

Natronlauge sehr langsam unter Bildung eines schwerlöslichen Natriumsalzes, leichter in alkohol. Kali. Diese Lösungen sind luft-empfindlich und werden über eine bräunliche Zwischenstufe unter Bildung eines gelben Niederschlags, des Chinons XVI, oxydiert.

23,66 mg Sbst.: 76,35 mg CO₂, 10,23 mg H₂O.

C₃₄H₂₂O₂ (462,18). Ber. C 88,28, H 4,80. Gef. C 88,01, H 4,84.

257. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 53. Mitteil.¹⁾: Zur Konstitution hochmolekularer Verbindungen, speziell der Cellulose.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 11. Mai 1931.)

Eine eben erschienene Arbeit von K. Hess und Ichiro Sakurada²⁾ beginnt folgendermaßen:

„Unlängst hat H. Staudinger³⁾ seine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts 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.“

Schon diese Einleitung bringt, wie die weiteren Ausführungen der Autoren, viele Unklarheiten, die einer Richtigstellung bedürfen. Die Vorstellungen, daß in der Cellulose lange Ketten-Moleküle vorliegen, sind bekanntlich früher häufig vertreten worden, so von Tollens, E. Fischer, Ost, Berl, Willstätter und anderen. Unklar war einmal die Art der Verknüpfung der Glucose-Reste, die durch die Arbeiten von Haworth aufgeklärt wurde. Vor allem war aber das Molekulargewicht, also die Kettenlänge, unbekannt; man konnte nicht angeben, ob 10 oder 100 oder 1000 Glucose-Reste im Cellulose-Molekül gebunden seien. Endlich, und das ist ein weiterer wesentlicher Punkt, hatte man früher über die Natur der kolloiden Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens und von Cellulose-Derivaten in organischen Lösungsmitteln keine genaue Vorstellung; man wußte nichts über den Aufbau der Kolloidteilchen in diesen Lösungen.

In den 1924⁴⁾ erschienenen Arbeiten über die Poly-oxymethylene wurde nachgewiesen, daß in den Molekülen dieser hochpolymeren Produkte mindestens 100 Grundmoleküle zu einer langen Kette verbunden sind. Zum erstenmal war damit der exakte Nachweis für das Vorliegen großer Moleküle in einem hochpolymeren Stoff geführt. Diese Untersuchungen wurden ausdrücklich als Modellversuche für die Konstitutions-Aufklärung der Cellulose bezeichnet. Meine diesbezüglichen Auffassungen über die Konstitution der Cellulose sind also keineswegs neueren Datums, wie man nach dem angeführten Zitat schließen könnte.

¹⁾ 51. u. 52. Mitteil. erscheint in den *Annalen*. 50. Mitteil.: *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **153**, 391 [1931].

²⁾ *B.* **64**, 1183 [1931].

³⁾ 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].

⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* **8**, 41 [1925]; H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **8**, 67 [1925].

K. Hess hat allerdings bei seinen zahlreichen Publikationen diese Arbeiten nie berücksichtigt. So hat er in seinem Buch über die Chemie der Cellulose⁵⁾ in dem Kapitel über „Konstitutionsfragen“ die Konstitution der Polyoxymethylene bzw. des Para-formaldehyds in einer Anmerkung als noch nicht geklärt bezeichnet, ohne diese Kritik irgendwie experimentell zu begründen⁶⁾.

Eine Stellungnahme von Hess zu diesen Arbeiten hätte man in seinem Buch um so mehr erwarten dürfen, als gerade am Beispiel der Polyoxymethylene eine Reihe von Streitfragen auf dem Gebiet der Hochpolymeren und speziell der Cellulose damals schon geklärt waren⁷⁾. So war nachgewiesen worden, wie die Hochpolymeren krystallisieren, und es war gezeigt worden, daß man aus der Tatsache der Krystallisation der Cellulose und aus der Größe der Elementarzelle keine Rückschlüsse auf das Molekulargewicht ziehen darf. Durch Darstellung der Polyoxymethylen-Faser wurde weiter bewiesen, daß die Faserstruktur der Cellulose diesem Naturprodukt nicht etwa eine Sonderstellung einräumt⁸⁾.

Unrichtig ist weiter die Hesssche Angabe, daß die genannten Autoren vielgliedrige Ketten-Moleküle in Lösungen der Cellulose angenommen hätten. Die meisten Cellulose-Forscher haben sich mit der Aufklärung der Frage des Baues der Kolloidteilchen nicht beschäftigt und auf Grund ihrer experimentellen Untersuchungen auch keine Entscheidung darüber fällen können. Ein wesentliches Ergebnis meiner Arbeiten an synthetischen hochpolymeren Stoffen besteht darin, daß dort der Nachweis für die Identität der primären Kolloidteilchen mit den Makromolekülen geführt worden ist.

