

Alkohol und Äther leicht, in Petroläther schwer löslich ist. Sodalösung löst es farblos.

4.224 mg Sbst.: 9.993 mg CO<sub>2</sub>, 2.455 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 64.57, H 6.73. Gef. C 64.52, H 6.50.

Methylester: 0.45 g Säure werden in Äther gelöst und mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt; dann wird durch Zusatz von Eisessig entfärbt und durch Schütteln mit Sodalösung von Säuren befreit. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Sirup, der sich beim wiederholten Umkrystallisieren zunächst aus Methanol, dann aus Petroläther in farblose, winzige Prismen vom Schmp. 80—81° verwandelt. Eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-methylester der natürlichen Sekikasäure zeigte keine Schmp.-Depression.

3.95 mg Sbst.: 9.422 mg CO<sub>2</sub>, 2.350 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 65.22, H 6.89. Gef. C 65.05, H 6.66.

## 27. Max Ulmann: Untersuchungen über die Molekülgröße technischer Acetyl-cellulose (Cellit) (Osmometrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen polymerer Kohlenhydrate, VII. Mittel.<sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 13. Dezember 1934.)

### 1) Einleitung.

Cellit ist ein typisches organisches Kolloid, dessen besondere Eigenschaften (hohe Viscosität der Lösungen, Filmbildungs-Vermögen) allgemein auf ein hohes Molekulargewicht zurückgeführt werden. Nachdem in der früher entwickelten Methode<sup>2)</sup> zur Bestimmung von osmotischen Drucken auf Grund vergleichender Dampfspannungs-Messungen (isotherme Destillation) ein einfaches und übersichtliches Verfahren zur Verfügung steht, den Lösungs-Zustand einer Substanz zu ermitteln, lag es nahe, diese Methode auch auf Lösungen der technischen Acetyl-cellulose (Cellit) anzuwenden.

Wie bereits aus mehreren Beispielen<sup>3)</sup> einfacher und komplizierter Kohlenhydrate hervorgeht (Glucose, Cellobiose-, Maltose-acetat, Cellotriose-methylat,  $\alpha$ -Amylose und Grenzdextrin-acetat 1 und 2), besteht ein besonderer Vorteil der Methode darin, daß sie auch Messungen im Gebiet hoher Verdünnungen zuverlässig auszuführen gestattet. Dieser Vorteil ist besonders bei den hochpolymeren Substanzen von Bedeutung, da bekanntlich Störungen bei der Molekülgrößen-Bestimmung infolge gegenseitiger Beeinflussung der gelösten Moleküle bei um so kleineren Konzentrationen noch zu erwarten sind, je höher das Molekulargewicht ist. Zur Ermittlung der Molekülgröße einer hochpolymeren Substanz, wie Cellit, sind also gerade die Methoden von besonderer Brauchbarkeit, mit denen zuverlässige Bestimmungen auch bei hohen Verdünnungs-Graden durchgeführt werden können.

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: K. Hess u. M. Ulmann, B. **67**, 2131 [1934].

<sup>2)</sup> M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419 [1931], **164**, 318 [1933].

<sup>3)</sup> vergl. den zusammenfassenden Vortrag auf der Bunsen-Tagung in Bonn, M. Ulmann, Ztschr. Elektrochem. **40**, 451 [1934].

Da Cellit bekanntlich kein einheitliches Material ist, wurde das zur Untersuchung herangezogene Präparat (I.-G. Cellit, Werk Dormagen, aus dem Jahre 1930) zunächst in Anlehnung an das von H.-J. Rocha angegebene Verfahren (fraktionierte Fällung der Aceton-Lösung mit Wasser) zu den in Tabelle 1 angegebenen Fraktionen aufgeteilt.

Tabelle 1. Fraktionierte Fällung von Cellit.

	Gewicht in %	relat. Viscosität 2 g in 100 ccm <sup>4)</sup>		Acetyl- gehalt <sup>5)</sup> in %	Schmp.	Asche
		20°	50°			
Ausgangs- material ....	100	9.00	4.50	52.8	240/245° unt. Zers.	0.10
Fraktion I ...	35—45	26.25	11.58	52.9	240/245° unt. Zers.	0.15
Fraktion II ...	30—35	8.12	4.30	52.9	245°	—
Fraktion III ..	15—20	4.32	2.82	52.8	230°	—
Fraktion IV ..	10—15	2.71	1.90	52.2	225° unt. Zers.	—

Fraktion I und II scheiden sich bei der Fällung als plastische Massen ab; sie bilden nach dem Auswaschen mit Wasser grobe Flocken. Fraktion III und IV fallen feinkörnig an und sind nach dem Trocknen pulvrig. Da I die verunreinigenden anorganischen Beimengungen des Ausgangsmaterials enthält, IV die weitergehenden Abbauprodukte (Zucker), wurden zur osmotometrischen Untersuchung zunächst nur Fraktion II und III herangezogen. Nach der Viscosität und den sonstigen Eigenschaften beurteilt, steht Fraktion II dem Ausgangsmaterial noch nahe, während Fraktion III gegenüber II weitgehend abgebaut erscheint.

