

**345. H. Staudinger und M. Sorkin: Über hochpolymere Verbindungen, 168. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über Viscositätsuntersuchungen an Cellulosenitrat.**

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

(Eingegangen am 1. Juli 1937.)

## I) Einleitung.

Man hat früher fast allgemein angenommen, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen Hochmolekularer Micellen seien. Diese Ansicht stützt sich wesentlich auf Analogieschlüsse. Die Lösungen der Hochmolekularen zeigen in manchen Punkten ähnliches kolloides Verhalten wie die Seifen, deren micellare Natur feststeht. So sind verdünnte 1-proz. Lösungen beider Kolloide hochviscos und zeigen anomale Strömungsverhältnisse. Die Bildung der kolloiden Lösung aus den micellar gebauten hochmolekularen Stoffen stellte man sich dabei so vor, daß die Micellen unter Quellung solvatisiert würden, bis sie schließlich in Lösung gingen, wobei sie je nach Art des Lösungsmittels mehr oder weniger zerteilt werden sollten. Dies schien eine Erklärung dafür zu geben, daß ein hochmolekularer Stoff, wie Cellulose, Lösungen von verschiedenen kolloiden Eigenschaften geben kann.

Tatsächlich aber beruhen die Analogien zwischen den Hochmolekularen und den Seifen<sup>2)</sup> darauf, daß die Kolloidteilchen in beiden Lösungen langgestreckt sind. Von der Gestalt der Teilchen und nicht von ihrem inneren Aufbau rühren die genannten auffallenden Viscositätserscheinungen dieser Kolloide her<sup>3)</sup>. Dies führte dazu, die Kolloide nach der Gestalt ihrer Teilchen in zwei Gruppen<sup>4)</sup> einzuteilen: Linearkolloide und Sphärokolloide. Die Kolloide mit kugelförmigen Teilchen, die Sphärokolloide, lösen sich ohne Quellungserscheinungen zu niedrigviscosen Lösungen, die dem Einsteinschen Gesetz gehorchen. Die Kolloide mit langgestreckten Teilchen, die Linearkolloide, lösen sich unter Quellungserscheinungen zu hochviscosen Lösungen. Diese zeigen bei genügender Länge der Teilchen anomale Strömungsverhältnisse<sup>5)</sup>.

Über den inneren Aufbau der Teilchen geben dagegen chemische Untersuchungen in Verbindung mit Viscositätsuntersuchungen Aufschluß. Nach ihrem inneren Aufbau lassen sich die Kolloide in Micellkolloide und Molekülkolloide einteilen<sup>6)</sup>. Daß scheinbar ein und derselbe hochmolekulare Stoff Lösungen von verschiedenen kolloiden Eigenschaften liefern kann, ist darauf zurückzuführen, daß eine polymerhomologe Reihe<sup>7)</sup> von Vertretern

<sup>1)</sup> 167. Mitteil.: G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. (A) **180**, im Druck [1937]; zugleich 27. Mitteil. über Cellulose; 26. Mitteil.: H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, Mellands Textilber. **18**, im Druck [1937].

<sup>2)</sup> Über die Form der Seifenmicellen vergl. P. A. Thiessen, Ztschr. physik. Chem. (A) **156**, 436 [1931]; Angew. Chem. **50**, 626 [1937].

<sup>3)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932), im folgenden als „Buch“ zitiert; vergl. auch H. Staudinger, B. **62**, 2893 [1929]; Kolloid-Ztschr. **53**, 19 [1930]; Helv. chim. Acta **15**, 213 [1932].

<sup>4)</sup> H. Staudinger, B. **68**, 1682 [1935].

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. H. Machemer, B. **62**, 2921 [1929]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 188. R. Signer u. H. Gross, Ztschr. physik. Chem. (A) **165**, 161 [1933].

<sup>6)</sup> H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926]; **62**, 2893 [1929].

<sup>7)</sup> H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 69 [1929].

eines Stoffes gleicher Zusammensetzung existiert, die je nach der Größe der Makromoleküle Unterschiede im kolloiden Verhalten zeigen.

Diese neuen Ergebnisse wurden dadurch erhalten, daß die kolloiden Erscheinungen an solchen hochmolekularen Stoffen untersucht wurden, bei denen die Größe der Kolloidteilchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen bei Änderung der Konzentration und der Temperatur unverändert bleibt, also bei Lösungen von beständigen synthetischen hochmolekularen Stoffen<sup>8)</sup>. Besonders einfach sind die Zusammenhänge zwischen dem kolloiden Verhalten und der Größe der Makromoleküle homöopolarer Stoffe, da dort die spezif. Viskosität der Lösungen nur von der Moleküllänge und der Konzentration der gelösten Stoffe abhängt, während sie bei heteropolaren Molekülkolloiden je nach der Ionenkonzentration der Lösung sehr stark variieren kann<sup>9)</sup>. Auf dieses Vorgehen bei der Konstitutionsaufklärung der Molekülkolloide sei hier nochmals hingewiesen, weil von anderen Autoren in früheren und auch in neueren Arbeiten die Auffassung vertreten wird<sup>10)</sup>, daß sich die Teilchengröße dieser Kolloide beim Wechsel der Versuchsbedingungen reversibel ändern könne, ein Verhalten, das nur mit dem micellaren Bau der Kolloidteilchen zu erklären wäre. Tatsächlich ändern sich die Größe der Kolloidteilchen der Cellulose und des Kautschuks und damit die kolloiden Eigenschaften ihrer Lösungen unter bestimmten Versuchsbedingungen irreversibel, nämlich dann, wenn die empfindlichen Makromoleküle dieser Produkte einen Abbau erleiden. Wenn man durch geeignete Versuchsbedingungen, wie durch Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht einen solchen Abbau vermeidet, fallen die irreversiblen Änderungen im kolloiden Verhalten weg<sup>11)</sup>.

Allerdings gibt es auch einige hochmolekulare Stoffe, deren Makromoleküle beim Wechsel der Versuchsbedingungen derart auf- und abgebaut werden können, daß sich die Größe der Kolloidteilchen scheinbar reversibel ändert. Hierher gehören z. B. die Kondensationsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd, die in wäßriger Lösung bei Wechsel der Konzentration und Temperatur leicht abgebaut oder weiter kondensiert werden<sup>12)</sup>. Bei derartigen Molekülkolloiden ist es natürlich wegen der Unbeständigkeit der Teilchen schwierig, Zusammenhänge zwischen der Größe und Gestalt der Makromoleküle und den kolloiden Erscheinungen aufzufinden.

Auf diese seit Jahren gesicherten Ergebnisse über den Bau der Hochmolekularen und über die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Kolloidchemie sei hier nochmals kurz hingewiesen, weil auch in der neuesten

---

<sup>8)</sup> z. B. Polyacrylsäure, Polystyrol, Polyvinylacetat; vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926]; H. Staudinger, K. Frey u. W. Stark, B. **60**, 1782 [1927]; H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer u. S. Wehrli, B. **62**, 241 [1929]; H. Staudinger u. K. Frey, B. **62**, 2909 [1929].

<sup>9)</sup> H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Buch, S. 333.

<sup>10)</sup> vergl. die Auffassungen von K. Hess u. Mitarbb., A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 2131 [1934]; **68**, 134, 1360 [1935]; **70**, 657 [1937]. Besonders auffallend ist dabei die weitere Annahme der Autoren, daß sich die Molekulargewichte der Cellite in Eisessig bei zunehmender Konzentration sprunghaft ändern sollen; vergl. dazu H. Staudinger, B. **68**, 474 [1935]; H. Staudinger u. G. v. Schulz, B. **70**, 1577 [1937].

<sup>11)</sup> H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 2317 [1930]; H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **468**, 1 [1929]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

<sup>12)</sup> Unveröffentlichte Versuche von R. E. Vogel.

Literatur veraltete und unzutreffende Auffassungen auf diesem Gebiet vertreten werden<sup>13)</sup>.

## II) Über die polymerhomologen Reihen von Nitrocellulosen.

Ein günstiges Objekt zur Untersuchung der Änderung der kolloiden Eigenschaften mit der Zunahme der Moleküllänge sind die Nitrocellulosen; denn hier sind die verschiedenen Vertreter der polymerhomologen Reihe von niedermolekularen, hemi-, meso- und eukolloiden Produkten bis zum Polymerisationsgrad von nahezu 3000 leicht herzustellen<sup>14)</sup>. In der nachstehenden Untersuchung wurde das viscosimetrische Verhalten einer Reihe von polymerhomologen Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrad 6 bis 2650 in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedener Konzentration und Temperatur geprüft; weiter wurden diese Lösungen daraufhin untersucht, wie weit sie anomale Strömungsverhältnisse zeigen.

Diese Nitrocellulosen wurden aus Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades durch Nitrierung mit Schwefelsäure-Salpetersäure (1:1) hergestellt. Es liegen Nitrats vor, bei denen im Durchschnitt 2.5 Hydroxylgruppen verestert sind, wie sich aus dem Stickstoffgehalt der Produkte ergibt. Das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad<sup>15)</sup> von Nitraten wurde viscosimetrisch<sup>16)</sup> und osmotisch<sup>17)</sup> bestimmt.

Tabelle 1.

Polymerisationsgrad und Stickstoffgehalt von 6 polymerhomologen Cellulosenitraten.

