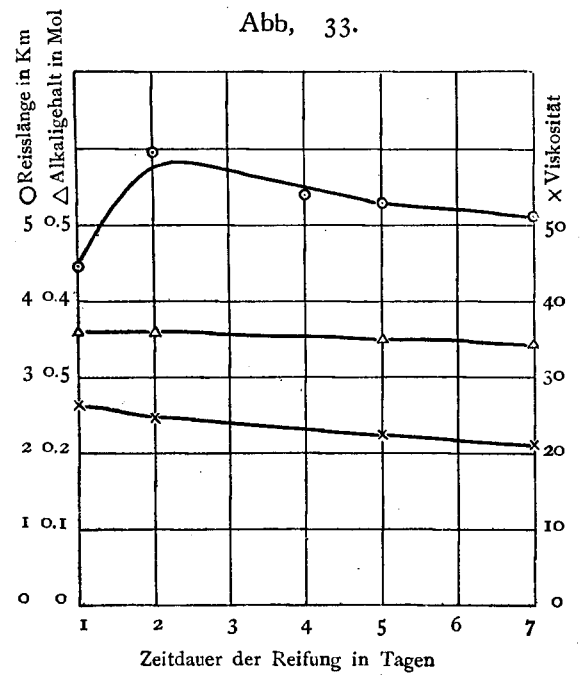


Abb. 34.

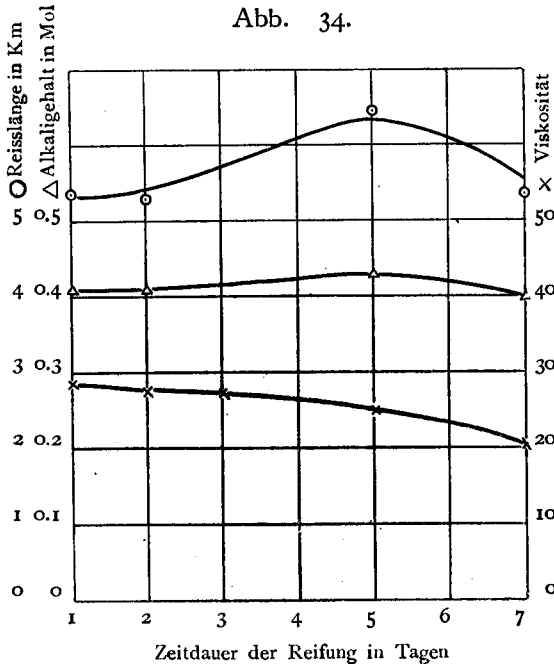


Abb. 36.

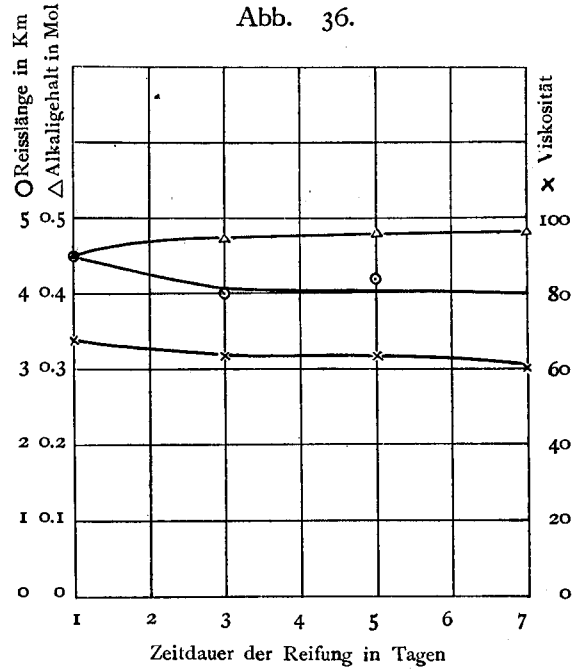


Abb. 35.

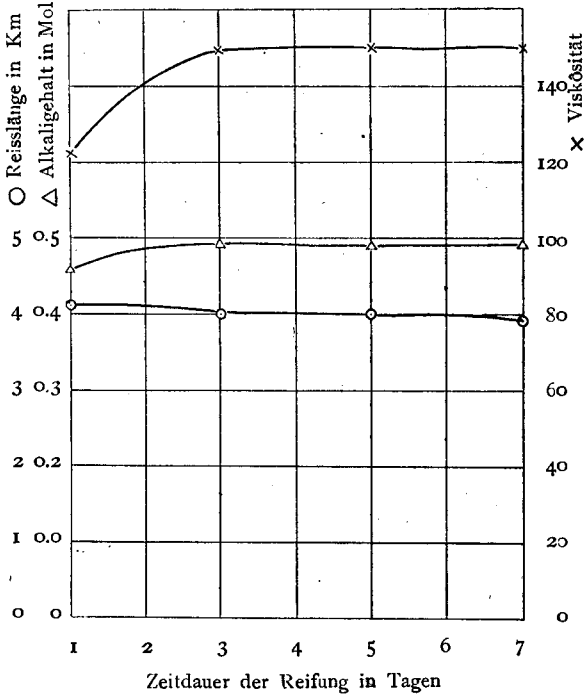


Abb. 37.