Zum erstenmal wurde diese Vermutung bei einer Untersuchung über den Kautschuk ausgesprochen, als es gelang, denselben in kolloidlöslichen Hydrokautschuk überzuführen⁹⁾. In der Folgezeit wurde dieser Nachweis beim Polystyrol¹⁰⁾, bei der Balata¹¹⁾, beim Kautschuk¹²⁾ und endlich auch bei der Cellulose¹³⁾ geführt. Früher hatte man den Kolloid-

⁵⁾ Akademische Verlagsbuchhandlung, Leipzig 1928.

⁶⁾ Nach dem Erscheinen des Hessschen Buches im Jahre 1928 habe ich darauf verzichtet, zu diesen unrichtigen Angaben auf S. 578 und 579 Stellung zu nehmen, ebenso auch die vielen andern Unstimmigkeiten in diesem Buch einer Kritik zu unterziehen, in der Meinung, daß die Frage über die Konstitution hochpolymerer Stoffe, wie auch der Cellulose, schließlich experimentell entschieden werden müsse. Da eine experimentelle Begründung der Hessschen Kritik an den Para-formaldehyd-Arbeiten nicht erfolgt ist, so halte ich sie für unbegründet und weise sie deshalb bei dieser Gelegenheit zurück, um nicht den Eindruck zu erwecken, daß ich sie für berechtigt halte.

⁷⁾ vergl. H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 425 [1927].

⁸⁾ Auch in seinem Vortrag auf der Kolloid-Tagung in Frankfurt a. M. 1930 werden von Hess diese Arbeiten vollständig übergangen, und es wird nicht der Versuch gemacht, sich auch mit den zahlreichen neuen Erfahrungen auf dem Gebiet der Polyoxymethylene und der anderen hochpolymeren Körper auseinanderzusetzen, obwohl immer wieder auf die Bedeutung der Polyoxymethylen-Untersuchungen für die Aufklärung der Konstitution der Cellulose hingewiesen worden ist; vergl. H. Staudinger, K. Frey u. R. Signer, A. **474**, 259 [1929]; vergl. dazu K. Hess, Kolloid-Ztschr. **53**, 61 [1930].

⁹⁾ H. Staudinger u. I. Frittschi, Helv. chim. Acta **5**, 785 [1922].

¹⁰⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

¹¹⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

¹²⁾ H. Staudinger, B. **63**, 921 [1930].

¹³⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 2317, 3132 [1930].

teilchen solcher Lösungen in Anlehnung an die Vorstellungen der Kolloidchemie einen micellaren Bau zugesprochen. Man hatte die hohe Viscosität auf das Vorliegen solvatisierter Micellen zurückgeführt. So nahm z. B. K. H. Meyer¹⁴⁾ an, daß in Cellulose-Lösungen Micellen gelöst seien, deren Größe mit derjenigen der Krystallite der festen Cellulose-Faser identisch sein soll, entsprechend den Angaben von R. O. Herzog¹⁵⁾. In dem ganz wesentlichen Punkt, nämlich dem Aufbau der Kolloidteilchen, differieren also die Ansichten von K. H. Meyer mit den von mir vertretenen. Dieser Unterschied der Auffassungen ist in den früheren Arbeiten eingehend begründet¹⁶⁾. Darauf geht aber K. Hess nicht ein. Sein kurzes Zitat ist geeignet, neue Unklarheiten auf dem Gebiet der Cellulose-Chemie hervorzurufen¹⁷⁾.

Viscositäts-Messungen.

Die Kritik von Hess und Sakurada erstreckt sich hauptsächlich auf die Anwendung der bei synthetischen Hochpolymeren gefundenen Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht auf Cellulose und Celluloseacetate. Dadurch, daß die Autoren von der „sogenannten“ Viscositäts-Konzentrations-Konstanten, von der „hypothetischen“ Grenzkonzentration sprechen, wird bei nicht orientierten Lesern der Eindruck erweckt, als würde hier mit völlig unbewiesenen Begriffen operiert. Da Hess wiederum keine Beziehung auf die zahlreichen anderen Arbeiten auf diesem Gebiet nimmt, geht so der für die Beurteilung dieser Ergebnisse außerordentlich wichtige Zusammenhang der verschiedenen Untersuchungen verloren. Es sei hier auf die Untersuchungen von R. Nodzu¹⁸⁾ hingewiesen, welcher durch Viscositäts-Messungen an Lösungen verschiedener Paraffine den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen dem wohlbekanntem Molekulargewicht dieser Stoffe und der spezifischen Viscosität¹⁹⁾ ihrer Lösungen fand²⁰⁾. Diese gesetzmäßigen Zusammenhänge bestehen genau so wie bei Paraffinen bei Polystyrolen²¹⁾, Polyindenen, Polyvinylacetaten, Polyäthylenoxyden²²⁾, endlich bei Balata und Kautschuk²³⁾, also hochpolymeren Stoffen, die aus Gemischen von Polymerhomologen bestehen. Bei der Berechnung der Viscositäts-Molekulargewichts-Konstante wurde dabei von der Tatsache ausgegangen, daß in sehr verdünnten Lösungen die spezifische Viscosität proportional mit der Konzentration ansteigt, solange man wirklich im Gebiet der Sol-Lösung arbeitet. Diese in den genannten

¹⁴⁾ K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. **41**, 935 [1928].