Cellulosenitrate aus	Nieder- molekulare Cellulose (Biosan)	Viscose- seide	Linters stark gebleicht	Linters gebleicht	Linters schwach gebleicht	Linters un- gebleicht
% N <sub>2</sub> *) . . . . .	12.9	13.0	13.0	13.2	12.8	12.7
[ $\eta_{sp}/c_{gm}$ ] <sub>c→0</sub> in Bu- tylacetat . . . . .	2.29	81.2	120	335	590	1025
Mol.-Gew. aus K <sub>m</sub> = 14.10 <sup>-4</sup> . . . . .	1650	58000	86000	240000	420000	730000
Polym.-Grad . . . . .	6	210	310	870	1530	2650

\*) Bestimmt nach Lunge. Berechnet für 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Nitrats 12.75% N<sub>2</sub>.

<sup>13)</sup> Die Ausführungen in der im Jahre 1937 erschienenen 4. Auflage der „Physiologischen Chemie“ von S. Eidlbacher, S. 29, ebenso wie die in der neu erschienenen „Einführung in die physiologische Chemie“ von E. Lehnartz, Berlin 1937, S. 30 u. 141, sind veraltet und hätten vielleicht im Jahre 1928 eine gewisse Berechtigung gehabt. Das im Jahre 1937 in 5. Auflage erschienene Buch von P. Karrer orientiert bekanntlich den Leser eingehend auch über komplizierte Fragen der organischen Chemie, solange es sich um niedermolekulare Produkte handelt. Dagegen kann sich der Verf. auch heute noch nicht entschließen, die Ergebnisse der makromolekularen Chemie in seinem Buch zu schildern, was bei der Bedeutung dieses Gebietes besonders zu bedauern ist; vergl. z. B. S. 403 seine Ausführungen über Polystyrol.

<sup>14)</sup> H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 498.

<sup>15)</sup> Polym.-Grad = Mol.-Gew./275; 275 = Grundmolekulargewicht.

<sup>16)</sup> Aus den  $\lim \eta_{sp}/c_{gm}$ -Werten, Tab. 5.

<sup>17)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. 68, 2320 [1935].

Die Nitrocellulosen sind nur dann stabil, wenn nach ihrer Darstellung die Schwefelsäure und salpetrige Säure durch langes Auswaschen mit Wasser (4 Tage) vollständig entfernt sind. Die Nitrats wurden in der Regel ohne weitere Umfällung benutzt. Nach Versuchen von H. Haas<sup>18)</sup> lassen sich auch die eukolloiden Nitrocellulosen umfällen, ohne daß sich die Viscosität ihrer Lösungen ändert, also ohne daß diese abgebaut werden. Dies ist nur bei völlig säurefreien Produkten der Fall; weiter darf kein freies Alkali z. B. aus dem Glas mit der Lösung der Cellulosenitrats in Berührung kommen<sup>19)</sup>. Nach 1½-jährigem Stehen über Phosphorpentoxyd ist der Polymerisationsgrad verschiedener gut gereinigter Produkte fast unverändert. Säurehaltige Nitrocellulosen zersetzen sich bekanntlich beim Aufbewahren im Exsiccator mehr oder weniger rasch.

Tabelle 2.  
Über die Beständigkeit der Nitrocellulosen.

Nitrocellulose aus	Polym.-Grad*)	Polym.-Grad*) 1½ Jahre später
Viscoseide .....	210	200
Linters gebleicht .....	870	765
Linters schwach gebleicht .....	1530	1510
Linters ungebleicht .....	2650	2650

\*) Berechnet aus  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werten, vergl. Tab. 5.

### III) Lösungszustände hochmolekularer Stoffe.

Bei Lösungen von Nitrocellulosen kann man wie bei denen aller hochmolekularen Stoffe folgende Lösungszustände unterscheiden<sup>20)</sup>:

1) Sol-Lösungen: Hier sind die Fadenmoleküle frei beweglich, ohne sich gegenseitig zu stören.

2) Gel-Lösungen: In diesen Lösungen sind die Fadenmoleküle zwar vollständig solvatisiert, aber infolge ihres großen Wirkungsbereiches nicht mehr frei beweglich. Die gegenseitigen Störungen der Fadenmoleküle rufen die hohe Viscosität der Gel-Lösungen hervor. Dieser Gel-Lösungszustand ist für verdünnte Lösungen hochmolekularer Stoffe mit Fadenmolekülen charakteristisch; in verdünnten Lösungen niedermolekularer Stoffe tritt er nicht auf<sup>21)</sup>.

3) Hochkonzentrierte Lösungen: Hier reichen die Lösungsmittelmoleküle nicht aus, um die gelösten Moleküle vollständig zu solvatisieren. Die Verteilung von Lösungsmittel und gelösten Molekülen kann in solchen

<sup>18)</sup> Buch, S. 498; ferner unveröffentlichte Versuche.

<sup>19)</sup> Die geringe Menge Alkali, die aus gewöhnlichem Glas herausgelöst wird, zersetzt schon Nitrocellulose, wie man an der irreversiblen Änderung der Viscosität ihrer Lösungen feststellen kann. Es ist ja bekannt, daß die Nitrocellulose beim Verseifen durch Alkalien abgebaut und schließlich vollständig zerstört wird. Deshalb müssen die Untersuchungen von Nitrocellulose-Lösungen in gut gereinigten Jenaer Glasgeräten ausgeführt werden.

<sup>20)</sup> Buch, S. 131; H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physik. Chem. (A) **171**, 129 [1934].

<sup>21)</sup> Buch, S. 136; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3148 [1930].

Lösungen in verschiedener Weise erfolgen; einmal können sich die nicht solvatisierten gelösten Moleküle zu größeren Paketen, Assoziationen, zusammenlagern<sup>22)</sup>; weiter können die Lösungsmittelmoleküle sich gleichmäßig zwischen den gelösten Molekülen verteilen, so daß ein kontinuierlicher Übergang zwischen verdünnten und hochkonzentrierten Lösungen, den stark gequollenen festen Gelen bis zum ungelösten Produkt vorhanden ist. Nach Beobachtungen von G. V. Schulz<sup>23)</sup> bei der Quellung ist bei der Nitrocellulose das letztere der Fall. In den hochkonzentrierten Lösungen werden die Zusammenhänge zwischen Viscosität und Konzentration infolge der unvollständigen Solvataion andersartig sein als in den hochviscosen, aber verdünnten Sol-Lösungen. Vergleicht man Lösungen von Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrad 6 und 2650, so ist bei der gleichen spezif. Viscosität, z. B. 6, die Lösung des ersteren Produktes 20-prozentig, die des letzteren 0.02-prozentig. Der Solvatationszustand der gelösten Moleküle in diesen beiden Lösungen ganz verschiedener Konzentration ist natürlich verschieden.

#### IV) Sol-Lösungen.

Am übersichtlichsten ist der Zusammenhang zwischen spezif. Viscosität und Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad in Sol-Lösungen, in denen das Viscositätsgesetz<sup>24)</sup> gilt:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \quad \text{oder} \quad \eta_{sp}/c = K_m \cdot P \quad \dots \dots \dots (1)$$

$\eta_{sp}$  ist die spezif. Viscosität,  $c_{gm}$  die Konzentration in Grundmolen pro  $l$ ,  $c$  die Konzentration in  $g$  pro  $l$ ,  $K_m$  eine Konstante.

Die Gültigkeit dieser Beziehungen ist für Nitrocellulosen bei meso- und eukolloiden Produkten vom Polymerisationsgrad 200—1500 durch Vergleich der durch osmotische Messungen ermittelten Molekulargewichte mit den durch Viscositätsmessungen bestimmten bewiesen<sup>25)</sup>. Die spezif. Viscosität einer Sol-Lösung muß weit unter der Grenzviscosität<sup>26)</sup> liegen, die bei Nitrocellulosen ungefähr 3 ist, damit die Berechnung gültig ist. Da bei der Grenzviscosität der Wirkungsbereich der gelösten Fadenmoleküle gleich dem Gesamtvolumen der Lösung ist, so entspricht die Lösung einer Nitrocellulose von der spezif. Viscosität 0.3 in bezug auf den Wirkungsbereich der Moleküle ungefähr einer 10-proz. Lösung eines niedermolekularen Stoffes. Die Viscositätsmessungen zur Bestimmung des Molekulargewichts wurden in der nachstehenden Arbeit deshalb bei Werten von  $\eta_{sp}$  0.05—0.2 ausgeführt. Die Konzentration von Lösungen dieser spezif. Viscosität ist natürlich je nach dem Polymerisationsgrad der Nitrocellulose außerordentlich verschieden (vergl. Spalte 2 und 3 der Tab. 3). Bei den höchstmolekularen Produkten ist auch im Gebiet der Sol-Lösungen  $\eta_{sp}/c_{gm}$  nicht völlig konstant, sondern steigt mit zunehmender Konzentration an, weil die sehr langen Fadenmoleküle der eukolloiden Produkte sich schon in ganz verdünnten Lösungen gegenseitig stören. Zur Bestimmung des Molekulargewichts ermittelt man in solchen

<sup>22)</sup> Die Bildung koordinativer Moleküle in Lösungen hydroxylhaltiger Stoffe, die ebenfalls konzentrationsabhängig ist, wird hier nicht einbezogen, obwohl diese auch häufig als Assoziation bezeichnet wird; vergl. Buch, S. 13; H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 67 [1934]; H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physik. Chem. (A) **171**, 129 [1934].

