

201. H. Staudinger u. E. Dreher: Über hochpolymere Verbindungen, 138. Mittel.¹⁾: Über das Zerreißen von Faden-Molekülen der Cellulose beim Vermahlen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 11. März 1936.)

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde nachgewiesen, daß man eu-kolloide Poly-styrole vom Molekulargewicht 440000 und 660000 durch energisches Vermahlen in einer Porzellan-Kugelmühle bis zu meso- und hemi-kolloiden Produkten abbauen kann. Bei der Verarbeitung der Cellulose in der Technik spielen Vermahlungs-Prozesse eine große Rolle; darum untersuchten wir auch das Zerreißen der Faden-Moleküle eu-kolloider Cellulose bei mechanischer Behandlung.

Bekanntlich wird der technische Zellstoff zur Verarbeitung auf Papier intensiv im Holländer gemahlen. Dabei wird die Faser-Länge stark verändert; die Fasern können schließlich so weit zerstört werden, daß der Faser-Brei zur Papier-Herstellung nicht mehr brauchbar ist. Die Cellulose-Moleküle werden aber dabei nicht verändert. Auch eine totgemahlene Cellulose hat noch denselben Polymerisationsgrad wie eine kurz oder nicht-gemahlene, wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Versuche zeigen, die 1932 von H. Scholz im hiesigen Institut vorgenommen wurden.

Tabelle 1.

Polymerisationsgrade von gebleichten Fichtenholz-Zellstoffen mit zunehmendem Mahlungsgrad³⁾.

Mahlungszeit in Stdn.	Mahlungsgrad (nach Schopper-Riegler)	Polymerisat.- Grad ⁴⁾
0	0°	430
1/2	36°	410
1	53°	450
1 1/2	68°	460
2	76°	490
7 1/2	tot gemahlen	450

In der Patent-Literatur sind nun verschiedene Verfahren beschrieben, um durch Mahlen in Kolloidmühlen die Cellulose in kolloide Verteilung über-

¹⁾ 137. Mittell., B. 69, 848 [1936]; zugleich 16. Mittel. über Cellulose; vergl. 15. Mittell., B. 68, 1611 [1935].

²⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. 67, 1159 [1934].

³⁾ Zellstoffe verschiedenen Mahlungsgrades wurden uns in entgegenkommender Weise von Hrn. Kommerzienrat Scheufelen, Papier-Fabrik Oberlennigen, zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ Der Polymerisationsgrad wurde — wie in anderen Arbeiten beschrieben, vergl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 68, 3132 [1930] — durch Viscositäts-Messungen von niederviscosen Lösungen in Schweizers Reagens bestimmt. K_m -Konstante = 8×10^{-4} ; vergl. B. 68, 1611 [1935].

zuführen und so in einen besonders reaktionsfähigen Zustand zu bringen⁵⁾. Die kolloiden Lösungen, die man aus Cellulose und Cellulose-Derivaten durch derartige mechanische Behandlung in der Kolloidmühle erhält, sind aber grundverschieden von den kolloiden Lösungen der Cellulose in Schweizer Reagens oder in Xanthogenat-Lösungen bzw. von den Lösungen von Celluloseestern und -äthern in organischen Lösungsmitteln. Im letzteren Fall handelt es sich um Lösungen von Molekülkolloiden. Die hochviscosen Lösungen, die bei der Fabrikation der Viscose-, Kupfer- und Acetat-Seide verarbeitet werden, sind konzentrierte Gel-Lösungen, in denen die Makro-moleküle zwar solvatisiert sind, aber infolge ihres großen Wirkungs-Bereiches sich gegenseitig stören⁶⁾. Die Lösungen dagegen, die durch mechanische Dispergierung von Cellulose und Cellulose-Derivaten in Dispersionsmitteln erhalten werden, stellen Suspensioide dar. Es sind also nicht Makro-moleküle gelöst, sondern Bruchstücke der Fasern in den Dispersionsmitteln suspendiert. Beim Vermahlen in einer Kolloidmühle kann man Teilchengrößen von etwa 0.1 μ Durchmesser herstellen⁷⁾. Eine technische Cellulose hat, wie in anderen Arbeiten nachgewiesen wird, einen Polymerisationsgrad von 500—600, die Länge ihrer Faden-Moleküle ist also 2500—3000 Å. Die kleinsten Krystallite dieser Cellulose müssen also mindestens dieselbe Länge besitzen, und zwar 0.25—0.3 μ . Bei einer Dispergierung solcher Krystallite bis zur Größe von 0.1 μ muß daher Abbau auf $\frac{1}{3}$ eintreten, die Makro-moleküle müssen also um $\frac{2}{3}$ ihrer Länge gekürzt werden. Auf diese Weise kolloid verteilte Cellulosen enthalten deshalb nicht mehr Faden-Moleküle der ursprünglichen Länge, sondern ein stark abgebautes Material.

