

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 <sup>27)</sup> 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. Staudinger<sup>1)</sup> 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 Staudinger<sup>2)</sup> sind innerhalb einer „polymer-homologen Reihe“ Molekulargewicht und Viscosität gemäß der Beziehung

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

( $\eta_{sp}$  = 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 Machemer<sup>3)</sup> 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,

<sup>27)</sup> vergl. B. 64, 417, 425 [1931].

<sup>1)</sup> 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].

<sup>2)</sup> Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930].

<sup>3)</sup> B. 63, 316 [1930].

rechtfertigt es, die Staudingersche Beziehung einer weiteren Prüfung zu unterziehen, um festzustellen, wie weit sich ihre Folgerungen bestätigen.

Zunächst könnte man aus den Ausführungen von Staudinger den Eindruck gewinnen, als ob die neben Beziehung (1) benutzte Beziehung:

$$K_{cm} = M/Kc \dots\dots\dots (2)$$

wobei  $K_{cm} = \log \eta_{rel}/c$  ist,  $K_{cm}$  eine Konstante („Molekulargewichts-Konzentrations-Konstante“) und  $M$  das Molekulargewicht bedeutet, eine unabhängige, Gleichung 1 bestätigende Gleichung darstellt, so daß der Übereinstimmung der Ergebnisse beider Gleichungen eine besondere Beweiskraft für die Richtigkeit der Staudingerschen Gedankengänge zukäme. In Wirklichkeit sind die beiden Beziehungen aber nicht unabhängig, man kann ohne weiteres die eine aus der anderen ableiten<sup>4)</sup>.

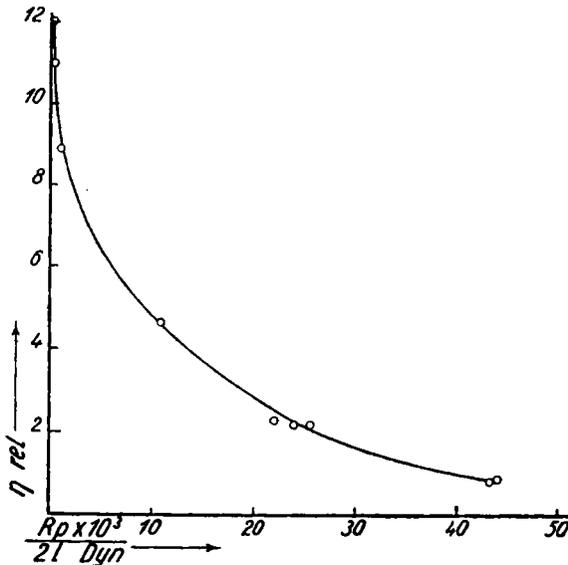


Fig. 1: Abhängigkeit der Viscosität ( $\eta_{rel}$ ) von der Schubspannung bei Cellit-Lösungen (Aceton, 7.5 g in 100 ccm Lösung).

<sup>4)</sup> Geht man von der Arrheniusschen Gleichung für den Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration bzw. ihrer Erweiterung durch Duclaux und Wollmann (Bull. Soc. chim. France [4] 27, 414 [1920]) aus, der sich auch Staudinger und Freudenberger bedienen, so ergeben sich folgende Umformungen:

$$\eta_{rel} = A^c = 10^{Kc \cdot c} \dots\dots\dots I$$

$$\log A = Kc$$

$$\eta_{rel} = A^c = 1 + \ln A \cdot c + \frac{1}{2} (\ln A)^2 c^2 + \frac{1}{6} (\ln A)^3 c^3 + \dots$$

$$= 1 + 2.3026 \log A \cdot c + \frac{1}{2} (2.3026 \log A)^2 c^2 + \dots$$

$$= 1 + 2.3026 Kc \cdot c + \frac{1}{2} (2.3026 Kc)^2 c^2 + \dots$$

wenn  $c$  sehr klein ist, wird

$$\eta_{rel} = 1 + 2.3026 Kc \cdot c$$

$$\eta_{rel} - 1 = 2.3026 Kc \cdot c$$

$$\eta_{sp} = 2.3026 Kc \cdot c \dots\dots\dots 2$$

nach Staudinger ist

$$Kc = M/1.6 \cdot 10^3 \dots\dots\dots 3$$

aus (2) und (3)  $\eta_{sp} = 2.3026 \cdot M \cdot c / 1.6 \cdot 10^3 = 1.44 \cdot 10^{-3} \cdot M \cdot c$

nach Staudinger ist  $\eta_{sp} = 1.6 \cdot 10^{-3} \cdot c M = K_m \cdot c \cdot M$

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Gleichung 1 ist die eindeutige Bestimmung der Größe  $\eta_{rel}$ , als Ausdruck für die innere Reibung der Moleküle. In dieser Hinsicht bestehen ernstliche Bedenken, denn es sind uns bisher noch keine Cellulose-Präparate begegnet, deren Lösungen sich, in einem genügend weiten Meßbereich untersucht (Konzentration, Capillardimensionen, Druck), gegenüber dem Strömungsgesetz normal verhalten<sup>5)</sup>.