<sup>23)</sup> G. V. Schulz, Naturwiss. **25**, 346 [1937].

<sup>24)</sup> H. Staudinger, Ztschr. physik. Chem. (A) **153**, 391 [1931]; Buch, S. 56.

<sup>25)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2320 [1935].

<sup>26)</sup> Buch, S. 34.

Fällen aus den bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werten graphisch die  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte<sup>27)</sup>. Man kann diese Grenzwerte auch dadurch erhalten, daß man im Gebiet der Gel-Lösung bei verschiedenen Konzentrationen die spezif. Viscosität bestimmt. In diesem Gebiet nehmen, worauf im nächsten Abschnitt eingegangen wird, die  $\log \eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte proportional der Konzentration zu. Durch graphische Extrapolation erhält man die  $[\log \eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte und daraus die  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte. Wie Tab. 3 zeigt, sind die im Gebiet der Sol-Lösung ermittelten  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte nur wenig höher als die aus den Grenzwerten errechneten (vergl. Spalte 4 und 7 der Tab. 3). Das gleiche gilt für die Polymerisationsgrade, die so geringe Unterschiede nach beiden Berechnungsarten aufweisen (vergl. Spalte 5 und 8 der Tab. 3), daß diese meist vernachlässigt werden können.

Tabelle 3.

Vergleich der  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte in niederviscosen Lösungen mit den graphisch extrapolierten  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werten in Butylacetat bei 20°<sup>28)</sup>.

Konzentration in		$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c_{gm}$	Polym.-Grad aus Spalte 4 $K_m = 14 \cdot 10^{-4}$	$[\log \eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ vergl. Tab. 5	$[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$	Polym.-Grad der Nitro- cellulose aus Spalte 7 $K_m = 14 \cdot 10^{-4}$
%	$c_{gm}$						
0.500	0.0182	0.0427	2.34	6.1	0.360	2.29	6.0
1.00	0.0364	0.0921	2.53	6.6			
0.0375	0.00136	0.113	83.1	215	1.910	81.2	210
0.0374	0.00136	0.104	76.5	199			
0.0250	0.000910	0.110	121	314	2.080	120	310
0.0297	0.00108	0.139	129	335			
0.00627	0.000228	0.0800	350	910	2.525	335	870
0.00743	0.000270	0.0943	348	903			
0.00297	0.000108	0.0648	600	1560	2.770	590	1530
0.00400	0.000145	0.0877	605	1570			
0.00500	0.000182	0.110	605	1570			
0.00214	0.0000779	0.0857	1080	2800			
0.00250	0.0000910	0.0974	1070	2780	3.010	1030	2650
0.00250	0.0000910	0.100	1100	2860			

Die  $K_m$ -Konstante der Nitrocellulose wurde bisher nur für Acetonlösungen durch Vergleich der nach der osmotischen Methode bestimmten Molekular-

<sup>27)</sup> R. Signer u. H. Gross, Ztschr. physik. Chem. (A) **165**, 161 [1933]; E. Elöd u. H. Schmid-Bielenberg, Ztschr. physik. Chem. (B) **25**, 27 [1934]; H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physik. Chem. (A) **171**, 164 [1934].

<sup>28)</sup> Zu beachten ist, daß in allen Fällen nicht einheitliche, sondern polymer-einheitliche Produkte vorliegen; daher weicht das viscosimetrisch ermittelte Molekulargewicht von dem osmotisch bestimmten mittleren Molekulargewicht mehr oder weniger ab. Buch, S. 169; W. Kern, B. **68**, 1439 [1935]; G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. (B) **32**, 27 [1936]; E. O. Kraemer u. W.-D. Lansing, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1369 [1935].

gewichte mit den  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werten bestimmt<sup>29)</sup>. Für Butylacetat, in dem wegen der geringen Flüchtigkeit zweckmäßig Viscositätsuntersuchungen von Nitrocellulosen unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen werden, ist die  $K_m$ -Konstante nicht sicher bekannt<sup>30)</sup>. Um diese zu bestimmen, wurden Viscositätsmessungen von verschiedenen polymerhomologen Nitrocellulosen in Aceton und Butylacetat vorgenommen. Nach der folgenden Tab. 4 sind die Lö-

Tabelle 4.

Vergleich der spezif. Viscosität der Lösungen von Nitrocellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades in Aceton und Butylacetat bei 20° 1).

Ausgangsmaterial	Messung in Aceton		Messung in Butylacetat		Verhältnis der $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte von Spalte 2 und 4
	$\eta_{sp}/c_{gm}$	Polym.-Grad ( $K_m=11.10^{-4}$ )	$\eta_{sp}/c_{gm}$	Polym.-Grad ( $K_m=14.10^{-4}$ )	
Niedermolekulare Cellulose (Biosan)	2.07	7.21	2.45	6.58	1.16
	2.23		2.53		
	2.25		2.62		
Mittel:	2.18	Mittel:	2.53		
Viscoseseide	64.9	213	78.6	207	1.24
	63.8		81.1		
	64.5		79.4		
Mittel:	64.4	Mittel:	79.7		
Umgefällte Hydratcellulose	151	500	190	501	1.28
	151		195		
	Mittel:		151		
Linters stark gebleicht	216	728	288	762	1.33
	219		291		
	226		295		
Mittel:	220	Mittel:	293		
Linters schwachgebleicht	427	1460	591	1580	1.37
	449		625		
	450				
Mittel:	442	Mittel:	608		
Linters ungebleicht	763	2580	1080	2805	1.38
	797		1080		
	Mittel:		780		

<sup>29)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2320 [1935].

<sup>30)</sup> Von H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 506, wurde für Butylacetat die Konstante  $13.10^{-4}$  angegeben. Diese wurde durch Vergleich der spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von polymeranalogen Acetaten, Cellulosen und Nitraten gefunden. Die damaligen Angaben erfahren dadurch eine Korrektur, daß die  $K_m$ -Konstanten für Cellulose und Celluloseacetate mittlerweile genauer bestimmt worden sind; vergl. H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937]. Weiter tritt beim Überführen der Cellulose in ihre Nitrats mit Salpetersäure-Schwefelsäure ein geringer Abbau ein, der damals nicht berücksichtigt wurde.

sungen in Butylacetat höherviscos als gleichkonzentrierte in Aceton. Das Verhältnis der Viscositäten ist bei niedrigen und hohen Gliedern nicht völlig dasselbe, sondern die Butylacetatlösungen höhermolekularer Produkte sind verhältnismäßig viscoser als die Acetonlösungen. Auch bei den Polystyrolen weist das Verhältnis der spezif. Viscosität der Lösungen von polymerhomologen Produkten in Toluol und Methyl-äthyl-keton einen Gang auf<sup>31)</sup>. Wenn man vom Anfangsglied absieht, ist die spezif. Viscosität in Butylacetat ungefähr 1.3-mal größer als in Aceton<sup>32)</sup>. Da die  $K_m$ -Konstante in Aceton  $11 \times 10^{-4}$  ist, so errechnet sich eine  $K_m$ -Konstante für Nitrocellulose in Butylacetat von  $14 \times 10^{-4}$ ; denn die  $K_m$ -Konstanten in verschiedenen Lösungsmitteln stehen im Verhältnis der spezif. Viscositäten gleichkonzentrierter Sol-Lösungen in den betreffenden Lösungsmitteln. Berechnet man mit diesen  $K_m$ -Konstanten aus den  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werten die Polymerisationsgrade der Nitrocellulose in Aceton und Butylacetat, so kommt man zu den Werten der Tab. 4.

### V) Gel-Lösungen.

Die meisten Viscositätsuntersuchungen an hochmolekularen Stoffen beschäftigen sich mit den für diese Stoffe charakteristischen hochviscosen Lösungen, also mit Gel-Lösungen. In diesem Gebiet ist  $\eta_{sp}/c_{gm}$  nicht konstant wie in dem der Sol-Lösung, sondern steigt mit der Konzentration an. Für den Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration wurden von den verschiedenen Forschern Formeln aufgestellt, die diesen Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration mehr oder weniger gut wiedergeben. Es sei hier an die Formeln von Arrhenius<sup>33)</sup>, Baker<sup>34)</sup> und Fikentscher<sup>35)</sup> erinnert. Diese Untersuchungen<sup>36)</sup> führten zu dem Ergebnis, daß nicht nur bei den Nitrocellulosen, sondern bei allen homöopolaren hochmolekularen Substanzen<sup>37)</sup> der Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration durch allgemeine Formeln z. Tl. sehr gut wiedergegeben werden kann. Bei einigen dieser Formeln, z. B. bei der von W. Philippoff und K. Hess<sup>38)</sup> modifizierten Bakerschen Formel, sowie bei der Formel von H. Fikentscher kann der Anstieg der spezif. Viscosität eines hochmolekularen Stoffes bei steigender Konzentration durch eine einzige Konstante charakterisiert werden. Die allgemeine Gültigkeit dieser Formeln für die verschiedensten Substanzen weist darauf hin, daß die Viscositätsphänomene dieser Gruppe von Kolloiden auf einer gemeinsamen Ursache beruhen. Diese besteht darin, daß in allen Lösungen langgestreckte Makromoleküle vorhanden sind, die im Gebiet der Gel-Lösung, also bei höherer Konzentration sich gegenseitig stören; dadurch

<sup>31)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physik. Chem. (A) **171**, 129 [1934].