Dadurch findet auch die Beobachtung von Wislicenus⁸⁾ eine Erklärung, der sich mit dem Vermahlen von Papiersorten in Kolloidmühlen und Kugelmühlen beschäftigt hat. Er beobachtete dabei, daß die Kupferzahl ansteigt, um nach einer gewissen Mahlungsdauer konstant zu werden und eher etwas abzusinken. Das erklärt sich daraus, daß die kurzen Moleküle der zerschlagenen Cellulose mehr endständige Aldehydgruppen haben als die langen der Ausgangs-Cellulose⁹⁾. Die weitere Beobachtung von Wislicenus, daß die Methylenblau- und Jod-Absorption ansteigt, hängt mit der Vergrößerung der Oberfläche infolge der Verkleinerung der Krystallite zusammen.

Um den Abbau der Makro-moleküle der Cellulose bei verschiedener Mahlungsdauer zu verfolgen, wurde eine Mikro-Kugelmühle nach Bloch-

⁵⁾ Plauson, Ztschr. angew. Chem. **84**, 469 [1921]; es wurde gefunden, daß z. B. Zellstoffe durch Bearbeitung in den Plausonschen Kolloidmühlen in den kolloiden Zustand versetzt werden; vergl. Engl. Pat. 183908, Plauson's (Parent Co.) Ltd., Mahlen von Cellulosen in Kugelmühlen (O. Faust, Cellulose-Verbindungen I, S. 39); nach dem Franz. Pat. 692106, Société Dispersoid Français, wird Cellulose vor dem Acetylieren kolloid gemahlen (O. Faust, Cellulose-Verbindungen I, S. 774); Dtsch. Reichs-Pat. 403783, Kl. 12, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Baumwolle (O. Faust, Cellulose-Verbindungen I, S. 37).

⁶⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 131.

⁷⁾ A. Chwala, Kolloidchem. Beih. **31**, 222 [1930].

⁸⁾ H. Wislicenus u. W. Gierisch, Kolloid-Ztschr. **84**, 169 [1924].

⁹⁾ Leider sind in dieser Arbeit keine Viscositäts-Bestimmungen durchgeführt, so daß sich der Polymerisationsgrad nach verschiedenen Stufen des Abbaues nicht berechnen läßt.

Rosetti¹⁰⁾, und zwar eine solche mit Achat-Becher und Achat-Kugeln, benutzt. Bei einer Tourenzahl von etwa 600 pro Min. tritt allerdings eine Abnutzung des Achat-Bechers und der Kugeln ein, so daß die Cellulose mit zunehmender Mahldauer stark mit Achat-Pulver verunreinigt wird. Für den mechanischen Abbau der Cellulose wird voraussichtlich gerade dieser Achat-Staub von Bedeutung sein. Für jeden Versuch wurde etwa $\frac{1}{2}$ —1 g Cellulose vermahlen, und zwar unter Zusatz von Wasser, so daß stets die Cellulose in Wasser homogen verteilt war. Ohne diesen Wasser-Zusatz färben sich die Cellulosen beim Mahlen schwarz, da gleichzeitig neben dem mechanischen Abbau eine thermische Zersetzung der Cellulose eintritt. Kleine Proben der Cellulose wurden nach 4-, 8- und 12-stdg. Mahlen entnommen. Diese wurden im Hochvakuum getrocknet, ihr Aschen-Gehalt bestimmt, dann in Schweizer Lösung aufgenommen, unter völligem Ausschluß von Luft und Licht durch eine Jenaer Glasnutsche in das Viscosimeter filtriert und die spez. Viscosität in niederviscosen Lösungen, wie früher beschrieben, gemessen¹¹⁾. Aus diesen

Tabelle 2.

