

**357. H. Staudinger und H. Freudenberger:
Über hochpolymere Verbindungen, 41. Mitteilung¹⁾:
Molekulargewichts-Bestimmungen an Acetyl-cellulosen.**

[Aus d. chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 4. August 1930.)

In einem Vortrag auf der Düsseldorfer Naturforscher-Versammlung²⁾ wurde an einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß Lösungen von polymer-homologen Stoffen in gleicher Konzentration um so viscoser sind, je länger die darin gelösten Moleküle sind. Solche Auffassungen sind bei Cellulose-Derivaten schon öfters vertreten worden, z. B. von Ost³⁾, welcher Celluloseacetate, die niederviscose Lösungen geben, als niedermolekular ansah, weiter von E. Berl⁴⁾ und I. Duclaux⁵⁾, welche Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekülgröße bei Nitrocellulosen auffinden wollten, ein Bemühen, das auf diesem Gebiet bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Derartige Versuche traten in den Hintergrund, als die Annahmen herrschend wurden, die Cellulose und ihre Derivate besäßen einen micellaren Aufbau, und die Teilchen in ihren Lösungen nicht als Moleküle, sondern als Micellen⁶⁾ angesehen wurden. Nach dieser Auffassung hängt die Viscosität einer Lösung z. B. von Acetyl-cellulose von der Größe und der Solvata-tion der Micellen ab, und es lassen sich deshalb aus Viscositäts-Bestimmungen keine Rückschlüsse auf die Molekülgröße ziehen⁷⁾. Nachdem aber bei polymer-homologen Kohlenwasserstoffen, den Poly-styrolen⁸⁾, Poly-prenen⁹⁾ gezeigt werden konnte, daß in ihren Lösungen Makro-moleküle und nicht Micellen vorliegen und infolgedessen Rückschlüsse aus der Viscosität auf das Molekulargewicht möglich sind, und nachdem sich weiter bei diesen Verbindungen quantitative Beziehungen zwischen beiden Größen ergeben hatten¹⁰⁾, konnten solche Untersuchungen auch bei den Celluloseacetaten mit Erfolg in Angriff genommen werden, in deren Lösungen sich ebenfalls Makro-moleküle und nicht Micellen befinden, wie in der voranstehenden Arbeit gezeigt worden ist.

I. Polymer-homologe Reihe der Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate.

Zur Herstellung dieser Verbindungen wurde nach H. Ost¹¹⁾ Cellulose mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Chlorzink acetyliert. Dabei werden die Kettenmoleküle der Cellulose mehr oder weniger abgebaut^{11a)};

¹⁾ 40. Mitteilung voranstehend. ²⁾ H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926].

³⁾ H. Ost, A. **398**, 323 [1913]; H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **32**, 68 [1919].

⁴⁾ E. Berl u. R. Büttler, Ztschr. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 82; C. **1910**, I 2074.

⁵⁾ Duclaux u. Wollmann, Bull. Soc. chim. France [4] **27**, 414 [1920].

⁶⁾ vergl. z. B. B. P. Karrer, Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925; K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928; K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. **41**, 935 [1928]; H. Mark, Vortrag auf der Hamburger Naturforscher-Versammlung, Naturwiss. **1928**, 892; vergl. dagegen Fikentscher u. Mark, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929].

⁷⁾ vergl. z. B. B. P. Karrer, Helv. chim. Acta **12**, 1144 [1929].

⁸⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

⁹⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 734 [1930].

¹⁰⁾ H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

¹¹⁾ H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **32**, 68 [1919]. Über die Zusammensetzung des Acetylierungsgemisches siehe K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, 412.

^{11a)} Dabei nehmen wir eine ganz gleichartige vercrackende Spaltung an wie bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Poly-oxymethylene, vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925], ferner A. **474**, 173 [1929].

und zwar konnten Triacetyl-cellulosen von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht, also polymer-homologe Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate dadurch erhalten werden, daß die Temperatur und die Dauer des acetylytischen Abbaus variiert wurden. Wir verfolgten z. B. die Acetolyse bei 60° und 80° genauer, dadurch, daß wir dem Acetylierungsgemisch nach dem Lösen der Cellulose von Zeit zu Zeit Proben entnahmen und deren Viscosität nach dem Verdünnen mit Eisessig auf eine Konzentration von 0.25-mol. resp. 0.29-mol. im Ostwaldschen Viscosimeter bestimmten.

Tabelle I.

Abnahme der Viscosität bei verschiedener Acetylierungsdauer und -temperatur.

Acetylierungs- Tem- peratur	Zeit in Stdn.	Relat. Viscosität des Acetyl.-Gemisches bei 20°	Molekulargewicht des isolierten Acetats (nach Tab. III)
60°	6	Acetat- Konzentration 0.25 Mol.	213
	11		18400
	16		65.8
	21		12500
	31		33.2
	41		10400
	51		8000
80°	120	Acetat- Konzentration 0.29 Mol.	6100
	0.75		4700
	1.25		5.07
	2.25		5.07
	3.75		2.26
	6.25		2.26

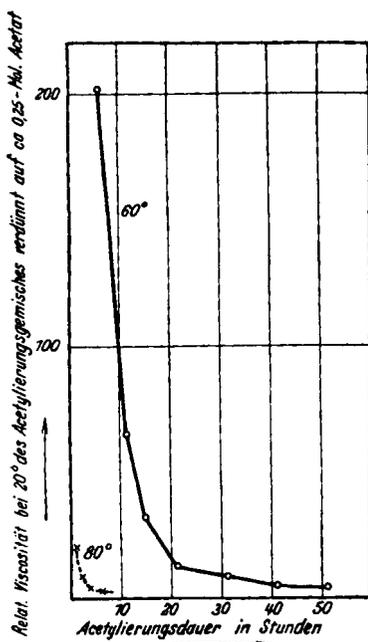


Fig. 1.

