

204. K. Hess und W. Philippoff: Über die Reversibilität der Viscosität von Cellit-Lösungen in Eisessig.

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

(Eingegangen am 22. April 1937.)

1) Einleitung.

Wir bezeichnen die Viscosität einer Cellulose-Lösung als reversibel, wenn eine vorübergehende Änderung der Lösungsbedingungen (Konzentration, Temperatur) innerhalb der Meßfehler ohne Einfluß auf die Viscosität der Lösung ist. Das Extrem einer derartigen Änderung ist die vollständige Abscheidung (Trocknung) der Substanz und ihre Wiederauflösung zu der ursprünglichen Konzentration. Man kann in diesem Fall auch von einer Auflösung sprechen, die in bezug auf die Viscosität reversibel ist.

Bei der Nachprüfung der Reversibilität der Viscosität hat man sich bisher fast ausschließlich des extremen Falles bedient¹⁾, da er methodisch leicht durchzuführen ist. Hierbei wird aber der feste Zustand durchlaufen, in dem Krystallgitterkräfte und Oberflächenkräfte wirksam werden, die beim Wiederauflösen infolge des heterogenen Charakters der sich dabei abspielenden Vorgänge zu Störungen (Verzögerungen²⁾) Anlaß geben können. Es empfiehlt sich daher, die Reversibilität der Zähigkeit durch Verdünnungs-Konzentrierungsversuche ohne Durchlaufen des festen Zustandes durchzuführen.

Derartige Reversions-Versuche beanspruchen nach zwei Seiten hin Interesse. Sie erscheinen einerseits für eine Prüfung der Frage geeignet, wieweit die Biostruktur der Fasern, die für den festen Zustand von großer Bedeutung ist, auch noch die Eigenschaften der Lösungen beeinflusst³⁾. Es ist zu erwarten, daß sich ein derartiger Einfluß in irreversiblen Eigenschaften der Lösungen äußert. Andererseits sind derartige Versuche für die Behandlung der Frage wichtig, ob der von K. Hess und M. Ulmann⁴⁾ bei osmometrischen Messungen an Eisessig-Lösungen von Acetyl-cellulose⁵⁾ beobachteten Abhängigkeit der Molekülgröße von der Konzentration eine Reversibilität der Viscosität gegenübersteht. Trotzdem sich die Abhängigkeit der Molekülgröße von der Konzentration durch Ausfrierversuche als reversibel⁶⁾ erwiesen hat, ist gelegentlich bemerkt worden, daß die in

¹⁾ K. Hess, Kolloid-Beih. **23**, 93 [1926]; H. Staudinger, B. **68**, 474 [1935]; H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, B. **68**, 1225 [1935]; M. Ulmann, B. **68**, 142 [1935]; vergl. weiterhin Dtsch. Reichs-Pat. 521720 [1929] [I.-G.]; Amer. Pat. 1127357 [1926] [Ellis-Foster-Comp.]. ²⁾ K. Hess u. W. Philippoff, B. **70**, 660 [1937].

³⁾ K. Hess, Naturwiss. **22**, 469 [1934].

⁴⁾ A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 2131 [1934]; M. Ulmann, B. **68**, 134, 1217 [1935]; B. **69**, 1442 [1936]. ⁵⁾ (krystallisiertes Triacetat und Cellit).

⁶⁾ reversibel in bezug auf den jeweiligen Endzustand, nicht in bezug auf die Geschwindigkeit, mit der sich der Endzustand einstellt. Diese Geschwindigkeit ist größer, wenn die Lösung vorher bereits einmal die niedere Aggregationsstufe durchlaufen hat. Hess u. Ulmann (A. **504**, 87 [1933]) haben demzufolge von einem gewissen „Erinnerungsvermögen“ auch für den gelösten Zustand gesprochen, in dem Sinne, wie dieser Ausdruck für gewisse Eigenschaften des festen Zustandes benutzt zu werden pflegt. Diese Bemerkung ist von H. Staudinger (vergl. B. **68**, 474 [1935]) offensichtlich völlig mißverstanden worden; es sei daher auf folgende Arbeiten hingewiesen: R. Bloch, Th. Brings u. W. Kuhn, Ztschr. physik. Chem. (B) **12**, 415 [1931]; R. Bloch u. H. Müller, Ztschr. physik. Chem. (A) **152**, 245 [1931]; Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **63**, 247 [1933]; G. F. Hüttig, E. Zeidler u. E. Franz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **231**, 104 [1937].