Abbau von Roh-baumwolle bei verschiedener Mahlungsdauer; Bestimmung des Molekulargewichts durch Viscositäts-Messungen in Schweizer-Lösung bei 20°.

Mahlungszeiten	c%	c _{gm}	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew.	Polymerisat.-Grad: Mol.-Gew.	Physikalische Eigenschaften
					$= \frac{\eta_{sp}}{c_{gm} \cdot K_m}$ K _m = 8 · 10 ⁻⁴		
un-gemahlen	0.0150	0.000926	1.163	176	220 000	1360	langfaserig, löst sich unter starker Quellung langsam in Schweizers Reagens. Eu-kolloid.
	0.012	0.000741	1.135	182	225 000	1400	
	0.0166	0.001025	1.200	195	245 000	1500	
4 Stdn.	0.0324	0.002	1.216	108	135 000	830	kurzfaserig, löst sich unter Quellung in Schweizers Reagens.
	0.0404	0.0025	1.275	110	137 500	850	
	0.0272	0.00168	1.208	124	155 000	960	
8 Stdn.	0.0404	0.0025	1.212	85	106 000	650	kurzfaserig, löst sich unter geringer Quellung in Schweizers zers Reagens.
	0.0540	0.00333	1.262	79	98 000	600	
12 Stdn.	0.0540	0.00333	1.165	49	61 000	370	pulvrig, löst sich ohne Quellung in Schweizers Reagens. Mesokolloid*).
	0.0648	0.004	1.202	50	62 000	380	

*) vergl. B. 68, 1682 [1935].

¹⁰⁾ Lieferfirma der Kugelmühle ist L. Hormuth, Inh. W. Vetter, Heidelberg. Die Kugelmühlen aus V2A-Stahl sind für diesen Zweck unbrauchbar, weil die Cellulose eisenhaltig wird, und dieser Eisen-Gehalt läßt sich nicht mehr entfernen, ohne die Cellulose zu schädigen.

¹¹⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3132 [1930]. Die Menge des beigemischten Achat-Staubes muß natürlich bei der Einwaage berücksichtigt werden.

Viscositäts-Messungen wurden dann die η_{sp}/c_{gm} -Werte ermittelt, also die Viscosität der grundmolaren Lösung, und daraus nach der früher angegebenen Formel mittels der Konstante 8×10^{-4} ¹²⁾ das Molekulargewicht und der Polymerisationsgrad der betreffenden Cellulose bestimmt. Tabelle 2 gibt die Messungen einer Versuchsreihe wieder.

Um den Abbau der Cellulose außer durch Viscositäts-Messungen auch noch anders zu charakterisieren, führten wir das Ausgangs-Material und die verschiedenen durch Mahlung abgebauten Cellulosen in Nitrate über. In einer früheren Arbeit¹³⁾ wurde nachgewiesen, daß man polymer-homologe abgebaute Cellulosen durch 12-stdg. Behandeln mit einem Nitriergemisch aus 2 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Vol.-Tl. gelber rauchender Salpetersäure ($d = 1.51$) bei 0° in polymer-analoge Cellulose-nitrate¹⁴⁾ überführen kann; diese haben einen Stickstoff-Gehalt von 12.5—12.8% statt, wie für ein Trinitrat berechnet, 14.1%. Die weiteren Versuche zeigten allerdings, daß bei nativen Cellulosen die Nitrierung nicht so einfach verläuft, und daß die Nitro-cellulose einen höheren Polymerisationsgrad als die Ausgangs-Cellulose besitzt. Trotz dieser Schwierigkeiten können aber Cellulosen von verschiedenem Abbaugrad durch Überführung in polymer-analoge Nitrate recht gut charakterisiert werden. Diese Cellulose-nitrate können zum Unterschied von den Cellulosen sehr leicht von dem Achat-Staub befreit werden,

Tabelle 3.

Überführung von Roh-baumwolle und ihrer durch Vermahlung erhaltenen Abbauprodukte in Nitrate. Bestimmung des Molekulargewichts der Nitrate durch Viscositäts-Messungen in Aceton bei 20°.