Aus Tab. I und Fig. 1 geht hervor, daß der Abbau des Cellulose-Moleküls bei Beginn der Reaktion sehr rasch erfolgt; später, nachdem kleinere Bruchstücke entstanden sind, schreitet die Acetolyse nur langsam weiter. In der anfänglichen hochviscosen Lösung sind Triacetyl-cellulosen vom Durchschnitts-Polymerisationsgrad 60 enthalten; nach 120-stdg. Einwirkung solche vom Durchschnitts-Polymerisationsgrad 10. Die großen Moleküle sind also weit empfindlicher und werden rascher abgebaut als die kleineren; derartige Erfahrungen macht man allgemein bei hochpolymeren Verbindungen, worauf schon öfter hingewiesen wurde, z. B. bei den Polyprenen¹²⁾ (Kautschuk) und den Poly-styrolen¹³⁾. Diese Faden-

¹²⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 63, 730 [1930]; H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. 63, 734 [1930].

¹³⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2922 [1929].

Moleküle sind langen, dünnen Stäben oder Glasfäden zu vergleichen, die mit zunehmender Länge zerbrechlicher werden.

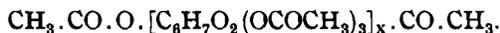
Acetyliert man Cellulose nach dem gleichen Verfahren in der Kälte, so geht die Reaktion sehr langsam nach wochenlangem Stehen vor sich. Man erhält dabei ein weniger abgebautes Produkt vom Polymerisationsgrad 150. Bei 30° entsteht nach 7-tägiger Acetylierungsdauer ein Produkt vom Polymerisationsgrad 130, nach 10-tägiger eines vom Polymerisationsgrad 100.

So kennt man jetzt eine polymer-homologe Reihe von Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten vom ersten Glied bis zu dem vom Polymerisationsgrad 150. Man kann in dieser Reihe verfolgen, wie die physikalischen Eigenschaften der Acetyl-cellulosen, die für die Technik, die Acetatseide- und die Film-Industrie, von so großer Bedeutung sind, mit dem Polymerisationsgrad in Beziehung stehen, wie z. B. die Festigkeit der Filme, die Quellfähigkeit der Acetate und die Viscosität der Lösungen von der Molekülgröße abhängen. Dabei ergeben sich ganz ähnliche Zusammenhänge wie bei den Poly-styrolen¹⁴⁾. Die höchstmolekularen Produkte sind sehr zäh und geben feste Filme. Sie quellen sehr stark und ihre Lösungen sind hochviscos, sie zeigen also typisch kolloides Verhalten. Es sind Eukolloide¹⁵⁾. Die Filme der niedermolekularen Produkte sind dagegen brüchig und spröde wie die der niederpolymeren Poly-styrole. Die niedermolekularen Acetate selbst lösen sich leicht, ohne zu quellen, und geben niederviscose Lösungen, verhalten sich also wie Hemi-kolloide.

Da das in der Kälte hergestellte Cellulose-acetat einen Polymerisationsgrad von 150 hat, kann man schließen, daß die native Cellulose noch höhermolekular ist¹⁶⁾, daß sie also ein Molekulargewicht von über 24 000 besitzt. Denn beim Verestern der Cellulose in der Kälte tritt bei der langen Einwirkungsdauer der Reagenzien ein starker acetolytischer Abbau, ein Ver-cracken der langen Moleküle¹⁷⁾ ein; da nach Tabelle I der acetolytische Abbau am Anfang der Reaktion am stärksten ist, so ist es wahrscheinlich, daß in einem Cellulose-Molekül 500—1000 Glucose-Reste kettenförmig gebunden sind, daß es also ähnliche Dimensionen wie das Kautschuk-Molekül hat. Darauf wird in einer weiteren Arbeit eingegangen.

II. Bestimmung der Molekülgröße.

Durch den acetolytischen Abbau erhält man Acetyl-cellulosen von verschiedener Kettenlänge, deren Endvalenzen durch Acetyl-Reste abgesättigt sind. Es handelt sich also, um die S. 2316 vorgeschlagene Nomenklatur zu gebrauchen, um Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate



¹⁴⁾ H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer u. S. Wehrli, B. 62, 252 [1929].

¹⁵⁾ Über die Nomenklatur vergl. Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 32, 2 [1923]; H. Staudinger, B. 62, 2898, Anm. 1 [1929].

¹⁶⁾ vergl. dazu K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz, G. Steinbrunn, B. 63, 1527 [1930].

¹⁷⁾ und nicht eine Aufspaltung von Micellen in die einzelnen Hauptvalenz-Ketten, vergl. K. H. Meyer, Naturwiss. 1929, 255.

Das Molekulargewicht dieser Produkte konnte nach der kürzlich von M. Bergmann und H. Machemer¹⁸⁾ für das Cellobiosan angegebenen Methode bestimmt werden; diese ist auch für höhermolekulare Celloglucan-Derivate vom Polymerisationsgrad 20—60 brauchbar, während sie von den Autoren bisher nur bei relativ niedermolekularen Produkten mit dem Polymerisationsgrad bis 13 angewandt wurde. Allerdings gibt sie vor allem bei hochmolekularen Produkten nicht völlig übereinstimmende Ergebnisse. Bei den folgenden Bestimmungen der Viscositäts-Molekulargewichts-Konstanten haben wir den Berechnungen die niedrigsten gefundenen Werte zugrunde gelegt. Bei der Berechnung der Molekülgröße der hochmolekularen Cellulose-acetate (vergl. Abschnitt V) wirkt sich dann ein Fehler derart aus, daß das Molekulargewicht derselben zu nieder gefunden wird.