¹⁵⁾ R. O. Herzog, B. **58**, 1256 [1925].

¹⁶⁾ vergl. vor allem B. **63**, 2308, 2317, 2331, 3132 [1930]; ferner Ztschr. physikal. Chem. (A) **153**, 391 [1931].

¹⁷⁾ vergl. dazu K. Hess u. Mitarbeiter, B. **64**, 426 [1931].

¹⁸⁾ H. Staudinger u. R. Nodzu, B. **63**, 721 [1930].

¹⁹⁾ Wichtig war dabei die Einführung des Begriffes spezifische Viscosität, vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

²⁰⁾ Zusammenhänge zwischen Viscosität und Teilchengröße hat schon früher W. Biltz bei Stärke, Eiweißstoffen und Farbstoffen aufgefunden, also sowohl bei Molekülkolloiden wie auch bei Assoziations-Kolloiden, vergl. z. B. B. **46**, 1532 [1913]; Ztschr. physikal. Chem. **73**, 481 [1910], **91**, 705 [1916] u. a.

²¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

²²⁾ H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

²³⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 734 [1930].

zahlreichen Fällen gefundenen Beziehungen lassen sich nun auch bei Cellulose-Abbauprodukten und bei hemi-kolloiden Cellulose-acetaten nachweisen. Auf Grund dieses Zusammenhanges ist das Molekulargewicht auch der hochmolekularen Stoffe durch Viscositäts-Messungen bestimmbar.

Durch Untersuchung des Verhaltens der Kolloidteilchen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen mittels Viscositäts-Messungen ist weiter bewiesen, daß in Lösungen der oben genannten hochmolekularen Stoffe wie auch der Cellulose und des Cellulose-acetats nicht Micellen, sondern Moleküle gelöst sind. Für die Konstitutions-Aufklärung des Baues der Kolloidteilchen war weiter die Auffindung der polymer-homologen Reihen²⁴⁾ und vor allem der Anfangsglieder derselben, der Hemi-kolloide, von entscheidender Bedeutung, denn dort konnte auch durch zahlreiche chemische Untersuchungen der Aufbau bewiesen werden²⁵⁾.

Diese Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht bei Stoffen mit Faden-Molekülen führen weiter zu der Konsequenz, daß die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen polymer-homologer Produkte nicht unabhängig vom Verteilungsgrad ist, wie es das Einsteinsche Gesetz fordert, sondern proportional mit der Kettenlänge wächst; aus den Messungen folgt, daß ein gelöstes Molekül einen Wirkungsbereich²⁶⁾ beansprucht, der proportional dem Quadrat der Kettenlänge ist. Vergleicht man also gleichkonzentrierte Lösungen, so nimmt mit steigender Kettenlänge zwar die Zahl der Moleküle proportional dem Molekulargewicht ab, der Wirkungsbereich wächst aber im Quadrat der Kettenlänge. Deshalb ist bei der Herstellung von Lösungen solcher hochmolekularen Stoffe sehr bald ein Zustand erreicht, in dem der Gesamtwirkungsbereich der gelösten Moleküle größer ist, als der zur Verfügung stehende Raum. Daß in solchen Lösungen, den Gel-Lösungen, Erscheinungen auftreten, die in normalen Lösungen nicht beobachtet werden, ist selbstverständlich, und dies um so stärker, in je höhere Konzentrationen man kommt. Dadurch findet die eigentümliche kolloide Beschaffenheit konzentrierterer Lösungen hochmolekularer Stoffe eine Erklärung. Als „Grenzkonzentration“ wurde diejenige Konzentration bezeichnet, bei der eine Sol-Lösung, in der die Moleküle frei beweglich sind, in eine Gel-Lösung übergeht. Es ist selbstverständlich und bedarf keines weiteren Hinweises, daß dieser Übergang nicht sprunghaft ist, sondern allmählich stattfindet: eine Sol-Lösung, in der die gelösten Moleküle z. B. 90% des verfügbaren Lösungs-Volumens einnehmen, ist nicht mehr stark von einer Gel-Lösung verschieden, in der der Gesamtwirkungsbereich 110% des Lösungsvolumens ist. Der Übergang von der Sol- zur Gel-Lösung wird also nicht durch einen scharfen Punkt gekennzeichnet, sondern nur durch ein stärkeres Anwachsen der Viscosität im Vergleich zur Konzentration. Im Gebiet der verdünnten Sol-Lösung nimmt die Viscosität proportional mit der Konzentration zu, während in der konzentrierten Sol-Lösung und im Gebiet der Gel-Lösung die Viscosität viel schneller ansteigt, als die Konzentration.