<sup>32)</sup> vergl. A. Dobry, Journ. Chim. physique **31**, 568 [1934]; **32**, 50 [1935].

<sup>33)</sup> Ztschr. physik. Chem. **1**, 287 [1887].

<sup>34)</sup> Journ. chem. Soc. London **103**, 1658 [1913].

<sup>35)</sup> Cellulosechem. **13**, 58 [1932].

<sup>36)</sup> vergl. z. B. die ausführliche Behandlung dieser Frage bei H. L. Bredée u. J. de Booy, Kolloid-Ztschr. **79**, 31, 43 [1937]; R. Houwink u. K. H. Klaassens, Kolloid-Ztschr. **79**, 138 [1937].

<sup>37)</sup> Bei heteropolaren Molekülen ist die Beziehung zwischen Viscosität und Konzentration komplizierter; vergl. H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Buch, S. 333.

<sup>38)</sup> B. **70**, 639 [1937].

wird der besondere Viscositätsanstieg hervorgerufen, der unabhängig von der Substanz und dem Lösungsmittel für die verschiedenartigen „Linearkolloide“ gleichartig ist. Die Stärke des Anstiegs ist nur von der Länge der Fadenmoleküle abhängig; diese Länge wird durch die  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte charakterisiert. Die  $k$ -Werte der Fikentscherschen Gleichung stehen deshalb mit den  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werten, also den Molekulargewichten bzw. den Kettenlängen, der hochmolekularen Stoffe in Beziehung. Die charakteristische Viscositätskonstante von W. Philippoff und K. Hess<sup>38)</sup> ist ebenso den  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werten proportional, worauf schon die Verfasser hinwiesen, so daß auch aus diesen Werten Molekulargewichte errechnet werden können.

Die Gültigkeit dieser Gleichungen in einem weiten Gebiet wird dadurch verständlich, daß die Kolloidteilchen langgestreckte Makromoleküle sind. Wenn die Kolloidteilchen unbeständige Micellen wären und wenn die Viscositätsphänomene mit einem solchen micellaren Bau in Zusammenhang ständen, dann sollte man erwarten, daß die Größe der Micellen je nach der Stoffart sehr verschieden sei und sich je nach der Konzentration und dem Lösungsmittel stark ändere; dann würden sich für verschiedene Stoffe wegen der unterschiedlichen Beständigkeit der Micellen verschiedene Zusammenhänge zwischen Viscosität und Konzentration ergeben.

Unsere Untersuchungen an Nitrocelluloselösungen beschäftigen sich im wesentlichen mit dem für die Hochmolekularen charakteristischen Gebiet der Gel-Lösungen. Nachdem im Gebiet der Sol-Lösung die Zusammenhänge zwischen Länge der Moleküle, also dem Polymerisationsgrad und den  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werten festgestellt waren, suchten wir auch solche Zusammenhänge im Gebiet der Gel-Lösung auf. Dort sind die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte nicht konstant, sondern sie ändern sich funktionell entsprechend folgender Gleichung:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \cdot c^{2.303} \cdot K_{st} \cdot c_{gm} \dots \dots \dots (2)$$

da  $K_m \cdot M = [\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$  ist, so wird Formel (2) mit der schon früher angeführten<sup>39)</sup> identisch:

$$\log \eta_{sp}/c_{gm} = [\log \eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0} + c \cdot K_{st} \dots \dots \dots (3)$$

Die Gültigkeit dieser letzten Beziehung ist schon an weiteren Beispielen<sup>40)</sup> und im folgenden auch an Gel-Lösungen von Nitrocellulosen geprüft. Wie Tab. 5 zeigt, erhält man auch bei Nitrocellulosen ziemlich übereinstimmende Steigungskonstanten ( $K_{st}$ ).

Fig. 1 zeigt die starke Zunahme der  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte mit wachsender Konzentration; aus Fig. 2 ersieht man, daß die  $\log \eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte proportional mit der Konzentration ansteigen.

Bei den Polystyrolen<sup>41)</sup>, ebenso bei Kautschuk und Hydrokautschuk<sup>42)</sup>, steht die Steigungskonstante mit der Kettenlänge, also dem viscosimetrisch

<sup>38)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physik. Chem. (A) **171**, 129 [1934]; vergl. dazu die von Bungenberg de Jong, J. R. Kruyt u. J. Lens, Kolloid-Beih. **36**, 429 [1932], aufgestellte Formel  $\log \eta_{sp}/c = ac + b$ .

<sup>40)</sup> H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk **1937**, 17; W. Philippoff u. K. Hess, B. **70**, 639 [1937].

<sup>41)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physik. Chem. (A) **171**, 129 [1934].

<sup>42)</sup> H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk **1937**, S. 17.

Tabelle 5.  
Steigungskonstanten von Nitrocellulosen.

	Polym.- Grad des Nitrates *)	Konzentration in		$\eta_{sp}^{**})$	$\eta_{sp}/c_{gm}$	$\log \eta_{sp}/c_{gm}$	$[\log \eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$	$K_{St}$ u. Mittel- werte
		%	$c_{gm}$					
I.	6	5.00	0.182	0.557	3.06	0.486	0.360	0.692
		10.0	0.364	1.457	4.00	0.603		0.668
		20.0	0.727	5.20	7.15	0.854		0.679
								0.680
II.	210	0.188	0.00682	0.670	98.2	1.992	1.910	12.0
		0.375	0.0136	1.593	116.8	2.067		11.5
		0.750	0.0273	4.575	167.6	2.224		11.5
		1.50	0.0545	17.85	327	2.515		11.1
		3.00	0.109	104.2	935	2.980		9.8
								11.5
III.	310	0.125	0.00455	0.645	142	2.152	2.080	15.8
		0.250	0.00909	1.513	166.5	2.222		15.6
		0.500	0.0182	4.22	232	2.366		15.7
		1.00	0.0363	16.15	445	2.648		15.7
		2.00	0.0727	91.5	1260	3.100		14.0
								15.0
IV.	870	0.0315	0.00114	0.444	390	2.591	2.525	59
		0.0630	0.00227	1.060	467	2.669		63
		0.125	0.00455	2.858	628	2.798		60
		0.250	0.00909	10.80	1190	3.076		61
		0.500	0.0182	68.0	3740	3.573		58
								60
V.	1530	0.0400	0.00146	1.310	900	2.954	2.770	127
		0.0800	0.00291	3.967	1363	3.135		126
		0.160	0.00582	18.55	3190	3.504		126
		0.320	0.0116	175.8	15100	4.179		121
								125
VI.	2650	0.00630	0.000230	0.265	1152	3.062	3.010	226
		0.0126	0.000459	0.585	1275	3.106		209
		0.0253	0.000918	1.450	1580	3.199		206
		0.0505	0.00184	4.57	2490	3.396		210
		0.101	0.00367	26.9	7330	3.865		233
								232
								220

\*) Berechnet aus  $[\log \eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werten, vergl. Tab. 1.

\*\*) Bei der Bestimmung der  $\eta_{sp}$ -Werte wurde die Hagenbach-Korrektur berechnet. Bei über 1-proz. Lösungen wurde die Dichte derselben bestimmt und bei der Berechnung der  $\eta_r$ -Werte berücksichtigt. Über die Viscositätsmessungen der hochmolekularen Produkte, deren Lösungen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zeigen, siehe letzten Abschnitt. Sämtliche Messungen wurden im Ostwaldschen Viscosimeter bei geringem Gefälle ( $<100$ ) ausgeführt.

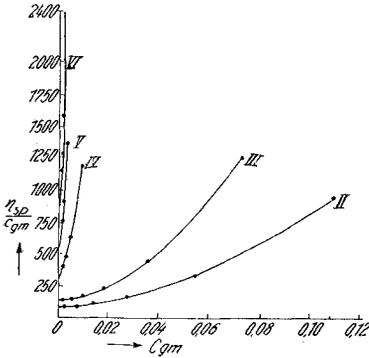


Fig. 1. Änderung der  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte von polymerhomologen Nitrocellulosen mit der Konzentration in Butylacetat bei 20°.

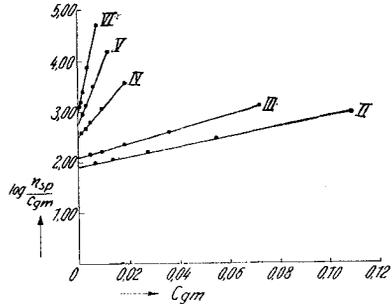


Fig. 2. Änderung der  $\log \eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte von polymerhomologen Nitrocellulosen mit der Konzentration in Butylacetat bei 20°.

ermittelten Molekulargewicht, in einem einfachen Zusammenhang<sup>43)</sup>. Auch bei den Nitrocellulosen nehmen die Steigungskonstanten annähernd proportional mit dem Molekulargewicht zu; lediglich der Wert für das Oligosaccharid-nitrat vom Polymerisationsgrad 6 weicht ab (vergl. Fig. 3).

Durch die Auswertung der Fig. 3 gelangt man bei Nitrocellulosen zu folgender Beziehung zwischen Molekulargewicht und Steigungskonstante:

$$M = \frac{K_{St} + 7}{K_{MSt}} \dots \dots \dots (4)$$

$K_{MSt}$  ist dabei die Molekulargewichts-Steigungskonstante und beträgt für Nitrocellulose in Butylacetat im Durchschnitt  $3 \times 10^{-4}$ , wie Tab. 6 zeigt.