Rahmen der Hauptvalenzketten-Hypothese sonst schwer verständlichen Beobachtungen von Hess und Ulmann möglicherweise dadurch verursacht sind, daß Eisessig eine irreversible Spaltung der Kettenmoleküle (Spaltung von Ätherbrücken) in Bruchstücke der osmotisch erwiesenen Größe bewirkt⁷⁾. In diesem Falle sollte ebenfalls eine Irreversibilität der Viscosität erwartet werden.

Den erwartungsgemäß irreversiblen Einfluß der Biostruktur und die fragliche Reversibilität der Viscosität in den von Hess und Ulmann untersuchten Systemen wird man zweckmäßig nicht an demselben Präparat untersuchen. Denn für die Untersuchung eines Einflusses der Biostruktur kommen in erster Linie möglichst schonend unter Erhaltung der Faserstruktur hergestellte Derivate als Ausgangsmaterial für die Lösungen in Frage und für die Untersuchungen der osmometrischen Erscheinungen möglichst einheitliche und gut lösliche Präparate, die noch eine genügend hohe Viscosität haben. Wegen des verhältnismäßig sehr niederen $[\eta]$ sind letzterenfalls die gut löslichen krystallisierten Grenz-dextrin-acetate (krystallisierte Acetylcellulose II), die zudem der Zerfall der Molekülaggregate in die geradzahligten Vielfachen von $(C_6)_2$ bereits bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen zeigen, nicht geeignet. Günstiger liegen aber die Verhältnisse bei den von M. Ulmann untersuchten Cellit-Fractionen, die eine genügend hohe Viscosität besitzen und die den Molekülzerfall bei ausreichend großer Verdünnung noch mit Sicherheit erkennen lassen.

In der vorliegenden Mitteilung beschränken wir uns auf die Untersuchung von Cellit-Eisessig. Wir behalten uns vor, die dabei erprobten Arbeitsweisen auch für die Frage heranzuziehen, wieweit Einflüsse der Biostruktur in den Lösungen berücksichtigt werden müssen.

2) Versuchsführung und Versuchsergebnisse.

Wahl der Präparate: Zur Untersuchung dienen die in ihrer Viscosität extremen Fractionen I und V⁸⁾ des Cellits L der I.-G., Werk Dormagen. Fraction I zeigte $[\eta] = 3.05$, Fraction V $[\eta] = 1.21$ gegenüber $[\eta] = 1.90$ für den unfraktionierten Ausgangs-Cellit, für den die Reversibilität der Viscosität ebenfalls geprüft wurde.

Als Konzentration für die Bestimmung der Viscositäten wurde 1% gewählt, als Konzentration für die Verdünnung 0.05%; nach den osmometrischen Messungen von M. Ulmann befindet sich die 1-proz. Lösung sicher im „hochmolekularen“ Zustand (Micelle?). Bei 0.05-proz. Lösungen wird für alle Präparate die Dispergierungsstufe für $(C_6)_2$ sicher erreicht, so daß bei dieser Konzentration der überwiegend größte Teil der Substanz zu frei beweglichen (kinetisch unabhängigen) Molekülen gelöst erscheint und

⁷⁾ F. Eirich u. H. Mark bemerken in ihrer jüngsten Monographie über hochmolekulare Stoffe in Lösungen (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften XV, S. 33 [1936]), daß keine röntgenographischen Angaben in unseren Mitteilungen darüber zu finden seien, wieweit das aus der Lösung wiedergewonnene Material mit dem Ausgangsprodukt identisch ist. Es sei demgegenüber darauf hingewiesen, daß K. Hess u. M. Ulmann (A. 504, 87 [1933]) die Eigenschaften von aus der Lösung wiedergewonnenem Material bestimmt haben und einschließlich dem sehr deutlichen Röntgendiagramm durch eine Reihe von Konstanten mit dem Ausgangsmaterial identifiziert haben.

⁸⁾ M. Ulmann, B. 68, 135, 144 [1935].

keine Micelle mehr vorliegen. Da sich bei der Rückkonzentrierung die Ausgangskonzentration aus ersichtlichen Gründen nur schwer exakt einstellen läßt, und sich auch gewisse Verluste bei der Konzentrierung nicht vermeiden lassen (vergl. unten), so begnügten wir uns bei der Rückkonzentrierung mit Konzentrationen um etwa 1% (0.9—1.3%) und interpolierten mit Hilfe der in einer vorangehenden Abhandlung⁹⁾ aufgestellten Formel auf exakt 1%.

Als Viscosimeter wurde wie üblich das beschriebene¹⁰⁾ Überlauf-Viscosimeter benutzt; Capillare-Durchmesser 0.6 mm, $l = 60$ mm. Die Meßgenauigkeit ist bezogen auf $[\eta] \pm 0.3\%$.