## 2) Bestimmung des osmotischen Druckes von Cellit-Fraktion II und III in Eisessig-Lösung.

Cellit-Fraktion II: Die Arbeitsweise ist dieselbe wie früher; die verschiedenen Konzentrationen wurden durch allmähliches Verdünnen einer Ausgangs-Lösung von 0.5 g Substanz in Eisessig (Schmp. 16.635 ± 0.005°) hergestellt. In Tabelle 2 sind die Messungs-Ergebnisse der bei Lösungen

Tabelle 2: Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgröße von Cellit, Fraktion II, in Eisessig.

g in 100 ccm	Osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.	
0.50	0.0	—	
0.40	0.0	—	
0.30	5.6	9810 ± 350	(C <sub>θ</sub> ) <sub>32</sub> = 8266
0.22	9.4	4376 ± 100	(C <sub>θ</sub> ) <sub>16</sub> = 4133
0.17	13.5	2288 ± 30	
0.12	10.0	2121 ± 40	(C <sub>θ</sub> ) <sub>8</sub> = 2066
0.07	5.6	2370 ± 90	
0.04	13.2	568 ± 10	
0.02	7.0	533 ± 15	(C <sub>θ</sub> ) <sub>2</sub> = 517
0.01	3.5	533 ± 30	

<sup>4)</sup> Gemessen in Aceton (enthaltend 2% Wasser) im Capillar-Viscosimeter; Durchflußzeit für reines Lösungsmittel 11.2 Sec. (20°). <sup>5)</sup> Für ein Triacetat berechnet sich 62.5%.

der höherviscosen Cellit-Fraktion II untersuchten Konzentrations-Bereiche und die ihnen entsprechenden Molekulargewichte übersichtlich zusammengestellt (vergl. auch Fig. 1). Wie die Meßwerte in Tabelle 3 (a und b) zeigen, weisen Lösungen von 0.5 und 0.4% überhaupt keine Dampfspannungs-Änderung gegenüber dem reinen Lösungsmittel auf. Der osmotische Druck ist hier Null<sup>6)</sup>. Bei weiterem Verdünnen der Lösung auf 0.3% ist eine Änderung dieses wohl als kolloidal anzuspreekenden Lösungs-Zustandes mit der

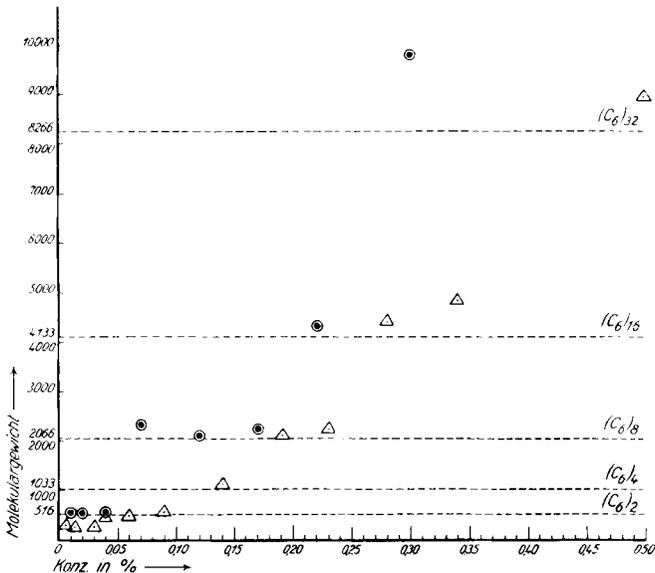


Fig. 1: Molekülgrößen von Cellit-Fraktion II (⊙) und Fraktion III (Δ) in Abhängigkeit von der Konzentration.

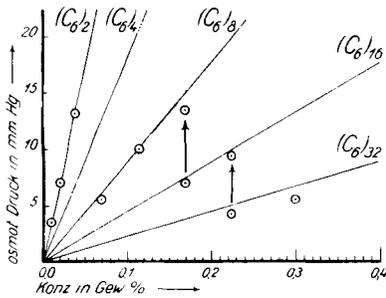


Fig. 2: Abhängigkeit des osmotischen Druckes von Cellit-Fraktion II von der Konzentration.

Zeit deutlich zu verfolgen (Tabelle 3c); im Gleichgewichts-Zustand weist die 0.3-proz. Lösung einen osmotischen Druck von 5.6 mm Hg auf, woraus sich ein Mol.-Gew. von  $9810 \pm 350$  errechnet. Selbstverständlich ist die Berechnung von Molekulargewichten nur erlaubt, falls im untersuchten Konzentrations-Gebiet das van't Hoff'sche Gesetz ( $P/c = K$ ) gilt. Das trifft in einem Gebiet von 0.3% bis zur größten untersuchten Verdünnung von 0.01% (vergl. Tabelle 3, d—k), wie aus Fig. 2

<sup>6)</sup> Gegenüber ähnlichen Beobachtungen (M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. A. **166**, 147 [1933]) an der Lösung eines Grenzextrines bei welchem das Fortschreiten des Auflösungs-Vorgangs verfolgt werden konnte, ist hervorzuheben, daß im vorliegenden Falle das Lösungs-Gleichgewicht bei Beginn der Messung schon erreicht ist. Mechanische Einwirkung ist auf den Lösungs-Zustand des Cellits ohne Einfluß.