Berechnet man nach Gleichung (4) die Molekulargewichte der Nitrocellulosen, so stimmen diese mit den nach Gleichung (1) erhaltenen bei den hochmolekularen Produkten befriedigend überein.

VI) Viscosität und Temperatur.

In einer Reihe von Arbeiten wurde nachgewiesen, daß die Viscosität von Nitrocellulosen mit steigender Temperatur abnimmt; E. Berl, E. Karrer und H. Umstätter<sup>44)</sup> haben für diesen Zusammenhang zwischen absoluter Temperatur und  $\eta_{abs}$  folgende Formel abgeleitet:

$$\log 1/\eta_{abs} = B - A/T \dots \dots \dots (4)$$

Dabei sind A und B Konstanten. Danach ändert sich der Logarithmus der absoluten Viscosität indirekt proportional der absoluten Temperatur.

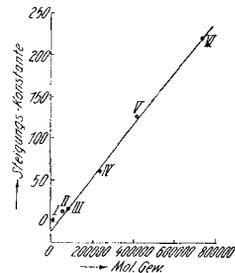


Fig. 3. Änderung der Steigungskonstante  $K_{St}$  mit dem Molekulargewicht.

<sup>43)</sup> Infolge von Verzweigungen ist das viscosimetrisch bestimmte Molekulargewicht der Polystyrole mit dem osmotisch bestimmten nicht identisch; H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. 68, 2320 [1935]. <sup>44)</sup> Ztschr. physik. Chem. (A) 152, 150 [1931].

Tabelle 6.

Bestimmung der Molekulargewichts-Steigungskonstanten und Vergleich der mit ihr und der  $K_m$ -Konstante  $14 \cdot 10^{-4}$  berechneten Molekülgrößen bei hochmolekularen Nitrocellulosen.

Cellulosenitrat	II.	III.	IV.	V.	VI.
$K_{St} \dots \dots \dots$	11.5	15.0	60	125	220
$K_{MSt} \cdot 10^4 \dots \dots \dots$	3.2	2.6	2.8	3.1	3.1
$M = \frac{K_{St} + 7}{K_{MSt}} \dots \dots \dots$ ( $K_{MSt} = 3 \cdot 10^{-4}$ )	62000	73000	223000	445000	755000
$M = \frac{[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}}{K_m} \dots \dots \dots$ ( $K_m = 14 \cdot 10^{-4}$ )	58000	86000	240000	420000	730000
Polym.-Grad aus $\frac{K_{St} + 7}{K_{MSt} \cdot 275} \dots$	225	265	810	1620	2750
Polym.-Grad aus $\frac{[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}}{K_m \cdot 275} \dots$	210	310	870	1530	2650

Es wurde nun im folgenden die Viscosität von drei polymerhomologen Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrad 6, 200 und 1510 bei  $20^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $60^\circ$  in verschiedener Konzentration bestimmt. Nach Tab. 7, 8, 9 sind die Steigungskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen konstant, nehmen aber bei Temperaturerhöhung regelmäßig ab.

Tabelle 7.

Spezif. Viscosität der Lösungen von Nitrocellulose (aus Biosan) vom Polymerisationsgrad 6 in Butylacetat bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

Temp.	Konzentration		$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c_{gm}$	$\log \eta_{sp}/c_{gm}$	$[\log \eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$	$K_{St}$ u. Mittelwerte
	%	$c_{gm}$					
$20^\circ$	5	0.182	0.557	3.06	0.486	0.360	0.68
	10	0.364	1.457	4.00	0.603		0.67
	20	0.728	5.20	6.20	0.854		0.68
							0.68
$40^\circ$	5	0.182	0.504	2.77	0.443	0.331	0.62
	10	0.364	1.282	3.53	0.547		0.59
	20	0.728	4.26	5.86	0.768		0.60
							0.60
$60^\circ$	5	0.182	0.460	2.53	0.403	0.303	0.54
	10	0.364	1.141	3.14	0.497		0.54
	20	0.728	3.62	4.98	0.697		0.55
							0.54

Tabelle 8.

Spezif. Viscosität der Lösungen von Nitrocellulosen (aus Viscoseseide) vom Polymerisationsgrad 200 in Butylacetat bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

Temp.	Konzentration		$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c_{gm}$	$\log \eta_{sp}/c_{gm}$	$[\log \eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$	$K_{St}$ u. Mittelwerte
	%	$c_{gm}$					
20°	0.753	0.0274	4.07	149	2.172	1.880	10.7
	1.82	0.0660	22.7	344	2.537		10.0
	2.50	0.0910	57.4	630	2.799		10.1
							10.3
40°	0.753	0.0274	3.26	119	2.076	1.820	9.4
	1.82	0.0660	16.9	255	2.407		8.9
	2.50	0.0910	40.8	448	2.651		9.1
							9.1
60°	0.753	0.0274	2.60	95.0	1.978	1.760	8.0
	1.82	0.0660	12.2	185	2.268		7.7
	2.50	0.0910	28.3	311	2.493		8.1
							7.9

Tabelle 9.

Spezif. Viscosität der Lösungen von Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad 1510 in Butylacetat bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

Temp.	Konzentration		$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c_{gm}$	$\log \eta_{sp}/c_{gm}$	$[\log \eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$	$K_{St}$ u. Mittelwerte
	%	gm					
20°	0.0797	0.00290	3.91	1350	3.130	2.780	121
	0.179	0.00651	25.2	3870	3.588		124
	0.223	0.00811	44.7	5510	3.741		118
							121
40°	0.0797	0.00290	2.96	1020	3.009	2.705	105
	0.179	0.00651	15.9	2440	3.387		104
	0.223	0.00811	27.3	3370	3.528		101
							103
60°	0.0797	0.00290	2.17	747	2.873	2.630	84
	0.179	0.00651	10.14	1557	3.192		86
	0.223	0.00811	16.56	2040	3.310		84
							85

Wie Tab. 10 zeigt, ist das Verhältnis der  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte und  $K_{st}$ -Konstanten temperatur-unabhängig.

Tabelle 10.  
Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $K_{St}$  und  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ .

Ausgangscellulose	Polym.-Grad d. Nitrates	t	$[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$	$K_{St}$	$\frac{[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}}{K_{St}}$
Niedermolekulare Cellulose (Biosan)	6	20°	2.29	0.68	3.4
		40°	2.14	0.60	3.6
		60°	2.00	0.54	3.7
Viscoseseide	200	20°	76	10.3	7.4
		40°	66	9.1	7.2
		60°	57.5	7.9	7.3
Linters, schwach gebleicht	1510	20°	603	121	5.0
		40°	506	103	4.9
		60°	426	85	5.0

Auffallend ist dabei, daß die  $\frac{[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}}{K_{St}}$ -Werte keine einfache Beziehung zum Polymerisationsgrad erkennen lassen. Darüber können erst weitere Untersuchungen Aufschluß geben<sup>45)</sup>.

Die spezif. Viscosität der verdünnten, aber hochviscosen Lösungen von Polystyrol und Kautschuk ändert sich beim Erwärmen von 20° auf 60° nicht oder nur wenig<sup>46)</sup>. Dagegen ist die spezif. Viscosität der hochkonzentrierten, hochviscosen Lösungen der hemikolloiden Vertreter dieser Kohlenwasserstoffe bei 60° weit geringer als bei 20°<sup>47)</sup>. Die Nitrocelluloselösungen zeigen ein anderes Verhalten. Bei diesen ändert sich die spezif. Viscosität der niedrigkonzentrierten hochviscosen Lösungen der eukolloiden Produkte beim Erwärmen sehr stark, während die konzentrierten, aber relativ niedrigviscosen Lösungen der niedermolekularen Produkte beim Erwärmen sich nur wenig ändern. Die Temperaturabhängigkeit<sup>48)</sup>, also  $\eta_{sp} 60^\circ / \eta_{sp} 20^\circ$  der eukolloiden Nitrocellulose ist größer als die der hemikolloiden und niedermolekularen Produkte, wenn man gleichkonzentrierte Lösungen vergleicht. Dagegen ist sie bei gleichviscosen Lösungen hoch- und niedermolekularer Produkte annähernd gleich.

Tabelle 11.  
Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Nitrocellulosen in Butylacetat bei verschiedenen Konzentrationen.

t	Polym.-Grad 6 Konzentration			Polym.-Grad 210 Konzentration			Polym.-Grad 1510 Konzentration		
	5%	10%	20%	0.753%	1.815%	2.50%	0.0797%	0.179%	0.223%
$\eta_{sp} 20^\circ$ .....	0.557	1.456	5.20	4.07	22.7	57.4	3.92	25.1	44.7
$\eta_{sp} 60^\circ$ .....	0.406	1.141	3.62	2.60	12.3	28.3	2.17	10.15	16.6
$\eta_{sp} 60^\circ / \eta_{sp} 20^\circ$	0.825	0.784	0.696	0.639	0.541	0.493	0.553	0.405	0.37

<sup>45)</sup> Die entsprechende Umrechnung der Werte von Tab. 5 erfolgt an anderer Stelle.

<sup>46)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 207.

<sup>47)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929]; Buch, S. 204; H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk **1936**, 159.

