

187. Ouang Te-Tchao, Über die Größe von Rauchtteilchen, suspendiert in Luft. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **204**, 852 (1937).
188. S. S. Urasowski und S. N. Kusmerzki, Über die Entstehung und das Wachstum einer neuen Phase in Verbindung mit der Wechselwirkung der Vektorialeigenschaften mit äußeren Faktoren. II. Über den Einfluß des Mediums und der Beimengungen auf die Entstehung und das Wachstum der dispersen Phase in Aerosolen. J. physik. Chem. (russ.) **6**, 896 (1935).
189. M. Volmer und H. Flood, Tröpfchenbildung in Dämpfen. Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 273 (1934).
190. H. H. Watson, Die staubfreie Zone um heiße Körper. Trans. Faraday Soc. **32**, 1073 (1936).
191. H. H. Weber und W. E. Engelhardt, Über eine Apparatur zur Erzeugung niedriger Staubkonzentrationen von großer Konstanz und eine Methode zur mikrogravimetrischen Staubbestimmung. Anwendung bei der Untersuchung von Stäuben aus der Berylliumgewinnung. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütung **20**, 41 (1933).
192. R. V. Wheeler, Die Entzündung von Staubwolken. Trans. Faraday Soc. **32**, 1244 (1936).
193. F. J. Whipple, Großstadteinfluß auf die Zirkulation der Elektrizität durch die Atmosphäre. Trans. Faraday Soc. **32**, 1203 (1936).
194. R. Whytlaw-Gray, Der Koagulationsprozeß bei Rauch. J. chem. Soc. London **1935**, 268.
195. R. Whytlaw-Gray, Disperse Systeme in Gasen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1042, (1936).
196. R. Whytlaw-Gray, W. Cawood, H. S. Patterson, Eine experimentelle Methode zur Bestimmung der Teilchenzahl in Rauchen. Trans. Faraday Soc. **32**, 1055 (1936).
197. R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson, „Smoke“. (London 1932.)
198. A. Winkel, Die Schwebstoffe in Gasen. Angew. Chem. **49**, 404 (1936).
199. A. Winkel und G. Jander, Über Kondensationsaerosole am Beispiel kolloid verteilter Arsenikstäube. Kolloid-Z. **65**, 290 (1933).
200. A. Winkel und G. Jander, Schwebstoffe in Gasen (Aerosole). (Stuttgart 1934).
201. A. Winkel und W. Witt, Die photographische Beobachtung der Teilchen von Aerosolen als objektives Meßverfahren. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 281 (1936).
202. W. Witt, Nebel, Staub und Rauch. Umschau Wiss. Techn. **40**, 285 (1936).
203. G. Wolff, Flugstaub und Dämpfe in Hüttenwerken. Metallbörse **24**, 1337, 1369, 1401 1434 (1934).

## Nachtrag.

204. Home Office: Explosions of carbonaceous dust: report on means of preventing the spread. (London: H. M. S. O.) 4 d.
205. Die künstlichen Nebel als Frostschutz. G. Chimici **28**, 3 (1934).
206. Istruzione sull'impiego della neblia artificiale Roma: Instituto poligr. dello Stato (Liberia 1932), 16 S.
207. Medical Research Council, Special Reports 199: Physical methods for the estimation of the dusthazard in industry: with special reference to the occupation of the stone-mason (London H. M. S. O. 1935), 1 s.
208. Die Wirkungen des Aluminiumstaubes. Bericht des ärztlichen Komitees zur Erforschung von Lungenkrankheiten in der Industrie. Brit. med. J. **1936** II, 1273.
209. Der Chemie-Ingenieur, Bd. I, 4. Teil: Elektrische und magnetische Materialtrennung und Materialvereinigung. (Leipzig 1934), 309 S.
210. G. Jander und A. Winkel, Über Aerosole, in Sonderheit die des Eisenoxyds. Kolloid-Z. **63**, 5 (1933).
211. Disperse Systems in Gases; dust, smoke and fog. Trans. Faraday Soc. **32**, 1042 (1936).
212. H. R. Süring, Lehrbuch der Meteorologie. (Leipzig 1937).
213. H. Dreyling, Das Auftreten von Bergnebeln in Abhängigkeit von der Windrichtung (1936).
214. A. Wandler, Das Problem der technischen Wetterbeeinflussung (Hamburg 1927), 107 S.
215. C. Wertheimer, Über den natürlichen Ablauf der atmosphärischen Vorgänge und die Möglichkeit einer künstlichen Beeinflussung (Braunschweig 1933), 16 S.
216. Richtlinien für die Bestimmung der Zusammensetzung von Stäuben nach Korngröße und Fallgeschwindigkeit (Berlin 1936), 10 S.
217. A. Löbner, Horizontale und vertikale Staubverteilung in einer Großstadt (Leipzig 1935).
218. Richtlinien für Leistungsversuche an Entstäubern (Berlin 1936).
219. O. M. Faber, Enzyklopädie des Staubes (Halle 1936).
220. W. E. Gibbs, Clouds and Smokes (London 1924).

## Über die Lösungszustände der Zellulose.

Von Th. Lieser.

(Eingegangen am 21. August 1937.)

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg, Pr.)

Zwei Fragen im wesentlichen, von gleich großer wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung, beherrschen heute, nachdem sich die Chemie über das Bauprinzip, über den hochpolymeren Charakter klar geworden ist, das Zelluloseproblem. Die Frage nach der durchschnittlichen Zahl der Glukosebausteine, d. i. die Frage nach dem chemischen Molekulargewicht, und zum zweiten die Frage nach dem Zu-

stand, in dem die Zellulose in Lösung vorliegt. Beide Fragen überschneiden einander, da z. B. die Ermittlung des Molekulargewichtes meist die Kenntnis des Lösungszustandes zur Voraussetzung hat. Insofern ist die zweite Frage zur gegenwärtig dominierenden der Zellulosechemie geworden.

In der folgenden Abhandlung wird zunächst die Fragestellung des Problems der Lösungszustände for-

muliert. Ausgehend hiervon werden die wichtigsten experimentellen Befunde und die Schlußfolgerungen der einzelnen Autoren kritisch angeführt. Entsprechend dem Sinn dieses Sammelberichtes, dem nicht mit den einschlägigen Forschungsarbeiten bemühten Chemiker einen Überblick über das hier behandelte Gebiet zu geben, ist der Verfasser bestrebt, in seiner Berichterstattung neben der Darstellung seiner eigenen Untersuchungen auch den Untersuchungen anderer Forscher gerecht zu werden.

Wie aus morphologischen Untersuchungen hervorgeht und wie es unbestritten zu sein scheint, ist die gewachsene Zellulose aus submikroskopischen Kristalliten, Mizellen, regelmäßig aufgebaut. Die entscheidende Frage lautet dann: Erfolgt die Aufteilung der Zellulose durch Lösungsmittel nur bis zu den Kristalliten, mizellar, oder bis zu den Hauptvalenzketten, den isolierten Fadenmolekülen? Diese Frage kann grundsätzlich in dreierlei Weise beantwortet werden, und tatsächlich stehen diese drei Fälle auch zur Diskussion.

Fall I: Die Zellulosemizelle bleiben, falls kein chemischer Abbau eintritt, bei jedem Lösungsvorgang erhalten. (Mizellare Lösung.)

