

321. H. Staudinger und H. Eilers: Über hochpolymere Verbindungen, 115. Mitteil.¹⁾: Über die Umwandlung von Cellulose in polymer-analoge Cellulose-triacetate.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 4. Juli 1935.)

Der makro-molekulare Bau der Cellulose wurde nach denselben Methoden bewiesen²⁾, die auch zur Aufklärung des Baues niedermolekularer Stoffe dienen, nämlich durch Untersuchung polymer-homologer Reihen, durch Endgruppen-Bestimmung und vor allem durch Überführung von polymer-homologen Stoffen in polymer-analoge Derivate³⁾. Da die Endgruppen-Bestimmung bei diesen hochmolekularen Produkten nur ungenaue Resultate liefert⁴⁾, ist es von Bedeutung, Cellulose und ihre Derivate in polymer-analoge Produkte überzuführen; bei chemischen Umsetzungen, z. B. bei der Überführung der Cellulose in Cellulose-ester, ebenso bei der Verseifung dieser Ester sollte sich die Kettenlänge dieser Produkte nicht ändern, falls sie einen makro-molekularen Bau haben. Dieses läßt sich am leichtesten durch Viscositäts-Messungen feststellen, da Cellulosen und Cellulose-Derivate mit Molekülen gleicher Kettenlänge in gleichkonzentrierter Lösung gleiche spezif. Viscosität zeigen, vorausgesetzt, daß die Solvations-Verhältnisse der verschiedenen Verbindungen gleich sind. Natürlich müssen die chemischen Umsetzungen an diesen empfindlichen Makromolekülen der Cellulose derart verlaufen, daß keine Spaltungen an denselben eintreten. Mit wachsender Kettenlänge werden ja die Cellulose-Moleküle gegen Oxydationsmittel und weiter gegen Reagenzien, die eine glucosidische Spaltung hervorrufen können, zunehmend empfindlicher⁵⁾, und deshalb lassen sich bei den höchstmolekularen Produkten derartige Versuche nur schwierig durchführen.

Bisher glückte es nur in wenigen Fällen, Cellulosen und ihre Derivate in polymer-analoge Produkte überzuführen; einmal gelingt es, Celluloseacetate durch Verseifen in polymer-analoge Cellulosen umzuwandeln⁶⁾; weiter können durch Methylierung von Cellulose-acetaten polymer-analoge Cellulose-methyläther erhalten werden⁶⁾. Schließlich ist es möglich, Cellulosen derart zu nitrieren, daß keine Änderungen im Polymerisationsgrad erfolgen, daß also polymer-analoge Nitrate sich bilden⁷⁾. Aber die Nitrierung ist nicht ganz übersichtlich, weil unter bestimmten Bedingungen Nitrierungsprodukte erhalten werden, die einen höheren Polymerisationsgrad als das Ausgangsmaterial haben⁸⁾.

¹⁾ 114. Mitteil. im gleichen Heft (S. 1439); zugleich 15. Mitteil. über Cellulose; 14. Mitteil. vergl. B. 68, 1225 [1935].

²⁾ vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose [Verlag J. Springer, Berlin 1932]; im folgenden als „Buch“ zitiert; ferner H. Staudinger, Naturwiss. 22, 65, 84 [1934]; Chem.-Ztg. 58, 145 [1934]; Cellulose-Chem. 15, 53 [1934].

³⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, B. 67, 84 [1934].

⁴⁾ W. N. Haworth u. H. Machemer, Journ. chem. Soc. London 1932, 2270; vergl. dazu H. Staudinger u. H. Freudenberg, A. 501, 171 [1933].

⁵⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3132 [1930]; H. Staudinger u. H. Scholz, Buch, S. 483. ⁶⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, B. 67, 84 [1934].

⁷⁾ H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 498.

⁸⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. Haas.

Da die Nitrierung kein klares Bild ergab, so versuchten wir, Cellulose in andere polymer-analoge Ester überzuführen. Ihre Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorzink ist dazu nicht brauchbar; denn dabei tritt ein acetolytischer Abbau ein, und zwar ein um so stärkerer, je höhermolekular die Cellulosen sind⁹⁾; deshalb haben die Acetylierungsprodukte einen geringeren Polymerisationsgrad als das Ausgangsmaterial. Daß bei der Einwirkung dieser Acetylierungs-Gemische auf Cellulosen ein acetolytischer Abbau erfolgt und nicht etwa, wie K. Hess annimmt, organisierte Cellulose von einer Fremdhaut befreit wird¹⁰⁾, haben wir dadurch bewiesen, daß wir polymer-homologe Celluloseacetate ohne Abbau durch vorsichtige Verseifung in polymer-analoge Cellulosen überführten¹¹⁾.