In Fig. 1 (Tabelle 1) ist als weiteres<sup>6)</sup> Beispiel die Abhängigkeit der relativen Viscosität von der Schubspannung bei einer 7.5-proz. Lösung von Cellit wiedergegeben, aus der in Bestätigung der Erfahrung anderer Autoren<sup>7)</sup> zweifelsfrei hervorgeht, daß solche Lösungen anormal strömen. Die entgegengesetzte Angabe Staudingers ist offenbar dadurch veranlaßt worden, daß nicht genügend große Meßbereiche berücksichtigt wurden<sup>8)</sup>.

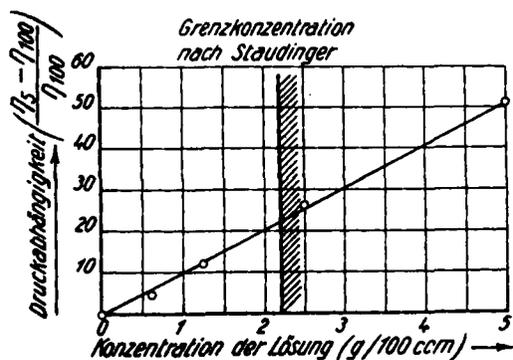


Fig. 2: Konzentration und Druck-Abhängigkeit der Viscosität ( $\eta_{rel}$ ) bei faseriger Triacetyl-Cellulose (nach dem Schwefelsäure-Verfahren dargestellt) in Chloroform.

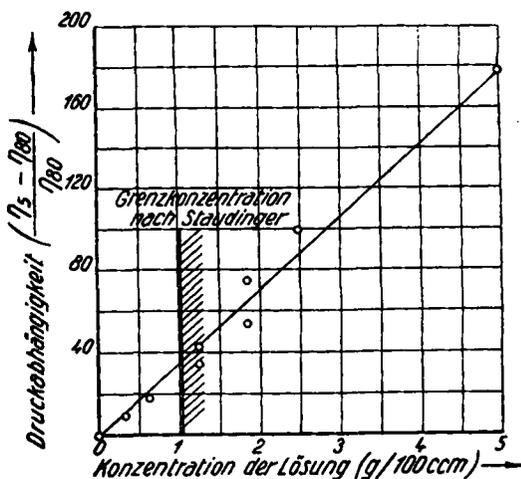


Fig. 3: Konzentration und Druck-Abhängigkeit der Viscosität ( $\eta_{rel}$ ) bei Cellulose-acetat aus Kupfer-Seide (nach dem Kaliumacetat-Verfahren dargestellt).

<sup>5)</sup> I. Sakurada, B. 63, 2027 [1174]; K. Hess, C. Trogus, I. Akim u. I. Sakurada, B. 64, 408 [1931].

<sup>6)</sup> I. Sakurada u. K. Hess, B. 64, 1174 [1931].

<sup>7)</sup> S. E. Sheppard, E. K. Carver u. R. C. Houck, Coll. Symposium Monograph 5, 243 [1928]; H. E. Phipps, ebenda, 5, 259 [1928]; B. Rabinowitsch, Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 1 [1929]; I. Sakurada u. K. Hess, voranstehende Mittel.

<sup>8)</sup> Bei anderen Cellulose-Präparaten ist diese Strömungs-Anomalie Staudinger nicht entgangen. So beobachtet er für Nitro-cellulose, ebenso wie wir, auch für verdünnte Lösungen starke Abweichungen vom Strömungsgesetz, so daß er Nitro-cellulose von der Anwendung seines Verfahrens ausschließt. In der II. Mitteil. (B. 64, 421 [1931]) haben wir gezeigt, daß die Viscositäts-Erscheinungen bei Nitro-cellulose, ebenso wie bei Cellulose selbst (I. Mitteil.: B. 63, 2034f. [1930]) und Acetyl-cellulose (III. Mitteil. voranstehend) stark von der Gegenwart einer durch die Reinigungs-Operationen entfernbaren Substanz beeinflusst werden. Nitrate aus gut gereinigten Fasern geben sehr niederviscose Lösungen, die nur noch eine geringe Druck-Abhängigkeit zeigen.

Tabelle 1: Abhängigkeit der relativen Viscosität von Cellit-Lösungen in Aceton von der Schubspannung.

(Konzentrat. der Lösung 7.5 g in 100 ccm, Temp. 20°.)