Konzentrierung: Für die Rückkonzentrierung benutzten wir mit Vorteil die in Fig. 1 wiedergegebene Versuchsanordnung, die eine möglichst rasche Konzentrierung bei niedriger Temperatur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gewährleistet.

Auch zur Verdünnung wird zweckmäßig diese Anordnung benutzt, indem die 1-proz. Lösung, deren Viscosität bestimmt worden ist, in die in Fig. 1 angegebene Schliff-Flasche gebracht wird.

Die Verdünnung erfolgt dann in der Weise, daß die dazu notwendigen etwa 500 ccm Eisessig in den Tropftrichter (Innenschliff) gefüllt und durch teilweises Einlaufenlassen und Wiederheraufsaugen mit der Lösung in der Schliff-Flasche vermischt werden.

Bei der Rückkonzentrierung wird Vakuum hergestellt (Wasserstrahlpumpe) und nach Kühlung des Rezipienten mit Kältemischung die Stromstärke für die die Schliff-Flasche umgebende Heizspirale so eingestellt (etwa 0.3—0.4 Anp. bei 100 V Netzspannung), daß die Verdampfungswärme des Eisessigs annähernd kompensiert wird. Die Temperatur in der Lösung (Thermometer) ist auf etwa 25° (nicht > 30°) zu halten. Die Regelung der Stromstärke ist zweckmäßig vorher durch Vorversuche zu erproben. Die Heizspirale ist auf Glimmer gewickelt und ebenso wie die Zuleitungsdrähte mit Bakelitlack überstrichen. Der Zulauf der Lösung aus dem Tropftrichter in das Siedegefäß wird durch Einstellung des Trichterhahns so geregelt, daß die zulaufende Menge (etwa 3 Tropfen/Sek.) sofort verdampft und das Flüssigkeitsniveau im Siedegefäß etwa unverändert bleibt. Der herabfallende Flüssigkeitstropfen zerplatzt infolge des plötzlichen Entweichens der in der Lösung gelösten Luft und verdampft sehr schnell. Ist in dieser Weise die

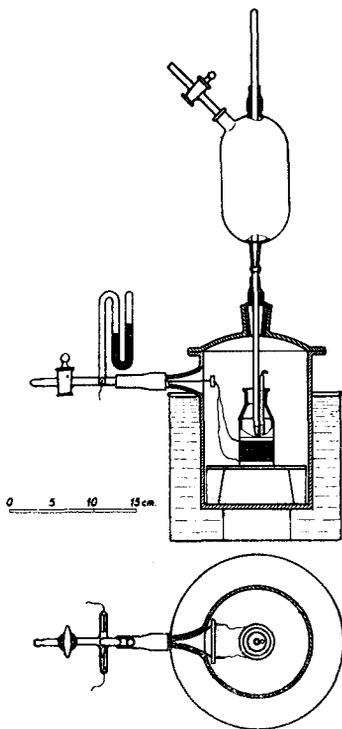


Fig. 1. Anordnung zur isothermen Konzentrierung verdünnter Eisessig-Lösungen (25°).

⁹⁾ K. Hess u. W. Philippoff, B. 70, 648 [1937].

¹⁰⁾ K. Hess u. W. Philippoff, B. 68, 695 [1935].

Tabelle I. Viscositätsmessungen an 1-proz. Eisessig-Lösungen von Cellit bilitäts.

Ausgangs-Konzentration der Lösung	Präparat	Durchlaufzeit		η_{rel}	Verdünnung			Konzentrierung	
		Eisessig	Lösung		Menge der Lösung	zugef. Eisessig	Konz. nach Verd.	eingedunstet auf	erwartete Konz.
%	—	Sek.	Sek.	—	g	g	%	g	%
1.00	Cellit I,	51.9	286.6	5.54	29.62	514	0.055	28.95	1.025
1.00	Cellit I,	51.9	286.6	5.54	26.65	496	0.051	26.00	1.025
1.00	Cellit L	51.9	286.6	5.54	16.80	496	0.033	15.55	1.08
1.00	Cellit I,	51.9	285.1	5.50	24.40	494	0.047	23.40	1.04
1.00	Fraktion V	51.9	159.6	3.08	24.90	523	0.045	18.25	1.09
1.109	Fraktion I	51.9	853	16.4	25.65	511	0.053	26.05	0.985
1.00	Fraktion V	51.9	159.6	3.08	23.20	506	0.044	22.25	1.04

Lösung bis zum Flüssigkeitsniveau der ursprünglichen 1-proz. Lösung eingedampft (Marke), wird gewogen und die Viscosität bestimmt.

