

in freie organische Radikale mit einwertigem Sauerstoff, nämlich die Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle (IV) in Form von Sulfonsäuren, übergehen. Die große Beständigkeit dieser Radikale hätte kaum schlagender zum Ausdruck gebracht werden können.

Der Aufnahme von Wasserstoff unter Bildung der Radikale muß ein Oxydationsvorgang gegenüberstehen. Aus der Tatsache, daß bei der Titration von Anthroxyl-sulfonsäure aus Anthroxyl einerseits, aus Keton andererseits mit Chromsäure der Verbrauch an Sauerstoff, auf gleiche Mengen Ausgangssubstanz bezogen, sich wie 93 : 77 (s. o.) verhält, vom Keton danach nur etwa $\frac{4}{5}$ zu Anthroxyl-sulfonsäure reduziert worden sind, darf vielleicht der Schluß gezogen werden, daß $\frac{1}{5}$ des Aryl-anthrachinonyl-ketons zur Sulfonsäure eines Dioxy-ketons oxydiert worden ist, gemäß der Gleichung: $5 \text{ C}_{15}\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{Ar} + 2 \text{ H}_2\text{O}^{15)} = 4 \text{ C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3\text{Ar} + \text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_3(\text{OH})_2\text{Ar}$. Auf jeden Fall darf angenommen werden, daß es sich um eine auch in der Anthrachinon-Chemie häufige Aufteilung der Molekeln im Sinne zweier entgegengesetzter Reaktionen, um Reduktions-Oxydations-Vorgänge, handelt¹⁶⁾, wobei nur das eine ungewöhnlich ist, daß das im Schoße von konz. Schwefelsäure entstehende Reduktionsprodukt ein freies organisches Radikal darstellt.

179. Ichiro Sakurada und Kurt Hess: Viscosität von Acetyl-cellulose-Lösungen in Abhängigkeit von Faser-Reinigung und Acetylierungs-Bedingungen (III. Mittel.).¹⁾

Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 27. März 1931.)

I. Abhängigkeit der Viscositäts-Erscheinungen von der Faser-Reinigung.

Die in den beiden vorangehenden Abhandlungen²⁾ für Cellulose-Kupferammin- und Nitro-cellulose-Aceton-Lösungen festgestellte Abhängigkeit der Viscositäts-Erscheinungen von der Reinigung der verwendeten Fasern bestätigt sich an Lösungen von Acetyl-cellulose.

Mit zunehmender Reinigung der zur Acetylierung verwendeten Fasern nimmt die scheinbare Viscosität der Lösungen von Acetyl-cellulose ab und parallel damit eine ebenfalls bei diesen Lösungen stark ausgeprägte Anomalie gegenüber dem Strömungsgesetz. Es kann danach kein Zweifel darüber bestehen, daß es sich hier um eine für Cellulose und ihre Derivate allgemein

¹⁵⁾ Der Einfachheit halber mit H_2O statt mit $\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3$ formuliert.

¹⁶⁾ Über die reduzierende Wirkung von Säure-anhydriden bzw. Säure-chloriden auf chinoide Substanzen s. Scholl, Berblinger, B. **40**, 395, 399 [1907].

¹⁾ 40. Mitteilung über Cellulose; 39. Mittel. vergl. B. **64**, 882 (1931).

²⁾ I. Mittel.: I. Sakurada, B. **63**, 2043 [1930]; II. Mittel.: K. Hess, C. Trogus-, U. Akim und I. Sakurada, B. **64**, 408 [1931]. — In dieser Mittel. sind einige Druckfehler zu berichtigen: S. 410 drittletzte Zeile statt „Cellulose“ „Cellulose-Präparaten“. S. 416, 7. Zeile statt „inzwischen“ „zwischen“. S. 421 in der Überschrift statt „7“ „6“. S. 422 Unterschrift von Fig. 19, 3. und 4. Zeile statt „6) in Fig. 18: 7) Ramie wie 6a) bei Verwendung einer dünneren Capillare“ „6) in Fig. 18 bei Verwendung einer dünneren Capillare; 7) Ramie mit ClO_2 - Na_2SO_3 behandelt.“ S. 424, 6. Zeile statt „realtiven“ „relativen“. S. 425 Überschrift „7“ statt „8“.

gültige Erscheinung handelt. Ebenso wie im Falle der Cellulose-Kupferammin- und Nitro-cellulose-Lösungen erscheinen auch die vielfach wechselnden Unterschiede der viscosimetrischen Eigenschaften der Lösungen von Acetylcellulose weniger als der Ausdruck für die Existenz einer dieser Varianten entsprechenden großen Zahl chemischer Individuen mit verschiedenen großen Molekulargewichten, als vielmehr als der Ausdruck für den Grad der Faser-Reinigung und der Faser-Desorganisation, in deren Verlauf Fremdstoffe entfernt werden, die die viscosimetrischen Eigenschaften entscheidend bestimmen.