R cm	l cm	p Dynen	Rp/2l Dynen × 10 <sup>3</sup>	Q g × 10 <sup>-3</sup>	Q/R <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	η <sub>rel</sub>
0.0164	3.8	10 × 10 <sup>6</sup>	21.6	42	9.46	2.28
0.0164	3.8	10 × 10 <sup>6</sup>	21.6	40.1	9.05	2.38
0.0164	3.8	20 × 10 <sup>6</sup>	43.2	242	54.5	0.792
0.0164	3.8	20 × 10 <sup>6</sup>	43.2	219	49.4	0.875
0.0164	3.8	5 × 10 <sup>6</sup>	10.8	10.5	2.37	4.55
0.0164	3.8	5 × 10 <sup>6</sup>	10.8	9.9	2.28	4.74
0.0164	1.6	5 × 10 <sup>6</sup>	25.6	46.4	10.44	2.45
0.0164	1.6	5 × 10 <sup>6</sup>	25.6	50.7	11.42	2.24
0.0177	4.0	10 × 10 <sup>6</sup>	22.1	55.5	9.95	2.22
0.0177	4.0	10 × 10 <sup>6</sup>	22.1	57.2	10.3	2.14
0.0177	4.0	20 × 10 <sup>6</sup>	44.2	266	47.6	0.93
0.0177	25.8	3 × 10 <sup>6</sup>	1.03	0.645	0.1155	8.88
0.125 <sup>9)</sup>	10	72 × 10 <sup>3</sup>	0.45	83.4	0.0425	10.6
0.125	10	40.5 × 10 <sup>3</sup>	0.253	44.7	0.0228	11.2
0.125	10	23.8 × 10 <sup>3</sup>	0.147	26.1	0.0136	10.8
0.125	10	10.5 × 10 <sup>3</sup>	0.066	11.1	0.0056	11.8
0.125	10	4.7 × 10 <sup>3</sup>	0.029	4.7	0.0024	12.1

Tabelle 2: Abhängigkeit der relativen Viscosität von Druck und Konzentration bei Chloroform-Lösungen von Acetyl-cellulose (Faser-acetat Präparat I der voranstehenden Mitteilung.)  
Temperatur 21°.

Konzentrat. g/100 ccm	Capillare		Druck in cm Flüssigkeits-Höhe							$\frac{\eta_5 - \eta_{100}}{\eta_{100}} \times 100$
	l cm	D mm	100	80	60	40	20	10	5	
5	4.7	1.06	19.0	19.8	20.8	22.2	25.5	27.4	28.8	51
2.5 <sup>10)</sup>	4.7	1.06	2.79	2.76	2.86	2.90	3.01	3.10	3.22	15
2.5	9.5	0.66	32.9	33.1	34.9	35.7	37.2	39.3	41.4	26
1.25	9.5	0.66	9.40	9.38	9.48	9.75	9.94	10.2	10.5	12
0.625	4.9	0.35	30.2	30.1	30.2	30.3	30.9	30.9	31.4	4
0.313 <sup>10)</sup>	4.9	0.35	21.4	21.0	20.8	20.6	20.2	20.0	20.3	< 1.5
0 <sup>10)</sup>	4.9	0.35	15.7	15.2	14.45	13.9	13.1	12.7	12.7	—
(Kupferseide-Acetat, Kaliumacetat-Verfahren)										
5	2.8	1.06		90	107	140	205	252	260	190
2.5	2.8	1.06		6.25	6.95	8.10	9.7	11.0	12.5	100
2.5	4.7	1.06		12.0	13.7	15.2	19.0	22.0	25.5	112
1.25	4.7	1.06		2.09	2.09	2.11	2.35	2.58	2.80	34
1.25	9.5	1.06		4.35	4.58	4.85	5.30	5.72	6.20	42
0.625	9.5	0.66		7.9	8.2	8.25	8.6	9.0	9.2	17
0.313 <sup>11)</sup>	9.5	0.66		4.69	4.58	4.50	4.42	4.33	4.20	—
0.313	9.5	0.35		55.3	56.2	57.0	58.3	59.2	60.4	9

<sup>9)</sup> Bei R = 0.125 cm wurde ein Überlauf-Viscosimeter benutzt.

<sup>10)</sup> Die Flüssigkeit strömt bei höherem Druck turbulent.

<sup>11)</sup> Turbulente Strömung.