Die Destillation des Eisessigs aus der Flasche auf die Innenwand des Rezipienten (etwa -10°) erfolgt in dieser Weise praktisch isotherm bei 25° mit einer Geschwindigkeit von 80—100 ccm in der Stunde. Ein unvermeidlicher Verlust entsteht durch Verspritzen, der bis zu einigen ccm der ursprünglichen Lösung ausmachen kann. Um auch diese Fehlerquelle auszuschalten, wird eine Konzentrationsbestimmung durch Eindampfen zweckmäßig der für die Viscositätsbestimmung benutzten Probe bis zur Trockne (Wasserbad) und nachfolgendes Trocknen im Hochvakuum über Natronkalk, gekörntes NaOH und P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz ausgeführt.

Der verwendete Eisessig hatte einen Schmelzpunkt von 16.51° (statt 16.64° , reinst). Durch vergleichende Versuche mit diesem Präparat war festgestellt worden, daß bei der isothermen Destillation des Lösungsmittels in der beschriebenen Anordnung der zurückbleibende Anteil einen etwas höheren Schmelzpunkt und dementsprechend eine etwas niedrigere Viscosität hat als vor der Destillation, indem die in dem verwendeten Eisessig-Präparat noch vorhandenen Mengen Wasser sich im Destillat anreichern. Wegen der Kostbarkeit völlig entwässerten Eisessigs haben wir uns mit diesem Eisessig begnügt und den η -Wert des Eisessig-Rückstandes aus dem Vergleichsversuch für die Ermittlung von η_{rel} der rückkonzentrierten Lösungen in Rechnung gestellt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

3) Folgerungen.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß beim unfraktionierten Cellit eine Reversibilität auf mindestens 0.5% in der Viscositätskonstante $[\eta]$ besteht, bei der hochviscosen Fraktion I nach der Rückkonzentrierung eine kleine Viscositätserhöhung um 2% und im Falle der niederviscosen Fraktion V eine Erhöhung um 3% bei einem Beispiel und ein Abfall von 2% bei einem anderen Beispiel. Man wird daraus unbedenklich folgern können, daß die Viscosität nach der Verdünnung auf 0.05% und Rückkonzentrierung auf 1% im System Cellit-Eisessig innerhalb der Meßgenauigkeit reversibel ist.

und Cellit-Fractionen vor und nach dem Verdünnen auf 0.05% (Reversiv-
versuche).

Konzentrationsbestimmung nach der Konzentrierung			Durchlaufzeit		η_{rel}	[η] vor Ver- dünnen	[η] nach Ver- dünnen und Rückkonz.
Gew. d. Lösung	Rück- stand	Kon- zentration	Eis- essig	Lösung nach Konzen- trierung			
g	g	%	Sek.	Sek.	—	—	—
27.75	0.2550	0.919	50.1	245.5	4.90	1.91	1.91
24.65	0.2332	0.945	50.1	253.0	5.05	1.91	1.90
14.10	0.1256	0.890	50.1	233.0	4.65	1.91	1.90
22.10	0.2226	1.007	50.1	279.0	5.57	1.90 ₀	1.90 ₃
16.55	0.2115	1.275	50.1	201.6	4.02	1.21 ₀	1.19 ₀
23.80	0.2421	1.020	50.1	708	14.12	3.02	3.08
19.70	0.2048	1.040	50.1	166.5	3.33	1.21	1.24

Aus den vergleichenden osmometrischen Untersuchungen an Celluloseacetaten verschiedener Viscosität in Eisessig-Lösungen ging hervor, daß unabhängig von der Viscosität alle Präparate in Abhängigkeit von der Konzentration stufenweise in Moleküle der Größe geradzahlig Vielfacher von $(C_6)_2$ zerfallen. Ein Zusammenhang zwischen den osmometrischen Messungen und den Viscositätswerten der Präparate konnte nur insofern festgestellt werden als die Konzentrationen, bei denen die Molekülaggregate in die gekennzeichneten Einheiten zerfallen, um so mehr in Richtung niederer Konzentration verschoben sind, je höher die Viscosität der Präparate ist. Durch diese wichtigen Feststellungen ist nahegelegt, daß ein direkter Zusammenhang zwischen osmometrisch feststellbarer Molekülgröße und Viscosität in diesem Konzentrationsbereich nicht besteht¹¹⁾. Diese Zusammenhänge muß man sich vergegenwärtigen, wenn die aufgezeigte Reversibilität der Viscosität in den Cellit-Eisessig-Lösungen für weitere Folgerungen herangezogen werden soll. Hängt die Viscosität nur mittelbar mit der Größe der osmometrisch erfaßbaren Teilchen zusammen, dann ist nicht auszuschließen, daß auch gelegentlich einmal eine irreversible Molekülsplaltung bei derartigen Reversibilitätsversuchen nicht zum Ausdruck kommt. Indessen lehrt die Erfahrung, daß die Viscosität bei Cellulose-Präparaten auf hydrolytische Einflüsse sehr empfindlich reagiert, und wir möchten demzufolge auch aus der erwiesenen Reversibilität der Viscosität in dem System Cellit-Eisessig den Schluß ziehen, daß der von Hess und Ulmann beobachtete Molekülzerfall in Übereinstimmung mit den früheren Versuchen nicht durch Brückenspaltungen nach Art hydrolytischer Vorgänge verursacht sein kann.