²⁴⁾ vergl. Ztschr. angew. Chem. 42, 37 [1929].

²⁵⁾ vergl. z. B. die Reduktion der Poly-styrole: H. Staudinger u. V. Wiedersheim, B. 62, 2406 [1929].

²⁶⁾ Wirkungsbereich = Gesamtsumme der Schwingungen, welche ein Faden-Molekül in Lösung ausführt.

Der Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration kann auch in höherer Konzentration durch die Arrheniussche Formel wiedergegeben werden, also durch den Ausdruck:

$$\log \eta_r = K_c \cdot c.$$

Diese Funktion ergibt bei graphischer Darstellung eine Gerade, wie sie Hess in Fig. 5 seiner Arbeit wiedergibt. Die Anwendbarkeit des Gesetzes von Arrhenius bei Viscositäts-Messungen an Acetyl-cellulose-Lösungen haben wir gezeigt. Wir haben die Konstante $K_c = \log \eta_r/c$ bestimmt, was natürlich bei graphischer Darstellung das Hesssche Resultat wiedergibt. Das Ansteigen der Viscosität beobachtet man natürlich nur dann, wenn man nicht die Logarithmen, sondern η_r bzw. η_{sp} selbst als Funktion von c aufträgt. Dann erhält man die in der früheren Arbeit²⁷⁾ abgebildeten Kurven. Die starke Krümmung der Kurven erfolgt im Gebiet konzentrierterer Lösungen, bei Konzentrationen, die mit der errechneten Grenzkonzentration übereinstimmen.

Berechnet man nach der Arrheniusschen Beziehung die Viscositäts-Konzentrations-Konstante K_c verschiedener Vertreter einer polymer-homologen Reihe, so ergibt sich folgender Zusammenhang mit dem Molekulargewicht:

$$\text{I. } K_{cm} = M/K_c \quad \text{II. } K_m = \eta_{sp}/c \cdot M$$

Es ist selbstverständlich, daß die Viscositäts-Molekulargewichts-Konstante K_m (II) und die Molekulargewichts-Konzentrations-Konstante K_{cm} (I) in einem Zusammenhang stehen, wie dies ja auch die Berechnung von Hess zeigt, und auf welche mich vor einiger Zeit auch H. Freundlich brieflich in entgegenkommender Weise hinwies, da ja beide Konstanten sich aus ein und denselben Meßreihen ergeben. Es ist aber zweckmäßig, diese beiden Berechnungsweisen für das Molekulargewicht auseinanderzuhalten, weil sie ganz verschiedenen Überlegungen entspringen. Die K_m -Konstante ergibt sich aus den Messungen in ganz niederer Konzentration, die K_c -Konstante und danach die K_{cm} -Konstante ergeben sich aus Messungen in einem größeren Konzentrations-Gebiet. Dabei legen wir größeren Wert auf die mit der K_m -Konstanten errechneten Werte, weil im Gebiet ganz verdünnter Lösungen die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht einfach und übersichtlich und durch keine Komplikationen gestört sind. Die K_c -Konstante gibt, wie die bisher veröffentlichten Zahlen zeigen, nur sehr unvollkommen die Beziehungen zwischen Viscosität und Konzentration wieder; im Gebiet höherer Konzentration treten Störungen ein, die von Stoff zu Stoff variieren.

Man kann die Viscositäts-Gesetze mit den Gas-Gesetzen vergleichen; einfache Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Dichte der Gase ergeben sich bei verdünnten Gasen, nicht aber bei hochkomprimierten; so sind auch die Viscositäts-Gesetze in ganz verdünnter Lösung leichter erkennbar. Dabei ist natürlich der Meßbereich bei Gasen ein viel größerer als bei Lösungen.

Hagen-Poiseuillesches Gesetz.

Ein besonders wichtiges Argument gegen die Molekulargewichts-Bestimmungen der Cellulose auf Grund von Viscositäts-Messungen sind nach

²⁷⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. 63, 2340 [1930].