<sup>48)</sup> Buch, S. 59.

## VII) Über die Viscosität von Nitrocellulose in Lösungsmittelgemischen.

Die Viscositätserhöhung  $\eta_{sp}$ , welche ein gelöster makromolekularer Stoff in einem Lösungsmittel hervorruft, ist bei gleicher Konzentration und Temperatur im wesentlichen durch die Länge der Fadenmoleküle bedingt. Von relativ geringem Einfluß ist bei homöopolaren Verbindungen die Art des Lösungsmittels. Bei Polystyrolen verhalten sich z. B. die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte bei Produkten vom Polymerisationsgrad 10 und 1000 wie 1:100. Löst man dagegen diese Polystyrole einmal in einem guten Lösungsmittel wie Benzol, dann in einem schlechten wie Methyläthylketon, so ändern sich die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte ungefähr im Verhältnis 1:3.

Es wurde vielfach versucht, Zusammenhänge zwischen Viscosität, der Art des Lösungsmittels und der Solvation der Kolloidteilchen aufzufinden<sup>49)</sup>. Nach den Untersuchungen von H. Staudinger und W. Heuer<sup>50)</sup> sind bei den Polystyrolen gerade die Lösungen besonders viscos, in denen die gelösten Moleküle durch das Lösungsmittel besonders gut solvatisiert werden<sup>51)</sup>. Als Maß für die Solvation diene dabei das Quellungsvermögen des unlöslichen Polystyrols und weiter die Menge Fällungsmittel, die zur Fällung in dem betr. Lösungsmittel nötig ist. In bezug auf die Viscosität der Lösung verhält sich ein Gemisch von einem guten Lösungsmittel und einem Fällungsmittel wie ein schlechtes Lösungsmittel, das die Moleküle nur wenig solvatisiert. Deshalb nimmt die spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Polystyrol-Lösungen in Toluol stark ab, wenn steigende Mengen des Fällungsmittels zugesetzt werden<sup>52)</sup>.

Viscositätsmessungen von Nitrocellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln sind zahlreich beschrieben. Sie führten zu dem Ergebnis, daß die Viscosität gleichkonzentrierter niedrigviscoser Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln sich nur wenig unterscheidet<sup>53)</sup>, während sie in höher viscosen Lösungen, also in Gel-Lösungen, stärker hervortritt<sup>54)</sup>. Um niedrigviscose Lösungen von Nitrocellulose zu erhalten, wurde untersucht, ob die relative Viscosität bei den Nitrocellulosen in guten Lösungsmitteln durch Zusatz von Fällungsmitteln stark herabgesetzt wird. Auf diese Weise sollte man nach den Erfahrungen beim Polystyrol zu Nitrocellulose-Lösungen kommen, die eine sehr niedrige spezif. Viscosität aufweisen; als Lösungsmittel dienten dabei Butylacetat und Aceton, als Fällungsmittel für die Butylacetatlösung organische Lösungsmittel, vor allem Benzol, für die Acetonlösungen dagegen Wasser. Zu diesen Versuchen wurden Sol-Lösungen einer mesokolloiden

<sup>49)</sup> F. W. Mardles, *Kolloid-Ztschr.* **49**, 4 [1929]; Ostwald u. Ortloff, *Kolloid-Ztschr.* **45**, 79 [1928]; **59**, 26 [1932]; vergl. weiter W. L. H. Moll, *Kolloid-Ztschr.* **76**, 200 [1936].

<sup>50)</sup> *Ztschr. physik. Chem.* (A) **171**, 129 [1934].

<sup>51)</sup> F. Kirchhof, *Kolloid-Ztschr.* **15**, 30 [1914], machte die gleichen Beobachtungen bei Kautschuk; ferner A. van Rossem, *Kolloidchem. Beih.* **10**, 108 [1918]; vergl. auch H. Staudinger u. H. P. Mojen, *Kautschuk* **1936**, 159.

<sup>52)</sup> Dabei wurde natürlich die spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen verglichen.

<sup>53)</sup> Ausgenommen ist Nitrobenzol, in dem sich hemi- und mesokolloide Nitrocellulose zu relativ niedrigviscosen Lösungen löst; vergl. A. Dobry, *Journ. Chim. physique* **31**, 368 [1934]; **32**, 50 [1935]; *Bull. Soc. chim. France* [5] **1935**, 1882. In diesem schlechten Lösungsmittel sind eukolloide Nitrocellulosen nicht löslich.

<sup>54)</sup> A. Dobry, l. c.

Nitrocellulose vom Polymerisationsgrad 310 benutzt, da deren Lösungen nur geringe Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zeigen (vergl. Abschn. IX).

Tabelle 12.

Viscosität von Nitrocellulose vom Polym.-Grad 310 in Butylacetat bei steigendem Zusatz des Fällungsmittels Benzol.  $c_{gm} = 0.00228$ ,  $c$  in % = 0.0626.

	0% Benzol	10% Benzol	25% Benzol	40% Benzol	50% Benzol
Ausflußzeit des Lösungsmittels in Sek. ....	233.3	226.3	218.1	212.1	208.1
Ausflußzeit der Lösung in Sek. ....	299.2	291.0	279.8	271.4	266.2
$\eta_{rel}$ .....	1.282	1.286	1.282	1.279	1.282
$\eta_{sp}/c_{gm}$ .....	124	126	124	123	124

Versetzt man eine Sol-Lösung einer Nitrocellulose in Butylacetat mit steigenden Mengen von Benzol, dann ändert sich selbst bei Zusatz von 50% ihre spezif. Viscosität nicht. Beim weiteren Zusatz von etwa 15% Benzol fällt schließlich die Nitrocellulose als gequollene Masse aus<sup>55)</sup>.

Es wurden weiter zu Butylacetatlösungen von Nitrocellulose 25% verschiedener anderer Fällungsmittel zugegeben; auch hierbei ändern sich die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte nicht, sondern sind auch in den Lösungs-Fällungsmittel-Gemischen die gleichen wie in der reinen Butylacetatlösung.

Tabelle 13.

Viscosität von Nitrocellulose (Polym.-Grad 310) in Butylacetat bei Zusatz von 25% Nichtlösungsmittel.  $c_{gm} = 0.00228$ ,  $c$  in % = 0.0626.

Lösungsmittel	reines Butylacetat	75 Volumteile Butylacetat und 25 Volumteile des untenstehenden Nichtlösungsmittels					
		Petrol-äther	Cyclohexan	Äthanol	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Chlorbenzol
Ausflußzeit des Lösungsmittels in Sek. ....	233.3	205.5	233.5	213.5	214.0	209.9	232.8
Ausflußzeit der Lösung in Sek. ....	297.8	263.4	297.3	273.6	272.3	266.6	297.3
$\eta_{rel}$ .....	1.276	1.282	1.276	1.281	1.273	1.279	1.276
$\eta_{sp}/c_{gm}$ .....	121	124	121	123	120	122	121

Weiter wurden zur Acetonlösung steigende Mengen Wasser bis zu 16% zugesetzt. Dabei ändern sich die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte bis zu einem Zusatz von 10% Wasser nicht; bei weiterem Wasserzusatz tritt Trübung ein, und gleichzeitig wird die Viscosität stark erniedrigt.

<sup>55)</sup> Das allmähliche Ausfällen der Nitrocellulose läßt sich hier nicht durch Trübungsmessungen verfolgen.

Tabelle 14.

Viscosität von Nitrocellulose in Aceton bei verschiedenem Zusatz des Fällungsmittels Wasser. Nitrocellulose vom Polym.-Grad 310.

$c_{gm} = 0.00228$ ,  $c$  in % = 0.0626.

Lösungsmittel Aceton + Wasser in %	0	2	4	6	9	10	10.5	11	11.5	12	14	16
Reziproke rel. Trübung = „Durchsichtigkeit“ der Lösung	96	92	100	100	96	92	44	26	18	1.5	1.7	1.8
Ausflußzeit des Lösungsmittels in Sek. ....	114.5	120.6	131.3	143.3	161.5	167.3	170.4	173.5	176.7	179.7	194.0	210.2
Ausflußzeit der Lösung in Sek. ...	138.8	146.4	159.9	173.2	195.8	203.9	204.9	196.4	197.2	196.6	207.7	224.9
$\eta_{rel}$ .....	1.212	1.215	1.212	1.208	1.212	1.215	1.195	1.132	1.118	1.094	1.070	1.068
$\eta_{sp}/c_{gm}$ .....	93.0	94.4	93.0	91.2	93.0	94.4	85.5	57.9	51.8	41.3	30.7	29.8

In den trüben wäßrigen Lösungen liegen neben makromolekular gelöster Nitrocellulose in steigendem Maße Assoziationen vor, die man auch als Micellen bezeichnen kann. Durch diese Assoziationen tritt eine Viscositätsverminderung ein, da bei diesen Micellen das Verhältnis von Länge und Dicke wesentlich anders als bei den molekular gelösten Nitrocellulosen ist. Aus Tab. 14 geht hervor, daß die Durchsichtigkeit der Lösung, also die relative Trübung<sup>56</sup>), sich bis zu 10% Wasserzusatz nicht ändert, also in dem Gebiet, in dem die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte die gleichen sind. Sinkt die spezif. Viscosität, so wird die Lösung trüb, was mit der Bildung von Assoziationen in Zusammenhang steht. Fig. 4 veranschaulicht nochmals, wie die Abnahme der Durchsichtigkeit (4a) parallel mit den  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werten (4b) bei Wasserzusatz abnimmt.