Acetylierung der Cellulose mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin.

Von K. Hess und N. Ljubitsch ist vor einiger Zeit eine andere Acetylierungsmethode beschrieben worden, nach der sich Cellulosen durch längere Einwirkung von Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Pyridin in Triacetate überführen lassen. Die Autoren haben, außer Linters und Zellstoff, auch Kupfer- und Viscose-Seide acetyliert und geben an, daß die so gewonnenen Triacetate in organischen Lösungsmitteln vollkommen oder nahezu vollkommen unlöslich sind. Lediglich in Tetrachlor-äthan, ferner in Chloroform und Pyridin zeigen sie begrenzte Quellbarkeit. Die so erhaltenen Triacetate weisen also andere Löslichkeits-Verhältnisse auf als die aus Linters, Baumwolle oder Ramie bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorzink erhaltenen abgebauten Acetate, die in den oben genannten Lösungsmitteln löslich sind.

K. Hess und N. Ljubitsch¹²⁾ sagen dazu folgendes: „Bei Beurteilung dieses Verhaltens gegen organische Lösungsmittel, das in einem auffallenden Gegensatz zu dem der bis jetzt beschriebenen Triacetyl-cellulosen steht, ist zu berücksichtigen, daß die Lösungen der bekannten Triacetyl-cellulosen micellarer Natur sind und nicht so beurteilt werden können, wie echte Lösungen, die durch ein Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung definiert sind Wir neigen zu der Auffassung, daß die Ursache für die „Unlöslichkeit“ der unlöslichen Acetyl-cellulose in dem der natürlichen Cellulose-Faser gegenüber vollständig erhaltenen micellaren Aufbau zu suchen ist, und sich wahrscheinlich so durch ein festeres micellares Gefüge des neuen Faser-acetats gegenüber den bekannten löslichen Acetaten zwanglos erklären lassen dürfte.“

Die hier ausgesprochene Auffassung der Autoren läßt sich heute nicht mehr halten, nachdem der makro-molekulare Aufbau der Acetyl-cellulosen bewiesen ist; wir versuchten deshalb die Unterschiede in den Löslichkeits-Verhältnissen der verschiedenen Acetyl-cellulosen aufzuklären.

Molekulargewichts-Bestimmungen der von den Autoren angewandten Cellulosen sind nicht ausgeführt. Wir haben uns aber mittlerweile durch Untersuchung zahlreicher Viscose- und Kupfer-Seiden verschiedener Pro-

⁹⁾ H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **32**, 67, 89 [1919]; H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930]; Buch, S. 461.

¹⁰⁾ I. Sakurada u. K. Hess, B. **64**, 1174 [1931]; K. Hess, Naturwiss. **22**, 472 [1934].

¹¹⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger u. H. Scholz, Buch, S. 483. ¹²⁾ K. Hess u. N. Ljubitsch, B. **61**, 1462 [1928].

venienz überzeugen können, daß alle Kunstseiden einen Polymerisationsgrad von 160—280 haben, also gegenüber der Baumwolle und Ramie, die einen Polymerisationsgrad von 1000—1200 besitzen¹³⁾, stark abgebaute Cellulosen darstellen. Die Acetylierungsprodukte der verschiedenen Kupfer-Seiden nach dem Hessschen Verfahren sollten einen gleichen oder evtl. geringeren Polymerisationsgrad besitzen wie diese selbst. Diese Acetyl-cellulosen sollten also mit den entsprechenden, aus Baumwolle oder Linters erhaltenen, abgebauten Cellulosen nach dem Ostschen Verfahren identisch sein und sollten sich also auch bezüglich der Löslichkeit in organischen Mitteln mit diesen gleichartig verhalten. Die nach dem Ostschen Verfahren erhaltenen Cellulose-acetate lösen sich in einigen organischen Mitteln, wie Chloroform, Ameisensäure und *m*-Kresol, unter Quellungs-Erscheinungen auf. Da K. Hess und N. Ljubitsch ihre Acetyl-cellulosen aus Kunst-Seiden als unlöslich oder nahezu unlöslich beschreiben, so war der Unterschied in der Löslichkeit dieser Produkte von gleichem Polymerisationsgrad nicht verständlich.