K. Hess Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die von uns übersehen sein sollen. Diese anomalen Strömungs-Verhältnisse sollen nach ihm durch eine „Hüllsubstanz“ bedingt sein²⁸⁾. Je mehr diese Hüllsubstanz durch die chemische Bearbeitung der Cellulose entfernt wird, um so mehr treten diese anomalen Erscheinungen zurück²⁹⁾. K. Hess übersieht aber dabei vollständig, daß z. B. bei den synthetischen Poly-styrolen, bei denen keinerlei Fremdstoffen die Resultate beeinflussen, die gleichen Beziehungen zwischen Viscosität, Moleküllänge und Konzentration eindeutig geklärt sind. Dort wurde gezeigt, daß die anomalen Viscositäts-Erscheinungen, die als makro-molekulare Viscositäts-Erscheinungen bezeichnet wurden, nur bei den sehr hochmolekularen Poly-styrolen auftreten, nicht aber bei den niedermolekularen³⁰⁾. Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz sind also eine Funktion der Moleküllänge, weiter aber auch der Konzentration, denn in sehr verdünnten Lösungen, im Gebiet der Sol-Lösungen, treten sie nicht oder nur in untergeordnetem Maße auf. Die Abweichungen werden um so stärker, je konzentrierter die Lösung ist. Dies ist verständlich, denn die gegenseitige Behinderung der langen Moleküle im Gebiet der Gel-Lösung wird durch ihre Parallel-Orientierung durch die strömende Flüssigkeit verringert. Diese Parallel-Orientierung langer Moleküle wird eindrucksvoll durch die Signerschen Versuche der Doppelbrechung der Molekül-kolloide gezeigt³¹⁾. Dieselben Gesetzmäßigkeiten wurden nun nicht nur bei den Poly-styrolen, sondern auch bei der Balata³²⁾, beim Kautschuk, bei den Poly-vinylacetaten und endlich auch bei Cellulosen und Celluloseacetaten beobachtet. Wir haben in allen Fällen, sowohl bei den synthetischen Produkten, wie bei den Naturprodukten die ganz analogen Erscheinungen, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz um so stärker werden, je höher das Molekulargewicht ist, und daß sie ferner in konzentrierter Lösung viel stärker bemerkbar sind, als in verdünnter, um in ganz verdünnter Sol-Lösung, in der die Moleküle frei beweglich sind, nicht mehr aufzutreten. Um unabhängig vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zu sein, machten wir Viscositäts-Bestimmungen bei Cellulosen und Celluloseacetaten in sehr geringen Konzentrationen. Wir maßen 0.01- bis höchstens 0.1-grundmolare Lösungen, bei Celluloseacetaten also 0.28- bis höchstens 2.8-proz. Lösungen — letztere nur bei niedermolekularen Celluloseacetaten. Die Messungen an Cellulose-Lösungen wurden in 0.01-grundmolarer, also in 0.16-proz. Lösung, vorgenommen. Da nun Sakurada und Hess Untersuchungen mit hochviscosen 5—10-proz. Lösungen vornehmen³³⁾, so sind diese Messungen natürlich nicht mit unseren vergleichbar. In so hoher Konzentration treten, wie alle unsere Versuche eigen, schon bei relativ niedermolekularen Produkten anomale Viscositäts-Erscheinungen ein.

Die Hessschen Beobachtungen über die Verminderung der Viscosität von Cellulose-Lösungen bei zunehmender Reinigung der Präparate,

²⁸⁾ vergl. z. B. K. Hess, Trogus, Akim, Sakurada, B. 64, 427 [1931].

²⁹⁾ vergl. auch Sakurada, B. 63, 2027 [1930].

³⁰⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2921 [1929]; H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 51, 87 [1930].

³¹⁾ R. Signer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 150, 257 [1930].

³²⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. 63, 728 [1930].

³³⁾ B. 64, 1174 [1931].

die er auf die Entfernung einer „Hüllsubstanz“ zurückführt, sind, wie schon früher ausgeführt³⁴⁾, anders zu erklären. Sie beruhen auf einem Abbau der empfindlichen Makro-moleküle der Cellulose beim Reinigungsprozeß. Je stärker die Moleküle beim Reinigungsprozeß, z. B. durch Oxydation, abgebaut wurden, umso weniger viscos ist ihre Lösung, und umso weniger treten Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz ein. Diese Empfindlichkeit gegen Reagenzien wurde bei allen makro-molekularen Substanzen beobachtet, z. B. auch beim Poly-styrol und beim Kautschuk.

Die von Hess auf S. 1176, Fig. 1, und S. 1179, Fig. 3, wiedergegebenen Resultate stimmen also mit unseren Erfahrungen auf das beste überein³⁵⁾.