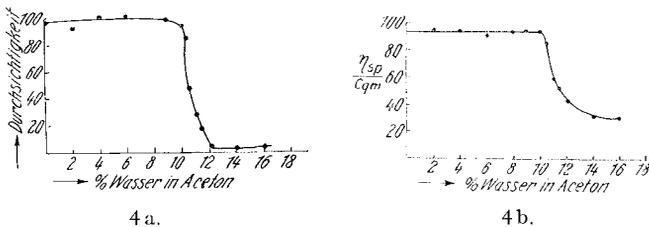


Fig. 4. Änderung der Durchsichtigkeit und der  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte von Acetonlösungen von Nitrocellulosen mit steigendem Wasserzusatz.

Bei der Untersuchung der Viscositätsphänomene von kolloiden Lösungen wird häufig die Veränderung der absoluten Viscosität angegeben. Dabei können oft Änderungen der spezif. Viscosität verfälscht werden. Die spezif. Viscosität, also die Viscosität, die ein gelöster Stoff in einem

<sup>56</sup>) bestimmt im Zeisschen Nephelometer.

Lösungsmittel hervorbringt, ist die wichtigste Größe zur Beurteilung des Verhaltens eines Stoffes in Lösung. Wie Schlüsse, die aus Angabe der absoluten Viscosität gezogen werden, täuschen können<sup>57)</sup>, zeigen die Viscositätsänderungen von Nitrocelluloselösungen in Aceton bei Wasserzusatz. Berechnet man die absolute Viscosität dieser Lösungen, die den Ausflußzeiten der Lösung proportional ist, so kommt man zu dem Ergebnis, daß bei Wasserzusatz die Viscosität der Nitrocellulose-Lösung zuerst absinkt, um dann anzusteigen. Erst bei Berechnung der spezif. Viscosität ergibt sich das oben

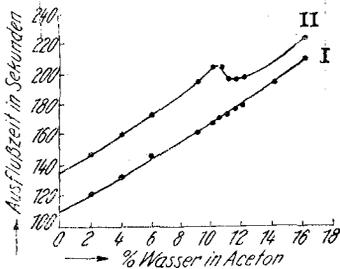


Fig. 5. Änderung der Ausflußzeiten (also  $\eta_{\text{abs}}$ ) von Aceton (Kurve I) und Acetonlösungen von Nitrocellulosen (Kurve II) mit steigendem Wasserzusatz.

geschilderte Ergebnis, denn bei Berechnung der spezif. Viscosität werden die Änderungen der Ausflußzeit des Lösungsmittels bei Wasserzusatz berücksichtigt.

Lösungen von Nitrocellulose in Lösungs-Fällungsmittel-Gemischen verhalten sich also in bezug auf ihre Viscosität anders als die Polystyrole<sup>58)</sup>. Eine endgültige Erklärung für diesen Unterschied kann hier noch nicht gegeben werden; er kann auf Unterschieden in der Solvation beruhen, also darauf, daß bei den Nitrocellulosen infolge der starken Dipolmomente der Nitrogruppen die Lösungsmittelmoleküle viel stärker als bei den Polystyrolen gebunden sind. Es wird deshalb durch Zusatz von wenig

Fällungsmittel bei den Nitrocellulosen die Solvatschicht nicht so leicht verdrängt wie bei den Polystyrolen.

### VIII) Verhalten von Nitrocellulosen in Pyridin.

Wie erwähnt, unterscheidet sich die spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln nur wenig. Lediglich schienen die Lösungen in Pyridin auffallend niedrigviscos zu sein<sup>59)</sup>; was zu der Vermutung führte, daß gerade gute Lösungsmittel niedrigviscose Lösungen liefern, da sie entspr. den früheren Anschauungen imstande sind, die Micellen aufzulösen. Die auffallend niedrige Viscosität von Nitrocellulose in Pyridin ist aber darauf zurückzuführen, daß diese durch Pyridin wie allgemein durch Alkalien stark abgebaut wird; die spezif. Viscosität dieser Lösungen nimmt deshalb beim Stehenlassen rasch ab, wie Tab. 15 zeigt. Daß die Viscositätsverminderung tatsächlich auf einem Abbau der eukolloiden Nitrocellulose beruht, wurde dadurch bewiesen, daß nach 18-stdg. Stehenlassen eine Probe der Nitrocellulose durch Zusatz von Wasser ausgefällt und der Polymerisationsgrad dieser abgebauten Nitrocellulose durch Viscositätsmessungen in Butylacetat bestimmt wurde. Nach Tab. 16 ist der Abbau der eukolloiden Nitrocellulose schon sehr beträchtlich.

<sup>57)</sup> vergl. Kumichel, Kolloidchem. Beih. **26**, 161 [1928].

<sup>58)</sup> Nach den Untersuchungen von H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk **1936**, 159, verhalten sich Kautschuk und Hydrokautschuk in Lösungs-Fällungsmittel-Gemischen wie die Polystyrole. Über das Verhalten von Acetyl- und Äthylcellulose vergl. die Versuche von H. Suida, Cellulosechem. **12**, 310 [1931].

<sup>59)</sup> J. Sakurada, Kolloid-Ztschr. **68**, 300 [1934].

Tabelle 15.

Abbau von Nitrocellulose vom Polym.-Grad 2650 in Pyridin bei 20°.  $c_{gm} = 0.00348$ ;  $c\% = 0.0959$ .

Zeit in Stdn. seit Lösungsbeginn	18	20	33	39	41	59
$\gamma_{rel}$ .....	1.211	1.177	1.073	1.042	1.032	1.010
$\gamma_{sp}/c_{gm}$ .....	60.7	50.9	21.0	12.0	9.2	2.9

Tabelle 16.

Abbau der Nitrocellulose in Pyridin.

Ursprünglicher Polym.-Grad ber. aus $\gamma_{sp}/c_{gm} = 1025$ zu 2650	Polym.-Grad nach 18-stdg. Stehenlassen in Pyridin ber. aus $\gamma_{sp}/c_{gm} = 48.8$ zu 126.
--	--

### IX) Über die Abweichungen der Nitrocelluloselösungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz.

#### a) Makromolekulare und polyionische Viscositätserscheinungen.

Es ist lange bekannt, daß Lösungen hochmolekularer Stoffe Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz aufweisen<sup>60)</sup>. Um zu untersuchen, wie die anomalen Viscositätserscheinungen mit dem Bau und der Größe der Makromoleküle zusammenhängen, wurden Viscositätsmessungen an Molekülkolloiden mit verschiedener Gestalt der Makromoleküle und weiter an polymerhomologen Reihen, also an Produkten mit Makromolekülen gleichen Baues, aber verschiedener Größe ausgeführt mit folgendem Ergebnis. Die anomalen Viscositätserscheinungen treten nur bei Linear-, nicht aber bei Sphärokolloiden<sup>61)</sup> auf. Bei Linearkolloiden sind weiter zwei Arten von anomalen Viscositätserscheinungen zu unterscheiden. Bei homöopolaren Verbindungen treten diese Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz auf, wenn die Fadenmoleküle eine solche Länge erreicht haben<sup>62)</sup>, daß sie durch die strömende Flüssigkeit orientiert werden. Dies ist der Fall, wenn sie länger als etwa 3000 Å sind, also bei den eukolloiden Produkten<sup>63)</sup>. Da die anomalen Viscositätserscheinungen im wesentlichen von der Länge<sup>64)</sup> der Makromoleküle abhängen, werden sie als makromolekulare Viscositätserscheinungen bezeichnet.

<sup>60)</sup> vergl. z. B. W. R. Hess, *Kolloid-Ztschr.* **27**, 157 [1920]; Rothlin, *Biochem. Ztschr.* **98**, 34 [1919]; E. Hatschek, *Kolloid-Ztschr.* **13**, 88 [1913]; Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **36**, 99 [1925].

<sup>61)</sup> H. Staudinger, *B.* **68**, 1682 [1935]; H. Staudinger u. E. Husemann, *A.* **580**, 1 [1937].

<sup>62)</sup> H. Staudinger u. H. Machemer, *B.* **62**, 2924 [1929]; vergl. auch H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* **51**, 87 [1930]; H. Staudinger u. W. Heuer, *Buch*, S. 188.

<sup>63)</sup> *Buch*, S. 94.

<sup>64)</sup> Diese anomalen Viscositätserscheinungen hängen allerdings nicht nur von der Länge der Moleküle, sondern auch von der Art des Lösungsmittels, also der Solvation ab. In Lösungsmitteln, die die Moleküle stark solvatisieren, also hochviscose Lösungen geben, sind die Abweichungen beträchtlicher als in schwach solvatisierenden Lösungsmitteln, die niedrigviscose Lösungen liefern. H. Staudinger u. W. Heuer, *Ztschr. physik. Chem. (A)* **171**, 129 [1934].

Eine zweite Art von anomalem Verhalten tritt bei Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden auf, z. B. bei polyacrylsäuren Salzen. Diese polyionischen Viscositätserscheinungen<sup>65)</sup> zeigen sich schon bei relativ kurzkettigen mesokolloiden Verbindungen und sind durch eine Schwarmbildung zwischen den Fadenionen verursacht. Wird diese Schwarmbildung durch Elektrolytzusatz unterbunden, dann zeigen diese Lösungen normale Strömungsverhältnisse. Eukolloide Vertreter von heteropolaren Molekülkolloiden zeigen auch makromolekulare Viscositätserscheinungen, diese werden durch Elektrolytzusatz nicht zum Verschwinden gebracht.