Mahlungszeiten	c%	c_{gm}	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew.	Polymerisat.-Grad: Mol.-Gew. 280	Physikalische Eigenschaften der Nitrate
					$= \frac{\eta_{sp}}{c_{gm} \cdot K_m}$ $K_m = 10 \cdot 10^{-4}$		
un-gemahlen	0.0066	0.000235	1.095	405	405000	1450	langfaserig, löst sich langsam unter starker Quellung in Aceton. Eukolloid.
	0.00796	0.000284	1.124	440	440000	1570	
4 Stdn.	0.0442	0.00158	1.290	183	183000	660	kurzfaserig, löst sich unter Quellung in Aceton.
	0.02946	0.00105	1.197	188	188000	670	
	0.02945	0.00105	1.194	185	185000	660	
8 Stdn.	0.0585	0.0209	1.224	107	107000	380	gropulvrig, löst sich in Aceton
	0.04380	0.00157	1.181	115	115000	410	
	0.0585	0.00209	1.245	117	117000	420	
12 Stdn.	0.0595	0.002125	1.193	91	91000	330	feinpulvrig, löst sich ohne Quellung sehr leicht in Aceton. Mesokolloid.

¹²⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, B. 68, 1611 [1935].

¹³⁾ H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 498.

¹⁴⁾ Über die Nitrierung der Cellulose wird noch in anderen Arbeiten berichtet.

und zwar durch Zentrifugieren ihrer niederviscosen Aceton-Lösungen. Aus den gereinigten Lösungen wird die Nitro-cellulose dann mit Wasser ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Die so erhaltenen Produkte sind praktisch aschefrei.

In dieser Weise wurden 5 verschiedene Faser-Cellulosen behandelt; aus Tabelle 4 ersieht man, daß in allen Fällen in dieser Kugelmühle unter den gleichen Bedingungen ein etwa gleichartiger Abbau ihrer Faden-Moleküle eintritt. Nach 12-stdg. Mahlen werden Cellulosen vom Polymerisationsgrad etwa 300 erhalten. Die abgebauten Cellulose-nitrate, die aus diesen Cellulosen erhalten werden, haben ungefähr die gleichen Polymerisationsgrade. Bei dem Abbau ändern sich die physikalischen Eigenschaften der Cellulose beträchtlich. Die nicht abgebauten eu-kolloiden Cellulosen sind zäh und langfaserig, lösen sich unter starkem Quellen und geben hochviscose Lösungen. Die abgebauten meso-kolloiden Cellulosen vom Polymerisationsgrad 300 sind pulvrig und lösen sich ohne Quellungs-Erscheinungen leicht zu niederviscosen Lösungen auf (s. Tabelle 2).

Tabelle 4.

Durchschnitts-Polymerisationsgrade von Cellulosen nach verschiedener Mahlungsdauer und von deren Nitraten.

Mahlungszeiten	Roh-baum-wolle *)		Roh-baum-wolle mer-cerisiert		Roh-baum-wolle ge-beucht		Ramic gebeucht		Linters gebeucht	
	Cell.	Nitrat	Cell.	Nitrat	Cell.	Nitrat	Cell.	Nitrat	Cell.	Nitrat
ungemahlen .	1450	1500	1300	1100	800	1000	1450	1200	740	1500
4 Stdn.	850	670	570	400	530	310	630	580	620	500
8 Stdn.	630	410	400	360	420	270	470	320	460	410
12 Stdn.	370	330	330	290	270	260	330	250	330	330

*) Die experimentellen Daten von diesem Produkt sind in Tabelle 2 und 3 angegeben; die der anderen Stoffe werden hier nicht angeführt.

Wenn wir auch nicht die Möglichkeit hatten, das Verhalten der Cellulose in den Plausonschen Kolloidmühlen zu studieren, so ist doch zu erwarten, daß bei der intensiven mechanischen Behandlung in diesen ein starker Abbau der Makro-moleküle eintritt.