Der Wert der Methode von Bergmann und Machemer liegt also darin, daß man durch Bestimmung einer charakteristischen Endgruppe die Kettenlänge und so den Polymerisationsgrad der niederen Glieder feststellen kann, ein Verfahren, wie es zum ersten Mal in der polymer-homologen Reihe der Poly-oxymethylene angewandt worden ist¹⁹⁾. Dieses Verfahren zur Ermittlung der Molekülgröße hat allerdings nur begrenzten Wert; denn bei sehr hochmolekularen Substanzen mit einem Polymerisationsgrad über 100 sind die Endgruppen im Vergleich zum Gesamtmolekül allgemein so unbedeutend, daß eine genaue Bestimmung derselben nicht mehr möglich ist. Deshalb läßt sich nach diesem Verfahren die Frage nach der Molekülgröße der Cellulose nicht endgültig lösen; denn hier handelt es sich um den Entscheid, ob der Polymerisationsgrad der Cellulose 50, 100 oder mehrere Hundert bis schließlich 1000 beträgt, also ob die Molekülgröße der Cellulose 8000 ist, wie es E. Heuser²⁰⁾ und anfangs K. H. Meyer und H. Mark²¹⁾ angenommen haben, oder ob sie weit höher ist, und dabei gibt die Methode der Endgruppen-Bestimmung zu ungenaue Resultate²²⁾.

Die einfachste Methode, die Molekülgröße in dieser Höhe zu bestimmen, sind viscosimetrische Messungen. Größenunterschiede von langen Molekülen geben sich durch leicht feststellbare Unterschiede in der Viscosität der Lösungen zu erkennen, und deshalb werden Viscositäts-Untersuchungen bei der Konstitutions-Aufklärung hochmolekularer Substanzen eine besonders bedeutungsvolle Rolle zu spielen haben²³⁾. Aber diese Methode ist nur anwendbar, wenn polymer-homologe Reihen von Verbindungen von den niedrigsten Gliedern bis zu den höchstmolekularen, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, vorliegen, wie dies bei der Reihe der Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate der Fall ist. Bei den niederen Gliedern läßt sich das Molekulargewicht nach

¹⁸⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, B. **63**, 316 [1930]. Die in dieser Arbeit angegebene Verseifungs- und Oxydationszeit mußte bei den höhermolekularen Produkten verlängert werden, und zwar wurde 3 Stdn. verseift und 2 Stdn. oxydiert.

¹⁹⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925].

²⁰⁾ E. Heuser, Ztschr. Elektrochem. **31**, 498 [1925].

²¹⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 593 [1928]; in II. Mitt., Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **2**, 128 [1929], geben die Autoren an, daß 60—100 Glucose-Reste mindestens in der Kette enthalten sind.

²²⁾ vergl. die Bemerkungen K. Freudenbergs u. Mitarbeiter, B. **63**, 1527 [1930], zu dieser Frage.

²³⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930]; Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

anderen Methoden, entweder durch osmotische Messungen oder durch Bestimmung der Endgruppen einwandfrei feststellen. Viscositäts-Messungen ergeben bei diesen Hemi-kolloiden Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viscosität; diese so gefundenen Viscositäts-Konstanten werden dann benutzt, um auf Grund von Viscositäts-Messungen das Molekulargewicht der hochmolekularen Verbindungen zu bestimmen.

III. Viscositäts-Molekulargewichts-Konstante.

Bei polymer-homologen Reihen der Poly-styrole²³⁾ und Polyprene²⁴⁾ wurde gefunden, daß die spezif. Viscosität η_{sp} gleichkonzentrierter Lösungen proportional mit dem Molekulargewicht ansteigt. Dabei ist Voraussetzung, daß η_{sp}/c konstant ist; also die Bestimmungen von η_{sp} dürfen nur in solchen Konzentrationen ausgeführt werden, wo dies der Fall ist, also in dem Gebiet der Sol-Lösungen²⁵⁾, wo die Moleküle noch frei beweglich sind. Hier gilt die Beziehung:

$$K_m = \eta_{sp}/c \cdot M.$$

K_m wird als Viscositäts-Molekulargewichts-Konstante bezeichnet. Bestimmt man die spezif. Viscosität der verschiedenen Acetyl-cellulosen, so zeigt sich, daß der Wert η_{sp}/c bei niedermolekularen Produkten, welche hemi-kolloiden Charakter haben, im Konzentrationsbereich einer 0.01–0.1-mol. Lösung annähernd konstant ist. Diese niedermolekularen Acetyl-cellulosen gehorchen also wie auch andere Hemi-kolloide annähernd dem Einsteinschen Gesetz. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt in der polymer-homologen Reihe der Acetyl-cellulosen die spezif. Viscosität schneller zu als die Konzentration; gleiche Erfahrungen wurden auch bei anderen höhermolekularen Produkten gemacht²⁶⁾. Hier sind die bei niedrigsten Konzentrationen erhaltenen η_{sp}/c -Werte der Berechnung zugrund zu legen. Berechnet man hieraus mittels der nach der Bergmann-Machemerschens Methode gefundenen Molekulargewichte die Konstante K_m , so zeigt diese nach Tabelle II ein nur geringes Schwanken.