Staudinger glaubt aus seinen Beobachtungen schließen zu können, daß Cellulose-Lösungen unterhalb charakteristischer Grenzkonzentrationen normal strömen. Er erklärt die Strömungs-Anomalie oberhalb dieser Grenze durch die Annahme, daß in diesem Konzentrationsgebiet die Raum-Banspruchung der gelösten Phase das Lösungsvolumen übersteigt, wodurch eine Art Gel-Zustand verursacht wird, für den die Strömungsgesetze nicht mehr gelten. Diese Vorstellung ist leicht auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

In Fig. 2 und 3 (Tabelle 2) ist die Druck-Abhängigkeit der Viscosität in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung für das Faser-acetat Präparat I (voranstehende Mitteil. S. 1175), sowie für ein mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Kaliumacetat aus Kupfer-Seide gewonnenes Triacetat wiedergegeben<sup>12)</sup>. Wir untersuchten nicht wie Staudinger die *m*-Kresol-Lösung, sondern die Chloroform-Lösung. Aus Fig. 4 (vergl. Tab. 3) geht hervor, daß bei Cellulose-acetaten die viscosimetrischen Messungen in Chloroform-Lösung ohne weiteres mit denen in *m*-Kresol vergleichbar sind. Aus Fig. 2 und 3 geht dann hervor, daß Acetyl-cellulosen auch bei niedrigen Konzentrationen deutliche Strömungs-Anomalie zeigen. Berechnet man nach Staudinger und Freudenberger<sup>13)</sup> mit Hilfe ihrer sog. Molekulargewichts-Konzentrations-Konstante  $K_m$ <sup>14)</sup> die Molekulargröße (für Faser-acetat-Präparat I ergibt sich der Polymerisationsgrad 100, für Kupfer-seide-acetat 180<sup>15)</sup>), und mit Hilfe

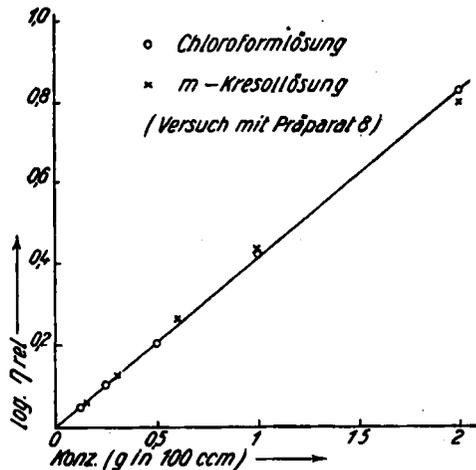


Fig. 4: Vergleich von  $\eta_{rel}$  bei Acetyl-cellulose in Chloroform- und in *m*-Kresol-Lösung.

Tabelle 3: Vergleich der relativen Viscosität bei nach-acetyliertem Cellit in *m*-Kresol- und Chloroform-Lösung.

(Temp. 20°; Messungen im gewöhnlichen Ostwald-Viscosimeter.)

<i>m</i> -Kresol-Lösung			Chloroform-Lösung		
Konzentrat. g/100 ccm	$\eta_{rel}^*)$	$\log \eta_{rel}/c$	Konzentrat. g/100 ccm	$\eta_{rel}^*)$	$\log \eta_{rel}/c$
0.15	1.147	0.394	0.125	1.135	0.440
0.30	1.332	0.417	0.25	1.272	0.420
0.60	1.84	0.441	0.5	1.61	0.413
1.0	2.74	0.438	1.0	2.655	0.424
2.0	6.28	0.399	2.0	6.71	0.413
	Mittel	0.416		Mittel	0.422

\*) Hier bedeutet  $\eta_{rel} \eta_c / \eta_0$ , d. h. relative Viscosität in bezug auf Lösungsmittel.

<sup>12)</sup> Die Viscositäts-Bestimmungen der Fig. 2 und ebenso der Fig. 3 mußten mit verschiedenen Capillaren durchgeführt werden. Trotzdem sind die Werte miteinander vergleichbar, da in dem benutzten Meßbereich die Beziehung  $\eta_{rel} = K P^{n-1}$  gilt (man vergl. Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **36**, 99 [1925]). <sup>13)</sup> B. **63**, 2337 [1930].

<sup>14)</sup> vergl. dazu die Ausführungen auf S. 1184, Anmerk. 4.

dieser Größe den Wirkungsbereich des Faden-Moleküls, bei dessen Konzentration nach Staudinger der Sol-Zustand in den Gel-Zustand übergehen soll, so ergeben sich dafür die in Fig. 2 und 3 durch die vertikalen Linien angegebenen Werte. Nach Staudinger müßte unterhalb dieser Werte Druck-Unabhängigkeit der Viscosität herrschen, während der Konzentrations-Bereich unterhalb dieses Wertes sich tatsächlich genau so wie der Konzentrations-Bereich oberhalb als druck-abhängig erweist. Wir müssen feststellen, daß an der nach Staudinger berechneten Konzentrations-Grenze auch keine Unstetigkeit der Viscositätskurve beobachtet wird; die Kurve verläuft vielmehr im ganzen Meßbereich geradlinig, so daß von der Existenz von Konzentrations-Bereichen, die in bezug auf die Viscosität verschiedenartig sind, keine Rede sein kann.