Es bleibt ein Argument auf S. 1189 zu diskutieren, wonach ein Cellulose-acetat stärkere Druck-Abhängigkeit zeigt, als eine Cellulose in Kupfer-ammin-Lösung, die zu ihrer Darstellung diente. Da der Durchmesser eines Cellulose-acetat-Moleküls größer ist, als derjenige eines Moleküls freier Cellulose³⁶⁾, so ist natürlich der Wirkungsbereich dieses Cellulose-acetat-Moleküls größer³⁶⁾, als der eines entsprechend langen, aber schmäleren Cellulose-Moleküls. So wird die Grenzkonzentration in einer Cellulose-acetat-Lösung eher erreicht, als in einer Cellulose-Lösung, die anomalen Viscositäts-Erscheinungen treten also früher ein, so daß auch dieser Versuch unsere Ergebnisse bestätigt. Daß zwischen Cellulose in Kupfer-ammin-Lösung und Cellulose-acetaten in den üblichen Lösungsmitteln ein großer Unterschied in bezug auf die Viscosität besteht, zeigen die K_m -Konstanten beider Produkte: die von Acetyl-cellulose in *m*-Kresol beträgt $12 \cdot 10^{-4}$, die von Cellulose in Kupfer-ammin-Lösung $6 \cdot 10^{-4}$.

Bestimmung des Molekulargewichts nach der Bergmann-Machemerschens Methode.

In dieser letzten Arbeit, wieschon in den früheren, weist Hess darauf hin³⁷⁾; daß die Bergmann-Machemerschens Methode keine einwandfreien Resultate liefert. Nach unseren Erfahrungen kann man in einer polymer-homologen Reihe bei gleichartigem Arbeiten vergleichbare Resultate erzielen. Die daraus errechneten Werte für das Molekulargewicht fallen meist etwas zu hoch aus. H. Freudenberger hat jetzt bei einer größeren Reihe von stark abgebauten Cellulose-acetaten das Molekulargewicht in Dioxan bestimmt, und die so erhaltenen Molekulargewichte stimmen mit den nach der Bergmann-Machemerschens Methode erhaltenen überein. Bestimmt man nun die Viscosität dieser Produkte, so errechnet sich die K_m -Konstante für die Cellulose-acetate als $12 \cdot 10^{-4}$. In der früheren Veröffentlichung haben

³⁴⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3151 [1930].

³⁵⁾ vergl. über die Abhängigkeit der Poly-styrole vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz; Kolloid-Ztschr. 51, 87 (Nr. 4 und 5 sind infolge eines Druckfehlers vertauscht, wie sich ohne weiteres erkennen läßt).

³⁶⁾ Über die große Raumbeanspruchung der Acetyl-cellulose im Vergleich zur Cellulose vergl. E. Wünnenberg, W. Fischer u. W. Biltz, Ztschr. physikal. Chem. (A) 151, 65 [1930].

³⁶⁾ Der Wirkungsbereich wird im wesentlichen von der Länge des Moleküls bestimmt, da er im Quadrat der Länge zunimmt, aber auch der Durchmesser des Moleküls beeinflusst seine Größe nach der Formel $W_i = (\pi \cdot l/2)^2 \cdot \pi \cdot d$, vergl. Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 419 [1931].

³⁷⁾ K. Hess, K. Dziengel u. E. Maaß, B. 63, 1922 [1930].

wir $16 \cdot 10^{-4}$ angegeben mit der Bemerkung³⁸⁾, daß wir die Versuchsreihe angeben, die die größte Konstante liefert, also bei der Berechnung des Molekulargewichts der Acetyl-cellulosen die kleinsten Molekulargewichte ergibt. Mit dieser neuen, etwas kleineren Konstante errechnen sich etwas höhere Molekulargewichte der technischen Acetyl-cellulosen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Tabelle 1.

Triacetat:	η_{sp}/c aus niederst gemesse- ner Kon- zentrat.	$M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$		Polymerisationsgrad:	
		ältere Rechnung $K_m = 16 \cdot 10^{-4}$	neuere Rechnung $K_m = 12 \cdot 10^{-4}$	ältere Rechnung	neuere Rechnung
Nach Ost: bei gewöhnl. Temp., 4 Monate ...	81.4	51000	68000	175	235
Faseriges Produkt von Böhringer, Waldhof	69.2	43000	58000	150	200
Nach Ost: 30°, 7 Tage	62.2	39000	52000	135	180
Nach Ost: 30°, 10 Tage	52.6	33000	43000	115	150
Techn. Produkt der I.-G. Farbenind., Elberf.	47.0	29000	39000	100	135
Techn. Produkt der Rhodiaseta, Frei- burg i. Br.	44.5	28000	37000	95	130

Bemerkungen zu den Anschauungen von K. Hess über den Bau der Cellulose.