Tabelle 3: Cellit-Fraktion II. Abhängigkeit des osmotischen Druckes P bzw. des Mol.-Gew. von der Konzentration: 0.5—0.01 %, 20°.

mm Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillat.-Geschwindigkeit in mm/Stdn.	Durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	3	—	—	—	a) c = 0.5002 % extrapol. osmot. Druck P = 0.0 mm Hg; Mol.-Gew. = ∞
73.3	4	—7.02	—1.755	± 0.0	
36.7	3	—2.62	—0.873	± 0.0	
4.3	15	—1.44	—0.095	± 0.0	
37.9	2	—1.82	—0.910	± 0.0	
61.0	2	—2.90	—1.450	± 0.0	
—	1	—	—	—	b) c = 0.4007 % P = 0.0 mm Hg; Mol.-Gew. = ∞
46.9	4	—4.48	—1.120	± 0.0	
30.5	3	—2.18	—0.727	± 0.0	
10.2	10	—2.04	—0.204	± 0.0	
—	1	—	—	—	c) c = 0.3005 % P = 5.6 mm Hg = 0.00737 Atm.; Mol.-Gew. = <b>9810</b> ± 350
56.3	3	—4.02	—1.340	± 0.0	
8.0	3	—0.52	—0.173	+ 0.5	
6.8	4	—0.36	—0.090	+ 2.8	
6.0	12	—0.14	—0.012	+ 5.2	
62.5	3	—4.08	—1.360	+ 5.6	
39.1	3	—2.38	—0.793	+ 5.6	
20.0	5	—1.70	—0.340	+ 5.6	
10.2	10	—1.22	—0.122	+ 5.6	
—	1	—	—	—	d) c = 0.225 % P = 9.4 mm Hg = 0.01237 Atm.; Mol.-Gew. = <b>4376</b> ± 100
53.9	2	—2.30	—1.150	+ 4.2	
45.5	2	—2.88	—0.960	+ 4.2	
46.4	2	—1.72	—0.860	+ 9.4	
68.0	2	—2.70	—1.350	+ 9.4	
14.0	10	—1.00	—0.100	+ 9.4	
30.3	3	—1.46	—0.487	+ 9.4	
—	1	—	—	—	e) c = 0.169 % P = 13.5 mm Hg = 0.01776 Atm.; Mol.-Gew. = <b>2288</b> ± 30
59.1	2	—2.24	—1.120	+ 7.0	
49.4	3	—2.74	—0.913	+ 7.0	
20.2	10	—1.80	—0.180	+ 11.8	
65.5	3	—3.40	—1.130	+ 13.5	
45.2	3	—2.08	—0.693	+ 13.5	
33.9	3	—1.35	—0.450	+ 13.5	
13.6	10	± 0.00	± 0.000	+ 13.5	
—	1	—	—	—	f) c = 0.116 % P = 10.0 mm Hg = 0.01316 Atm.; Mol.-Gew. = <b>2121</b> ± 40
40.4	6	—3.96	—0.660	+ 10.0	
8.5	10	+ 0.36	+ 0.036	+ 10.0	
38.5	4	—2.48	—0.620	+ 10.0	
61.0	2	—2.22	—1.110	+ 10.0	
—	1	—	—	—	g) c = 0.0726 P = 5.6 mm Hg = 0.007369 Atm.; Mol.-Gew. = <b>2370</b> ± 90
60.5	4	—5.00	—1.250	+ 5.6	
55.9	3	—3.32	—1.107	+ 5.6	
16.8	10	—2.46	—0.246	+ 5.6	
—	1	—	—	—	h) c = 0.041 P = 13.2 mm Hg = 0.01737 Atm.; Mol.-Gew. = <b>567.8</b> ± 10
49.3	3	—2.32	—0.773	+ 13.2	
46.5	3	—2.14	—0.713	+ 13.2	
27.4	5	—1.54	—0.308	+ 13.2	
12.9	10	+ 0.08	+ 0.008	+ 13.2	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

mm Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillat.-Geschwindigkeit in mm/Stdn.	Durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	1	—	—	—	i) $c = 0.0204\%$ $P = 7.0$ mm
49.2	3	-2.72	-0.907	+ 7.0	Hg = 0.00921 Atm.; Mol.-
3.3	8	+0.66	+0.082	+ 7.0	Gew. = <b>532.8</b> $\pm$ 15
40.3	4	-2.86	-0.717	+ 7.0	
—	1	—	—	—	k) $c = 0.0102\%$ $P = 3.5$ mm
54.7	2	-2.22	-1.110	- 3.5	Hg = 0.004605 Atm.;
24.9	6	-2.78	-0.463	- 3.5	Mol.-Gew. = <b>532.8</b> $\pm$ 30
5.7	10	-0.44	-0.044	- 3.5	
45.6	2	-1.82	-0.910	- 3.5	

zu ersehen ist<sup>7)</sup>, zu, wenn auch einige Werte etwas streuen und K sich bei bestimmten Konzentrationen sprunghaft ändert. So wird bei der 0.225- und 0.169-proz. Lösung nach Verdünnen der vorherigen Lösung ein osmotischer Druck von 4.2 bzw. 7.0 mm Hg gemessen, der nach einigen Stunden in 9.4 bzw. 13.5 mm Hg übergeht. In beiden Fällen hat sich die Anzahl der osmotisch wirksamen Moleküle verdoppelt. Gerade in derartigen Fällen tritt mit aller Deutlichkeit die wichtige Tatsache in Erscheinung, daß sich gewisse Lösungs-Zustände bei Kohlenhydraten sprunghaft ändern. Man hat es mit Übergängen zu tun, die unter bestimmten Versuchs-Bedingungen zeitlich verfolgbare sind, und die sich, wie schon mehrfach nachgewiesen, durch S-förmige Kurven wiedergeben lassen.