Staudinger und Freudenberg geben weiterhin an, daß die in Frage stehende Konzentrations-Grenze zwischen Sol- und Gel-Zustand darin zum Ausdruck kommt, daß bei Überschreitung der Grenzkonzentration die Viscosität außerordentlich schnell ansteigt. Stellt man die von diesen Autoren in Fig. 2 ihrer Abhandlung angegebenen  $\eta_{sp}$ -Werte als  $\log \eta_{r,1}$  im Sinne der Arrheniusschen Beziehung  $\log \eta_{r,1} = K_c \cdot c$  in Abhängigkeit von der Konzentration dar, so ergibt sich Geradlinigkeit auch in dem Konzentrations-Bereich, in dem nach Staudinger der Übergang von Sol- in Gel-Zustand zu erwarten ist (Fig. 5). Dasselbe gilt für die auf S. 2347 ihrer Abhandlung angegebene prozentuale Abweichung von  $\eta_{sp}/c$ , indem auch hier entsprechend Fig. 6 unterhalb und oberhalb der hypothetischen Grenzkonzentration keine Unstetigkeit beobachtet wird<sup>16)</sup>. Schließlich sei auch noch auf das Ergebnis

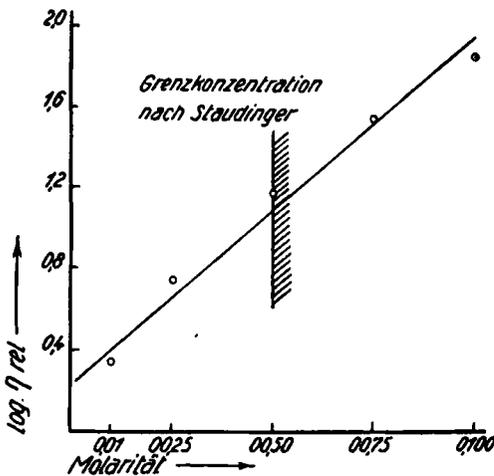


Fig. 5: Abhängigkeit von  $\eta_{rel}$  und Konzentration (molar) nach Staudinger (umgerechnet).

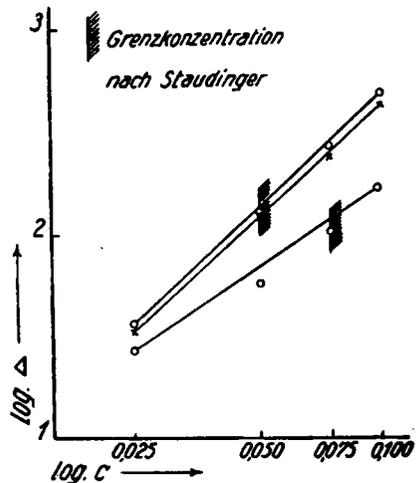


Fig. 6: Prozentuale Abweichung von  $\eta_{sp}/c$  von der Konzentration bei Acetyl-cellulose (nach Staudinger umgerechnet)  $\Delta$  = Abweichung von  $\eta_{sp}/c$  in %.

<sup>15)</sup> Entsprechend Kettenlänge von 500 bzw. 900 Å; nach Staudinger soll Strömungs-Anomalie bei Faden-Molekülen auftreten, die über 1000 Å lang sind.

<sup>16)</sup> In der Abhandlung von Staudinger und Freudenberg besteht übrigens ein offensichtlicher Widerspruch, indem auf S. 2337 die Gültigkeit der Arrheniusschen

unserer voranstehenden Mitteilung hingewiesen, nachdem entsprechend Fig. 3 (S. 1185) Lösungen von Acetyl-cellulose gegenüber solchen Lösungen Strömungs-Anomalie zeigen, die bei höherer Viscosität im gleichen Meßbereich keine Anomalie erkennen lassen.

Wie wenig wir die Folgerungen aus derartigen Vorstellungen für Cellulose-Lösungen zu bestätigen vermögen, geht aus Fig. 7 hervor, in der in Kurve 1 die Viscosität von Kupfer-Seide in Kupfer-Ammin-Lösung in Abhängigkeit vom Druck dargestellt ist, in Kurve 2 entsprechend die Viscosität des bei Gegenwart von Kaliumacetat aus dieser Kunstseide gewonnenen Acetats<sup>17)</sup> in Chloroform. Während die Cellulose-Kupfer-Ammin-Lösung in dem angegebenen Meßbereich normal strömt, zeigt die Acetat-Lösung eine recht erhebliche Strömungs-Anomalie. Stände nach Staudinger diese Strömungs-Anomalie im Sinne der Ausführungen auf S. 1187 in einem Zusammenhang mit der Länge der Hauptvalenz-Ketten, so sollte man erwarten, daß da Acetat aus der Kunstseide eine größere Kettenlänge aufweist, als die Kupfer-Seide, aus der es hergestellt wurde, woraus zu folgern wäre, daß im Laufe der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Kaliumacetat eine Molekülvergrößerung eingetreten ist.