Es wurde schließlich auch noch eine eu-kolloide Nitro-cellulose in der gleichen Weise unter Zusatz von Wasser in der Mikro-kugelmühle behandelt; dabei tritt ebenfalls ein sehr starker Abbau ein, der noch etwas größer ist, als bei den Cellulosen selbst; dies ist verständlich, da möglicherweise neben dem mechanischen Abbau eine geringe Verseifung der Nitro-cellulose stattfindet. Dabei wird, wie später noch weiter ausgeführt werden soll, die Nitro-cellulose abgebaut. Von den einzelnen Mahlprodukten bestimmten wir den Stickstoff-Gehalt, der allerdings nicht sehr stark abgenommen hatte. Zur Bestimmung des Stickstoff-Gehaltes und ebenso zur Ermittlung des Molekulargewichtes wurde diese Nitro-cellulose in verd. Aceton-Lösung durch Zentrifugieren, wie oben gesagt, gereinigt und so ein praktisch aschefreies Produkt erhalten (s. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Abbau von Nitro-cellulose bei verschiedener Mahlungsdauer; Viscositäts-Messungen der Nitrate in Aceton bei 20°.

Mahlungszeiten	N-Gehalt in %	c%	c _{gm}	η _r	η _{sp} c _{gm}	Mol.-Gew.	Polymeri-	Physikalische Eigenschaften
						= $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm} \cdot K_m}$ K _m = 10 · 10 ⁻⁴	sat.-Grad: Mol.-Gew. 280	
un-gemahlen	12.95	0.0149	0.00053	1.228	430	430000	1540	langfaserig, löst sich schwer unter starker Quellung in Aceton. Eukolloid.
4 Stdn.	12.80	0.03504	0.001253	1.155	124	124000	440	kurzfaserig, löst sich unter Quellung in Aceton.
		0.03504	0.001253	1.158	126	126000	450	
8 Stdn.	12.46	0.0278	0.000994	1.078	79	79000	280	gropulvrig, löst sich leicht in Aceton.
		0.0208	0.000743	1.050	67	67000	240	
		0.03704	0.0001325	1.105	79	79000	280	
12 Stdn.	11.75	0.0153	0.000546	1.025	46	46000	165	feinpulvrig, löst sich ohne Quellung sehr leicht in Aceton. Mesokolloid.
		0.0127	0.000452	1.021	47	47000	165	

Vermahlen von eu-kolloiden Poly-styrolen.

In der eingangs erwähnten Untersuchung¹⁵⁾ wurden eu-kolloide Poly-styrole in einer größeren Porzellan-Kugelmühle trocken gemahlen. Es ist dabei möglich, daß die Faden-Moleküle nicht nur mechanisch, sondern auch thermisch abgebaut wurden. Deshalb führten wir den Abbau eines eu-kolloiden Poly-styrols unter gleichen Bedingungen wie bei der Cellulose aus, also bei Gegenwart von Wasser. Wie Tabelle 6 zeigt, tritt ein sehr starker Abbau ein; er ist sogar noch stärker als in der früheren Arbeit beschrieben, und zwar deshalb, weil die neue Kugelmühle eine stärkere Schlagwirkung ausübte, als die früher verwendete. Den Abbau des Poly-styrols kann man gradeso wie den der Cellulose an den Veränderungen der physikalischen Eigenschaften erkennen. Aus dem zähen, langfaserigen Produkt von eu-kolloidem Charakter entstehen erst meso- und schließlich hemi-kolloide Poly-styrole; letztere sind feinpulvrig und lösen sich leicht in Benzol ohne Quellung auf. Zur Molekulargewichts-Bestimmung wurden diese Produkte auch wieder durch Zentrifugieren von dem Achat-Staub befreit und in Benzol-Lösung

¹⁵⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. 67, 1159 [1934].

durch Zusatz von Methanol umgefällt. Das durch 12-stdg. Mahlung erhaltene hemi-kolloide Poly-styrol wurde auch analysiert¹⁶⁾.

C_8H_8 . Ber. C 92.05, H 7.7. Gef. C 92.07, H 7.74.

Tabelle 6.
Abbau von eu-kolloidem Poly-styrol durch Mahlung.

Mahlungszeiten	η_{sp} (1.4 %)	Mol.-Gew.	Polymerisations-Grad	Physikalische Eigenschaften
ungemahlen	14.5	600000	5800	langfaserig, zäh, löst sich schwer unter Quellung in Benzol. Eu-kolloid.
4 Stdn.	8.5	350000	3380	kurzfaserig, löst sich unter schwacher Quellung in Benzol.
8 Stdn.	3.0	125000	1200	grobpulvrig, löst sich ohne Quellung leicht in Benzol. Meso-kolloid.
12 Stdn.	0.3	12500	120	feinpulvrig, löst sich sehr leicht ohne Quellung in Benzol. Hemi-kolloid.