Für das Zustandekommen der Viscosität selbst ergeben sich aus der Reversibilität der Verdünnung und Konzentrierung im Verhältnis 1:20, wobei der Zustand der idealen Lösung erreicht wird (lineares Gebiet der Ab-

¹¹⁾ Nach diesen Versuchen hat es den Anschein, daß osmotischer Druck und Viscosität entgegen der verbreiteten Auffassung, nicht immer symbat gehen, ähnlich wie dies z. B. bei der Leitfähigkeit für Dissoziationsgrad und Ionenbeweglichkeit der Fall ist, die bekanntlich auch nicht symbat gehen.

hängigkeit von η_{sp} und c besonders für Fraktion V), für Cellulose-Derivate (und wohl auch für andere Hochpolymere) folgende beiden Möglichkeiten:

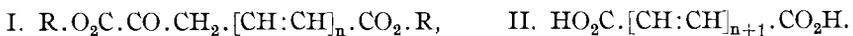
1) Die für die Viscosität maßgebenden Kolloidteilchen sind gegen derartige Verdünnungsunterschiede, bei denen die Teilchen in der Lösung scheinbar unabhängig werden, stabil (Teilchengröße konzentrationsunabhängig, kein irreversibler Micellzerfall, der sich viscosimetrisch äußert).

2) Die Teilchengröße ist gegen derartige Konzentrationsveränderungen reversibel veränderlich, d. h. es stellen sich bei Verdünnungs- und Konzentrierungsversuchen reversible Gleichgewichte ein.

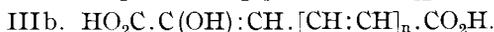
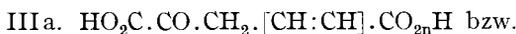
205. Christoph Grundmann: *Synthese von Vinylhomologen der Glutaconsäure.*

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 17. April 1937.)

In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten haben R. Kuhn und Ch. Grundmann^{1) 2)}, ausgehend von den Oxalo-polyencarbonsäure-estern (I), die Reihe der Polyendicarbonsäuren (II) synthetisch erschlossen.

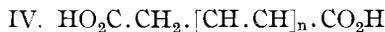


Bei gelinder alkalischer Verseifung liefern auch die höheren Glieder der Reihe I glatt die entsprechenden freien Oxalo-polyen-carbonsäuren:



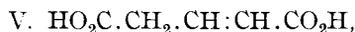
Die physikalischen Eigenschaften, wie Farbe, sehr hoher Schmelzpunkt und abnorm geringe Löslichkeit, sprechen sehr zugunsten der ein durchkonjugiertes System von Doppelbindungen besitzenden Enol-Form (III b).

Trotzdem lassen sich diese Verbindungen, wie α -Ketosäuren allgemein, mit Wasserstoffperoxyd in saurer oder schwach alkalischer Lösung in guter Ausbeute zu den um 1 C-Atom ärmeren ungesättigten Dicarbonsäuren:



oxydieren.

Aus Oxalo-crotonsäure (III, $n = 1$) erhält man bei Verwendung der theoretisch erforderlichen Menge Wasserstoffperoxyd in 75-proz. Ausbeute Glutaconsäure:



die auf diesem Wege bequem aus billigem Ausgangsmaterial zugänglich ist.

Die Oxalo-sorbinsäure (III, $n = 2$) liefert bei der Oxydation mit 1 Mol. Wasserstoffperoxyd in 70-proz. Ausbeute eine Säure vom Schmp. 170—171°, der man auf Grund ihrer Entstehungsweise die Formel VI zuerkennen muß. Eine Säure, für die diese oder die isomere Formel VII in



¹⁾ B. **69**, 1757 [1936].

²⁾ B. **69**, 1979 [1936].