Nach diesen Versuchen muß man annehmen, daß Lösungen von Acetyl-cellulose ebenso wie Lösungen von Nitro-cellulose dem Strömungsgesetz nicht gehorchen<sup>18)</sup>, wodurch eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Formel 1 unsicher wird.

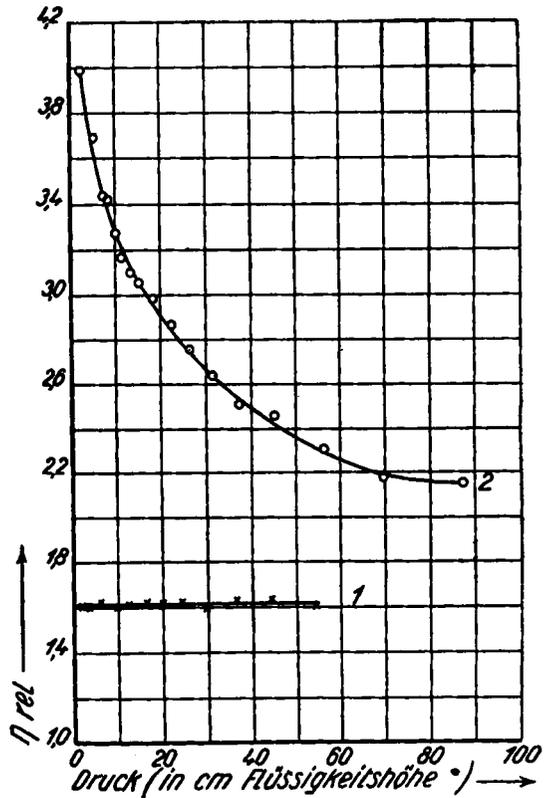


Fig. 7: Druck-Abhängigkeit der Viscosität von Kupfer-Seide in Kupfer-Ammin-Lösung (Kurve 1) und von aus dieser Kupfer-Seide hergestelltem Triacetat in Chloroform-Lösung. Druck in cm Chloroform-Lösung.

daß da Acetat aus der Kunstseide eine größere Kettenlänge aufweist, als die Kupfer-Seide, aus der es hergestellt wurde, woraus zu folgern wäre, daß im Laufe der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Kaliumacetat eine Molekülvergrößerung eingetreten ist.

Nach diesen Versuchen muß man annehmen, daß Lösungen von Acetyl-cellulose ebenso wie Lösungen von Nitro-cellulose dem Strömungsgesetz nicht gehorchen<sup>18)</sup>, wodurch eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Formel 1 unsicher wird.

<sup>17)</sup> Die Ausbeute an Cellulose-acetat entspricht der theoretisch erwarteten Menge. Für die Beurteilung der Versuche ist noch besonders beachtenswert, daß selbst die Druck-Abhängigkeit der Viscosität der Linters, die zur Herstellung der Kunstseide verwendet wurden, kleiner ist (B. 63, 2034, Fig. 8, Kurve 5 [1930]) als die Druck-Abhängigkeit des Acetates aus der Kunstseide.

<sup>18)</sup> Das gleiche gilt auch für Lösungen anderer Derivate, sowie für Cellulose selbst.

Weitere Bedenken bestehen gegen die Bestimmung der Größe M durch die Jod-Zahl. Nach der Untersuchung von Hess, Dziengel und Maaß<sup>19)</sup> ist die Jod-Zahl keine konstante Größe, sondern weitgehend von den Bestimmungs-Bedingungen abhängig, und durch diese willkürlich beeinflussbar<sup>20)</sup>.

Bei dieser Sachlage fällt auf, daß für die von Staudinger untersuchten Präparate die Beziehung zwischen  $\eta_{sp}$  und M gut durch die Konstante  $K_m$  geregelt erscheint. Führt man in die Gleichung 1 (S. 1183) die Bergmannsche Jod-Zahl für M ein, so geht Gleichung 1 über in:

$$K_m = \eta_{sp} \cdot J / \dot{c} \cdot 20000$$

$$c \cdot 20000 \cdot K_m = \eta_{sp} \cdot J;$$

bei konstanter Konzentration ergibt sich dann:

$$K = \eta_{sp} \cdot J.$$

In dieser Gleichung sind die unmittelbar gemessenen Versuchsdaten miteinander verknüpft. Danach ist in der von Staudinger zur Bestimmung von  $K_m$  untersuchten Präparaten-Serie, die in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer des Acetylierungsgemisches bzw. in Abhängigkeit von der Temperatur gewonnen wurde, das Produkt aus Jod-Zahl und spez. Viscosität konstant. Man könnte dieser Konstanz die Bedeutung beilegen, die ihr Staudinger gibt, wenn keine Bedenken gegen die Größen  $\eta_{sp}$  und J vorliegen würden. Infolge der aufgezeigten Bedenken glauben wir aber, dieser Konstanz eine ganz andere Bedeutung zuschreiben zu müssen.