Es wurde weiter nachgewiesen, daß die Makro-moleküle von eu-kolloiden Poly-styrolen auch durch turbulente Strömung abgebaut werden. Da in den eu-kolloiden Nitro-cellulosen Makro-moleküle von besonderer Länge vorliegen, so untersuchten wir, ob auch hier ein Zerbrechen der Faden-Moleküle durch starke Turbulenz stattfindet. Wir benutzten dabei den in der früheren Arbeit beschriebenen Apparat: Nitro-cellulose-Lösungen in Amylacetat wurden durch ein dünnes Platin-Blech, das mit sehr feinen Löchern versehen war, unter Druck durchströmen¹⁷⁾ gelassen. Auf diese Weise wurden die Lösungen verschiedene Male der turbulenten Strömung unterworfen und im Ostwaldschen Viscosimeter die Viscosität der Lösung jeweils bestimmt. Merkwürdigerweise wird die Nitro-cellulose trotz der großen Länge ihrer Faden-Moleküle bei diesem Verfahren nicht merklich abgebaut. Wir wiederholten im gleichen Apparat nochmals die Versuche mit Lösungen von eu-kolloidem Poly-styrol in Tetralin; diese bestätigten jedoch die früheren Ergebnisse (s. Tabelle 7).

Das Versuchsmaterial ist aber noch nicht ausreichend, um das verschiedene Verhalten der Poly-styrole und Nitro-cellulosen bei turbulenter Strömung zu erklären.

In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, daß die Faden-Moleküle der Hochmolekularen mit zunehmender Kettenlänge immer empfindlicher werden. Die sehr langen Faden-Moleküle der eu-kolloiden Vertreter einer polymer-homologen Reihe werden leicht thermisch abgebaut (vercrackt); sie können auch sehr leicht chemisch abgebaut werden, z. B. durch Hydrolyse oder Oxydation. In der voranstehenden Arbeit wurde nun gezeigt, daß auch durch intensive mechanische Behandlung eine polymer-homologe Reihe von Abbau-Produkten aus ihren eu-kolloiden Vertretern erhalten werden kann.

¹⁶⁾ Die Elementaranalysen hat S. Kautz, Freiburg, ausgeführt.

¹⁷⁾ Um ein Verdampfen des Amylacetats zu vermeiden, wurde der Versuch bei -40° durchgeführt.

Tabelle 7.
Abbau von Faden-Molekülen durch turbulente Strömung.

Material	Polymeri- sat.-Grad	Länge der Faden- Moleküle in μ	c_{gm}	10 ccm Lösung strömten durch	η_r	Polymeri- sat.-Grad)
Poly-styrol in Tetralin	7200	0.9	0.005	0-mal	1.885	7200
				35-mal	1.750	6300
				75-mal	1.680	5800
				100-mal	1.630	5400
Poly-styrol in Tetralin	4300	0.5	0.01	0-mal	2.180	4300
				30-mal	2.060	4000
				100-mal	2.030	3850
Nitro-cellulose in Aceton, Tetralin	1900	1.0	0.0016	0-mal	2.280	1900
				50-mal	2.271	1885
				100-mal	2.266	1875
Nitro-cellulose in Amylacetat	3400	1.7	0.000671	0-mal	1.830	3400
				50-mal	1.812	3320
				100-mal	1.796	3300
				200-mal	1.789	3250

*) Der Polymerisationsgrad wurde berechnet aus dem Molekulargewicht und dieses aus den η_r -Werten. Aus obigen η_r -Werten kann man jedoch nicht ohne weiteres die η_{sp}/c_{gm} -Werte und daraus die Molekulargewichte errechnen, denn die Viscosität dieser Lösungen ist eine zu hohe. Darum wird nach der Arrheniusschen Formel die spezif. Viscosität einer geringer konzentrierten Lösung berechnet; vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. 67, 1163 [1934].

Die physikalischen Eigenschaften der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Abbau-Produkte sind die gleichen; denn sie sind ja nur durch die Ketten-Länge bestimmt. Dabei verhalten sich die hochmolekularen Naturprodukte, wie z. B. die Cellulose, genau wie das synthetische Poly-styrol.

Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Unterstützung, die die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat, unseren verbindlichsten Dank aus.