Faser-Reinigung: Als Ausgangsmaterialien für die Acetylierung wurden dieselben Faser-Präparate benutzt wie bei der Verkupferung in Mittel. I (vergl. dort S. 2028, Präparat 1–5 und 10).

1. rohe Baumwolle (Wanemakers Cleveland), 8 Stdn. mit Benzol-Alkohol (1:1) im Soxhlet-Apparat extrahiert; 2. Präparat 1 nach 3-maliger Behandlung mit $\text{ClO}_2\text{—Na}_2\text{SO}_3$; 3. Präparat 1 3-mal mit 2-proz. Natronlauge bei 95° unter Luft-Ausschluß extrahiert; 4. Präparat 2 mit 2-proz. Natronlauge wie Präparat 3 behandelt; 5. Technisch gebleichte Baumwoll-Linters; 6. Kupfer-Seide (Bemberg).

Die bei der Reinigung entstehenden Substanzverluste sind a. a. O.³⁾ angegeben.

Acetylierung: Die Fasern (Präparat 1–6) wurden im Faser-Verband mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure bei Gegenwart von Benzol acetyliert⁴⁾, wobei die mit 30% Wasser benetzten Fasern zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge gleichmäßiger Durchfeuchtung 10 Tage bei Raum-Temperatur stehengelassen wurden; auf 10 g Faser 100 g Essigsäure-anhydrid, 0.4 ccm H_2SO_4 ($d = 1.82$) und 300 g Benzol. Reaktions-Temperatur 55° , Reaktions-Dauer 16 Stdn. Der Faserverband war bei Präparat 1–6 gut erhalten geblieben, die Ausbeute entsprach annähernd der Theorie. Eine Ausnahme machte Präparat 6, von dem etwa 15% des Acetates vom Reaktions-Medium gelöst wurden. Essigsäure-Gehalt vergl. Tabelle I.

Tabelle I: Essigsäure-Gehalt.

Präparat Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Essigsäure	60.15	61.12	60.80	61.48	60.40	58.50 ⁵⁾	61.93	61.70%

Untersucht wurde ferner ein nach der bekannten Vorschrift⁶⁾ bei Gegenwart von Chlorzink aus Baumwoll-Linters dargestelltes Triacetat, bei dem die Fasern im Reaktions-Medium gelöst werden (Präparat 7, Reaktions-Dauer 20 Tage, Reaktions-Temperatur 30°), sowie ein aus I.-G. Cellit durch Nachacetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid (Raum-Temperatur) erhaltenes Triacetat (Präparat 8).

Viscositäts-Messungen: Es wurden 5-vol.-proz. Lösungen in Chloroform entsprechend der früheren Arbeitsweise im Ostwald-Auerbachschen Überlauf-Viscosimeter untersucht. Messungs-Ergebnis in Fig. 1 (vgl. Tabelle 2). Kurven 1–8 entsprechen Präparaten 1–8, Kurve 9 entspricht dem Lösungs-

³⁾ Cellulose-Chemie 12, 97 [1931].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 184201, Hess, Chemie der Cellulose, S. 411. vergl. auch die Vorschrift von Hess, Trogus und Osswald, Ztschr. physikal. Chem. (B) 5, 165 [1929].

⁵⁾ Die Kunstseide läßt sich weniger leicht als natürliche Fasern acetylieren. Die Acetyl-Aufnahme kommt vor Erreichung der theoretisch möglichen praktisch zum Stillstand. ⁶⁾ vergl. bei K. Hess, Chemie der Cellulose [1928], S. 412.

mittel. Aus Kurve 1—4 geht hervor, daß mit zunehmendem Grad der Reinigung der zur Acetylierung verwendeten Fasern die relative Viscosität und parallel

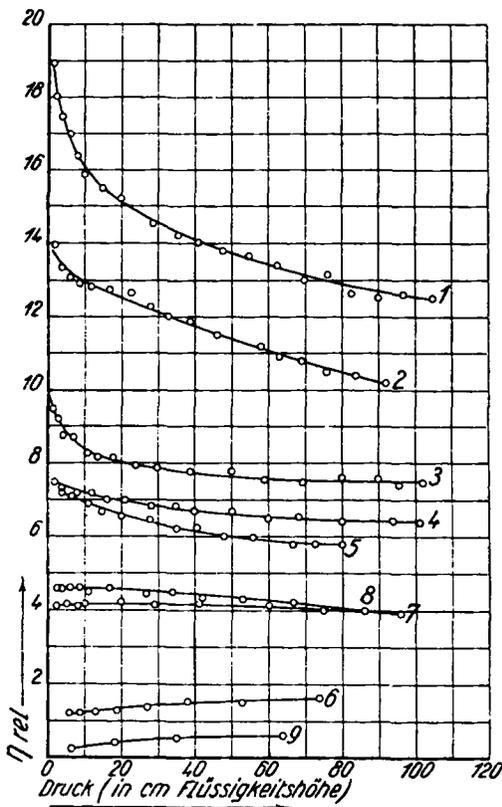


Fig. 1: Abhängigkeit der relativen Viscosität vom Druck bei Chloroform-Lösungen (5 Vol.-proz.) von Acetyl-cellulosen aus Baumwolle verschiedener Reinheit. Bezifferung entsprechend Präparat Nr. 1—8 auf S. 1177.