Fall II: Die Zellulosemizelle werden bei der Auflösung der Zellulose vollkommen zerstört, und die Zelluloselösung enthält die isolierten und voneinander unabhängigen Makromoleküle. (Molekulare Lösung.)

Fall III: Die Zellulosemizelle bleiben bei der Auflösung der Zellulose erhalten, oder sie werden zerstört, in Abhängigkeit von besonderen Umständen, z. B. der Art des Lösungsmittels, dem Polymerisationsgrad, der Temperatur, der Konzentration. (Mizellare oder molekulare Lösung.)

Diese drei Fälle sollen im folgenden eingehend behandelt werden. Vorher aber müssen wir, um Mißverständnisse zu vermeiden, uns über die Nomenklatur einiger Begriffe im klaren sein. Der Begriff „Mizell“: Unter „Mizell“, Singular „das Mizell“, Plural „die Mizelle“, verstand der Schöpfer dieses Begriffs C. Naegeli<sup>5)</sup> eine Gruppe von Molekülen, die dauernd beisammen bleiben. Aus — eigentlich selbstverständlichen Gründen — historischer Treue benützen wir diese Definition und verstehen mithin hier unter Mizell den ursprünglichen Kristalliten, ein Bündel von Zellulose-Hauptvalenzketten<sup>6)</sup>. Aus gleichem Grunde benützen wir künftig den Begriff „Eukolloide“ im Sinne seines Urhebers Wo. Ostwald<sup>7)</sup>. „Eukolloide, das sind Kolloide, deren Teilchen durch primäre chemische Affinitäten (Hauptvalenzen) aufgebaut und zusammengehalten werden.“<sup>8)</sup>

<sup>1)</sup> Die Mizellartheorie; herausgegeben von Alb. Frey (Leipzig 1928).

<sup>2)</sup> H. Staudinger, „Buch“, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), befindet sich in einem historischen Irrtum, wenn er meint, daß „der Begriff der Mizelle in seiner ursprünglichen Bedeutung als elektrisch geladenes Kolloidteilchen gebraucht worden sei“. S. 27. Vgl. auch Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 67, 330 (1934).

<sup>3)</sup> Verh. Ges. dtsh. Naturforscher 1922, 235; Kolloid-Z. 67, 330 (1934).

<sup>4)</sup> Staudinger beschränkte nachträglich die Bezeichnung „Eukolloide“ auf diejenigen Verbindungen, bei denen die kolloiden Eigenschaften besonders ausgeprägt sind, die also besonders hochmolekular sind. „Buch“ S. 385.

Die Begriffe Makromoleküle, Fadenmoleküle, Stabmoleküle (Staudinger), Hauptvalenzketten (Meyer und Mark) sind Synonyma<sup>5)</sup>.

Fall I. Die Zellulosemizelle bleiben, falls kein chemischer Abbau eintritt, bei jedem Lösungsvorgang erhalten. (Mizellare Lösung.)

Diese Anschauung hat erstmalig C. Naegeli<sup>6)</sup> ausgesprochen, indem er befindet, daß, wenn es irgendwie gelinge, eine organisierte Substanz aufzulösen, keine molekulare, sondern eine mizellare Lösung entstehe, daß die Aufteilung nur bis zu der Größenordnung der Mizelle herunter geschehe und daß diese ihre Individualität beibehalten. Angeschlossen hat sich der Naegeli'schen Auffassung in der Neuzeit vor allem R. O. Herzog<sup>7)</sup>, indem er sagt: „Was bei der Zellulose als Kristall zusammengefaßt ist, hält auch als Mizell zusammen, wenn nicht ein gewaltsamer Eingriff stattfindet.“ Und R. O. Herzog und D. Krüger<sup>8)</sup> befinden, daß bei der Zellulose die einmal zu einem Kristall zusammengefaßte Anzahl von C<sub>6</sub>-Gruppen gegenüber der Dispergierungsfähigkeit des Lösungsmittels beständig ist. Zu diesen Schlüssen kommen die Autoren auf Grund der Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Zellulose in Kupferoxydammoniak und von Nitrozellulose in Azeton und Methyläthylketon. Aus den gefundenen Diffusionskoeffizienten wurde berechnet, daß die Größe der kolloiden Mizelle annähernd den Kristallitabmessungen der festen Zellulose entspricht, die ihrerseits auf röntgenographischem Wege nach der Scherrer'schen Formel aus der Linienbreite abgeschätzt wurden<sup>9)</sup>. Wenn diese Messungen auch an zwei Mängeln kranken, nämlich der maximalen Konzentration von etwa 1 Proz. und der unzutreffenden Annahme der Kugelform der gelösten Teilchen, so scheinen sie doch für das Erhaltenbleiben der ursprünglichen Zellulosemizelle in Kupferoxydammoniak und in Nitrozellulose-Lösung zu werten zu sein<sup>10)</sup>. — Kurt H. Meyer und H. Mark, die im übrigen immer für den Fall III sich aussprechen, haben einmal für den hier behandelten Fall I votiert, indem sie sagen, daß die Mizellen der Zellulose und Stärke durch kei-

<sup>5)</sup> Vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2000 (1931).

<sup>6)</sup> C. Naegeli, loc. cit. S. 137.

<sup>7)</sup> R. O. Herzog, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1257 (1925).

<sup>8)</sup> R. O. Herzog und D. Krüger, J. physic. Chem. 30, 466 (1926); 33, 179 (1929); Naturwiss. 14, 599 (1927).

<sup>9)</sup> Vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 593 (1928).

<sup>10)</sup> Später hat indes R. O. Herzog seinen ursprünglichen Standpunkt einer Revision unterzogen und nähert sich dem hier besprochenen Fall III, indem er meint, daß „Einigkeit darüber bestehe, daß eine unendlich verdünnte Lösung bis zum einsamen Makromolekül dispergiert sei. In konzentrierten Lösungen werden sich aber die Makromoleküle zum nicht unerheblichen Teil bündeln. Die Frage, bei welcher Konzentration dieser Vorgang stattfindet, hängt ab sowohl von der Länge der Makromoleküle, wie auch von der Art der Atomgruppen bzw. dem Grade der Nichtsättigung (Größe der van der Waals'schen Kräfte), ferner von der Art des Lösungsmittels bzw. von dem Solvatationszustand“. Cellulosechem. 14, 10 (1933).

nerlei Lösungsmittel reversibel aufgespalten werden können<sup>11</sup>). — Eindeutig schloß sich auch P. Karrer<sup>12</sup>) der Naegeli'schen Mizellarhypothese an mit den Worten: „Alle zuckerähnlichen Polysaccharide sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, d. h. kein Lösungsmittel vermag sie molekular zu dispergieren. Der Verteilungsgrad in einer kolloiden Stärkelösung, in einer kolloiden Nitrozelluloselösung, reicht nur bis zu den kristallinen Molekülaggregaten, sog. Primärteilchen oder Mizellen.“ Allerdings legte Karrer damals seiner Anschauung nicht das heute gesicherte Bauprinzip der Hauptvalenzkette zugrunde, sondern kleine Einheiten. Ganz ähnlichen Anschauungen gaben um jene Zeit M. Bergmann<sup>13</sup>) und Kurt Hess<sup>14</sup>) Raum. In neuerer Zeit diskutiert Hess<sup>15</sup>) eine Variation der Mizellartheorie dahingehend, daß die Zellulosekristallite von Fremdstoffen in Form dünner Häute umgeben seien, die die Faserfestigkeit und die Viskositätserscheinungen bedingen sollen. Allerdings konnte diese Fremdhaut bisher nicht isoliert werden.