Bei Beurteilung dieses Ergebnisses muß man bedenken, daß es sich nicht um einheitliche Substanzen handelt, sondern um Gemische von Polymer-homologen; diese Gemische können eine wechselnde Zusammensetzung haben. Ist ein solches Gemisch nur wenig fraktioniert, hat es also einen relativ hohen Gehalt an niedermolekularen Produkten, so kann das Durchschnitts-Molekulargewicht niedrig und trotzdem die Viscosität der Lösung relativ hoch sein infolge Anwesenheit von hochmolekularen Produkten. Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, daß bei solchen Gemischen von Polymer-homologen Produkte von gleichem Durchschnitts-Molekulargewicht Unterschiede in der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen aufweisen können²⁷⁾, wenn die Zusammensetzung variiert. Daß in der nachfolgenden Tabelle die Übereinstimmung der Konstanten relativ gut

²⁴⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. 63, 734 [1930].

²⁵⁾ H. Staudinger, B. 63, 931 [1930]. ²⁶⁾ Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930].

²⁷⁾ vergl. H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson u. S. Wehrli, Helv. chim. Acta 12, 934 [1929].

ist, liegt daran, daß die Einzelfractionen möglichst gleichmäßig aufgearbeitet wurden²⁸⁾.

Als Durchschnitt von K_m ergibt sich $1.6 \cdot 10^{-3}$; mittels dieses Wertes werden aus den bei den einzelnen Produkten gefundenen η_{sp}/c -Werten die Molekulargewichte zurückberechnet; denn so kann beurteilt werden, wie weit das Schwanken der Konstante die Berechnung des Molekulargewichts beeinflußt.

Auf Grund dieser Resultate gelangen wir zu der Schlußfolgerung, daß wie bei den anderen Reihen polymer-homologer Verbindungen, welche aus Faden-Molekülen bestehen, auch in der Reihe der Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate die spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen proportional mit dem Molekulargewicht ansteigt; es liegen also auch hier langgestreckte Faden-Moleküle vor²⁹⁾.

Tabelle II.

Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate, dargestellt mittels $ZnCl_2$.

Zeit in Stdn.	Bei 60°		η_{sp}/c ³⁰⁾	$K_m =$ $\eta_{sp}/c \cdot M$	Mol- gewicht bei $M = \eta_{sp}/c \times$ 1.6×10^{-3}	Durchschnitts- Polymeri- sations- grad
	Acetyl-Gehalt ^{29a)} in % Essigsäure ber. 62.5 %	Mol- gewicht jodo- metrisch				
6	62.27	18200	36.8	2.0×10^{-3}	23000	80
11	61.59	12500	21.1	1.7×10^{-3}	13200	45
16	—	10300	18.3	1.8×10^{-3}	11500	40
21	62.31	7700	13.2	1.7×10^{-3}	8200	28
31	—	6600	9.5	1.4×10^{-3}	6000	21
41	—	5100	7.1	1.4×10^{-3}	4400	15
51	63.93	4200	7.5	1.8×10^{-3}	4700	16
120	—	2900	4.3	1.5×10^{-3}	2700	10
Bei 80°						
0.75	64.39	8800	12.0	1.4×10^{-3}	7500	26
1.25	63.49	6800	9.8	1.4×10^{-3}	6100	21
2.25	64.39	—	10.0	—	6250	22
3.75	66.12	2800	4.0	1.4×10^{-3}	2500	9
6.25	64.73	1980	3.2	1.6×10^{-3}	2000	7
				Mittel	1.6×10^{-3}	

IV. Viscositäts-Konzentrations-Konstante.

Wie oben angeführt, wächst die Viscosität der Lösungen mit steigender Konzentration bei höhermolekularen Produkten nicht proportional, sondern um so stärker, je größer die Moleküle sind. Duclaux und Wollmann³¹⁾ haben

²⁸⁾ Die Versuche wurden wiederholt ausgeführt. In einer weiteren Versuchsreihe wurden etwas höhere Konstanten erhalten. Wir führen in Tabelle II die Versuchsreihe an, die die niedrigsten Werte für K_m geliefert hat. ²⁹⁾ vergl. B. 63, 928 [1930].

^{29a)} Die Acetyl-Bestimmungen wurden nach der Freudenbergschen Methode ausgeführt, A. 433, 230 [1923].

³⁰⁾ Die Messungen wurden im Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° in *m*-Kresol-Lösung ausgeführt.

³¹⁾ Duclaux u. Wollmann, Bull. Soc. chim. France [4] 27, 414 [1920], benennen diese Konstante spezif. Viscositätskonstante. Eine gleiche Gesetzmäßigkeit haben E. Berl u. Büttler gefunden; vergl. Cellulose-Chemie 1929, 47, vergl. auch Anm. 4.

bei Nitrocellulosen gefunden, daß folgende von Arrhenius³²⁾ vorgeschlagene Formel weitgehend die Beziehungen zwischen der relativen Viscosität und der Konzentration wiedergeben kann:

$$\eta_r = 10^{K_c \cdot c} \text{ oder } K_c = \log \eta_r / c.$$

Eine solche Konstante ergibt sich auch bei den Poly-styrolen und anderen hochpolymeren Verbindungen. Sie wurde Viscositäts-Konzentrations-Konstante K_c genannt. Zwischen den Viscositäts-Konzentrations-Konstanten von Vertretern einer polymer-homologen Reihe und dem Durchschnittsmolekulargewicht ergibt sich in der Reihe der Poly-styrole und der Poly-prene³³⁾ folgende Beziehung:

$$M = 10^4 \cdot K_c.$$

10^4 ist dabei eine neue Konstante, und da sie die Beziehung zwischen den Viscositäts-Konzentrations-Konstanten einer Reihe polymer-homologer Verbindungen und deren Molekulargewicht wiedergibt, soll sie als Molekulargewichts-Konzentrations-Konstante K_{mc} ³⁴⁾ bezeichnet werden.

Tabelle III.

Triacetyl-celloglucan-diacetate, dargestellt mittels $ZnCl_2$.