damit ihre Druck-Abhängigkeit abnimmt. Macht man für diese Erscheinung die natürliche Organisation der Fasern und namentlich die in den natürlichen Fasern in besonderer Weise verteilten Nicht-cellulosestoffe im Sinne der Vorstellung verantwortlich, daß auch in den Lösungen noch membranierte Teilchen vorhanden sind, die die elastische Komponente der scheinbaren Viscosität bedingen, so wird leicht verständlich, daß das Acetat der Kunstseide (Kurve 6) geringe bzw. keine Effekte aufweist. Da Kunstseide bei ihrer Herstellung bereits durch einen Lösungs- und Filtrations-Vorgang bis zu einem gewissen Grade ihrer natürlichen Membranisierung entkleidet worden ist, ist die niedrige Viscosität und die scheinbar fehlende Druck-Abhängigkeit der Viscosität zu erwarten. Daß indessen auch die Viscosität der Lösungen des Kunstseide-acetates noch druck-abhängig ist, geht aus Messungen in engerer und längerer Capillare hervor (Tabelle 2 Nr. 6a). Wir

Tabelle 2: Abhängigkeit der relativen Viscosität vom Druck bei Chloroform-Lösungen von Acetyl-cellulosen aus Baumwolle von verschiedenem Reinheitsgrad.

Konzentration der Lösung 5 Vol-Proz.; Capillare $l = 2.8$ cm, Durchm. = 1.06 mm, Temp. 21°.

Präp.- Nr.	Druck in cm Flüssigkeits-Höhe						$\frac{\eta_5 - \eta_{100}^7}{\eta_{100}} \times 100$	
	100	80	60	40	20	10	5	
1	12.55	12.85	13.4	14.1	15.2	16.0	17.1	36
2	10.0	10.5	11.1	11.8	12.5	13.0	13.3	33
3	7.5	7.5	7.6	7.75	8.0	8.4	8.85	18
4	6.45	6.5	6.6	6.75	7.0	7.2	7.35	14
5	5.75	5.75	5.9	6.2	6.6	6.9	7.1	23
6 ⁸⁾	—	—	1.52	1.47	1.33	1.29	1.25	—
6a ⁹⁾	20.6	20.95	21.05	21.0	21.3	21.4	21.8	6
7	3.95	4.0	4.1	4.15	4.15	4.15	4.15	5
8	3.90	4.1	4.3	4.4	4.5	4.55	4.6	18

müssen daher feststellen, daß bisher noch keine Acetyl-cellulose bekannt ist, für die ein normales Verhalten ihrer Lösungen gegenüber dem Strömungsgesetz in allen Meßbereichen erwiesen wäre.

Das Triacetat aus gebleichten Linters (Fig. 1, Kurve 5), sowie die unter Desorganisierung der Faser gewonnenen Acetate (Fig. 1, Kurven 7 und 8) zeigen Viscositätskurven, die noch tiefer liegen, als die des Präparates 4 bei gleichzeitiger weiterer Verringerung (aber nicht vollständigem Verschwinden) der Druck-Empfindlichkeit.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß für Präparat 1, 2, 3 und 4 die Abnahme von relativer Viscosität und Druck-Empfindlichkeit streng proportional ist. Die Werte für Präparat 7 liegen ebenfalls auf der Geraden, während die Werte für Präparat 5 und 8 außerhalb der Fehlergrenze von der Geraden abweichen. Die in Frage stehende Proportionalität von Viscosität und Druck-Abhängigkeit ist offenbar auf ein und dasselbe Faser-Ausgangsmaterial, sowie auf ein bestimmtes Darstellungsverfahren beschränkt (vergl. dazu Abschnitt 2, sowie die folgende Mitteilung).

2. Abhängigkeit der Viscositäts-Erscheinungen von den Acetylierungs-Bedingungen.

⁷⁾ η_5 und η_{100} bedeuten relative Viscositäten bei den Drucken von 5 und 100 cm Flüssigkeits-Höhe; der angegebene Ausdruck bedeutet die Druck-Abhängigkeit von η (vergl. II. Mitt., S. 424).

⁸⁾ Die Lösung strömt in dieser Capillare turbulent, da die Viscosität zu niedrig ist.

⁹⁾ Bestimmung mit längerer und engerer Capillare ($l=9.5$ cm, Durchm. = 0.66 mm; die relativen Viscositäten sind nicht direkt vergleichbar, da die Capillaren verschieden sind).