Fall II. Die Zellulosemizelle werden bei der Auflösung der Zellulose vollkommen zerstört, und die Zelluloselösung enthält die isolierten und voneinander unabhängigen Makromoleküle. (Molekulare Lösung.)

Es ist das ausschließliche Verdienst von H. Staudinger und dem Freiburger Laboratorium, diesen Fall aufs eingehendste diskutiert und ihn mit experimentellen Gründen belegt zu haben. Staudinger entwickelte die älteren Vorstellungen der Kolloidchemie weiter und unterschied in zweckmäßiger Weise zwischen Mizellkolloiden und Molekülkolloiden. Allerdings gebraucht Staudinger den Begriff Mizell nicht in dem ursprünglichen und hier wieder unterstellten Sinne, sondern er versteht unter Mizellen eine besondere Art der Assoziation kleiner Moleküle, elektrisch geladene Kolloidteilchen, die polywertige Anionen oder Kationen haben<sup>16</sup>). Staudinger macht die Voraussetzung, daß die Kräfte, die die „Mizellen“ zusammenhalten, so gering sind, daß die Mizellen durch Temperaturerhöhung und jedenfalls bei chemischer Umsetzung zerstört würden. In den Ergebnissen der Untersuchung der polymerhomologen Reihen und in der Überführung einzelner Glieder in polymeranalogue Derivate glaubt Staudinger den Beweis sehen zu müssen, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen hochmolekularer Stoffe die Makromoleküle selbst sind und daß sie nicht einen mizellaren Bau besitzen<sup>17</sup>). Als Kriterium für den Lösungszustand der Hochpolymeren wie auch für den Polymerisationsgrad sieht Staudinger die Viskositätsverhältnisse an. Er argumentiert z. B. folgendermaßen: Die spezifische Viskosität einer sehr verdünnten Zelluloselösung in Schweizer's Reagens ist bei ver-

schiedenen Temperaturen annähernd gleich. Daraus ist zu folgern, daß kein mizellarer Bau (Assoziation) der Kolloidteilchen vorliegt, denn dann müßte die spezifische Viskosität bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene sein. Weiter erweist sich bei Überführung einer Reihe von Zelluloseazetaten von verschiedenem Molekulargewicht in eine polymeranalogue Reihe von Zellulosen die spezifische Viskosität ebenfalls als annähernd gleich. In einigen Fällen, insbesondere bei der gegenseitigen Überführung nativer Zellulosen und Nitrozellulosen sah sich Staudinger allerdings zur Diskussion gewisser Hilfsannahmen genötigt. Schließlich muß bemerkt werden, daß gegen die Grundlage der Staudinger'schen Betrachtungen, das Viskositätsgesetz bzw. dessen exakte Gültigkeit, verschiedene Einwendungen erhoben wurden<sup>18</sup>). Von diesen noch unbefriedigenden Verhältnissen abgesehen gestattet das von Staudinger und Mitarbeitern zusammengetragene außerordentlich umfangreiche Tatsachenmaterial, die Lösungszustände der Zellulose, wie der Hochpolymeren überhaupt, unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten. Die Staudinger'sche Auffassung, daß in den Lösungen hochpolymerer Stoffe die Kolloidteilchen die isolierten Fadenmoleküle selbst seien, gewann daher zahlreiche Anhänger.

Fall III. Die Zellulosemizelle bleiben bei der Auflösung der Zellulose erhalten oder sie werden zerstört in Abhängigkeit von besonderen Umständen, z. B. der Art des Lösungsmittels, der Kettenlänge, der Temperatur, der Konzentration. (Mizellare oder molekulare Lösung.)

Dieser Fall ist naturgemäß der komplizierteste, da es sich nicht nur um die grundsätzliche Schwierigkeit handelt, den mizellaren Lösungszustand vom molekularen Lösungszustand zu unterscheiden, sondern dies in Abhängigkeit von zahlreichen Lösungsbedingungen zu tun. Offenbar muß man hier erst recht im Besitz einer zuverlässigen Unterscheidungsmethode sein. Und gerade um eine solche Methode, die es gestattet, mizellaren und molekularen Lösungszustand zuverlässig zu unterscheiden, gehen ja die Bemühungen der Chemiker. Die Unterscheidungsmethode kann eine physikalische oder eine chemische sein, und man stellt sich wohl vor, daß eine rein chemische zu dieser Leistung fähige Methode minder leicht zu finden ist wie eine physikalische. In der Tat sind die bis in die jüngste Zeit vorgeschlagenen Methoden alle physikalischer Natur. Zwei von ihnen wurden bereits erwähnt, die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen nach R. O. Herzog und die Viskositätsmethode Staudinger's. Beide führten zu entgegengesetzten Resultaten, und wir machen hier die gleichen Erfahrungen, wie sie mit der Anwendung physikalischer Methoden auf die Konstitutionsermittlung der hochpolymeren organischen Natur-

<sup>11</sup>) K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1945 (1928).

<sup>12</sup>) P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie (Leipzig 1928), 354.

<sup>13</sup>) M. Bergmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2973 (1926).

<sup>14</sup>) Kurt Hess, Chemie der Zellulose (Leipzig 1928).

<sup>15</sup>) K. Hess, Trogus, Akim, Sakurada, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 408 (1931); Naturwiss. 22, 473 (1934).

<sup>16</sup>) „Buch“ S. 13/14.

<sup>17</sup>) „Buch“ S. 36.

<sup>18</sup>) E. O. Kraemer und van Natta, J. physic. Chem. 36, 3175 (1932); E. Guth und H. Mark, Erg. exakt. Naturw. 12, 115 (1933). K. H. Meyer und A. van der Wyk, Z. Elektrochem. 40, 446 (1934); V. Z. Danes, Kolloid-Z. 68, 110 (1934); K. H. Meyer und van der Wyk, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 545 (1936); vgl. auch F. Eirich und H. Mark, Hochmolekulare Stoffe in Lösung. Erg. exakt. Naturwiss. 15, 1 (1936).

stoffe so häufig gemacht wurden. Die physikalischen Arbeitsmethoden ohne enge Verbindung mit chemischen Untersuchungen führten vielfach zu Irrtümern und Widersprüchen. In jüngster Zeit ist man daher für die Bevorzugung des rein chemischen Experimentes eingetreten<sup>19)</sup>, und hiervon soll weiter unten die Rede sein.