Bei 60°		K_c Mittel $K_c =$ $\log \eta_r / c$	$K_{cm} = M / K_c$	Molgewicht ber. $M = K_c$ $\times 1.6 \times 10^3$	Polymeri- sations- grad
Zeit in Stdtn.	Mol- gewicht jodometr.				
6	18200	11.5	1.58×10^3	18400	64
11	12500	7.8	1.61×10^3	12500	43
16	10300	6.5	1.59×10^3	10400	36
21	7700	5.0	1.54×10^3	8000	28
31	6600	3.8	1.73×10^3	6100	21
41	5100	2.9	1.76×10^3	4700	16
51	4200	2.6	1.62×10^3	4100	14
120	2900	1.4	2.07×10^3	2200	8
Bei 80°					
0.75	8800	5.1	1.72×10^3	8200	28
1.25	6800	4.2	1.62×10^3	6700	23
2.25	—	4.0	—	6400	22
3.75	2800	2.0	1.40×10^3	3200	11
6.25	1980	1.4	1.41×10^3	2200	8
Mittel			1.6×10^3		

Es wurde bei den polymer-homologen Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten die Viscositäts-Konzentrations-Konstante bestimmt, dadurch, daß Messungen in 5 verschiedenen Konzentrationen zwischen einer 0.01—0.1-mol. *m*-Kresol-Lösung vorgenommen wurden. Die Werte für $\log \eta_r / c$ haben bei höhermolekularen Produkten einen Gang; dies ist verständlich, da durch diese obige einfache Formel nicht sämtliche Einflüsse wiedergegeben werden, die bei steigender Konzentration die Viscosität verändern; es tritt hauptsächlich bei höhermolekularen Verbindungen starke Assoziation ein. Weiter

³²⁾ Arrhenius, Biochem. Journ. 11, 112 [1917].

³³⁾ H. Staudinger, B. 63, 921 [1930].

³⁴⁾ H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930].

muß man auch hier wieder im Auge behalten, daß nicht reine Stoffe, sondern Gemische Polymer-homologer vorliegen. Nimmt man aber das Mittel der verschiedenen Werte als K_c an, so zeigt sich, daß zwischen den Viscositäts-Konzentrations-Konstanten der verschiedenen Acetate und deren Molekulargewicht, das nach der Bergmann-Machemärschen Methode bestimmt ist, eine Beziehung besteht: es ergibt sich eine Molekulargewicht-Konzentrations-Konstante, die im Mittel den Wert 16×10^3 hat. Das relativ geringe Schwanken der Konstanten wird am besten veranschaulicht, wenn man sie wieder benutzt, um mit ihr rückwärts das Molekulargewicht auf Grund der Viscositäts-Messungen bei jedem Produkt zu errechnen.

V. Molekulargewicht der hochmolekularen Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate.

Nachdem bei den niederen Gliedern der polymer-homologen Reihe die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht festgestellt sind, ist es nun möglich, auf Grund von Viscositäts-Messungen das Molekulargewicht von höhermolekularen Cellulose-triacetaten zu berechnen. Es wurde dazu Cellulose-triacetat nach Ost mittels Chlorzinks in der Kälte und bei 30^0 hergestellt. Ferner wurden einige technische Präparate untersucht. Um das Molekulargewicht bei hochmolekularen Cellulose-acetaten zu berechnen, bestimmt man deren spezif. Viscosität in möglichst niederer Konzentration im Gebiet der Sol-Lösungen. Es müssen also so verdünnte Lösungen angewandt werden, daß sie denen der niedermolekularen Produkte ungefähr äquiviscos sind. η_{sp} , der Lösung muß also 0.1—0.2 sein. Man verdünnt also so lange, bis dieser Wert erreicht ist, und berechnet dann den Wert η_{sp}/c und daraus das Molekulargewicht. Weiter bestimmt man K_c durch Messung bei verschiedenen Konzentrationen. Bei den hochmolekularen Produkten hat die Konstante K_c bei steigender Konzentration einen starken Gang. Es dienen zu den Berechnungen darum nur die Anfangswerte in niederer Konzentration.

Tabelle IV.

Molekulargewichte hochmolekularer Triacetate.

Triacetat	η_{sp}/c aus niederst gemess. Konzentr.	$M =$ $\eta_{sp}/c \cdot K_m$ $K_m =$ 1.6×10^{-3}	Polym.- Grad	$K_c = \log \eta_r/c$ aus niederst gemess. Konzentr.	$M = K_c \cdot K_{em}$ $K_{em} =$ 1.6×10^3	Polym.- Grad
Nach Ost bei gew. Temp. 4 Monate	81.4	51 000	175	29.6	47 000	160
Faseriges Prod. v. Boehringer, Waldhof	69.2	43 000	150	25.8	41 000	140
Nach Ost 30^0 — 7 Tage	62.6	39 000	135	23.6	38 000	130
Nach Ost 30^0 — 10 Tage	52.6	33 000	115	18.3	29 000	100
Techn. Prod. d. I.-G. Farbenind., Elberfeld	47.0	29 000	100	18.3	29 000	100
Techn. Prod. d. Rhodiaseta, Freiburg	44.5	28 000	95	16.0	26 000	90

Die beiden Berechnungsarten führen nicht zu völlig gleichen Werten, aber zu Ergebnissen, die in der Größenordnung übereinstimmen. Es zeigt sich, daß in den unter vorsichtigen Bedingungen hergestellten Triacetylcellulosen sehr hochmolekulare Verbindungen vorliegen, in denen mindestens 150 Glucan-Reste zu einer Kette verbunden sind. Daraus ergeben sich die schon erwähnten Schlußfolgerungen auf ein sehr hohes Molekulargewicht des Cellulose-Moleküls.