Die früheren Anschauungen von K. Hess über die Cellulose, die sich denen von P. Karrer³⁹⁾ anschließen, besagen, daß die Cellulose niedermolekular sei. Sie wurden scheinbar durch Röntgen-Untersuchungen und weiter durch Beobachtungen auf dem Gebiet der Kolloidchemie, z. B. durch die Erfahrungen über den Aufbau der Seifen, gestützt. Nachdem durch die Untersuchungen an den Poly-oxymethylenen⁴⁰⁾ die Art der Krystallisation hochmolekularer Substanzen geklärt war, und nachdem weiter beim eukolloiden Poly-styrol⁴¹⁾ nachgewiesen werden konnte, daß die primären Kolloidteilchen die Moleküle selbst sind, sind die wesentlichen Gründe für einen niedermolekularen Bau der Cellulose nicht mehr stichhaltig. Auch die Molekulargewichts-Bestimmung von Cellulose in Kupfer-ammin-Lösung⁴²⁾ und von Acetylcellulose in Eisessig⁴³⁾, die die Annahmen von K. Hess scheinbar beweisen,

³⁸⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberg, B. **63**, 2331 [1930].

³⁹⁾ P. Karrer, Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925.

⁴⁰⁾ H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 425 [1927].

⁴¹⁾ H. Staudinger, W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929]; vergl. ferner Helv. chim. Acta **12**, 1183 [1929].

⁴²⁾ H. Dohse, Ztschr. physikal. Chem. (A) **149**, 279 [1930].

⁴³⁾ Freudenberg, Bruch, Rau, B. **62**, 3078 [1929]; vergl. K. Hess, B. **63**, 518 [1930]; Freudenberg u. Bruch, B. **63**, 535 [1930]; Garthe u. Hess, B. **64**, 882 [1931]; vergl. ferner H. Staudinger u. W. Starck, B. **63**, 2313 [1930].

sind nicht mehr aufrecht zu erhalten. K. Hess kommt nun nicht zu der Konsequenz, daß die Cellulose, wie synthetische hochmolekulare Körper von analogem Bau, ein Molekül-kolloid und aus langen Faden-Molekülen aufgebaut ist, sondern in einer neuen Arbeit äußert er sich über die Konstitution der Cellulose folgendermaßen: „Diese Deutung der Faser-Eigenschaften schließt sich zwanglos der Vorstellung an, die in den letzten Jahren auf Grund morphologischer Untersuchungen und auf Grund einer Untersuchung des Quellungs-Mechanismus gegeben worden ist, nach der die Cellulose-Krystallite, bzw. eine mehr oder weniger große Anzahl von ihnen, durch die bei der Reinigung entfernbaren Faser-Substanzen, z. B. in Form von dünnen Häuten, umgeben sind, die einerseits die Festigkeit der Fasern und andererseits die in theoretischer Beziehung noch völlig unklaren anomalen Viscositäts-Erscheinungen der „Lösungen“ bedingen⁴⁴⁾.“

Wie oben gezeigt, sind die abnormen Viscositäts-Erscheinungen keine Stütze für Annahmen, die der Cellulose eine Sonderstellung unter den hochmolekularen Verbindungen einräumen, auch nicht die Quellungs-Erscheinungen, da analoge Beobachtungen bei allen hochmolekularen Substanzen gemacht werden⁴⁵⁾.

Die Hessschen Vorstellungen von den mit Hautsubstanz umgebenen Krystalliten könnte man bildlich durch Pakete mit Zucker-Stücken veranschaulichen, vorausgesetzt, daß er an der Annahme, die Cellulose sei niedermolekular, festhält. Nach Entfernung der Hüllsubstanz durch die chemische Bearbeitung müßten die kleinen Moleküle in Freiheit gesetzt werden. In Lösungen von Cellulose müßten also je nach dem Reinigungsgrad die mit einer Hüllsubstanz umgebenen Krystallite und schließlich mehr oder weniger Einzelmoleküle vorhanden sein. Es ist nicht einzusehen, warum letztere nicht von ersteren leicht abgetrennt werden können, ganz abgesehen davon, daß die chemischen Umwandlungen der Cellulose, z. B. die Acetylierung usw., durch solche Annahmen nicht verständlicher werden. Zur Entfernung der Hüllsubstanz dienen dabei Reagenzien, die glucosidische Bindungen sprengen, also Ketten abbauen. Auf diesen Widerspruch geht K. Hess nicht ein. Diese ganze Auffassung steht endlich im Widerspruch zu dem Nachweis, daß die verschiedenen Cellulosen und Cellulose-Derivate Vertreter von polymer-homologen Reihen sind, deren einzelne Glieder sich durch die Kettenlänge unterscheiden. Wir finden also hier genau dasselbe Aufbau-Prinzip, wie es schon bei den polymer-homologen Reihen der Poly-oxymethylene, der Poly-styrole, der Poly-vinylacetate und schließlich der Polyprene nachgewiesen wurde⁴⁶⁾. Wie bei den synthetischen Produkten, so ändern sich auch bei den Naturprodukten die physikalischen Eigenschaften in gesetzmäßiger Weise mit der Kettenlänge, so daß die besonderen Eigenschaften der kolloiden Cellulose-Lösungen nur durch die Molekülgröße bedingt sind und nicht etwa durch einen micellaren Aufbau.