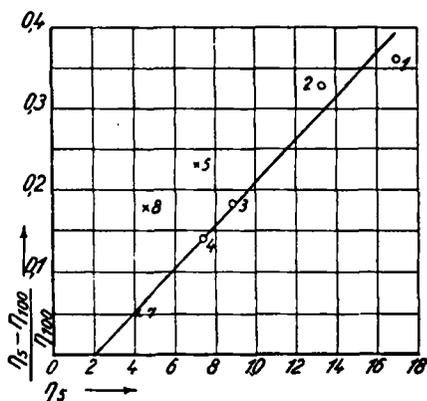


Fig. 2: Relative Viscosität und Druck-Abhängigkeit bei Acetyl-cellulosen verschiedener Herstellung.

Auf Grund der in der II. Mitteilung dargelegten Argumente (I. c. S. 426) muß angenommen werden, daß bei den verwendeten Reinigungsverfahren die Cellulose selbst praktisch unangegriffen bleibt, und daß nur die Fremdbestandteile der Faser entfernt werden. Wenn infolge einer derartigen Wirkung die Viscositäts-Erscheinungen der Lösungen der Acetylierungsprodukte stark beeinflußt werden, so liegt die Annahme nahe, daß auch bei der bekannten Abhängigkeit der Viscositäts-Erscheinungen von den Acetylierungs-Bedingungen derartige Einflüsse eine Rolle spielen.

Es wurde daher die Viscosität von Acetylierungsprodukten untersucht, die bei Anwesenheit wechselnder Mengen Schwefelsäure dargestellt wurden.

Ausgangsmaterial und Acetylierungs-Bedingungen: a) Technische Rohramie, die vor der Acetylierung mit 2-proz. Natronlauge bei 95° unter Ausschluß von Luft-Sauerstoff extrahiert wurde, b) Baumwoll-Linters Präparat 5 (vergl. S. 1175). Die mit 30% Wasser benetzten Fasern blieben vor der Acetylierung in allen Fällen nur etwa 16 Stdn. im geschlossenen Gefäß stehen. Die Schwefelsäure-Konzentration im Acetylierungs-Gemisch war 0.18% (entsprechend den Versuchen auf S. 1175), 0.36% und 1.12%. Im übrigen entsprachen die Bedingungen den auf S. 1175 angegebenen. Essigsäure-Gehalt (vergl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Essigsäure-Gehalt.

Präparat-Nr.	Ia	Ib	Ic	IIa	IIb	IIc
Essigsäure	61.16	61.19	61.29	60.77	61.70	62.04%

Zum Vergleich wurde das Biosan-acetat von Hess, Friese und Dziengel¹⁰⁾ herangezogen, (Schwefelsäure-Konzentration im Acetolysen-Gemisch 2.4%), das in verd. Eisessig-Lösungen Gefrierpunkts-Depressionen zeigt, die niederen Molekulargewichten entsprechen^{10a)}. Eigenschaften des verwendeten Biosan-acetat-Präparates: büschelförmig angeordnete, doppelbrechende Nadelchen, Schmp. 283–287°, $[\alpha]_D^{25} = -18.8^\circ$, Essigsäure-Gehalt 62.9%.

Viscositäts-Messungen: In Fig. 3 (Tabelle 4) sind die im Überlauf-Viscosimeter in Abhängigkeit vom Druck gefundenen Werte wiedergegeben. Es ergibt sich, daß einer niedrigeren Schwefelsäure-Konzentration eine höhere Viscosität bei gleichzeitiger größerer Abweichung vom Strömungsgesetz entspricht. Die dabei hervortretenden Unterschiede zwischen Ramie und Baumwolle sind besonders bemerkenswert. Bei den Versuchen mit Ramie (IIa, IIb, IIc) ist in dem angegebenen Meßbereich eine Druck-Empfindlichkeit der Viscosität nicht zu erkennen¹¹⁾. Bei Vergleich von Kurven IIa und Ib, sowie IIb und Ic fällt wieder auf, daß auch bei den vorliegenden Präparaten Strömungs-Anomalie und Viscosität nicht proportional sind. Das aus Ramie hergestellte Acetat IIa läßt keine Strömungs-Anomalie gegenüber dem aus Linters hergestellten Acetat Ia erkennen, das in gleichem Meßbereich bei niedriger Viscosität deutliche Abweichungen vom Strömungsgesetz aufweist. Dasselbe geht aus Vergleich von Kurve III in Fig. 3 (Präparat 7, S. 1177) mit Kurve Ic hervor, indem Präparat 7 bei etwa 20-mal höherer Viscosität

¹⁰⁾ A. 450, 40 [1926]; K. Hess u. K. Dziengel, Abhandlung in Vorbereitung.

^{10a)} vergl. dazu auch E. Garthe u. K. Hess, B. 64, 882 [1931].