Wir haben deshalb die Angaben von K. Hess und N. Ljubitsch nachgeprüft; Kupfer- und Viscose-Seide, weiter aber auch Linters und Zellstoff wurden nach ihrer Vorschrift mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetyliert und so in Cellulose-triacetate übergeführt. Dabei ergab sich, daß im Gegensatz zu den früheren Angaben die aus Kupfer- und Viscose-Seide erhaltenen Triacetate in Chloroform, Tetrachlor-äthan, Ameisensäure und weiter nach Erwärmen auf etwa 80° in *m*-Kresol löslich sind. Sie besitzen einen Polymerisationsgrad von 150—300 und zeigen die gleichen Löslichkeits-Verhältnisse wie die Triacetate gleichen Molekulargewichts, die nach vorsichtiger Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorzink aus Baumwolle erhalten wurden. Somit erübrigen sich auch die oben zitierten Betrachtungen über einen micellaren Bau dieser Cellulose-acetate.

Die aus Zellstoff und Linters gewonnenen Triacetate von einem höheren Polymerisationsgrad als 350 sind dagegen in den genannten Lösungsmitteln unlöslich und nur quellbar. Natürlich ist hier die Grenze der Löslichkeit nicht so genau anzugeben, wie bei niedermolekularen, einheitlichen Stoffen, da Gemische von Polymer-homologen vorliegen; es kann natürlich ein Cellulose-acetat vom Polymerisationsgrad 350 und höher bei geeigneter Mischung von hoch- und niedermolekularen Vertretern noch löslich sein¹⁴⁾; denn Beimengungen niedermolekularer Produkte erhöhen erfahrungsgemäß die Löslichkeit der hochmolekularen Produkte beträchtlich, dagegen sind einheitliche Produkte schwerer löslich als Gemische von Polymer-homologen. Über die Löslichkeit der Acetyl-cellulosen orientiert Tabelle 1.

¹³⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, Buch, S. 483; H. Staudinger u. B. Ritzenhaller, B. 68, 1225 [1935]. Die Polymerisationsgrade der Cellulosen wurden in früheren Arbeiten mittels der Konstante $10 \cdot 10^{-4}$ berechnet; in der obigen Veröffentlichung wurde die neue Konstante $8 \cdot 10^{-4}$ benutzt, deshalb sind die oben angegebenen Werte um 25% höher als die früheren.

¹⁴⁾ E. Elöd, Ztschr. physikal. Chem. (B) 25, 56 [1934], beschreibt ein Triacetat, dessen η_{sp}/c -Wert 108 ist, als ein in *m*-Kresol lösliches Produkt. Dieses Acetat hat ein Molekulargewicht von 108000 und einen Polymerisationsgrad von 380 ($K_m = 10 \cdot 10^{-4}$).

Tabelle 1.
Löslichkeit von verschiedenen Cellulose-triacetaten.

	Polymeri- sat.-Grad d. Cellu- lose $K_m=8.10^{-4}$	Acety- lier- Dauer bei 60° in Tagen ¹⁵⁾	CH ₃ COOH- Gehalt ¹⁶⁾ d. Cellulose-acetate, ber. 62.5 %	Löslichkeit
Viscose-Seide (Glanz- stoff-Wuppertal)	165	14 34	62.5 62.9	löslich im Acetylie- rungsgemisch, in Chloroform, Tetra- chlor-äthan, Amei- sensäure, <i>m</i> -Kresol bei 80°
Kupfer-Seide (J.-G. Dor- magen)	275	34	63.1	desgl.
Cellulose, ausgefällt, aus Kupfer-Spinnlösung d. J.-G. Dormagen	310	7 18	63.0 62.8	desgl.
Zellstoff α -Fibre Brown	390	14 34	62.5 62.3	nur Spuren in oben- stehenden Lösungs- mitteln löslich, sonst nur quellbar.
Linters, gebäucht	700	14 34	56.0 62.8	nur quellbar in oben- stehenden Lösungs- mitteln.

Tabelle 1a.

C-H-Bestimmungen der Cellulose-triacetate, ber. für C₁₂H₁₆O₈ C 50.00, H 5.56.

gef.: Viscose-Seide, 14 Tage bei 60° acetyliert, C 49.84, H 5.80.

Rohprodukt

„ Viscose-Seide, 34 Tage bei 60° acetyliert, C 50.15, H 5.90.

1-mal umgefällt

„ Kupfer-Seide, 34 Tage bei 60° acetyliert, C 50.07, H 5.66.