Man könnte bezweifeln, ob Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht, die bei niedermolekularen Verbindungen aufgefunden sind, auch für hochmolekulare Verbindungen Gültigkeit haben, und ob man darum auf obige Weise das Molekulargewicht berechnen kann. Zu diesem Einwand läßt sich folgendes bemerken: diese Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht sind bei Molekulargewichten von 2000—20 000 dieselben. Da sie in einem so großen Gebiet gültig sind, dürften sie auch auf höhermolekulare Verbindungen ohne starke Abweichungen zu übertragen sein. Macht man hierbei einen Fehler, so wirkt er sich so aus, daß das Molekulargewicht der hochmolekularen Produkte nicht zu groß, sondern eher zu klein angegeben wird. Die Molekulargewichts-Bestimmung mittels der Konstante K_m beruht ja darauf, daß die Moleküle in der Lösung ein Volumen einnehmen, das nicht ihrem Eigenvolumen entspricht, sondern ein solches, welches mit dem Quadrat ihrer Länge zunimmt. Man kann diesen größeren Wirkungsbereich des Moleküls auf Schwingungen desselben im gelösten Zustand zurückführen. Bei größeren Molekülen werden diese Schwingungen eher kleiner sein, der Wirkungsbereich wird dann kleiner; danach würden auch die größeren Moleküle eine relativ geringere Viscosität verursachen, man würde also aus Viscositäts-Messungen auf Grund obiger Formeln ein zu kleines und nicht ein zu großes Molekulargewicht berechnen. Die oben angegebenen Werte für das Molekulargewicht der Triacetyl-cellulose stellen also eine untere Grenze dar.

VI. Über die Natur der kolloiden Lösung der Cellulose-acetate.

Die niedermolekularen Cellulose-acetate lösen sich, ohne zu quellen, und geben niederviscose Lösungen, deren Viscosität in einem weiten Konzentrationsgebiet proportional mit der Konzentration ansteigt. Wenig abgebaute Acetyl-cellulosen quellen dagegen sehr stark; ihre Lösungen haben Aussehen und Eigenschaften einer eukolloiden Lösung. Hier steigt die Viscosität nicht proportional der Konzentration, sondern weit schneller an, sodaß man schon in relativ geringer Konzentration sehr hochviscose Lösungen hat. Eine 2,8-proz., also 0,1-mol. Lösung einer stark abgebauten Cellulose hat die spezif. Viscosität 0,1—0,5, eine wenig abgebaute dagegen 30—50. Diese zwei Zahlen charakterisieren die enormen Unterschiede, die in der Viscosität von Acetyl-cellulose-Lösungen auftreten können. Die Kurven in der Figur 2 zeigen die Unterschiede im Viscositäts-Anstieg von 4 höhermolekularen Produkten verschiedenen Polymerisationsgrades.

Der eigentümliche kolloide Lösungszustand sowie der starke Viscositäts-Anstieg bei höhermolekularen Cellulose-acetaten läßt sich auf die gleichen Ursachen zurückführen wie die gleichen Erscheinungen in einer Kautschuk-Lösung³⁵⁾. Der Gesamtbereich der Makromoleküle ist schon in

³⁵⁾ H. Staudinger, B. 63, 921 [1930].

relativ niederer Konzentration größer als das zur Verfügung stehende Volumen. Es liegen hier keine Sol-Lösungen mehr vor, in

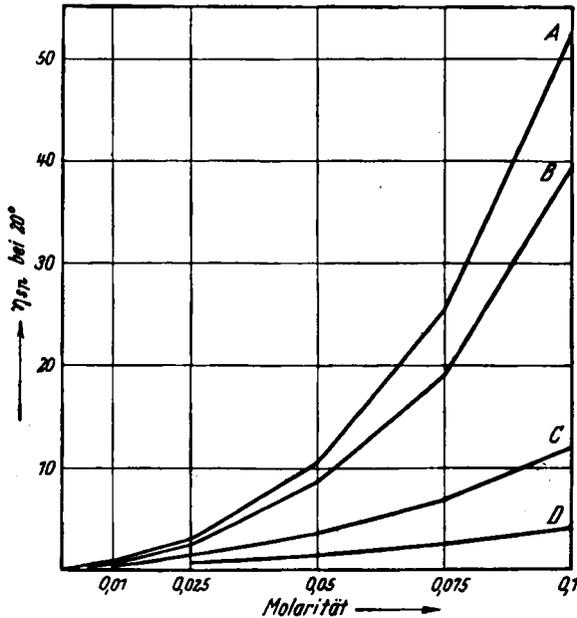


Fig. 2

- A: Acetat n. Ost; gew. Temp., 4 Monate, Polym.-Grad 160.
 B: Faseracetat, Boehringer, Polym.-Grad 140.
 C: Techn. Acetat, Rhodiaseta, Polym.-Grad 90.
 D: Acetat n. Ost; 60° — 11 Stdn., Polym.-Grad 45.

denen die Makro-moleküle frei beweglich sind, sondern Gel-Lösungen, in denen die Makro-moleküle sich gegenseitig behindern. Nur im Gebiet der verd. Sol-Lösung nimmt die Viscosität proportional der Konzentration zu und gehorcht dem Einsteinschen Gesetz. Im Gebiet der Gel-Lösung findet dagegen ein außerordentlich rasches Ansteigen der Viscosität mit zunehmender Konzentration statt, da die gegenseitige Behinderung der Moleküle sehr schnell zunimmt.