¹¹⁾ Nach den vorangehenden Erfahrungen ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch diese Lösungen nicht strömungs-normal sind, sondern daß mit Erweiterung des Meßbereiches auch hier wie in den anderen Fällen Abweichungen zu erwarten sind.

den gleichen Betrag einer Druck-Empfindlichkeit wie Präparat Ic zu erkennen gibt.

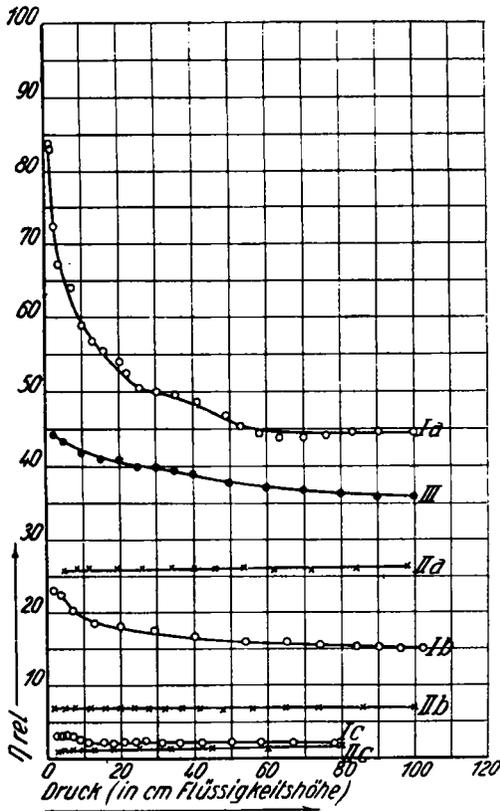


Fig. 3: Abhängigkeit der relativen Viscosität vom Druck bei Chloroform-Lösungen (10 Vol.-proz.) von Acetyl-cellulose, die bei verschiedener Schwefelsäure-Konzentration dargestellt wurde; Ia—Ic für Baumwolle, IIa—IIc für Ramie.

Tabelle 4: Abhängigkeit der relativen Viscosität vom Druck bei Chloroform-Lösungen von Acetyl-cellulose, die bei verschiedener Schwefelsäure-Konzentration dargestellt wurden.

Konzentration der Lösung 10 Vol.-Proz.; Capillare $l = 2.8$ cm, Durchm. = 1.06 mm; Temp. 21°.

Präp.-Nr.	H ₂ SO ₄ in %	Druck in cm Flüssigkeits-Höhe						$\frac{\eta_5 - \eta_{100}}{\eta_{100}} \times 100$	
		100	80	60	40	20	10	5	η_{100}
Ia (Linters)	0.18	44.4	44.3	44.4	48.6	54.0	58.8	68.0	54
Ib (Linters)	0.36	15.0	15.5	16.1	16.7	18.1	19.3	21.6	44
Ic (Linters)	1.12	2.13	2.20	2.19	2.15	2.28	2.43	2.65	25
IIa (Ramie)	0.18	26.0	26.2	26.2	26.6	26.9	26.3	26.5	3
IIb (Ramie)	0.36	7.03	7.00	6.98	7.05	6.98	6.96	7.00	1
IIc ¹²⁾ (Ramie)	1.12	—	1.80	1.70	1.64	1.58	1.51	1.46	—
7 vergl. S. 1177)	—	36.0	36.5	37.5	39.0	40.9	41.8	43.7	21

¹²⁾ Die Lösung strömt turbulent.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Viscositäts-Messungen von Biosan-acetat zusammen mit entsprechenden Messungen an Glucose- und Cellobiose-acetat, sowie an dem Acetataus Kupfer-Seide (Präparat 6, S. 1175) wiedergegeben. Biosan-acetat zeigt im Vergleich zu den Messungen an faseriger Acetyl-cellulose (Tabelle 2 bzw. Fig. 3) eine außerordentlich niedrigere Viscosität. Es ist die niederste, die bisher für ein Cellulose-acetat gemessen worden ist. Die Viscosität ist nur 2—3-mal so hoch, wie die Viscosität von Cellobiose-oktacetat. Das ist bemerkenswert, da dieses Präparat auf Grund der identischen Röntgen-Diagramme¹³⁾ der faserigen Acetyl-cellulose noch sehr nahe stehen muß.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Viscosität der Acetylierungsprodukte von Cellulose-Fasern mit Zunahme der Schwefelsäure-Konzentration stark sinkt. Da diese Erscheinung durch einen acetylytischen Abbau der Cellulose in dem Sinne bedingt sein konnte, daß bei Verwendung einer höheren Schwefelsäure-Konzentration eine weitergehende Spaltung langkettiger Moleküle erfolgt als im Falle niederer Schwefelsäure-Konzentration, wurden die Jod-Zahlen der einzelnen Präparate bestimmt.