Überführung von Cellulose in polymer-analoge Cellulose-triacetate.

Da sich abgebaute Cellulosen durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin in lösliche Cellulose-triacetate überführen lassen, so konnte hier untersucht werden, ob dabei polymer-analoge Produkte entstehen; denn es ist zu erwarten, daß bei diesem Acetylierungs-Verfahren kein glucosidischer Abbau der Cellulose-Kette wie bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure und Chlorzink erfolgt, da die Spaltung glucosidischer Bindungen bekanntlich nur in saurer Lösung¹⁷⁾ eintritt. Es wurde deshalb der Polymerisationsgrad der Viscose- und Kupfer-Seide,

¹⁵⁾ K. Hess u. N. Ljubitsch, B. 61, 1461 [1928].

¹⁶⁾ Sämtliche Acetyl-Bestimmungen wurden nach der Mikro-methode von R. Kuhn u. H. Roth, B. 66, 1274 [1933], durch Dr. S. Kautz im hiesigen Institut ausgeführt.

¹⁷⁾ vergl. H. Staudinger, B. 68, 1237 [1935].

weiter einer Cellulose, die aus einer Spinnlösung durch vorsichtiges Ausfällen gewonnen war¹⁸⁾, durch Viscositäts-Messungen in Schweizers Reagens bestimmt (vergl. Tabelle 2).

Tabelle 2.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Cellulosen durch Viscositäts-Messungen in Schweizers Reagens bei 20°. $K_m = 10 \times 10^{-4}$.

	Konzentration in		η_r	η_{sp}/c	Mol.-Gew.	Poly- merisat- Grad
	gd-mol.	%				
Viscose-Seide	0.005	0.081	1.102	20	20000	125
Glanzstoff-Wuppertal	0.007	0.113	1.148	21	21000	130
Kupfer-Seide,	0.003	0.049	1.107	36	36000	220
I.-G. Dormagen	0.005	0.081	1.178	36	36000	220
Cellulose, ausgefällt aus	0.0025	0.041	1.098	39	39000	240
techn. Kupfer-Spinn- lösung der I.-G. Dor- magen	0.003	0.049	1.123	41	41000	255

Diese drei Cellulosen wurden mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin in die Triacetate übergeführt; dabei entstehen bei verschiedener Acetylierungs-Dauer Produkte desselben Molekulargewichts, ein Beweis, daß ein acetylytischer Abbau der Kette auch bei längerer Reaktionsdauer nicht eintritt. Der Polymerisationsgrad der erhaltenen Triacetate wurde am Rohprodukt und weiterhin an je zwei umgefällten Produkten bestimmt. Die Acetate wurden dazu in Chloroform bzw. in Ameisensäure gelöst und mit Äther bzw. mit Wasser ausgefällt. Durch das Umfällen dieser Produkte wird der Polymerisationsgrad nicht geändert, wenn man dafür sorgt, daß die gelösten Substanzen völlig ausgefällt werden und keine niedermolekularen Anteile in Lösung bleiben.

Vergleicht man den Polymerisationsgrad der Cellulosen der Tabelle 2 mit denen der Acetate der Tabelle 3, so ergibt sich, daß letztere einen ungefähr 20% höheren Polymerisationsgrad als die ersteren haben, wenn man zur Berechnung des Molekulargewichts für Lösungen der Cellulose in Schweizers Reagens und von Cellulose-triacetaten in *m*-Kresol dieselbe K_m -Konstante 10×10^{-4} anwendet.

Die Bestimmung der K_m -Konstante der Cellulosen war uns auf direktem Wege bisher nicht möglich. Unsere frühere Annahme, daß die K_m -Konstante für Cellulose in Schweizers Reagens ungefähr die gleiche sei wie für Cellulose-triacetate in *m*-Kresol, gründete sich darauf, daß eine große Reihe von Cellulosen, die durch Verseifen von Cellulose-acetaten hergestellt waren, in Schweizers Reagens ungefähr dieselbe spezif. Viscosität zeigten wie gleichkonzentrierte Lösungen der polymer-analogen Cellulose-acetate in *m*-Kresol.

¹⁸⁾ H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, B. 68, 1225 [1935].

Tabelle 3.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Cellulose-triacetaten durch Viscositäts-Messungen in *m*-Kresol bei 20°; $K_m = 10 \times 10^{-4}$.