Zunächst sollen nun die Anschauungen derjenigen Forscher dargelegt werden, die für den hier diskutierten III. Fall eingetreten sind. Da sind an erster Stelle Kurt H. Meyer und H. Mark zu nennen, von denen insbesondere der erste immer wieder an seinen wohl-durchdachten Überlegungen festgehalten hat. Ausgehend von der von Meyer und Mark modifizierten Anschauung über den Bau des kristallisierten Anteils der Zellulose<sup>20)</sup> haben die Autoren einen neuen Gedankengang in die ältere Mizellarthese hineingebracht. Sie nehmen an, daß in hochmolekularen Substanzen vom Typus der natürlichen Gerüststoffe die van der Waals'schen Kräfte, die die Hauptvalenzketten zusammenhalten, sehr groß sind. Diese als Molkohäsions-, Mizellarkräfte, bezeichneten höheren Kräfte sind abhängig von der Länge der Hauptvalenzketten und dem polaren Charakter des Stoffes. Durch Übertragung des Dunkel'schen Gesetzes<sup>21)</sup>, wonach sich die Molkohäsion im kondensierten Zustand annähernd additiv zusammensetzt aus Inkrementen für die den Stoff aufbauenden Radikale, errechnen die Autoren, daß die Mizellarkräfte bei sehr langkettigen und viele polare Gruppen enthaltenden Hochpolymeren den Energiegehalt der Hauptvalenzbindungen überschreiten können. Die Hauptvalenzketten sind hiernach von bestimmter Länge an durch Kohäsion fest miteinander verbunden, so daß sie in Lösung sich nicht voneinander trennen, sondern Mizelle bilden. Es ist, wie K. H. Meyer bemerkt<sup>22)</sup>, in der Tat interessant, festzustellen, daß die Natur bei ihren Gerüststoffen Verbindungen mit gerade denjenigen Gruppen bevorzugt, die besonders hohe Inkremente der Molkohäsion liefern: der Hydroxylgruppe in Kohlenhydraten, der Säureamidgruppen in Eiweißkörpern. Aus diesen Überlegungen ergibt sich die Meyer-Mark'sche Anschauungsweise: „Wir haben von allem Anfang an der Überzeugung Ausdruck gegeben, daß die Verhältnisse in den Lösungen der hochpolymeren Substanzen sehr kompliziert sind und daß man im allgemeinen weder einheitliche Mizelle noch isolierte Hauptvalenzketten vor sich hat. Es spricht manches dafür, daß in gewissen Fällen (sehr verdünnte Lösung, relativ hohe Temperatur, besonders starkes Quellungsmedium) auch bei einer bloßen Quellung bereits eine Längsteilung der Mizelle stattfindet, so daß man in der Lösung einen gewissen mizellaren Abbau der Zellulose feststellen kann. Man muß aber den chemischen Abbau der Mizelle durch Sprengen der glukosidischen Sauerstoffbrücke und die mizellare Zerteilung durch Abdeckung der Nebervalenzen scharf auseinander halten. Wir halten es nach wie vor für wahrscheinlich, daß die im festen Zustand mit Sicherheit nachgewiesenen Mizelle — in sich festgefügte Bündel von Hauptvalenzketten — auch in den Lösungen ihren Zu-

<sup>19)</sup> Th. Lieser und Robert Ebert, Ann. Chemie (im Druck).

<sup>20)</sup> K. H. Meyer und H. Mark, Zusammenfassung: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930).

<sup>21)</sup> M. Dunkel, Z. physik. Chem., Abt. A 138, 42 (1928).

<sup>22)</sup> K. H. Meyer, Angew. Chem. 41, 943 (1928).

sammenhält in der Regel nicht verlieren. Der erstere ist irreversibel und bedingt wegen der Abnahme der Kettenlänge gleichzeitig eine Lockerung der mizellaren Struktur, der letztere ist in Lösung unter Umständen reversibel und erhöht die Reaktivität des Produktes außerordentlich, ohne z. B. seine Festigkeit herabzusetzen<sup>23)</sup>. „Daß diese Teilchen aber wegen der starken Solvation sich von den Mizellen im festen Zustand unterscheiden, unterliegt keinem Zweifel.“<sup>24)</sup> „Bei Mizellen aus sehr langen Hauptvalenzketten wird die Mizelle sehr festgefügt sein, wodurch Unlöslichkeit und festes mechanisches Gefüge zustande kommen. Bei kürzeren Ketten, wie sie bei Abbauprodukten der Zellulose anzunehmen sind, ist das Gefüge lockerer, da die Mizellarkräfte geringer sind. Bei noch kleineren Ketten stellen sich Gleichgewichte zwischen kolloiden Mizellen und kristalloidgelösten Einzelmolekülen ein.“<sup>25)</sup>

Die Meyer-Mark'sche Anschauungsweise von den Lösungszuständen der Zellulose ist zur Hauptsache auf eine bewundernswerte Intuition gegründet. Immerhin existiert ein zuverlässiger experimenteller Befund, der darauf hindeutet, daß in den Lösungen sehr hochpolymere Zellulosen in Kupferoxydammoniak und als Viskose Sekundärteilchen vorhanden sind<sup>26)</sup>. Die aus Kupferoxydammoniak und Viskose ausgefallte Zellulose gibt ein deutliches Debye-Scherer-Diagramm, was eindeutig zeigt, daß man regellos umherliegende Kristallite oder Mizelle vor sich hat. Die röntgenographisch feststellbaren Kristallite können in zweierlei Weise entstanden sein:

1. Dadurch, daß in der Lösung vorhandene gequollene Sekundärteilchen (Mizelle oder Schwärme) durch den Zusatz des Fällungsmittels entquellen und dadurch röntgenographisch feststellbar werden.

2. Dadurch, daß die isoliert in der Lösung sich befindlichen Hauptvalenzketten beim Ausfällen zusammenkristallisieren.

Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten stellten F. Moll und G. v. Susich<sup>27)</sup> folgende Experimente an: Es wurden Lösungen der Zellulose in Kupferoxydammoniak und als Xanthogenat einmal äußerst rasch, im Bruchteil von Sekunden, das andere Mal sehr langsam, bis zu 8 Tagen, ausgefällt. Die Röntgendiagramme der ausgefallten Zellulosen waren einander gleich. Dasselbe Ergebnis wurde erhalten, als die Zellulose aus 1 Proz. und aus 5 Proz. Lösung sowie bei Gegenwart von sehr viel Verunreinigungen (Hemizellulose) regeneriert wurde.

Diesen Experimenten scheint in der Tat eine große Beweiskraft inne zu wohnen, da man es sich kaum vorstellen kann, daß isolierte Hauptvalenzketten bei momentaner Ausfällung zu Kristalliten zusammenzutreten vermögen, da das Mißverhältnis zwischen Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit<sup>28)</sup> ein ganz ungeheures ist. Selbstverständlich, und wie bereits Mark<sup>29)</sup> bemerkt, ist es unberechtigt, die Schlüsse aus

<sup>23)</sup> Z. physik. Chem. 2, 115 (1928).

<sup>24)</sup> K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2001 (1931).

<sup>25)</sup> K. H. Meyer, Angew. Chem. 41, 943 (1928).

<sup>26)</sup> H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932), 108.

<sup>27)</sup> F. Moll und G. v. Susich, Kolloid-Z. 53, 40 (1930).

<sup>28)</sup> F. Haber, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1719 (1922).

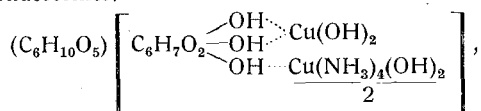
<sup>29)</sup> H. Mark, loc. cit. S. 110.

diesen Versuchen ohne weiteres auf andere Zellulose-derivate zu übertragen, vielmehr zeigten die Versuche, daß bei Zellulosenitrat- und -azetat- die Güte der nach dem Ausfällen entstehenden Diagramme sehr von der Kettenlänge in der Ausgangslösung abhängig ist, in dem Sinne, daß bei größerer Kettenlänge Sekundärteilchen bevorzugt sind, während sie bei kleinerer Kettenlänge fehlen. Auch hieraus ergibt sich der Hinweis, daß die Prüfung des Lösungszustandes der Zellulose von Fall zu Fall zu erfolgen hat und daß Verallgemeinerungen nicht zulässig sind.