Cellit-Fraktion III: Die niedriger viskose Cellit-Fraktion III unterscheidet sich in vielen Punkten von Cellit-Fraktion II. Wie die Zusammenstellung der Tabelle 4 zeigt, ist schon in einer 0.5-proz. Lösung ein osmoti-

Tabelle 4. Konzentrations-Abhängigkeit der Molekülgröße von Cellit-Fraktion III, in Eisessig.

g in 100 ccm	Osmot. Druck in mm Hg	Mol.-Gew.	
0.50	10.2	8963 $\pm$ 175	$(C_6)_{32} = 8266$
0.34	13.0	4835 $\pm$ 75	
0.28	11.8	4415 $\pm$ 75	$(C_6)_{16} = 4133$
0.23	18.5	2265 $\pm$ 25	
0.19	16.4	2162 $\pm$ 25	$(C_6)_8 = 2066$
0.14	22.5	1163 $\pm$ 10	$(C_6)_4 = 1033$
0.09	29.0	564 $\pm$ 5	$(C_6)_2 = 517$
0.06	21.6	505 $\pm$ 5	

scher Druck nachweisbar; außer den von der Fraktion II her bekannten Stufen tritt bei III auch eine  $(C_6)_4$ -Stufe auf. Die Messungs-Ergebnisse von Lösungen von 0.5—0.06% sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Wie aus Fig. 1

<sup>7)</sup> Die zur Verdeutlichung der Verhältnisse gezogenen van't Hoff'schen Geraden sind für osmotische Drucke berechnet, entsprechend Molekulargewichten von geraden Vielfachen von  $(C_6)_2 = 516.6$ .

Tabelle 5: Cellit-Fraktion III. Abhängigkeit des osmotischen Druckes P bzw. des Mol.-Gew. von der Konzentration: 0.5—0.06%, 20°.

mm Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillat.-Geschwindigkeit in mm Hg	Durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	2	—	—	—	a) $c = 0.5001\%$ extrapol.
47.0	1.5	-1.66	-1.106	- 9.5	osmot. Druck $P = 10.2$ mm
47.0	5	-3.54	-0.708	+10.2	Hg = 0.01342 Atm.; Mol.-
32.6	3	-1.30	-0.433	+10.2	Gew. = <b>8963</b> $\pm$ 175
20.0	12	-2.28	-0.190	+10.2	
—	1	—	—	—	b) $c = 0.3438\%$ $P = 13.0$ mm
52.5	1	-1.00	-1.000	+ 0.5	Hg = 0.017105 Atm.;
52.5	3	-2.28	-0.760	+13.0	Mol.-Gew. = <b>4835</b> $\pm$ 75
32.0	5	-1.84	-0.368	+13.0	
23.4	13	-2.67	-0.205	+13.0	
—	0.5	—	—	—	c) $c = 0.285\%$ $P = 11.8$ mm
40.9	3	-2.00	-0.667	+11.8	Hg = 0.01553 Atm.;
25.5	6	-1.84	-0.307	+11.8	Mol.-Gew. = <b>4415</b> $\pm$ 75
50.8	2	-1.78	-0.890	+11.8	
—	1	—	—	—	d) $c = 0.2292\%$ $P = 18.5$ mm
44.0	1	-0.65	-0.650	+ 8.0	Hg = 0.02434 Atm.; Mol.-
44.0	2	-1.24	-0.620	+10.0	Gew. = <b>2265</b> $\pm$ 25
41.5	1	-0.54	-0.540	+12.0	
38.5	1	-0.42	-0.420	+15.5	
38.5	1	-0.40	-0.400	+16.7	
38.0	3	-1.08	-0.360	+18.5	
23.6	10	-0.94	-0.094	+18.5	
54.6	3	-1.98	-0.660	+18.5	
25.0	5	-0.60	-0.120	+18.5	
22.7	10	-0.78	-0.078	+18.5	
—	1	—	—	—	e) $c = 0.194\%$ $P = 16.4$ mm
35.2	3	-1.38	-0.460	+16.4	Hg = 0.02158 Atm.; Mol.-
57.5	2	-2.02	-1.010	+16.4	Gew. = <b>2163</b> $\pm$ 25
26.6	6	-1.22	-0.203	+16.4	
14.5	10	+0.46	+0.046	+16.4	
—	0.5	—	—	—	f) $c = 0.1432\%$ $P = 22.5$ mm
65.0	2	-1.96	-0.980	+11.0	Hg = 0.02960 Atm.; Mol.-
63.0	1	-0.90	-0.900	+14.0	Gew. = <b>1164</b> $\pm$ 10
62.0	3	-2.15	-0.717	+22.5	
37.6	3	-0.84	-0.280	+22.5	
35.0	10	-2.30	-0.230	+22.5	
—	1	—	—	—	g) $c = 0.0895\%$ $P = 29.0$ mm
67.5	1.5	-1.44	-0.960	+15.5	Hg = 0.03816 Atm.; Mol.-
67.5	1	-0.84	-0.840	+22.5	Gew. = <b>561.2</b> $\pm$ 5
67.6	3.5	-2.50	-0.714	+29.0	
50.0	3	-1.18	-0.390	+29.0	
34.7	10	-1.06	-0.106	+29.0	
19.1	4	+0.76	+0.190	+29.0	
—	1	—	—	—	h) $c = 0.0597\%$ $P = 21.6$ mm
62.9	5	-3.80	-0.760	+21.6	Hg = 0.02842 Atm.; Mol.-
43.4	4	-1.62	-0.405	+21.6	Gew. = <b>505.3</b> $\pm$ 5
30.0	10	-1.52	-0.152	+21.6	
71.4	2	-1.82	-0.910	+21.6	

zu ersehen ist, sind bei Fraktion III die Grenzkonzentrationen der einzelnen Molekülgrößen gegenüber Fraktion II merklich nach höheren Konzentrationen hin verschoben. Fraktion III wird leichter dispergiert als Fraktion II. In einer etwa 0.3-proz. Lösung besitzt die höherviscose Fraktion II ein doppelt so großes Molekulargewicht wie die niedriger viscose Fraktion III.