Kolloide Lösungen hochmolekularer Stoffe stellen also einen merkwürdigen Lösungszustand dar, den man bei niedermolekularen Stoffen nicht kennt. Zu dieser Auffassung führen bei Acetylcellulosen dieselben Überlegungen, wie sie beim Poly-styrol und Kautschuk angestellt wurden. Stellt man in einer polymer-homologen Reihe gleichkonzentrierte Lösungen, z. B. 0.1-grundmolare Lösungen her, so nimmt die Zahl der Kolloid-Moleküle proportional mit dem Molekulargewicht ab; der Wirkungsbereich dieser Moleküle nimmt aber nicht proportional mit der Kettenlänge zu, sondern proportional dem Quadrat der Kettenlänge. Diese Feststellung ergibt sich aus der Tatsache, daß auch in der polymer-homologen Reihe der Acetyl-cellulosen die spezif. Viscosität in gleichkonzen-

trierter Lösung proportional mit dem Molekulargewicht ansteigt. Darnach muß unter Zugrundlegung der Einsteinschen Formel das Molekül in Lösung ein Volumen einnehmen, das nicht dem Eigenvolumen entspricht, sondern demjenigen eines flachen Zylinders, der durch Rotation des Moleküls entstanden ist. Daß ein solches Volumen die Summe der Bewegungen, die das gelöste Makro-molekül ausführt, wiedergeben kann, liegt daran, daß dasselbe im Verhältnis zu seinem Durchmesser außerordentlich lang ist.

Zur Berechnung des Wirkungsbereiches werden folgende Voraussetzungen gemacht. Die Länge des Triacetylcelloglucan-Restes ist nach Sponsler und Dore³⁶⁾ 5.2 Å, die Breite d beträgt ca. 10 Å. Der Wirkungsbereich eines Faden-Moleküls berechnet sich nach folgender Formel:

$$(x \cdot 5.2/2)^2 \cdot \pi \cdot d,$$

wobei x den Polymerisationsgrad des betreffenden Produktes bedeutet. Es ergeben sich dann folgende Werte für den Wirkungsbereich eines Moleküls, weiter für die Zahl der Moleküle in einer 0.1-molaren, also 2.9-proz. Lösung.

Tabelle V.

Produkt	Molekulargewicht abgerundet	Polymerisationsgrad abgerundet	Zahl der Moleküle in 1 cem einer 0.1-mol. Lösung	Wirkungsbereich eines Moleküls in Å	Wirkungsbereich aller Moleküle in 1 cem einer 0.1-mol. Lösung in Å	Wirkungsbereich als % des Gesamtvolumens	„Grenzkonzentration“. Uebergang echter Lösung in Gel-Lösung bei Konzentration in Mol.	%
unbekannte Acetate der nativen Cellulose	290 000	1000	6×10^{16}	2.1×10^8	1.3×10^{25}	1300	0.0075	0.22
	145 000	500	1.2×10^{17}	5.3×10^7	6.4×10^{24}	640	0.016	0.45
Nach Ost:								
gew. Temp. 4 Monate	43 000	150	4×10^{17}	4.8×10^6	2.0×10^{24}	200	0.05	1.4
Techn. Acetate u. nach Ost 30 ^o —10 Tage	29 000	100	6×10^{17}	2.1×10^6	1.3×10^{24}	130	0.075	2.2
Nach Ost:								
60 ^o —6 Stdn.	17 000	60	1×10^{18}	7.6×10^5	7.6×10^{23}	76	0.13	3.7
Nach Ost:								
60 ^o —31 Stdn.	5800	20	3×10^{18}	8.5×10^4	2.5×10^{23}	25	0.4	11.5
Nach Ost:								
80 ^o —4 Stdn.	2900	10	6×10^{18}	2.1×10^4	1.3×10^{23}	13	0.75	22.0

Besonders interessant sind die letzten Reihen der Tabelle V, in denen die Grenz-Konzentration einmal in Mol, dann in Prozenten angegeben ist, bei der eine Sol-Lösung in eine Gel-Lösung übergeht. Aus dieser Tabelle läßt sich der große Unterschied zwischen nieder- und hochmolekularen Substanzen ohne weiteres erkennen. Ein 10-Triacetyl-celloglucan-diacetat, also ein Acetat eines Cellulose-dextrins verhält sich in verd. Lösung wie ein niedermolekularer Körper. Dieses Produkt löst sich normal, ohne zu quellen, da der Wirkungsbereich seiner Moleküle nur wenig größer ist als ihr Eigenvolumen. Man kann bis 22-proz. Lösungen herstellen, bis der Gel-Zustand

³⁶⁾ O. L. Sponsler u. H. Dore, Coll. Symposium Monog., 1926, S. 174.

erreicht wird. In solch konzentrierter Lösung sind die Moleküle schon sehr stark assoziiert, wie aus den Messungen der vorhergehenden Arbeit hervorgeht.

Anders ist es bei dem 150-Triacetyl-celloglucan-diacetat, also bei dem nur wenig abgebauten Cellulose-acetat. Dort ist schon in einer 1.4-proz. Lösung die Grenzkonzentration zwischen Sol- und Gel-Zustand erreicht. Also 3–5-proz. Lösungen, mit denen sehr häufig gearbeitet wird, befinden sich weit im Gebiet der Gel-Lösungen. Der Gel-Zustand einer Lösung, d. h. der Zustand, wo sich die Moleküle gegenseitig behindern, wird bei hochmolekularen Produkten also schon in solchen Konzentrationen erreicht, in denen Assoziationen nur in geringem Maße eintreten. Diese lösen sich unter Quellung, weil der Wirkungsbereich ihrer Moleküle erheblich größer ist als ihr Eigenvolumen. So entsteht zuerst eine konz. Gel-Lösung, und dies ist nichts anderes als eine Quellung. Erst bei starker Verdünnung kann sich eine echte Sol-Lösung bilden.