Wenn man die beiden unter II und III diskutierten Fälle, von denen II hauptsächlich von Staudinger, III z. B. von Meyer und Mark verfochten wird, betrachtet, so stellt man fest, daß beide Auffassungen von Voraussetzungen ausgehen, für die eine beweiskräftige experimentelle Stütze an sich nicht erbracht ist. Während Meyer und Mark die Voraussetzung machen, daß die Mizellarkräfte so groß sind, daß sie die Hauptvalenzketten auch in Lösung in der Regel zusammenzuhalten vermögen, hält Staudinger dafür, daß ohne Rücksicht auf die Stärke der Molkohäsionskräfte die Solvatationsenergie imstande ist, jene zu überwinden. Es sollen also die Kräfte, die die Fadenmoleküle im festen Zustand zum Mizell zusammenschließen, abgelöst werden von den Kräften, die vom Lösungsmittel ausgehen<sup>30</sup>).

Es handelte sich nun darum, den Entscheid zwischen beiden Auffassungen herbeizuführen, und zwar wenn irgend möglich auf Grund einer rein chemischen Methode. Es gelang nun unlängst, ein derartiges chemisches Experiment anzustellen, dem der Verfasser eine entscheidende Beweiskraft hinsichtlich der hier zu treffenden Alternative zumaß<sup>31</sup>). Wegen seiner grundsätzlichen Bedeutung und der Tragweite der aus ihm gezogenen Folgerungen sei es zusammenfassend beschrieben.

Es handelte sich um die Aufklärung des Lösungszustandes der Zellulose in Kupferoxydammoniak, und hier war es zunächst nötig, die Natur und die Zusammensetzung der der Lösung zugrunde liegenden Zellulose-Kupfer-Verbindung zu klären. Mit Hilfe einer neuen Methode gelang die Abscheidung dieser Verbindung, deren analytische Zusammensetzung im Gegensatz zu Zusammensetzungen monomolekularer Kohlenhydrate einer stöchiometrischen Formel nicht gehorchte. Es wurde dargetan, daß die Reaktion der Zellulose in Kupferoxydammoniak eine pseudo-stöchiometrische Reaktion ist<sup>32</sup>). Die der Lösung zugrunde liegende Verbindung entspricht der folgenden Pseudoformel:



wobei der in runder Klammer stehende Ausdruck die im Mizellinnern gelegenen Glukoseanhydridketten darstellt, die der Reaktion nicht zugänglich sind, und der in eckiger Klammer stehende Ausdruck die an der Mizelloberfläche gelegenen Glukoseanhydridketten enthält, die allein mit Kupferhydroxyd bzw. Cuprammin zu reagieren vermögen, und unter der weiteren Voraussetzung, daß sich Mizelloberfläche und Mizell-

inhalt durchschnittlich annähernd wie 1,1:1 verhalten. Es ist nötig, darauf hinzuweisen, daß auch bei zahlreichen anderen Reaktionen der Zellulose, insbesondere auch bei der Xanthogenatreaktion<sup>33</sup>) dasselbe Verhältnis von reagierenden an der Oberfläche des Mizells gelegenen Hauptvalenzketten und nicht reagierenden, im Innern des Mizells gelegenen Ketten vorliegt. Es war dem Verfasser nicht möglich, einen anderen plausiblen Grund einzusehen für die Tatsache, daß in Schweizer's Reagens wie auch als Xanthogenat fast die Hälfte aller vorhandenen  $C_6H_{10}O_5$ -Reste nicht in Reaktion tritt, als den herangezogenen. Gestützt auf die in den genannten Arbeiten angeführten rein chemischen Experimente sieht es der Verfasser als gesichert an, daß die Zellulose in ihren Lösungen in Kupferoxydammoniak und als Viskose nur bis zu den Mizellen aufgeteilt ist. In diesen Befunden liegt eine experimentelle Stütze für die Meyer-Mark'sche Auffassung, daß die Molkohäsionskräfte, die den Zusammenhalt der Mizelle bewirken, zum mindesten nicht immer von den Solvatationskräften überwunden werden. Wie bereits oben bemerkt, muß man sich hüten, an einem System gemachte Feststellungen ohne weiteres auf ein anderes zu übertragen. Auch der Verfasser ist sich klar darüber, daß eine Prüfung von Fall zu Fall einsetzen muß, und er glaubt, daß zum mindesten in einem weiteren, nunmehr aufzuführenden Fall eine Klärung erreicht ist.

Vor einiger Zeit wurde beobachtet<sup>34</sup>), daß die großmolekularen organischen Basen imstande sind, bei hinreichender Konzentration und ausreichendem Molekulargewicht die Zellulose in Lösung zu bringen. Diese Fähigkeit besaßen z. B. Tetraalkylammonium-, -phosphonium- und -arsoniumbasen sowie Trialkylsulfonium- und -selenoniumbasen. Die Löseverhältnisse der Tetraalkylammoniumbasen, und zwar die zur Lösung erforderlichen Mindestkonzentrationen, sind in dem folgenden Kurvenbild aufgezeichnet.

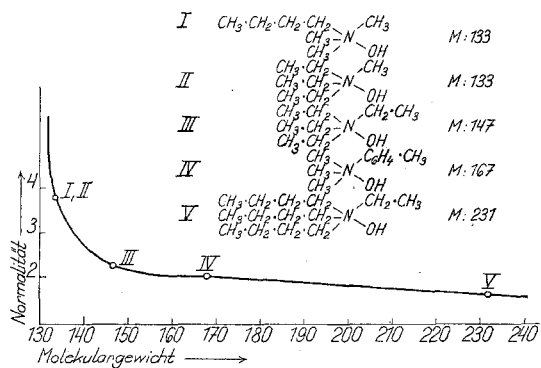


Fig. 1

Man sieht, daß unterhalb eines gewissen Molekulargewichtes der Base auch die höchsten Konzentrationen eine Lösung der Zellulose nicht zu bewirken vermögen. So sind 3,8 n Trimethyl-butyl- und Triäthyl-methyl-ammoniumhydroxyd, die beide das Molekulargewicht 133 haben, noch eben befähigt, Zellulose noch völlig in Lösung zu bringen. Trimethylpropylammoniumhydroxyd mit dem Molekulargewicht

<sup>30</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1173 (1936).

<sup>31</sup>) Th. Lieser, Ann. Chem. 528, 276 (1937).

<sup>32</sup>) Über die Reaktionsweisen der Zellulose vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Buch S. 122.

<sup>33</sup>) Th. Lieser, Ann. Chem. 464, 43 (1928); 470, 104 (1929); 483, 132 (1930).

<sup>34</sup>) Th. Lieser und Erich Leckzyck, Ann. Chem. 522, 56 (1936).