Wenn es auch durch die Untersuchung von K. Hess, K. Dziengel und H. Maaß¹⁴⁾ sehr zweifelhaft geworden ist, ob die Jodzahl-Bestimmung nach Bergmann und Machemer zur Ermittlung der Molekulargröße von Cellu-

Tabelle 5: Vergleich der Viscositäten der Chloroform-Lösungen von Biosan-acetat, Cellobiose-acetat, Glucose-acetat und von einem Triacetat aus Kupfer-Seide.

Kon- zentrat.	Capillare		Druck in cm Flüssigkeits-Höhe							η_c/η_0
	1	\odot	100	80	60	40	20	10	5	
g/100ccm	cm	mm								
Biosan-acetat										
10	9.5	0.66	8.29	8.26	8.16	8.21	8.18	8.00	8.14	4.29
5	4.9	0.35	27.95	27.9	27.7	27.5	27.6	27.5	27.5	2.16
2.5	4.9	0.35	20.3	20.3	19.8	19.4	18.9	19.2	18.8	1.48
1.25	4.9	0.35	17.2	16.8	16.2	15.8	15.2	15.3	15.3	1.21
Cellobiose-oktacetat										
10	4.9	0.35	—	19.05	18.7	18.35	18.0	17.8	17.85	1.41
5	4.9	0.35	—	16.9	16.6	15.8	15.1	14.95	15.3	1.19
Glucose-pentacetat ¹⁵⁾										
10	4.9	0.35								1.32
5	4.9	0.35								1.14
Triacetat aus Kupfer-Seide (Präparat 6, S. 1175).										
5	9.5	0.66	20.6	20.95	21.0	21.0	21.3	21.4	21.8	10.8—11.5
2.5	4.9	0.35	53.7	53.2	53.5	53.5	53.2	53.2	53.1	4.19

lose-Derivaten geeignet ist, da es sich bei der Wirkung von Hypojodit auf derartige Präparate um eine Oberflächen-Reaktion handelt, so sollte man doch erwarten, daß die beobachteten Jod-Zahlen für Acetate, die mit zunehmender Schwefelsäure-Konzentration gewonnen werden, mit absinkenden Viscositäten entsprechend zunehmen, wenn der in Frage stehenden Viscositäts-

¹³⁾ K. Hess, C. Trogus, W. Osswald u. K. Dziengel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 9 [1930].

¹⁴⁾ B. 63, 1922 [1930].

¹⁵⁾ Die Bestimmung wurde im gewöhnlichen Ostwald-Viscosimeter durchgeführt.

Abnahme tatsächlich ein derartiger acetolytischer Abbau der Cellulose durch die Schwefelsäure zu Grunde liegt. Die Jod-Zahlen wurden nach den Vorschriften von M. Bergmann und H. Machemer bestimmt; bei Biosan-acetat wurde nach der ersten Vorschrift¹⁶⁾, bei den Faser-acetaten nach der später gegebenen Vorschrift dieser Autoren für unlösliche Cellulose-Präparate¹⁷⁾ gearbeitet.

In Tabelle 6 sind die so ermittelten Jod-Zahlen und die Viscositäten der 1-proz. Lösungen der Acetylierungsprodukte in Abhängigkeit von der bei der Acetylierung verwendeten Schwefelsäure-Konzentration zusammengestellt. Es fällt auf, daß die Jod-Zahl des krystallisierten Biosan-acetates

Tabelle 6: Vergleich von Jod-Zahl und Viscosität verschiedener Acetylcellulosen.

Präp.- Nr.	H ₂ SO ₄ in %	Form des Acetates	η_{sp} von des 1-proz. Lösung	$\frac{\eta_{sp}-\eta_{100}}{\eta_{100}} \times 100$	Jod- Zahl	„Molekülgröße“		Quo- tient
						Stau- dinger	Bergmann- Machemer	
Ia	0.18	Faser	1.90	54	1.9	21400	10500	2.04
Ib	0.36	Faser	1.20	44	2.9	15200	6900	2.18
Ic	1.12	Pulver	0.45	25	2.7	7300	7410	0.99
IIa	0.18	Faser	1.72	3	0.25	20000	8000	0.25
IIb	0.36	Faser	1.01	1	3.0	14000	6670	2.10
IIc	1.12	Pulver	0.39	—	4.1	6650	4880	1.36
6	0.18	Faden	0.77	3	4.1	11500	4880	2.36
Biosan- acetat	2.4	krystall.	0.163	0	2.05	3040	9760	0.31
Cellobiose- acetat	—	krystall.	0.035	0	29.6	792 ¹⁸⁾ 690 ¹⁹⁾	675 ²⁰⁾	1.17 1.02
Glucose- acetat	—	krystall.	0.025	0	51.4 ²²⁾	468	390 ²¹⁾	1.18

trotz der wesentlich niederen Viscosität größenordnungsmäßig den Jod-Zahlen der faserigen Produkte entspricht. Dies ist nur schwer verständlich, wenn man die geringe Viscosität des Biosans auf eine acetolytische Wirkung der Schwefelsäure im Sinne der Spaltung langkettiger Moleküle zu niedermolekularen Bruchstücken mit reduzierenden Gruppen zurückführen will.

