

**198. I. Sakurada: Vergleich der Viscositäts-Eigenschaften von synthetischen und natürlichen hochpolymeren Verbindungen (Bemerkung zu Abhandlungen von H. Staudinger über den Aufbau der Hochmolekularen und über das Viscositäts-Gesetz<sup>1)</sup>).**

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Universität zu Kioto, Abteil. G. Kita.]  
(Eingegangen am 23. April 1935.)

1) In den vorausgehenden Mitteilungen<sup>2)</sup> und besonders in der letzten Abhandlung<sup>3)</sup> über dieses Thema wurde von uns gezeigt, daß die von H. Staudinger für die synthetischen hochmolekularen Verbindungen aufgefundene Viscositäts-Regel nicht ohne weiteres auf organisierte Substanzen, wie Cellulose, Stärke und Kautschuk, übertragbar ist. Bei der Kritik dieser Abhandlung hat H. Staudinger auch dieselbe Meinung geäußert<sup>4)</sup>; er schreibt z. B., daß ein Vergleich der Viscositäts-Messungen an Poly-styrolen, die gereinigt sind, mit Viscositäts-Messungen an mastiziertem Kautschuk oder an Nitrocellulose, bei denen keine Reinigung und Fraktionierung der Substanzen vorgenommen wurde, nicht ohne weiteres möglich ist.

Es ist dabei zu beachten, daß H. Staudinger bisher die Untersuchung der Cellulosen und ihrer Derivate hauptsächlich mit solchen Substanzen durchgeführt hat, bei denen keine besondere Reinigung<sup>5)</sup> und Fraktionierung vorgenommen worden war, und daraus weitgehende Schlüsse in bezug auf den Lösungs-Zustand und die Molekülgröße gezogen hat<sup>6)</sup>. Er hat ferner nie experimentell gezeigt, daß irgend ein Cellulose-Präparat wirklich gereinigt und von Fremdsubstanzen frei war, und einfach aus Viscositäts-Messungen gefolgert, daß je nach der Reinigungs-Methode ein mehr oder weniger tiefgreifender Abbau des Cellulose-Moleküls stattfindet<sup>7)</sup>.

Es scheint mir unnötig, auf die kleinen Einzelheiten näher einzugehen, weil wir nun in der grundlegenden Frage einig sind, daß die für synthetische hochmolekulare Verbindungen aufgefundene Viscositäts-Regel nicht ohne weiteres auf Naturstoffe übertragbar ist.

2) H. Staudinger hat offenbar meine letzte Abhandlung<sup>8)</sup> nicht richtig verstanden, denn es kommt ja weniger darauf an, zu zeigen, daß die in allen bekannten Viscositäts-Formeln implicite enthaltene Gleichung durch Umformung in die Staudingersche übergeführt werden kann, sondern es handelt sich darum, daß die Gleichung zwei physikalisch interpretierbare Größen (Form-Ladungsfaktor  $a$  und spezifisches Volumen  $\varphi$ ) enthält, für deren Bestimmung eine einfach anwendbare Vorschrift gegeben wird. Die gleichartige Anwendung dieser Gleichung auf künstliche und natürliche Hochpolymere führt zu zwei verschiedenartigen Abhängigkeiten. Diese

<sup>1)</sup> H. Staudinger, B. **67**, 1242 [1934]; Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 129 [1935].

<sup>2)</sup> I. Sakurada, B. **63**, 2034, [1930]; K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 421 [1931]; I. Sakurada u. K. Hess, B. **64**, 1174 [1931]; K. Hess u. I. Sakurada, B. **64**, 1183 [1931]; I. Sakurada u. S. Lee, Kolloid-Ztschr. **61**, 50 [1932].

<sup>3)</sup> I. Sakurada, B. **67**, 1045 [1934]. <sup>4)</sup> vergl. B. **67**, 1252, 1253 [1934].

<sup>5)</sup> Aus der Tabelle 371 auf S. 510 des Staudingerschen Buches läßt sich erkennen, daß er Baumwoll-Cellulose durch eine Behandlung mit 2-proz. Natronlauge unter Luft-Abschluß gereinigt hat; vielleicht glaubt aber kein Cellulose-Chemiker, daß für die Reinigung von Baumwoll-Cellulose eine solche Behandlung ausreicht.

<sup>6)</sup> H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweizer, B. **63**, 3132 [1930].

<sup>7)</sup> vergl. B. **63**, 3146 [1930].

<sup>8)</sup> B. **67**, 1050 [1934].

Feststellung ist unabhängig davon, ob die theoretischen Voraussetzungen für die verschiedenen, in der Formel zusammengefaßten Viscositäts-Gleichungen der einzelnen Autoren zu Recht bestehen oder nicht.

Als ein wesentliches Ergebnis der letzten Arbeit<sup>9)</sup> hat H. Staudinger eine neue Konstante  $K_{St}$  gefunden, die für jedes Poly-styrol, annähernd unabhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur, den gleichen Wert besitzen und durch die folgende Gleichung ermittelt werden soll:

$$\log \eta_{sp}/c = K_{St} \times c + [\log \eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0} \dots \dots \dots (1)$$

Bei dieser neuen rechnerischen Behandlung der Viscositäts-Daten tut H. Staudinger dasselbe wie wir, indem er diese in zwei Konstanten zerlegt.

Es soll unten kurz gezeigt werden, daß die neue Konstante  $K_{St}$  nichts anderes als  $\varphi_m/2.302$  ist.  $\varphi_m$  bedeutet hier nicht das spezifische, sondern das grundmolekulare Volumen in Litern.