119 bewirkt nur noch starke Quellung. — Dafür, daß nicht so sehr das Molekulargewicht des organischen Hydroxyds für die Lösefähigkeit entscheidend ist, als vielmehr das Molekularvolumen, sprechen einmal die Tatsache, daß Zäsiumhydroxyd (Molekulargewicht 149,8) in keiner Konzentration imstande ist, Zellulose in Lösung zu bringen, und weiter die bei der Arsonium- und Selenoniumbasen angetroffenen Verhältnisse. Das Molvolumen der Lösungsmittel wird in das unten zu entwerfende Bild vom Lösungszustand der Zellulose in den organischen Basen eingehen. — Die Frage, worauf das Lösungsvermögen der organischen Basen beruht, wurde in Analogie zu der gewöhnlichen Merzerisierungsreaktion als chemische Reaktion zwischen Zellulose und organischer Base gedeutet dergestalt, daß der Lösung Molekülverbindungen zugrunde liegen. Für diese Auffassung sprechen unter anderem die Befunde, daß die organischen Basen die Zellulose in der Kälte bei niedriger Konzentration zu lösen vermögen wie bei höherer Temperatur und daß beim Verdünnen mit Wasser die gelöste Zellulose wieder ausfällt; d. h. die Additionsverbindungen dissoziieren.

Es sprachen nun einige Experimente für die Wahrscheinlichkeit, daß es sich bei der Lösung der Zellulose in organischen Basen um einen von dem als mizellar erkannten Lösungszustand der Zellulose in Kupferoxydammoniak abweichenden Vorgang handelt. Einmal läßt sich die in organischen Basen gelöste Zellulose leicht perxanthogenieren<sup>35</sup>), was zur Voraussetzung haben muß, daß alle Hydroxyde der Zellulose vorher in permutoide Reaktion mit organischer Base getreten sind. Weiter erweist sich native Zellulose auf dem Umwege über die organischen Basen als löslich in etwa 0,7 n Natronlauge<sup>35</sup>). Diese Befunde schienen darauf hinzudeuten, daß die organischen Basen imstande seien, über das Kupferoxydammoniak hinaus die Zellulose mizellar zu destrukturen, sie aufzuteilen bis zu den isolierten Hauptvalenzketten. In diesem Falle stand zu erwarten, daß die Viskositätsverhältnisse der Zelluloselösungen in organischen Basen durchaus andere sein würden wie in mizellaren Lösungen, z. B. Kupferoxydammoniak. Es wurde daher eine Untersuchung der Viskositätsverhältnisse der Zellulose in den neuen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung<sup>36</sup>) besagen, daß die spezifische Viskosität von gereinigter Baumwolle und Verbandwatte, gelöst in organischen Basen und verdünnt mit 0,7 n Base oder 0,7 n Natronlauge, bei 1% etwa dreimal so groß ist wie die der gleichen Zellulosen in Kupferoxydammoniak. Weiter erwies sich  $\eta_{sp}$  als temperaturabhängig in dem Sinne, daß sie mit steigender Temperatur geringer wird, sich also der spezifischen Viskosität in Kupferoxydammoniak nähert. Ebenso erwies sie sich im Gegensatz zu der spezifischen Viskosität der Zellulose in Kupferoxydammoniak als etwas konzentrationsabhängig.

Der Verfasser glaubte aus den angetroffenen abweichenden Viskositätsverhältnissen der Zellulose in organischen Basen nicht den Schluß ziehen zu dürfen,

<sup>35</sup>) Aus sonstigen Lösungen, z. B. Kupferoxydammoniak, umgefällte noch feuchte Zellulosen bedürfen zur Löslichkeit einer 2 n Natronlauge.

<sup>36</sup>) Th. Lieser und Robert Ebert, Ann. Chem. (im Druck). [Es wurde im Ostwald-Viskosimeter gearbeitet, nachdem Modellmessungen ergeben hatten, daß das Ubbelohde-Viskosimeter zu den gleichen Resultaten führt.]

daß hier ein grundsätzlich anderer Lösungszustand vorliege wie in sonstigen Zelluloselösungen. Dieses um so weniger, als noch eine andere eigentümliche Beobachtung gemacht wurde, nämlich die, daß die Viskositätsverhältnisse der Zellulose in dem von Traube aufgefundenen Lösungsmittel für Zellulose, dem Kupferäthylendiamin, durchaus analog sind denen in organischen Basen. Für die Lösungen der Zellulose in dem Traube'schen Reagens aber glaubte der Verfasser auf Grund chemischer Befunde (vgl. Fußnote 31) den mizellaren Zustand als gesichert ansehen zu müssen.

Zur Deutung dieser anscheinend widerspruchsvollen Befunde und unter der Voraussetzung, daß der mizellare Charakter der Zelluloselösung in Kupferoxydammoniak feststehe, glaubte der Verfasser diskutieren zu müssen, ob die Viskosität überhaupt ein strenger Ausdruck für die Lösungszustände der Zellulose ist. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß die Staudinger'sche Viskositätsbeziehung  $\eta_{sp} = K_m \cdot M \cdot c$  zu ihrer exakten Gültigkeit verschiedener Hilfsannahmen bedarf. Die wichtigste dieser Hilfsannahmen steht mit den hier mitgeteilten neuen Experimentalbefunden in Widerspruch. Die sehr großen Unterschiede der spezifischen Viskositäten von ungelösten nativen Zellulosen in Schweizerlösung und polymer-analoger Nitrozellulosen in Butylazetat glaubt Staudinger mit folgender Annahme<sup>37</sup>) erklären zu dürfen. Die nativen Zellulosen stellten sehr hochmolekulare Ester dar, die bei alkalischer Behandlung, z. B. beim Lösen in Schweizer's Reagens und bei intensiver Merzerisierung verseift würden, und die danach einen ähnlichen Polymerisationsgrad aufwiesen wie die zugehörigen Nitrozellulosen<sup>38</sup>). Die gleiche Anschauung, daß durch Alkalieinwirkung eine Spaltung von Valenzbindungen nativer Zellulose viel schneller erfolge als in saurer Lösung, spricht auch af Ekenstam aus<sup>39</sup>), deswegen, weil er für native Zellulose in Schweizer-Lösung mehrfach kleinere spezifische Viskositäten findet wie in Phosphorsäure. Diese Deutung scheidet nach der nunmehrigen Kenntnis der Viskositätsverhältnisse der Zellulose in organischen Basen mit Sicherheit aus, denn die Lösungen der Zellulose in den sehr starken organischen Basen zeigen mehrfach höhere Viskosität wie in der schwachen Schweizer-Base. Andererseits besitzen die Lösungen der Zellulose in dem noch schwächer basischen Kupferäthylendiamin eine ähnlich hohe spezifische Viskosität wie in organischen Basen und konzentrierten anorganischen Säuren. Diese Widersprüche stützen die Anschauung verschiedener Autoren, daß eine einfache Beziehung zwischen Viskosität und Molekülgröße der Zellulose nicht bestehe. Fest scheint hier nur zu stehen, daß hochpolymerer Charakter und Viskosität gleichsinnig zunehmen.

Wenn man sich der vom Verfasser gestützten Ansicht anschließt, daß in Kupferoxydammoniak und in Viskose nicht die isolierten Makromoleküle, sondern die ursprünglichen Zellulosemizelle vorliegen, dann scheint die nächstgelegene Konsequenz die zu sein, daß eine Bestimmung des chemischen Molekular-

<sup>37</sup>) H. Staudinger, Cellulosechem. 15, 66 (1934).