Die  $(C_6)_4$ -Stufe bei Fraktion III ist nur dann sichergestellt, wenn es gelingt nachzuweisen, daß es sich hier nicht um einen zufälligen Mittelwert handelt. Als im Verlaufe einer zweiten Versuchsreihe (vergl. Tabelle 6) eine 0.048-proz. Lösung einen osmotischen Druck von 8 mm Hg, entsprechend einem Molekulargewicht von  $1105 \pm 30$ , also entsprechend der  $(C_6)_4$ -Stufe, aufwies, wurde diese Lösung zur Herbeiführung eines endgültigen Gleichgewichtes auf  $50^\circ$  erwärmt. Wie auf Grund von auch sonst öfters zu beobach-

Tabelle 6: Cellit-Fraktion III. Die Reversibilität des Überganges  $(C_6)_4 \rightarrow (C_6)_2$ .  $c = 0.04836\%$ ,  $20^\circ$ .

mm Hg bei $0^\circ$	Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillat.-Geschwindigkeit in mm Hg	Durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	1	—	—	—	a) gelöst bei $20^\circ$ ; extrapol. osmot. Druck $P = 8.0$ mm Hg = $0.010525$ Atm.; Mol.-Gew. = <b>1105</b> + 30
48.0	3	-2.66	-1.220	+ 8.0	
32.7	3	-2.24	-0.747	+ 8.0	
80.1	2	-4.40	-2.200	+ 8.0	
15.9	10	-2.42	-0.242	+ 8.0	
8.0	24	$\pm 0.00$	$\pm 0.000$	+ 8.0	
—	1	—	—	—	b) vorübergehend erwärmt auf $50^\circ$ ; $P = 16.2$ mm Hg = $0.021311$ Atm.; Mol.-Gew. = <b>545.7</b> $\pm 8$
59.7	3	-4.88	-1.627	+16.2	
35.1	4	-2.88	-0.720	+16.2	
17.0	10	-0.22	-0.022	+16.2	
—	1	—	—	—	c) ausgefroren; $P = 8.0$ bzw. $16.2$ mm Hg; Mol.-Gew. = <b>1105</b> bzw. <b>546</b>
30.0	2	-1.34	-0.670	+ 8.0	
29.4	1.5	-0.96	-0.620	+ 8.5	
29.3	2	-1.20	-0.600	+ 9.8	
25.1	3	-1.28	-0.427	+11.5	
24.3	3	-0.90	-0.300	+14.5	
15.5	10	$\pm 0.00$	$\pm 0.000$	+16.2	
59.5	3	-3.98	-1.327	+16.2	
36.9	5	-3.16	-0.632	+16.2	
70.0	2	-3.30	-1.650	+16.2	

tenden Verzögerungs-Erscheinungen zu erwarten war, stellte sich in der Lösung ein Gleichgewicht entsprechend von Molekülen der Größe  $(C_6)_2$  ein. Nun wurde die Lösung ausfrieren gelassen. Erneute Messung des osmotischen Druckes zeigte, daß anfangs  $(C_6)_4$ -Moleküle vorlagen, der Lösungszustand änderte sich aber mit der Zeit, und nach etwa 12 Stdn. war der Übergang  $(C_6)_4 \rightarrow (C_6)_2$  vollendet. Diese in Tabelle 6 wiedergegebenen Versuche sprechen für die Realität der  $(C_6)_4$ -Stufe.

Auffallend ist eine weitere Komplikation des Lösungs-Zustandes der Fraktion III von der Art, wie sie auch schon bei Grenzdextrin-acetat 1 beobachtet wurde. Wie aus Tabelle 7 ersichtlich, weisen Lösungen von Konzen-

trationen unter 0.05% höhere als zu erwartende osmotische Drucke auf, die sich kontinuierlich mit der Konzentration ändern. Gleichzeitig macht sich in diesem Gebiete bei parallel durchgeführten Leitfähigkeits-Messungen ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit bemerkbar. Es errechnet sich für

Tabelle 7: Cellit-Fraktion III. Abhängigkeit des osmotischen Druckes P von der Konzentration. 0.06—0.006%, 20°.

mm Hg bei 0°	Dauer in Stdn.	Steighöhe in mm	Destillat.-Geschwindigkeit in mm Hg	Durchschnittl. osmot. Druck in mm Hg	
—	1	—	—	—	a) $c = 0.0597\%$ $P = 21.6$ mm Hg = 0.02842 Atm.; Mol.-Gew. = <b>505.3</b> $\pm 5$
62.9	5	—3.80	—0.760	+21.6	
43.4	4	—1.62	—0.405	+21.6	
30.0	10	—1.52	—0.152	+21.6	
—	1	—	—	—	b) $c = 0.0400\%$ $P = 15.8$ mm Hg = 0.02079 Atm.; Mol.-Gew. = <b>462.8</b> $\pm 5$
20.0	8	—0.80	—0.100	+15.8	
43.3	4	—2.58	—0.645	+15.8	
—	1	—	—	—	c) $c = 0.0298\%$ $P = 15.0$ mm Hg = 0.02485 Atm.; Mol.-Gew. = <b>288.5</b> $\pm 5$
29.5	4	—1.34	—0.335	+15.0	
54.5	2	—1.82	—0.910	+15.0	
—	1	—	—	—	d) $c = 0.0128\%$ $P = 8.5$ mm Hg = 0.01144 Atm.; Mol.-Gew. = <b>275.3</b> $\pm 5$
39.5	2	—1.54	—0.770	+ 8.5	
25.3	4	—1.66	—0.415	+ 8.5	
32.8	3	—1.82	—0.607	+ 8.5	
10.4	10	—0.44	—0.044	+ 8.5	
—	1	—	—	—	e) $c = 0.0064\%$ $P = 4.0$ mm Hg = 0.00526 Atm.; Mol.-Gew. = <b>292.5</b> $\pm 15$
38.1	2	—1.66	—0.830	+ 4.0	
20.7	4	—1.62	—0.405	+ 4.0	
28.0	4	—2.35	—0.588	+ 4.0	
7.5	10	—0.82	—0.082	+ 4.0	

eine beispielsweise 0.006-proz. Lösung ein scheinbares Mol.-Gew. von 292. Es ist naheliegend, auch im Falle der Fraktion III Dissoziation eines Komplexes Substanz—Lösungsmittel anzunehmen.