Die Fikentscher-Mark-Sakuradasche Gleichung lautet wie folgt:

$$c/\eta_{sp} = 1/a \times \varphi_m - c/a. \dots \dots \dots (2)$$

Durch Umformung, Reihen-Entwicklung und Vernachlässigung der höheren Glieder von  $\varphi_m \times c$  erhält man aus Gleichung (2):

$$\ln(\eta_{sp}/c) = \ln(a \times \varphi_m) + \varphi_m \times c \dots \dots \dots (3)$$

Ferner folgt aus Gleichung (2):

$$a \times \varphi_m = [\eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0} \dots \dots \dots (4)$$

Ersetzt man  $a \times \varphi_m$  in Gleichung (3) durch  $[\eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0}$ , so erhält man:

$$\ln \eta_{sp}/c = \varphi_m c + [\ln \eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0} \dots \dots \dots (5)$$

Aus einem Vergleich von Gleichung (5) mit (1) erhält man schließlich<sup>10)</sup>:

$$K_{St} = \varphi_m / 2.302 \dots \dots \dots (6)$$

Es läßt sich auch an Staudingers experimentellen Daten zeigen, daß die nach den beiden Gleichungen ermittelten  $K_{St}$ -Werte tatsächlich annähernd übereinstimmen.

Tabelle 1.

Vergleich der  $K_{St}$ -Konstante von Poly-styrolen, berechnet mit Hilfe von Gleichung (1) und Gleichung (2) in Kombination mit Gleichung (6).

Molekulargewicht nach Staudinger	Lösungsmittel	Temperatur °	$K_{St}$ -Konstante	
			berechnet nach Gl. (1)	berechnet nach Gl. (2) u. (6)
2400	Benzol	20	(0.23)	0.14
2400	Methyl-äthyl-keton	20	(0.22)	0.14
7500	Benzol	20	0.27	0.21
7500	Methyl-äthyl-keton	20	0.29	0.26
28000	Benzol	20	0.50	0.42
28000	Benzol	60	0.48	0.45
28000	Methyl-äthyl-keton	20	0.60	0.54
28000	Methyl-äthyl-keton	60	0.55	0.57
160000	Toluol + 20% Äthanol	20	2.7	2.5
160000	Toluol + 20% Äthanol	60	2.5	2.8
160000	Toluol	20	2.7	2.6
160000	Toluol	60	2.7	2.7
450000	Methyl-äthyl-keton	20	6.1	5.4
450000	Tetralin	20	5.4	5.6

<sup>9)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 129 [1935].  
<sup>10)</sup> Umgekehrt läßt sich aus Gleichung (1) die Gleichung (2) ableiten.

Ich glaube, daß hierdurch der rein experimentell gefundenen Konstante eine physikochemische Bedeutung gegeben wird.

Aus den obigen Gleichungen geht ferner hervor:

$$[\eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0} / 2.302 K_{st} = a \dots\dots\dots (7)$$

Danach hat Staudinger fast nichts anderes als wir seit 2 Jahren zur Deutung der Viscositäts-Daten getan. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß er bald auch in diesem Sinne zu ähnlichen Folgerungen kommen wird.

3) Durch Untersuchungen an Poly-styrolen haben H. Staudinger und W. Heuer vor kurzem festgestellt, daß gute Lösungsmittel, die stark solvatisieren, starke Quellung, große Löslichkeit und hohe Viscosität hervorrufen. Wie aus den Untersuchungen von Wo. Ostwald und H. Ortloff<sup>11)</sup>, sowie von J. W. McBain und Mitarbeitern<sup>12)</sup> klar hervorgeht und von uns vor zwei Jahren an Acetyl-cellulosen<sup>13)</sup> gezeigt und kürzlich mit umfangreichen Versuchsdaten an Nitro-cellulosen<sup>14)</sup> festgestellt wurde, ist bei Cellulose-Derivaten gerade das Gegenteil der Fall. Die spezifische Viscosität in besseren Lösungsmitteln ist kleiner als in den schlechteren. Dieser Unterschied ist durch Annahme der Verschiedenheit der Solvataion nicht erklärbar. Diese Tatsache, wie auch die von Staudinger<sup>15)</sup> ungelöste Frage, warum nicht auch bei Nitraten aus nativer Cellulose, die durch Anwendung der einfachen Viscositäts-Regel ermittelte Kettenlänge der Nitate mit der der Cellulose übereinstimmt, wie das bei Produkten der Fall ist, die vor dem Nitrieren schon einmal gelöst waren, läßt sich sehr leicht durch in der Lösung noch erhaltene Biostruktur und Desorganisierung erklären.

<sup>11)</sup> Wo. Ostwald u. H. Ortloff, Kolloid-Ztschr. **59**, 25 [1932].

<sup>12)</sup> J. W. McBain, Journ. physical Chem. **30**, 239 [1926]; J. W. McBain, Evelyn Mary Grant u. L. E. Smith, ebenda **38**, 1217 [1934].

<sup>13)</sup> I. Sakurada u. S. Lee, Kolloid-Ztschr. **61**, 50 [1932].

<sup>14)</sup> I. Sakurada u. M. Shojino, Kolloid-Ztschr. **68**, 300 [1934].

<sup>15)</sup> vergl. Staudingers Buch (Berlin 1932), S. 513, 515.

<sup>16)</sup> H. Staudinger versucht nun, diesen Widerspruch dadurch zu erklären, daß die native Cellulose sehr hochmolekulare Ester darstellt, bei denen sehr lange Cellulose-Moleküle ester-artig gebunden sind (vergl. Cellulose-Chemie **15**, 66 [1934]).