Demgegenüber gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß der Viscositäts-Abfall bei Verwendung steigender Mengen Schwefelsäure während der Acetylierung wenigstens in den angegebenen Konzentrations-Grenzen ähnlich wie bei den unter 1) beschriebenen Versuchen in einer anderen Ursache als in einem acetolytischen Abbau der Cellulose zu suchen ist; sie dürfte wie dort in einer zerstörenden Wirkung der Schwefelsäure auf eine neben Cellulose in der Faser vorkommende Substanz bestehen,

¹⁶⁾ B. 63, 316 [1930].

¹⁷⁾ B. 63, 2304 [1930].

¹⁸⁾ Berechnet nach der Formel $M = \eta_{sp}/C \times 1.6 \times 10^{-3}$; vergl. die auf S. 1183 folgende Mitteilung.

¹⁹⁾ Berechnet nach der Formel $M = Kc \times 1.6 \times 10^{-3}$; vergl. die nächste Mitteilung

²⁰⁾ Theorie 678; es ist nach unserer Auffassung Zufall, daß die durch die Viscositäts-Zahlen nach Staudinger ermittelte Molekülgröße des Cellobiose-acetates mit der Theorie befriedigend übereinstimmt (vergl. die nächste Mitteilung).

²¹⁾ Theorie: 390.

²²⁾ Bestimmung von Bergmann u. Machemer, B. 63, 317 [1930].

die für die Viscositäts-Erscheinungen maßgebend ist. Die mitgeteilten Beobachtungen legen die Frage nahe, ob das untersuchte Biosan-acetat-Präparat in bezug auf eine derartige Wirkung der Schwefelsäure ein Endprodukt darstellt oder nicht. Wir sind mit der Klärung dieser Frage beschäftigt.

Nach Staudinger²³⁾ wurde aus der spezif. Viscosität die Molekülgröße²⁴⁾ ermittelt und mit der nach Bergmann und Machemer aus der Jod-Zahl berechneten Molekülgröße verglichen. Danach steht das nach Staudinger berechnete Molekulargewicht in keiner Beziehung zu der Jod-Zahl: der Quotient der auf den beiden Wegen ermittelten „Molekulargewichte“ schwankt zwischen 0.31 und 2.36. Das Ergebnis war auf Grund dieser und der vorangehenden Mitteilung durchaus zu erwarten, da weder die Viscositäts-Erscheinungen bei Cellulose-Derivaten in dem von Staudinger angenommenen Verhältnis zum Molekulargewicht der Präparate stehen (vergl. die nächste Abhandlung), noch die Jod-Zahl eine Konstante für ein Cellulose-Präparat bedeutet, indem diese bei ein und demselben Präparat in Abhängigkeit von den Reaktions-Bedingungen sehr verschiedene Werte annehmen kann.

Die Röntgen-Diagramme der Acetylierungsprodukte IIa, IIb und IIc in Tabelle 3 entsprechen, wie zu erwarten, den früher beschriebenen Röntgen-Diagrammen von Acetyl-cellulose I. Diese Diagramme sind nicht Diagramme einheitlicher Substanzen, sondern entsprechend den früheren Ausführungen²⁵⁾ Mischdiagramme von Acetyl-cellulose I und Acetyl-cellulose II, denn nach der Verseifung werden unscharfe Diagramme beobachtet, deren Interpretation zu der Auffassung führte, daß in diesen Röntgen-Diagrammen Superpositionen der Interferenzen natürlicher Cellulose und der Hydrat-cellulose vorliegen²⁶⁾. Infolge dieser chemischen Uneinheitlichkeit der Präparate wird die Unschärfe der Interferenzen verständlich (Überlagerung der Interferenzen zweier klein-krystalliner Komponenten), so daß sie nicht als Beweis für einen Abbau der Micelle durch Schwefelsäure-Einwirkung herangezogen werden kann.

Als weiteres Argument für diese Auffassung kommt hinzu, daß die Röntgen-Diagramme schärfer und punktreicher werden^{26a)}, wenn die Acetylierung bei höherer Temperatur ausgeführt wird, bei der sich nach den Folgerungen

²³⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930].

²⁴⁾ vergl. dazu die auf S. 1183 folgende Mitteilung.

²⁵⁾ K. Hess, C. Trogus, W. Osswald u. K. Dziengel, Ztschr. physikal. Chem. (B) **7**, 7 ff. [1929].