<sup>38</sup>) In einer neuen Untersuchung hält Staudinger es nicht für sicher, ob esterartige Brückenverbindungen zwischen den Fadenmolekülen der nativen Zellulose vorhanden sind. Ann. Chem. 529, 224 (1937).

<sup>39</sup>) Alf af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 552 (1936).

gewichts<sup>40)</sup> der gelösten Zellulose mit Hilfe physikalischer Methoden, z. B. durch Osmose, Viskosimetrie, Bestimmung in der Ultrazentrifuge, nicht denkbar ist, da man auf diese Weise höchstens das durchschnittliche Mizellgewicht, Teilchengewicht, bestimmen kann. Bei dieser Annahme, daß z. B. das von Staudinger viskosimetrisch ermittelte „Molekulargewicht“ der Zellulose deren Mizellgewicht darstelle, würde man aber insofern in Schwierigkeiten kommen, als dann das wirkliche Molekulargewicht — das Gewicht des einzelnen Makromoleküls, dessen sämtliche Atome durch Hauptvalenzen verbunden sind —, um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sein würde, welche Folgerung wiederum im Widerspruch stehen würde mit anderen wohlbegründeten Erfahrungen der Zellulosechemie.

Ehe nun einer plausibleren Betrachtungsweise Ausdruck gegeben wird, sei nochmals zurückgekommen auf die bereits oben angeschnittenen Lösungsverhältnisse der Zellulose in organischen Basen. Gegen die Annahme des gemäß sonstigen Befunden wahrscheinlichen molekularen Lösungszustandes sprach ein partieller Mißerfolg bei den Versuchen, die in organischen Basen gelöste Zellulose permutoide zu verkupfern<sup>41)</sup>. Die Ergebnisse der Verkupferung lagen etwa in der Mitte zwischen den für mizellare und permutoide Verkupferung errechneten Werten. Nachdem nun bei der Viskositätsuntersuchung der Zellulose in organischen Basen eine starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität beobachtet worden war, lag der Gedanke nahe, die permutoide Verkupferung nochmals zu versuchen, jedoch bei tiefen Temperaturen. In Ausführung dieser Experimente ergab es sich, daß mit sinkender Temperatur die permutoide Verkupferung vollkommener wird, bis bei etwa  $-24^{\circ}$  der theoretische Wert erreicht wird. Je höher polymer die Zellulose ist — je höher die Mizellarkohäsion! — um so tiefer liegt die für die vollkommene permutoide Verkupferung erforderliche Temperatur. Mit diesem Experiment schien das letzte Beweisstück geliefert, das zu einer wohlbegründeten Auffassung vom Lösungszustand der Zellulose in organischen Basen noch fehlte. Dieser stellt sich nunmehr folgendermaßen dar: Die starken organischen Basen sind imstande, bei genügender Volumgröße und ausreichender Konzentration die Zellulose unter Bildung von Molekülverbindungen in Lösung zu bringen, dergestalt, daß sie die an der Mizelloberfläche gelegenen Hauptvalenzketten unter Überwindung der Mizellarkräfte auseinanderdrängen, bis zu den im Mizellinnern gelegenen Fadenmolekülen vordringen und diese gleichfalls unter Bildung von Molekülverbindungen solvatisieren. Tiefe Temperatur begünstigt die Bildung dieser wie aller Molekülverbindungen, bei höherer Temperatur dissoziieren sie. D. h. bei tiefer Temperatur erfolgt permutoide Reaktion, in deren Gefolge molekulare Lösungszustand. Bei höherer Temperatur mit steigender Dissoziation der Molekülverbindungen wächst die Neigung zum mizellaren Lösungszustand. Ganz analoge Verhältnisse dürften, abgesehen von hydrolytischen Einflüssen, bei der Lösung der Zellulose in den konzentrierten anorganischen Säuren vorliegen. Beide Agenzien mit ihrem vehementen Charakter nehmen eine besondere Stellung unter den „Lösungsmitteln“ für Zellulose ein. Die „gelinden“ Lösungsmittel hingegen, z. B. Schweizer's Reagens, ver-

mögen die Mizellarkräfte der hochpolymeren Zellulose nicht zu überwinden.

Wenn wir es jetzt als gesichert ansehen, daß die Zellulose in Kupferoxydammoniak und Kupferäthylendiamin mizellar, in organischen Basen bei tiefer Temperatur molekular gelöst ist, und nunmehr bedenken, daß die spezifischen Viskositäten trotz verschiedener Lösungszustände gleich bzw. gleicher Größenordnung sind, so muß man zu der Frage kommen, ob die Viskositätsverhältnisse beim Vorliegen von Linearkolloiden überhaupt einen Ausdruck für den Lösungszustand darstellen. Der Verfasser möchte diese Auffassung zur Diskussion stellen, daß mizellare und molekulare Zelluloselösungen *ceteris paribus* annähernd gleiche spezifische Viskosität besitzen. Ob also z. B. 50 Fadenmoleküle isoliert voneinander vorliegen oder ob sie zu einem Mizell zusammengeschlossen sind, ihre spezifischen Viskositäten sind von gleicher Größenordnung. Diese Anschauung vermag die meisten Widersprüche zu erklären. Es wird verständlich, wenn polymerhomologe Reihen nach Staudinger gleichmäßig ansteigende spezifische Viskosität besitzen, da die mit steigender Kettenlänge wachsenden Mizellarkräfte wohl ein kompaktes Mizell zu formieren vermögen, dieses aber in seinem viskosimetrischen Verhalten in keinem Stadium zum Ausdruck kommt. Weiter wird begreiflich, warum polymeranaloge Reihen eine ähnliche spezifische Viskosität zeigen. Bei Zellulosederivaten, deren Hydroxyle abgedeckt sind, z. B. durch Veresterung, Verätherung<sup>41)</sup>, ist es sehr wohl möglich, daß sie infolge mangelnder polarer Gruppen eine verminderte mizellare Kohäsion besitzen, und daß sie infolgedessen leicht bis zu den isolierten Fadenmolekülen aufgeteilt werden können. Dieser Möglichkeit steht derzeit nichts im Wege, und tatsächlich deuten die von Katz und Samwell<sup>42)</sup> durchgeführten Spreitungsversuche mit Azetylzellulose auf molekularen Lösungszustand hin. In anderen Fällen wieder wiesen Spreitungsversuche auf das Vorliegen von Aggregaten hin<sup>43)</sup>. Für Nitrozellulose kam Matthieu<sup>44)</sup> auf Grund des Zusammenhangs zwischen Lösungskonzentration und Ausbildung der Röntgenogramme zu dem Schluß, daß in ganz verdünnten Lösungen einzelne Fadenmoleküle voneinander praktisch isoliert seien, daß sich aber mit zunehmender Konzentration Gruppen ausbilden, die für die Natur der entsprechenden Diagramme von Wichtigkeit seien. Bemerkenswert ist Matthieu's Meinung: Die wiederholt diskutierte Alternative isolierte Ketten einerseits, Schwärme andererseits werde hierdurch zu einer Frage über das Ausmaß der Aggregation abgeschwächt und führe zugleich zu einer Reihe neuer Probleme: Wie die Aggregation abhängt von der Konzentration, der Temperatur, der Kettenlänge, der Natur des Quellungsmittels usw. — Der von Staudinger viskosimetrisch ermittelten Molekulargröße ist die vom Verfasser dargelegte Auffassung an sich ebenfalls nicht

<sup>41)</sup> Nach K. H. Meyer und H. Mark, Z. physik. Chem. Abt. B 2, 138 (1928), erreicht man dann in allen Fällen permutoide Quellbarkeit der Mizelle, und das Röntgenogramm verschwindet bei der Quellung weitgehend.