Ausgangsmaterial	Acetylierungsdauer		Konzentration in		η_r	η_{sp}/c	Mol.-Gew.	Polymerisat.-Grad
			gd-mol.	%				
Viscose-Seide, Glanzstoff- Wuppertal	14 Tage	Rohprodukt	0.002	0.058	1.089	45	45000	155
		umgefällt aus Chloroform	0.003	0.086	1.135	45	45000	155
		umgefällt aus Ameisensäure	0.003	0.086	1.145	48	48000	165
	34 Tage	Rohprodukt	0.002	0.058	1.091	46	46000	160
		umgefällt aus Chloroform	0.003	0.086	1.131	44	44000	155
		umgefällt aus Ameisensäure	0.003	0.086	1.135	45	45000	155
Kupfer-Seide, I.-G. Dormagen	34 Tage	Rohprodukt	0.0015	0.043	1.126	84	84000	290
			0.002	0.058	1.166	83	83000	290
		umgefällt aus Chloroform	0.0015	0.043	1.114	76	76000	265
			0.002	0.058	1.160	80	80000	280
		umgefällt aus Ameisensäure	0.002	0.058	1.169	85	85000	295
			0.0027	0.078	1.240	89	89000	310
Cellulose aus techn. Kupfer- Spinnlösung, I.-G. Dormagen	7 Tage	Rohprodukt	0.001	0.029	1.091	91	91000	315
			0.00114	0.033	1.104	91	91000	315
		umgefällt aus Chloroform	0.0015	0.043	1.135	90	90000	315
			0.002	0.058	1.182	91	91000	315
	18 Tage	umgefällt aus Ameisensäure	0.001	0.029	1.089	89	89000	310
			0.002	0.058	1.195	98	98000	340
		Rohprodukt	0.00091	0.026	1.080	88	88000	305
			0.001	0.029	1.091	91	91000	315
		umgefällt aus Chloroform	0.0015	0.043	1.130	87	87000	300
			0.002	0.058	1.163	82	82000	285
	umgefällt aus Ameisensäure	0.0015	0.043	1.142	95	95000	330	
		0.002	0.058	1.184	92	92000	320	

Die Durchsicht dieser älteren Versuche zeigt aber¹⁹⁾, daß Cellulose-acetat-Lösungen meist etwas höherviscos sind als gleichkonzentrierte Lösungen

¹⁹⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, Buch, S. 489.

Tabelle 4.

Vergleich der Polymerisationsgrade der Cellulosen und der daraus hergestellten Cellulose-triacetate.

Produkt	Mittelwerte für die Polymerisationsgrade der		Verhältnis: Polym.-Grad d. Cellulose	Daraus berechnete K_m -Konstante d. Cellulose	Mittelwerte für die Polymerisationsgrade der	
	Cellulosen $K_m = 10 \times 10^{-4}$	Cellulose-acetate $K_m = 10 \times 10^{-4}$			Cellulosen ber. $K_m = 8.0 \times 10^{-4}$	Cellulose-acetate ber. $K_m = 10.0 \times 10^{-4}$
Viscose-Seide, Glanzstoff-Wuppertal ..	130	160	0.81	8.1×10^{-4}	165	160
Kupfer-Seide, J.-G. Dormagen	220	290	0.76	7.6×10^{-4}	275	290
Cellulose aus techn. Kupfer-Spinnlösung, J.-G. Dormagen	250	315	0.79	7.9×10^{-4}	310	315

polymer-analoger Cellulosen²⁰⁾. Berechnet man auch hier aus den Versuchen der Tabellen 2 und 3 die Viscosität von 1.4-proz. Lösungen von Cellulosen in Schweizers Reagens bzw. von Cellulose-acetaten in *m*-Kresol, so sind die letzteren um etwa 20% höher als die ersten.

Tabelle 5.

Vergleich der spez. Viscositäten der Cellulose und der Cellulose-acetate.