### 3) Zur Frage der Reversibilität des Dispergierungs-Vorganges.

Die Beobachtung von Verzögerungs-Erscheinungen bei der Dispergierung des Cellits und weiterhin die auffallende Tatsache, daß durch Konzentrations-Erniedrigung bewirkte Übergänge von beispielsweise  $(C_6)_4 \rightarrow (C_6)_2$ , die durch S-förmige Kurven wiedergegeben werden, nach Rückgängig-machen durch Ausfrieren, bei erneutem Verlauf schneller erfolgen, als das erste Mal, weisen darauf hin, daß man es hier mit Erscheinungen zu tun hat, die nicht streng reversibel sind. Erst bei weiterer Wiederholung des Ausfrier-Versuches läßt sich die Geschwindigkeit des Überganges eines  $(C_6)_2$ -Vielfachen in ein niedrigeres Vielfaches beliebig reproduzieren. Schon beim Cellobiose-octacetat<sup>8)</sup> war aufgefallen, daß beim Auflösungs-Vorgang unter bestimmten Versuchs-Bedingungen der dimere Zustand der Substanz in den monomeren

<sup>8)</sup> M. Ulmann u. K. Hess, B. **66**, 495 [1933].

in etwa 8 Stdn. übergang, während nach Ausfrieren der Lösung dieser Übergang spontan erfolgt. Dieser spontane Übergang konnte beliebig oft wiederholt werden. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei den Grenzdextrin-acetaten<sup>9)</sup> beobachtet worden. Es hat den Anschein, als ob beim erstmaligen Auflösen der erwähnten Kohlenhydrate ein noch unbekannter Faktor vorhanden ist, der die Bindungskräfte, welche zu ganzen Vielfachen von  $(C_6)_2$  führen, überlagert, und der beim Ausfrieren der Lösungen, obgleich sich hierbei die  $(C_6)_2$ -Gruppen wieder gesetzmäßig zusammenschließen, nicht wieder in Erscheinung tritt.

Im Zusammenhang mit der Frage der Reversibilität des Auflösungs-Vorganges von Cellit in Eisessig wurde das Verhalten der hochviscosen Cellit-Fraktion II beim Wiedergewinnen einmal aus einer 0.05-proz. (a) und das andere Mal aus einer 0.5-proz. (b) Lösung miteinander verglichen. Beide Eisessig-Lösungen ergeben beim Einengen klare, gute Filme. Jedoch dauert die Film-Bildung bei a viel länger und konnte erst durch höhere Temperatur ( $\sim 80^\circ$ ) beendet werden. Film a ist in Aceton schwerer löslich als b, beim Ausfällen mit Wasser gibt a eine zusammenbackende Masse, b abfiltrierbare Flocken. Viscositäts-Bestimmungen 1-proz. Lösungen in Aceton-Wasser (98:2) ergaben, wie aus Tabelle 8 zu ersehen ist, Unterschiede, die außerhalb der Fehlergrenze liegen dürften.

Verdünnen der Cellit-Lösung hat somit eine deutliche, wenn auch geringe Viscositäts-Erniedrigung der Substanz zur Folge<sup>10)</sup>. Es darf daher auf Grund auch dieser Versuche von einer vollständigen Reversibilität der Dispergierbarkeit eines hochpolymeren Stoffes, wie es der Cellit ist, nicht gesprochen werden.

Tabelle 8.

Präparat: Cellit-Fraktion II	a = aus 0.05-proz. Lösung	b = aus 0.5-proz. Lösung
relat. Viscosität: 2.65	2.35	2.55

#### 4) Schlußfolgerungen.

1) Vergleicht man die Ergebnisse der Bestimmungen des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen der beiden Cellit-Fraktionen, so ist ersichtlich, daß sowohl die hochviscose Fraktion II als auch die niedrigviscose Fraktion III in Eisessig bis zu Molekülen von der Größe eines Biose-anhydrides dispergiert werden können. Wie aber Fig. 1 deutlich zeigt, besteht insofern ein Unterschied zwischen beiden Fraktionen als die niedriger viscose Fraktion leichter zu dispergieren ist. In Konzentrations-Gebieten, wo Fraktion II noch keine Änderung der Dampfspannung des Lösungsmittels hervorruft, weist Fraktion III schon einen deutlichen osmotischen Druck auf. Man hat den Eindruck, daß sich dieser Unterschied bei höheren Konzentrationen noch weiter vergrößern wird. Die Verhältnisse bei den beiden wegen ihrer Uneinheitlichkeit bisher noch nicht untersuchten Fraktion I und IV dürften nach den bisherigen Erfahrungen wohl den bei Fraktion II und III festgestellten Lösungs-Zuständen grundsätzlich entsprechen.

<sup>9)</sup> K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 2131 [1934].

<sup>10)</sup> Es sei an zwei patentierte Verfahren zur Viscositäts-Erniedrigung von Cellit erinnert. Amer. Pat. 1726357 [1926], Ellis Foster Comp.: Umfällen des Acetates aus einer Lösung hoher dispergierender Kraft; Dtsch. Reichs-Pat. 521720 [1929], I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Erfinder H. Mark): Ausbreiten verdünnter Lösungen zu dünnen Schichten.