Berücksichtigt man den Charakter der Hypojodit-Reaktion als Oberflächen-Reaktion, und schließt man sich der in den vorangehenden Mitteilungen begründeten Auffassung an, nach der die Viscosität von Cellulose-Lösungen weitgehend von Fremdschubstanz in den Fasern beeinflusst werden, die nach histochemischen Untersuchungen<sup>21)</sup> in Form von dünnen Häuten eingebaut ist, so erklärt sich zunehmende Jod-Zahl bei abnehmender Viscosität zwanglos durch die Annahme, daß während der Acetylierung die Fremdhäute nach Maßgabe der Acetylierungs-Bedingungen angegriffen werden, so daß infolge Entfernung dieser Elemente die Viscosität sinkt und infolge der durch Entfernung der Elemente bedingten leichteren Zugänglichkeit der Acetat-Micelle die Jod-Zahl steigt. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß mit zunehmender Reaktionsdauer oder mit zunehmender Temperatur entsprechend der leichteren Zugänglichkeit zunehmende Mengen reduzierender Bestandteile (Cellobiose und Glucose) entstehen, die die Jod-Zahl erhöhen.

Bei dieser Annahme ist Konstanz des Ausdruckes  $\eta_{sp} \cdot J$  nicht ohne weiteres zu erwarten. Die Konstanz wird aber sofort verständlich, wenn Präparate miteinander verglichen werden, die, wie es in der Staudingerschen Abhandlung der Fall ist, aus ein und demselben Faser-Präparat im Verlaufe ein und derselben Reaktion in Abhängigkeit von den Reaktions-Bedingungen entnommen worden sind. In einer derartigen Serie von Präparaten wird nach der gegebenen Vorstellung eine Größe geändert, die gleichzeitig Viscosität und Jod-Zahl im umgekehrten Verhältnis regelt.

Daß bei Untersuchung von Präparaten, die unabhängig voneinander aus verschiedenen Fasern bei verschiedenen Darstellungsverfahren erhalten

<sup>19)</sup> B. 63, 1922 [1930].

<sup>20)</sup> Man vergl. dazu auch M. Bergmann u. H. Machemer, B. 63, 2305 [1930].

<sup>21)</sup> B. 64, 412ff. [1931]; Cellulose-Chemie 12, 95 [1931].

werden, tatsächlich keine Konstanz von  $\eta_{sp} \cdot J$  besteht, geht aus Tabelle 6 der voranstehenden Abhandlung hervor.

In bester Übereinstimmung mit einer derartigen Auffassung über die Beziehung zwischen Jod-Zahl und Viscosität stehen die in der voranstehenden Mitteilung bereits erwähnten Eigenschaften des Biosan-acetates, das bei sehr niedriger Jod-Zahl eine sehr niedrige Viscosität aufweist, indem durch die Reinigungsverfahren die die Jod-Zahl bestimmenden reduzierenden Bestandteile entfernt werden, während die Viscosität davon unberührt bleibt.

Die scheinbar im Rahmen der Staudingerschen Überlegungen stehende gute Übereinstimmung zwischen Jod-Zahl und Molekulargewicht bei Glucose und Cellobiose kann nicht als Beweis für die Richtigkeit der in Frage stehenden Zusammenhänge angesehen werden, da, wie oben gezeigt ist, die Voraussetzungen für die Ermittlung der Konstante  $K_m$ , die auch bei den Zuckern die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscosität vermitteln soll, tatsächlich nicht zutreffen. Die Übereinstimmung kann nur zufälliger Natur sein.

Aus dem vorangehenden ergibt sich, daß die Anwendung der Staudingerschen Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes bei hochpolymeren Substanzen für Cellulose-Präparate abzulehnen ist.

Die für die Beziehung zwischen Jod-Zahl und Viscosität gegebene Deutung bestätigt sich für eine Beziehung zwischen Kupfer-Zahl und Viscosität. Das läßt sich gut an einem von G. Kita, K. Azami, J. Kato und R. Tomihisa<sup>22)</sup> beigebrachten umfangreichen Versuchsmaterial zeigen, das diese Forscher gelegentlich des Studiums der Reaktion zur Herstellung aceton-löslicher Cellulose-acetate erhalten haben. Dabei wurden Kupfer-Zahl und relative Viscosität von Cellulose-acetaten bestimmt, die aus ein und demselben Fasermaterial in Abhängigkeit von den Acetylierungs-Bedingungen (Zeit, Temperatur, Katalysator-Menge u. a.) erhalten wurden.