	Mittelwerte für die				η_{sp} (1.4%) Cellulose: η_{sp} (1.4%) Cellulose-acetat
	Cellulosen		Cellulose-acetate		
	η_{sp} (16.2%)	η_{sp} (1.4%)	η_{sp} (28.8%)	η_{sp} (1.4%)	
Viscose-Seide, Glanzstoff-Wuppertal	21	1.8	46	2.2	0.82
Kupfer-Seide, J.-G. Dormagen	36	3.1	83	4.0	0.78
Cellulose aus Kupfer-Spinnlösung J.-G. Dormagen	40	3.5	90	4.4	0.80

²⁰⁾ Bei den früheren Versuchen wurde die Cellulose durch Verseifen der Cellulose-acetate hergestellt. Gerade bei den niedermolekularen Gliedern dieser polymer-homologen Reihe besteht dabei die Gefahr, daß ein geringer Anteil im Wasser löslicher Cellulose beim Auswaschen herausgelöst wird. Dadurch ist der Durchschnitts-Polymerisationsgrad der isolierten Cellulose etwas höher als der der Cellulose-acetate. Deshalb zeigten die niedermolekularen Cellulosen in Schweizers Reagens die gleiche Viscosität wie Cellulose-acetate in *m*-Kresol; tatsächlich hätte auch hier wie bei den höhermolekularen Gliedern die Viscosität in Schweizers Reagens der durch Verseifen erhaltenen Cellulose um 20% niedriger sein müssen als die der Cellulose-acetate.

Die K_m -Konstante für Cellulose in Schweizers Reagens ist darnach etwas niedriger²¹⁾ als die für Cellulose-acetate in *m*-Kresol, und zwar 8×10^{-4} . Berechnet man damit aus den Viscositäts-Messungen in Schweizer-Lösung die Polymerisationsgrade der Cellulosen, so stimmen diese mit denen der Cellulose-acetate überein (vergl. Tabelle 4).

Es wird durch diese Versuche an weiteren Beispielen gezeigt, daß man Cellulosen in polymer-analoge Derivate überführen kann. An diesen Makro-molekülen lassen sich also wie an den Molekülen niedermolekularer Produkte Umsetzungen ohne Veränderung des Kohlenstoff-Gerüsts vornehmen.

322. H. Staudinger und E. Husemann: Über hochpolymere Verbindungen, 116. Mitteil.¹⁾: Über das begrenzt quellbare Poly-styrol.

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

(Eingegangen am 4. Juli 1935.)

1) Einleitung.

Es ist eine merkwürdige Beobachtung auf dem Gebiet der hochmolekularen Verbindungen, daß Stoffe scheinbar gleicher Zusammensetzung sich ganz verschieden in Bezug auf Quellungsvermögen und Löslichkeit verhalten²⁾. Der eine von solchen Stoffen ist ein unbegrenzt quellbares Kolloid, das beim Quellen seine Form verliert und sich allmählich auflöst; ein anderer Stoff, der chemisch scheinbar keinen Unterschied von dem ersten zeigt, tritt als ein begrenzt quellbares Kolloid auf, behält beim Quellen seine Form und geht auch nach Zusatz von großen Mengen Lösungsmittel nicht in Lösung. Die Quellung kann dabei sehr beträchtlich sein und das Volumen auf das 50—100-fache des ursprünglichen anwachsen, ohne daß Lösung erfolgt, wie Abbildung 1 eines begrenzt quellbaren Poly-styrols zeigt.

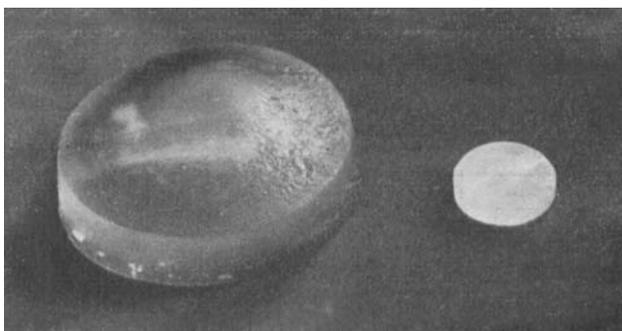


Fig. 1: Begrenzt quellbares Poly-styrol.

a) Poly-styrol gequollen in Benzol. b) das gleiche Poly-styrol in ungequollenem Zustand.

²¹⁾ Danach sind die früheren Angaben der Molekulargewichte der Cellulose, die sich auf Viscositäts-Messungen in Schweizers Reagens gründen, um etwa 25% zu erhöhen, ein Fehler, der insofern nicht sehr ins Gewicht fällt, als es bei diesen Untersuchungen polymer-homologer Reihen vor allem darauf ankommt, die einzelnen Produkte nach steigendem Molekulargewicht einzuordnen. ¹⁾ 115. Mitteil. voranstehend.

²⁾ vergl. z. B. die Monographie von J. R. Katz, Kolloidchem. Beih. 9, 1 [1917]; Ergebn. exakt. Naturwiss. 3 u. 4 [1924, 1925].