<sup>42)</sup> Katz und Samwell, Ann. Chem. 472, 241 (1929); 474, 296 (1929).

<sup>43)</sup> Zocher und Stiebel, Z. physik. Chem., Abt. A 147, 401 (1930).

<sup>44)</sup> Ref. von H. Mark, Naturwiss. 21, 198 (1933).

<sup>40)</sup> Vgl. zur Definition H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2357 (1935).



hinderlich. Weiter widerspricht die von verschiedenen Autoren gemachte Beobachtung, daß aus Lösung umgefällte Zellulosen noch feucht löslich sind in Natronlauge, nicht der Möglichkeit eines vorherigen mizellaren Lösungszustandes der Zellulose. Ebenso wie eine mizellare Absättigung der Zellulose mit Kupferhydroxyd bzw. Kuprammin oder sogar eine partielle mizellare Xanthogenierung genügt, um Löslichkeit des ganzen Mizells herbeizuführen, reicht auch mizellare Bildung der Zellulose—Alkali—Molekül—Verbindung aus zur Löslichkeit. Dahingehend sei die jüngst von Staudinger<sup>45)</sup> entwickelte Vorstellung variiert. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß es durchaus nicht nötig ist, die Existenz von Hauptvalenzbrückenverbindungen zwischen den Fadenmolekülen der nativen Zellulose anzunehmen, wie Staudinger einerseits (vgl. Fußnote 37) und af Ekenstam andererseits (vgl. Fußnote 39) aus Viskositätsuntersuchungen und Staudinger und Daumiller<sup>46)</sup> auf Grund der Unlöslichkeit azetylierter nativer Zellulose schließen. Jene Verhältnisse wurden oben erörtert; für diese genügt die Vorstellung, daß bei den höchstpolymeren Zellulosen die Mizellarkohäsion auch nach Abdeckung der polaren Gruppen stark genug ist, um die Fadenmoleküle zusammenzuhalten, und daß das riesige „koordinative Molekül“ eben nicht löslich ist.

Schließlich bedeuten die Ergebnisse, die bei der Regenerierung von Zellulosen aus ihren Lösungen angetroffen wurden, eine weitere Stütze für die hier präziserte Meyer-Mark'sche Anschauung, daß die

<sup>45)</sup> H. Staudinger, Ann. Chem. 529, 227 (1937).

<sup>46)</sup> H. Staudinger und Daumiller, Ann. Chem. 529, 223 (1937).

Zellulose in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad eine starke Neigung besitzt, ihre ursprünglichen Mizelle in der Lösung zu erhalten. Wie schon früher mitgeteilt (vgl. Fußnote 31), führt die Verkupferungsmethode zu dem Ergebnis, daß auch aus anorganischen Säuren und den starken organischen Basen regenerierte Zellulosen ein ganz ähnliches Verhältnis von Mizelloberfläche zu Mizellinhalt besitzen wie die nativen Zellulosen. Dieser Befund ist nur zu vereinigen mit der Erklärung, daß auch in diesen Agenzien die Mizellarkräfte selbst bei völliger permutoider Reaktion zu einem wenigstens sehr geringen Teil erhalten bleiben, so daß sie ausgehend von diesem geringen Rest bei der „Entquellung“, der Regenerierung, sich sukzessive verstärkend die ursprünglichen Mizelle wieder aufzubauen vermögen.

#### Zusammenfassung.

Ausgehend von einer Darstellung der Auffassungen verschiedener Autoren über die Lösungszustände der Zellulose wurde eine durch neue Experimente gestützte präziserte Anschauungsweise dargelegt, die auf Vorstellungen zurückgeht, die von K. H. Meyer und H. Mark entwickelt wurden. Gemäß dieser Betrachtungsweise besitzen die Lösungen der Zellulose in Kupferoxydammoniak und Kupferäthylendiamin, wie auch als Xanthogenat, mizellaren Charakter, während in organischen Basen, und wahrscheinlich in anorganischen Säuren, bei tiefer Temperatur die isolierten Fadenmoleküle existieren, die mit steigender Temperatur zur Rückbildung der ursprünglichen Mizelle neigen. — Es wurde die Auffassung ausgesprochen, daß die Viskositätsverhältnisse keinen charakteristischen Ausdruck darstellen für die Lösungszustände der Zellulose.

## Referate.

### I. Grenzschichtforschung.

(Physik und Chemie der Grenzschichten  
Kapillarität, Adsorption, heterogene  
Katalyse usw.)

Bond, W. N., Die **Oberflächenspannung einer bewegten Wasserfläche**. (Proc. phys. Soc. 47, 549, 1935.)

Zwei koaxial gegeneinander gerichtete zylindrische Flüssigkeitsstrahlen breiten sich am Treffpunkt zu einer kreisförmigen Scheibe aus, deren Ebene senkrecht zur Achse der Strahlen liegt und aus deren Radius sich die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berechnen läßt. Sie wurde auf diesem Wege für Leitungswasser zu  $73,83 \pm 0,13$  dyn/cm bei  $15^\circ$  gefunden. Die Vorteile dieser Methode sind: rasche Erneuerung der Oberfläche (etwa 80mal in der Sekunde) und Unabhängigkeit vom Kontaktwinkel. F. Erbe.

Puls, H. O., Die **Oberflächenspannung einer bewegten Quecksilberfläche**. (Philos. Mag. (7), 22, 970, 1936.)

Nach der Methode von Bond (vgl. vorst. Ref.), an der kleine Verbesserungen angebracht wurden, wurde die Oberflächenspannung von Quecksilber zu  $475,5 \pm 2$  dyn/cm bei  $20^\circ$  bestimmt. F. Erbe.

### II. Film- und Fadenforschung.

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Dervichian, D. G., und M. Joly, **Über die Viskosität monomolekularer Oberflächenschichten**. (C. R. Acad. Sci. 204, 1318, 1937.)

Verff. untersuchen die Viskosität von auf Wasser befindlichen Filmen von Fettsäuren und Fetten mit Hilfe eines zweigeteilten Gefäßes, dessen Scheidewand einen hinsichtlich Weite und Länge veränderlichen Kanal aufweist; die Druckdifferenz zwischen den beiden Abteilungen wird durch bewegliche Kolben geregelt. Bei konstanter Kanalweite ist die Durchflußgeschwindigkeit für eine und dieselbe auf die Wasserfläche gebrachte Substanz proportional der Druckdifferenz und umgekehrt proportional der Kanallänge. Beim Vergleich der verschiedenen Substanzen untereinander werden die Unterschiede der Durchflußgeschwindigkeiten um so deutlicher, je enger der Kanal ist; oberhalb eines gewissen Kanaldurchmessers werden die Strömungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Filme gleich. Das kommt daher, daß der Widerstand gegen die Strömung sich aus zwei Faktoren zusammensetzt. Die im Innern der Oberflächenschicht selbst stattfindende Reibung, also die eigentliche Viskosität des Films, kommt vorwiegend