Eine Diskussion der bei der Cellulose gemachten Erfahrungen ist nicht möglich ohne Hinzuziehung der bei synthetischen Produkten erhaltenen

⁴⁴⁾ Hess, Trogus, Akim, Sakurada, B. 64, 427 [1931].

⁴⁵⁾ vergl.: Über die Quellung des Poly-styrols, B. 62, 251 [1929]. Über die Quellung des Kautschuks, Kolloid-Ztschr. 54, 135 [1931]. Über die Quellung der Cellulose, B. 63, 3151 [1930].

⁴⁶⁾ vergl. die Zusammenfassung, Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 391 [1931].

Resultate; es wäre zu wünschen, daß sich K. Hess entschließt, auch andere Arbeiten über hochmolekulare Produkte, z. B. die Arbeiten über die Polyoxymethylene, in den Kreis seiner Betrachtungen einzuziehen. Dann dürfte er wohl zu der Überzeugung kommen, daß seine einseitige Auffassung, welche der Cellulose eine Sonderstellung unter allen bisher untersuchten hochmolekularen Produkten einräumt, nicht haltbar ist.

258. Heinrich Kraut und Hans Humme: Über das Gel des Dialuminiumhydroxyds und seine Umwandlungen (XIII. Mittel. über Hydrate und Hydrogele von R. Willstätter und H. Kraut).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Arbeits-Physiologie Dortmund—Münster.]
(Eingegangen am 30. April 1931.)

Die kolloidalen Hydroxyde der Tonerde lassen sich nach ihrem Wasser-Gehalt und ihrem Reaktions-Verhalten in 2 Gruppen trennen. Die Gele von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$, die große Löslichkeit in Säuren und Basen besitzen, kommen in mehreren isomeren Modifikationen vor¹⁾. Beim Fällen von Aluminiumsulfat mit ganz verdünntem Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsulfat entsteht die leichtest lösliche Tonerde-Sorte (in unseren früheren Mitteilungen C α genannt) mit den ausgeprägtesten sauren und basischen Eigenschaften. Sie verwandelt sich beim Stehen unter Wasser über eine Zwischenstufe (C β) in eine stabile Modifikation des Trihydrats (C γ), die von verd. Mineralsäuren und Alkalien in der Kälte nicht mehr, aber immer noch von konz. Salzsäure gelöst wird. Ihnen stehen die Polyhydroxyde A und B gegenüber, deren Wasser-Gehalte unter dem des Trihydrats liegen, und deren Bildung auf dem Austritt von Wasser aus mehreren $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Molekülen beruht²⁾. Bei der Fällung von Aluminiumsulfat mit einem Überschuß von starkem Ammoniak in der Wärme entsteht die Sorte B, die bei längerem Erwärmen mit der Mutterlauge noch mehr Wasser verliert und in die Sorte A übergeht, die zwischen 1 und 1.5 Mol. H_2O auf 1 Mol. Al_2O_3 besitzt. Beide Sorten von Polyhydroxyden haben auch bei größter Oberflächen-Entwicklung geringere Löslichkeit in Säuren und Basen als das hoch-disperse Orthohydroxyd, werden aber von ganz verd. Salzsäure leicht peptisiert. Zu der Gruppe der Polyhydroxyde muß man wahrscheinlich auch das Gel des Aluminium-metahydroxyds von der Zusammensetzung AlO_2H rechnen, dessen Formel am besten als $\left[-\text{Al} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \right]_n$ aufgefaßt wird³⁾.

Die einfachste Poly-Aluminiumverbindung, die durch Wasser-Austritt aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Molekülen entstehen kann, ist das Dialuminiumhydroxyd von der Formel $(\text{HO})_2\text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{Al}(\text{OH})_2$. Es ist bisher noch nicht rein dargestellt worden⁴⁾, und sein Vorkommen in der Natur ist bestritten. Zur Darstellung

1) B. 58, 2448 [1925].

2) B. 57, 58, 1082 [1924].

3) s. unsere Bemerkungen über Aluminiumhydroxyde, B. 61, 2280 [1928].

4) Beim thermischen Abbau von alternden Tonerde-Hydrogelen hat O. Kostelitz, Zeitschr. angew. Chem. 42, 597 [1929], die Stufe eines Dihydrates beobachtet. G. F. Hüttig und O. Kostelitz, Zeitschr. anorgan. allgem. Chemie 187, 1 [1930], bezeichnen aber dieses Präparat als ein willkürlich herausgegriffenes Zwischenstadium der Alterung von Böhmit zu Hydrargillit.