Es ist von besonderem Interesse, daß die bei den beiden Cellit-Fractionen vorliegenden Lösungs-Verhältnisse weitgehend den früher untersuchten Lösungs-Zuständen von Grenzdextrin-acetat 1 und Grenzdextrin-acetat 2 (krystallisierte Acetyl-cellulose II) entsprechen, wenn auch bestimmte Unterschiede, namentlich in der Geschwindigkeit der Einstellung der Lösungs-Gleichgewichte deutlich hervortreten.

In Tabelle 9 ist das Verhalten von Fraktion II und III und dem Grenzdextrin-acetat 1 und 2 in bezug auf den Lösungs-Zustand bei verschiedenen Konzentrationen vergleichend zusammengestellt.

Tabelle 9: Molekülgröße von Grenzdextrin-acetat 1 und 2 und Cellit in Abhängigkeit von der Konzentration (angegeben in Gruppen  $C_6$ ).

Konz. in %	Grenzdextrin-acetat		techn. Cellit	
	2	1	Frakt. II hochviscos	Frakt. III niedrigviscos
0.50	—	8	—	32
0.40	—	8	—	32
0.30	—	4	32	16
0.25	16	4	16	8
0.20	16	2	16	8
0.15	8	2	8	4
0.10	8	2	8	2
0.08	8	—	8	2
0.05	2	—	2	2
0.02	2	—	2	—
0.01	2	—	2	—
0.005	2	—	2	—

Da es nicht möglich ist, die Konzentration, bei der ein Lösungs-Zustand in den anderen übergeht (Schwellenwert), scharf anzugeben, stellen die Konzentrations-Angaben in Tabelle 9 nur angenäherte Werte dar.

Aus Tabelle 9 geht hervor, daß alle 4 Präparate in Abhängigkeit von der Konzentration Aufteilungen der Molekülgröße zu geraden Vielfachen von  $2 C_6$  zeigen. Dabei variieren die Stufen der Aufteilung zwischen 32 und  $2 C_6$ . Sämtliche Präparate stimmen in der unteren Grenze dieser Aufteilbarkeit überein. Charakteristisch unterscheiden sie sich aber in den Konzentrations-Intervallen, in denen die verschiedenen Dispergierungs-Stufen auftreten. In dieser Beziehung besteht eine gewisse Ähnlichkeit einerseits zwischen Grenzdextrin-acetat 2 und Cellit-Fraktion II und andererseits zwischen Grenzdextrin-acetat 1 und Cellit-Fraktion III. Es ist wahrscheinlich, daß die Faktoren, die diese Verschiebung der Intervalle bedingen, auch für eine Deutung der Unterschiede in den übrigen Eigenschaften der Präparate herangezogen werden müssen, wie z. B. ihre verschiedene Eignung für technische Zwecke.

Die bei Grenzdextrin-acetat 2 und Cellit-Fraktion II fehlende Stufe ( $C_6$ )<sub>4</sub> ist bei Grenzdextrin-acetat 1 und Fraktion III zu beobachten. Ferner ist zu bemerken, daß ebenso wie Lösungen von Grenzdextrin-acetat 1 auch Lösungen der Fraktion III bei sehr großer Verdünnung eine Komplikation des Lösungs-Zustandes zu erkennen geben, indem in diesen Gebieten höhere als zu erwartende und mit der Konzentration kontinuierlich sich ändernde osmotische Drucke beobachtet werden.

Von besonderem Interesse sind bei dem übereinstimmenden Verhalten der einzelnen Präparate die Unterschiede in den technisch wichtigen Eigenschaften, wie Viscosität und Filmbildungs-Vermögen. Cellit-Fraktion II ist ein Stoff von technisch genügender Viscosität und von gutem Filmbildungs-Vermögen, während das ihm in seinen osmotisch nachweisbaren Lösungszuständen entsprechende Grenzextrin-acetat 2 von niedriger Viscosität ist und kein Filmbildungs-Vermögen besitzt. Hieraus folgt mit aller Deutlichkeit, daß Viscosität und Filmbildungs-Vermögen in keinem direkten Zusammenhang mit dem Molekulargewicht eines Stoffes stehen.

2) Versucht man, auf Grund der vorliegenden Beobachtungen eine Vorstellung über den Aufbau der technischen Acetyl-cellulose (Cellit) zu geben, so ergibt sich etwa folgendes Bild: Der technische Cellit ist als ein Gemisch von verschiedenen großen Molekül-Aggregaten anzusprechen, die durch Eisessig in Abhängigkeit von der Konzentration bis zu verschiedenen Stufen dispergiert werden können. Bei Konzentrationen, bei denen bestimmte Anteile des Cellits noch ohne Einfluß auf die Änderung der Dampfspannung des Eisessigs sind, sind andere Teile schon zu Molekülen dispergiert, deren Lösungen einen osmotischen Druck aufweisen. Erst in geringsten Konzentrationen, von etwa 0.02%, in Eisessig ist der Cellit vollständig dispergiert, und zwar zu Molekülen von der Größe eines Biöse-anhydrides. Alle Dispersions-Änderungen verlaufen mit endlicher Geschwindigkeit; Im molekularen Gebiet stufenweise, wobei der Molekül-Zerfall durch S-förmige Kurven wiedergegeben werden kann.