Der abnorme Viscositäts-Anstieg einer Lösung hochmolekularen Acetats ist also im wesentlichen auf die gegenseitige Behinderung der langen Moleküle zurückzuführen³⁷⁾. Um zu zeigen, daß der starke Anstieg der Viscosität wesentlich durch den Gel-Zustand, also durch die Behinderung der Moleküle bedingt ist, sind in der folgenden Tabelle die Abweichungen von η_{sp}/c bei höheren Konzentrationen zu der niedrigst gemessenen Konzentration in Prozenten angegeben. Bei ganz niedermolekularen Produkten treten keine Abweichungen bei zunehmender Konzentration ein. Es steigt also hier die Viscosität proportional der Konzentration an. Je höhermolekular die Produkte sind, um so größer werden die Abweichungen, und man sieht aus folgender Tabelle, daß beim Überschreiten der Grenzkonzentration, also im Gebiet der Gel-Lösung der Viscositäts-Anstieg besonders rasch erfolgt.

Tabelle VI.

Produkt	Polym.- Grad	Molare Grenz- Konzentration	Abweichung von η_{sp}/c in %, bezogen auf $c = 0.01$ -mol.			
			0.025	0.05	0.075	0.1
Nach Ost: gew. Temp.; 4 Mon.	160	0.05	36	130	274	479
Faseracetat Boehringer	140	0.055	34	127	235	424
Nach Ost: 30° — 10 Tage	100	0.075	29	85	—	—
Techn. Acetat Rhodiaseta	90	0.09	26	57	105	170
Nach Ost: 60° — 6 Stdn.	64	0.13	12	49	85	137
Nach Ost: 60° — 31 Stdn.	21	0.37	5	16	27	37
Nach Ost: 80° — 3.75 Stdn.	11	0.71	gering		—	—

In der voranstehenden 40. Mitteil. wurde begründet, daß die primären Kolloid-Teilchen in Acetyl-cellulose-Lösungen Makro-moleküle darstellen; so kommen wir zu einem anderen Ergebnis über die Natur der kolloiden Lösungen wie früher, wo man diese Kolloid-Teilchen

³⁷⁾ Im Gebiet der Gel-Lösung treten dann auch Assoziationen der großen Moleküle ein; diese sind bei den Acetyl-cellulosen, überhaupt bei den Polysacchariden, nach vorstehender Arbeit weit stärker als bei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen; wie weit dadurch die Viscosität beeinflusst wird, läßt sich noch nicht sagen.

als micellar gebaut ansah. Damals führte man die hohe Viscosität der Lösung auf das Vorliegen von solvatisierten Micellen zurück. Dies hat für Seifen-Lösungen, also für Lösungen von Assoziations-Kolloiden Gültigkeit, nicht aber für die Lösungen der Molekül-Kolloide. In diesen ist für die hohe Viscosität der Lösungen der eigentümliche Lösungszustand, der Gel-Zustand, der nur für hochmolekulare Verbindungen eigen ist, verantwortlich.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft sei für die fördernde Unterstützung der beiden letzten Arbeiten der verbindlichste Dank ausgesprochen.

358. Wolfgang Leithe:

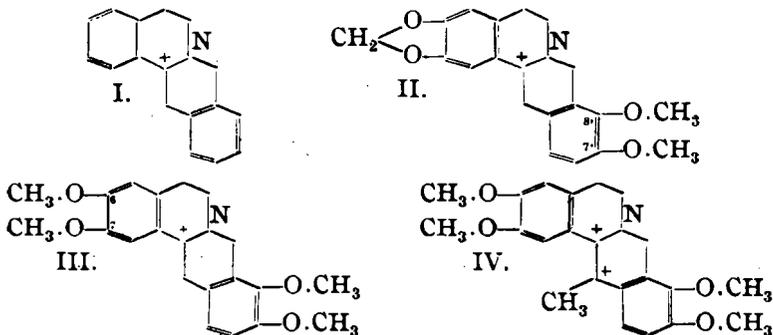
Über das optische Drehungsvermögen und die Konfiguration einiger Basen vom Typus des Tetrahydro-berberins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. August 1930.)

Kürzlich¹⁾ wurde über Versuche und Messungen berichtet, welche die Aufklärung des konfigurativen Zusammenhangs zwischen optisch aktiven Basen vom Typus des Laudanosins zum Gegenstand hatten. Im Vorliegenden wird auf analoge Weise die Konfiguration einiger Basen vom Typus des Tetrahydro-berberins behandelt.

Ebenso wie beim Laudanosin die polarimetrische Untersuchung seines methoxyl-freien Stammkörpers, des optisch aktiven 1-Benzyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins (Proto-laudanosins) die Grundlage für die Diskussion der Drehwerte des aktiven Laudanosins ergeben hat, so wurde auch hier vorerst der methoxyl- und methylenedioxy-freie Stammkörper des Tetrahydro-berberins, der von Perkin Tetrahydro-protoberberin (I) genannt worden ist, in seinen optisch aktiven Formen dargestellt und untersucht.



Die Racemform dieser Base vom Schmp. 85° ist von Chakravarti, Haworth und Perkin²⁾ erhalten und in ihrer Konstitution sichergestellt

¹⁾ W. Leithe, B. **63**, 1498 [1930].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 2275. Auch Kitasato (Acta phytochim. **3**, 175 [1927]; C. **1927**, II 1962) berichtet über Versuche zur Darstellung dieser Verbindung. Er erhält einen Körper vom Schmp. 254—260°, den er als Tetrahydro-protoberberin anspricht. Der hohe Schmelzpunkt sowie das Fehlen näherer Angaben rechtfertigen demgegenüber die Ergebnisse von Perkin und Mitarbeitern als zu Recht bestehend anzunehmen.