²⁶⁾ Die Vermessung der Interferenz-Lagen in den Diagrammen der Verseifungsprodukte läßt merkbare Unterschiede gegenüber dem Ausgangsmaterial erkennen, obwohl der qualitative Vergleich zu der Annahme führen könnte, daß die Verseifungsprodukte mit dem Ausgangsmaterial identisch sind (Verschiebung der Interferenz 002 der natürlichen Cellulose zum Durchstoßpunkt; vergl. Fig. 4 in Ztschr. physikal. Chem. (B) **7**, 8 [1929]). Die Verschiebung z. B. der Interferenz 002 der natürlichen Cellulose ist dadurch leicht zu erklären, daß die relativ nahe beieinander liegenden Interferenzen 002 der natürlichen Cellulose und 101, 002 der Hydrat-cellulose sich überlagern und, ähnlich wie unlängst für die scheinbar kontinuierliche Verschiebung der Interferenz A_1 bei der Nitro-cellulose angenommen wurde (C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) **1931**, im Druck), die Wanderung eines Superpositions-Maximums in Richtung des Durchstoßpunktes zustandekommt.

^{26a)} vergl. dazu ferner K. Hess, u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) **9**, 164 [1930]; K. Hess, Ztschr. angew. Chem. **43**, 478 [1930], Fig. 35 u. 36.

von Hess und Trogus das Gleichgewicht Acetyl-cellulose I \rightleftharpoons Acetyl-cellulose II soweit zugunsten der Bildung von Acetyl-cellulose II verschiebt, daß diese im Röntgen-Diagramm allein beobachtet wird. Da man die gleiche Erscheinung bei Biosan-acetat beobachtet, das im Gegensatz zu den faserförmigen Acetaten nur sehr niedere Viscositäten aufweist, steht auch ²⁷⁾ im vorliegenden Fall die aus dem Röntgen-Diagramm zu folgernde Krystallit-Größe in keiner Beziehung zu den Viscositäts-Erscheinungen der Präparate.

Vergleichende Auswertungen der Photogramme der Röntgen-Diagramme von Biosan-acetat und der faserigen Präparate IIa, IIb und IIc, führen für Biosan-acetat zu Krystallit-Größen von über 400 Å. Für die äquatorialen Interferenzen der Acetate IIa, IIb und IIc lassen sich keine merklichen Unterschiede in der Schärfe feststellen. Die Interferenz A_1 (äquatoriale Hauptinterferenz) ist so breit, daß man daraus auf Krystallit-Breiten von höchstens 30 Å schließen muß. Im Gegensatz dazu sind die meridialen Interferenzen so scharf, daß die Länge der Krystallite 8—10-mal größer ist als ihre Dicke.

180. Kurt Hess und Ichiro Sakurada: Zur Kenntnis der Staudingerschen Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht bei Cellulose-Präparaten.

(Eingegangen am 27. März.)

Unlängst hat H. Staudinger¹⁾ seine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes bei hochpolymeren Substanzen auch auf Cellulose-Präparate ausgedehnt und kommt dabei, in Übereinstimmung mit den Vorstellungen von Sponsler, Meyer, Freudenberg und Haworth, zu der Auffassung, daß in Cellulose-Lösungen vielgliedrige Ketten-Moleküle vorliegen, deren Gliederzahl in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Präparate schwankt.

Nach Staudinger²⁾ sind innerhalb einer „polymer-homologen Reihe“ Molekulargewicht und Viscosität gemäß der Beziehung

$$K_m = \eta_{sp}/c \cdot M \dots\dots\dots (I)$$

(η_{sp} = spez. Viscosität nach Staudinger, d. i. $\eta_{rel} - 1$; c = Konzentration in Mol C_g , M = Molekulargewicht)

miteinander verknüpft. Die Gleichung ermöglicht die Ermittlung des Molekulargewichtes, wenn K_m bekannt ist, und umgekehrt die Ermittlung von K_m , wenn das Molekulargewicht nach einer von der Viscositäts-Messung unabhängigen Methode bestimmbar ist. Eine solche Methode sieht Staudinger in der unlängst von Bergmann und Machemer³⁾ angegebenen Bestimmung der Jod-Zahl, die bei Glucose-Ketten gemäß 20 000/J = M das Molekulargewicht von Polysacchariden zu ermitteln gestattet soll.

In der Tat findet Staudinger bei Verwendung der Jod-Zahl befriedigende Konstanz für K_m , so daß er zu der Auffassung geführt wird, daß in derartigen Präparaten eine polymer-homologe Reihe vorliegt. Die große Bedeutung, die der nach dieser Betrachtungsweise gefundenen Entscheidung zukommt,

²⁷⁾ vergl. B. 64, 417, 425 [1931].

¹⁾ H. Staudinger, K. Frey, R. Signer, W. Starck u. G. Widmer, B. 63, 2308 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 2317 [1930]; H. Staudinger u. H. Freudenberg, B. 63, 2331 [1930].

²⁾ Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930].

³⁾ B. 63, 316 [1930].