Welcher Art die Kräfte sind, die die  $C_6$ -Gruppen zu größeren Aggregaten zusammenschließen, kann vorläufig nicht gesagt werden. Ebenso bleiben die Ursachen noch unbekannt, die diese Kräfte überlagern und eine vollständige Reversibilität der beim Verdünnen eintretenden Dispergierungs-Vorgänge ausschließen.

Es ist durchaus denkbar, daß andere Lösungsmittel, wie beispielsweise Aceton, Methyl-glykol, Methyl-glykolacetat u. a., den technischen Cellit weniger weit zu dispergieren vermögen als Eisessig. Es ist aber zu erwarten, daß auch in anderen Lösungsmitteln, mindestens bei geringen Verdünnungen, das molekulare Gebiet erreicht wird.

Durch die oft sehr langsamen Änderungen der Lösungs-Zustände des Cellits, sowie auch durch das Vorkommen von Verzögerungs-Erscheinungen, werden die schon an sich komplizierten Verhältnisse des Systems Cellit—Lösungsmittel noch unübersichtlicher. Hieraus ergibt sich die Schwierigkeit, wenn nicht gar Unmöglichkeit, mit Molekulargewichts-Bestimmungsmethoden, wie sie allgemein angewandt werden, bei hochpolymeren Stoffen einen auch nur annähernd den tatsächlichen Verhältnissen gerecht werdenden Überblick zu gewinnen.

#### 5) Ausführung der Fraktionierung.

Fraktionierungen des Cellits durch Zusatz von Wasser zu einer Lösung in Aceton sind schon mehrfach<sup>11)</sup> ausgeführt worden. Die von anderer Seite

<sup>11)</sup> vergl. u. a. H.-J. Rocha, Kolloidchem. Beih. **30**, 230 [1930]; E. W. Mardles, Journ. chem. Soc. London **123**, 1951 [1923]; A. Caille, Chim. et Ind. **19**, 90 T [1928]; M. Deschiens, Chim. et Ind. **20**, 175 [1928]; McNally u. A. P. Godbout, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3095 [1929]; R. O. Herzog u. A. Deripasko, Cellulose-Chem. **13**, 25 [1932]; W. Herz, Cellulose-Chem. **15**, 95 [1934]; L. Clément u. C. Rivière, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1075 [1934]; R. Obogi u. E. Broda, Kolloid-Ztschr. **69**, 172 [1934].

gemachten Erfahrungen konnten im allgemeinen bestätigt werden. Die anfallenden Fraktionen besitzen gleichen Essigsäure-Gehalt; Sulfo-acetate (falls vorhanden) und anorganische Beimengungen fallen zu Beginn aus; auffallend ist die sehr starke Abnahme der Viscosität von der ersten zur letzten Fraktion. Zu beachten ist, was schon H.-J. Rocha betont, daß eine wirkliche Trennung in genügend einheitliche Fraktionen nur beim Arbeiten mit verdünnten, höchstens 2.5-proz. Lösungen möglich ist. Da sich die Handelsprodukte des Cellits verschieden verhalten, zudem das Ausfallen einzelner Fraktionen stark von den Versuchs-Bedingungen abhängt, sei nachstehend kurz das angewandte Arbeits-Verfahren angegeben. Wie zahlreiche Versuche zeigten, ist es vor allen Dingen wichtig, das Abtrennen einer jeden Fällung erst etwa 12 Stdn. nach der letzten Wasser-Zugabe vorzunehmen.

Es wurden 25 g Cellit (Acetyl-Gehalt 52.8%) in 1 l Aceton unter gutem Rühren gelöst und erst nach Ablauf von 24 Stdn. mit dem langsamen, tropfenweisen Zugeben von Wasser begonnen. Auch hierbei wird durch einen kräftigen Rührer für möglichst gute Durchmischung gesorgt. Sobald das mit jedem Wasser-Tropfen ausfallende Acetat sich nicht mehr glatt löst und die Lösung sich zu trüben beginnt, wird die Wasser-Zugabe unterbrochen und das System etwa 12 Stdn. sich selbst überlassen. Die ausgefallene Acetyl-cellulose, welche sich als durchsichtige, knetbare Masse am Boden abgesetzt hat, wird nach Abgießen der darüber stehenden Lösung mit Wasser durchgeknetet (Wärme-Entwicklung); es bilden sich grobe, faserige Stücke, die scharf abgesaugt und getrocknet werden. Zur Lösung wird weiter vorsichtig Wasser zugegeben, bis erneut eine bleibende Trübung auftritt und wiederum etwa 12 Stdn. stehen gelassen. Auch diese zweite Fraktion setzt sich als knetbare, plastische Masse ab, sie ergibt aber feinfaserige Flocken und vor allen Dingen ein saubereres Präparat als die erste Fraktion. Die dritte Fraktion fällt feinflockig aus. Sie ist sehr schwer abzunutschen<sup>12)</sup> und ergibt nach dem Trocknen ein weißes Pulver. Auch diese Fraktion macht einen einheitlichen Eindruck, nicht mehr aber die vierte Fraktion, die ebenfalls als feinpulveriges, weißes Produkt erhalten wird, und evtl. weitere kleine Fraktionen. Letzte Anteile fallen erst nach Säure-Zusatz aus. In Tabelle 1 sind die Durchschnitts-Ergebnisse zahlreicher Fraktionierungen zusammengestellt. Die Viscositäts-Angaben dienen nur zur Charakterisierung der einzelnen Präparate, Schlußfolgerungen auf die Molekülgröße sind unzulässig.

<sup>12)</sup> Das Präparat haftet sehr fest am Filtrierpapier im Gegensatz zum nächsten der vierten Fraktion, die sich nach dem Abnutschen leicht vom Filter abheben läßt.