Ordnet man die angegebenen Werte für die Kupfer-Zahlen (CuZ) und die Viscositäten entsprechend Tabelle 4 um, so ergibt sich entsprechend der Gleichung:

$$\log \eta_{rel}/c \times [\text{CuZ}] = K \dots\dots\dots (a)$$

für K bei wesentlich größerem Meßbereich eine mindestens genau so befriedigende Konstanz wie im Falle der von Staudinger aufgezeigten Beziehung zwischen Jod-Zahl und Viscosität.

Aus Gleichung (1) und (2) von S. 1183/4 ergibt sich für kleine Konzentrationen:

$$\eta_{sp}/c = 2.3026 \cdot K_c = 2.3026 \cdot \log \eta_{rel}/c.$$

Dann wird aus Gleichung (a) bei konstanter Konzentration:

$$K = \eta_{sp} \times [\text{CuZ}],$$

wodurch die Übereinstimmung der Jodzahl-Viscositäts-Beziehung mit der Kupferzahl-Viscositäts-Bestimmung erwiesen ist.

<sup>22)</sup> Ztschr. angew. Chem. 37, 414 [1924].

Der Kupfer-Zahl wird heute mit Recht zur Bestimmung von Molekülgrößen bei den Polysacchariden keine Bedeutung mehr eingeräumt<sup>23)</sup>. Umso mehr fällt auf, wenn bei Cellulose-Präparaten einer Versuchsserie ebenso umgekehrte Proportionalität von Kupfer-Zahl und Viscosität beobachtet wird wie im Fall von Jod-Zahl und Viscosität. Man muß auch daraus folgern, daß eine solche Beziehung nichts über die konstitutiven Verhältnisse auszusagen vermag, und daß der Jod-Zahl tatsächlich keine andere Bedeutung zukommt als der Kupfer-Zahl, nämlich die bei der heterogenen Natur der Reaktionen zu erwartende Bedeutung eines Maßes für die Zugänglichkeit der Präparaten-Teilchen bei den Reaktionen, die im übrigen sowohl im Falle der Oxydation durch Fehlingsche Lösung, als auch im Falle der Oxydation durch Hypojodit-Lösung noch völlig unbekannter Natur sind.

Tabelle 4: Kupfer-Zahl und Viscosität bei Acetyl-cellulose-Präparaten, die in Abhängigkeit von den Acetylierungs-Bedingungen gewonnen wurden (Kita und Mitarbeiter).

Versuchs-Nr.	$\eta_{rel}$	$\log \eta_{rel}/c$	CuZ	$\log \eta_{rel}/c \times [CuZ] = K$
103	3.93	0.297	44	13.1
104	3.72	0.286	52	14.9
105	3.24	0.255	65	16.6 <sup>24)</sup>
107	2.81	0.225	87	19.5 <sup>24)</sup>
111	8.15	0.456	24	11.0
114	9.06	0.479	26	12.5
115	8.65	0.468	29	13.6
116	7.55	0.439	28	12.3
117	7.31	0.432	30	13.0
118	6.55	0.408	35	14.3
149	12.1	0.541	21	11.4
150	11.65	0.533	21	11.2
T 22	6.14	0.394	27	10.7
T 23	6.65	0.411	28	11.5
T 27	6.46	0.405	21	8.5 <sup>24)</sup>
T 31	6.55	0.408	26	10.6
T 38	60.9	0.892	15	13.4
T 39	49.9	0.849	14	11.9
T 42	49.9	0.849	15	12.7
T 43	50.0	0.850	15	12.8
T 51	5.7	0.378	31	11.7
T 55	3.90	0.286	45	12.4
T 82	13.7	0.560	22	12.3
T 98	19.6	0.646	2.0 (?)	—
T111	18.5	0.634	20	12.9
T 11	55.0	0.870	15	13.1
T 15	49.6	0.848	16	13.5
Mittel				12.5

<sup>23)</sup> W. Weltzien u. K. Nakamura, A. 440, 290 [1924]; K. Hess, B. 62, 927 [1929]; M. Bergmann u. H. Machemer, B. 63, 316 [1930]; K. Hess, K. Dziengel u. H. Maaß, B. 63, 1923 [1930]; K. Freudenberg, B. 63, 1512 [1930].

<sup>24)</sup> Diese Werte fallen erheblich heraus. Bei der von uns angenommenen Deutung der Beziehung von Viscosität und Kupfer-Zahl kann das Herausfallen einzelner Werte nicht überraschen. Wir legten Wert darauf, sämtliche von Kita und seinen Mitarbeitern ermittelten Werte für die Kupfer-Zahlen und Viscositäten zu verwerten.