Diese makromolekularen Viscositätserscheinungen finden durch die Untersuchungen von R. Signer<sup>66)</sup> eine Erklärung. Danach werden in der strömenden Flüssigkeit die Fadenmoleküle von einer bestimmten Länge an bei genügendem Geschwindigkeitsgefälle orientiert, und zwar um so stärker, je größer das Geschwindigkeitsgefälle der strömenden Lösung ist. Die spezif. Viscosität einer Lösung erleidet mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle Änderungen, die durch eine s-Kurve wiedergegeben werden<sup>67)</sup>. Im Gebiet geringen Gefälles ändert sich die spezif. Viscosität der Lösung nicht oder nur außerordentlich wenig, um erst bei größerem Geschwindigkeitsgefälle bei Lösungen hochmolekularer Substanzen rasch abzusinken und endlich bei sehr hohem Gefälle wieder konstant zu werden. Diese Änderungen der spezif. Viscosität mit steigendem Gefälle lassen sich folgendermaßen erklären. Bei sehr geringem Gefälle sind die Fadenmoleküle in den Lösungen hochmolekularer Stoffe infolge der Brownschen Bewegung unorientiert; denn das geringe Geschwindigkeitsgefälle genügt noch nicht, um die Fadenmoleküle zu richten. Erst von einem bestimmten Gefälle an werden die Fadenmoleküle orientiert, und zwar um so stärker, je mehr es sich erhöht. Bei sehr hohem Gefälle sind die Fadenmoleküle dann so weit gerichtet, daß seine Vermehrung ihre Orientierung nicht mehr wesentlich ändert. Die Fadenmoleküle solcher Lösungen, die makromolekulare Viscositätserscheinungen zeigen, sind also bei geringem Geschwindigkeitsgefälle in einem Zustand, der dem der Lösungen niedermolekularer oder hemikolloider Verbindungen gleicht; denn bei diesen sind die Fadenmoleküle auch in der strömenden Flüssigkeit nicht orientiert, da dort die Brownsche Bewegung überwiegt. Will man also das Molekulargewicht hochmolekularer Produkte durch Viscositätsmessungen ihrer Lösungen bestimmen, so muß man deren spezif. Viscosität bei möglichst geringem Geschwindigkeitsgefälle ermitteln, worauf schon in früheren Arbeiten mehrfach hingewiesen wurde<sup>68)</sup>.

<sup>65)</sup> H. Staudinger u. E. Trommsdorff, *Buch*, S. 333.

<sup>66)</sup> *Ztschr. physik. Chem. (A)* **150**, 257 [1930]; R. Signer u. G. Boehm, *Helv. chim. Acta* **14**, 1370 [1931]; R. Signer u. H. Gross, *Ztschr. physik. Chem. (A)* **165**, 161 [1933].

<sup>67)</sup> Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **36**, 10 [1925]; M. Reiner u. M. Schönfeld-Reiner bezeichnen die Viscosität bei unendlichem Gefälle als  $\eta_0$ , bei maximalem Gefälle als  $\eta_\infty$ . Vergl. *Kolloid-Ztschr.* **39**, 80 [1926]; **65**, 59 [1933]; *Physics* **1934**, 342; W. Philippoff u. K. Hess, *Ztschr. physik. Chem. (B)* **31**, 237 [1936]; W. Philippoff, *Kolloid-Ztschr.* **71**, 5 [1935].

<sup>68)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, *Buch*, S. 390; H. Staudinger u. G. V. Schulz, *B.* **68**, 2320 [1935]. Zu dem gleichen Ergebnis kommen auch neuerdings K. Hess u. W. Philippoff, *B.* **70**, 646 [1937].

## b) Makromolekulare Viscositätserscheinungen bei Lösungen von Nitrocellulose in Butylacetat.

Um an einem weiteren Beispiel<sup>69)</sup> den Zusammenhang zwischen den makromolekularen Viscositätserscheinungen und der Moleküllänge kennenzulernen, untersuchten wir die Viscosität von polymerhomologen Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrad 310—2650 in Butylacetatlösungen bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle bei 20°. Die Versuche wurden im Ubbelohdeschen Viscosimeter ausgeführt. Zur Bestimmung des mittleren Geschwindigkeitsgefälles (Gf) wurde die von H. Kroepelin<sup>70)</sup> aufgestellte Formel benutzt.

$$\text{Gf.} = \frac{8 v}{3 \pi R^3 \cdot t} \dots \dots \dots (5)$$

R ist der Capillarenradius, v das Volumen der durch die Capillare fließenden Lösung und t die Ausflußzeit.

Trägt man die bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle erhaltenen  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte gegen das Gefälle auf, so sind die erhaltenen Kurven auch bei Nitrocellulose-Lösungen unabhängig von der Art des Viscosimeters, wie schon Kroepelin an Kautschuklösungen zeigte. Es wurde nun von den polymerhomologen Nitrocellulosen bei verschiedener Konzentration die spezif. Viscosität bei wechselndem, und zwar bei ungefähr 20 verschiedenen Gefällen zwischen etwa 500 und 16000 ermittelt. Durch graphische Auftragung dieser Werte wurde die spezif. Viscosität der Lösungen bei den Geschwindigkeitsgefällen 500, 1000, 2000, 4000, 8000 und 16000 interpoliert. Aus den so gefundenen spezif. Viscositäten wurden dann die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte bei den betreffenden Geschwindigkeitsgefällen errechnet.

Nach Tab. 17 sind die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte bei dem mesokolloiden Produkt vom Polymerisationsgrad 310 bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle annähernd gleich. Erhebliche Unterschiede der  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte treten bei eukolloiden Produkten auf, vor allem bei den höchstmolekularen Nitrocellulosen vom Polymerisationsgrad 2650. Fig. 6 gibt diese Abhängigkeit der  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte der polymerhomologen Nitrocellulosen vom Geschwindigkeitsgefälle wieder.

Die Abnahme der  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle ist bei allen Nitrocellulosen in hochkonzentrierten Lösungen erheblicher als in verdünnten. Es werden also die gleichen Erfahrungen an Lösungen der polymerhomologen Nitrocellulosen in bezug auf die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gemacht wie früher bei den Polystyrolen<sup>71)</sup>.

<sup>69)</sup> vergl. die ausführlichen Untersuchungen an Polystyrolen, H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 188.

<sup>70)</sup> B. 62, 3060 [1929]; Ztschr. physik. Chem. (A) 149, 291 [1930]. Zur Untersuchung wurden Viscosimeter benutzt von Gf = 261000/t. Die Daten des verwendeten Viscosimeters sind folgende: v = 0.9625 ccm, R = 0.01462 cm, Capillarlänge = 11.3 cm. Bei Berechnung der  $\eta_{sp}$ -Werte müssen die Hagenbachschen Korrekturen sowohl bei der Lösung wie beim Lösungsmittel berücksichtigt werden; vergl. G. V. Schulz, Ztschr. Elektrochem. 43, 479 [1937]. <sup>71)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 188.

Tabelle 17.  
Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz bei polymerhomologen Nitrocellulosen in Butylacetat bei 20°.

Nitro- cellulose vom Polym.- Grad	Konzentration in		Gf. 500		Gf. 1000		Gf. 2000		Gf. 4000		Gf. 8000		Gf. 16000	
	%	C <sub>gm</sub>	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c_{gm}$										
310	0.0625	0.00227	0.290	128	0.290	128	0.290	128	0.281	124	0.273	120	0.261	115
	0.125	0.00454	0.638	140	0.638	140	0.638	139	0.627	138	0.610	134	0.568	125
	0.250	0.00909	1.53	168	1.52	167	1.49	164	1.46	161	1.41	155		
	0.500	0.0182	4.30	236	4.26	234	4.15	228	3.98	219				
	1.00	0.0363	16.1	443	15.5	427	14.6	403						
870	0.0169	0.000615	0.206	335	0.200	325	0.197	320	0.189	308	0.170	277	0.137	228
	0.0337	0.00123	0.450	366	0.438	356	0.425	346	0.402	327	0.354	288	0.295	240
	0.0675	0.00246	1.03	417	1.00	407	0.95	387	0.87	354	0.76	309	0.63	256
	0.135	0.00491	2.75	560	2.65	540	2.40	489	2.10	430	1.72	350		
	0.270	0.00982	9.4	957	8.3	843	6.9	703	5.5	560				
1530	0.539	0.0197	38.8	1976	30.0	1528								
	0.0080	0.000291	0.186	642	0.177	611	0.165	570	0.145	498	0.122	419	0.099	340
	0.0160	0.000582	0.391	672	0.373	642	0.344	590	0.303	520	0.252	433	0.200	344
	0.0320	0.001165	0.914	784	0.854	733	0.760	652	0.655	563	0.552	460	0.413	355
	0.0640	0.00233	2.28	978	1.73	744	1.48	635	1.15	494	0.848	364		
2650	0.128	0.00466	6.87	1476	5.60	1190	4.27	916	3.34	717	2.45	526		
	0.256	0.00932	22.8	2440	16.3	1750	11.3	1200						
	0.00317	0.000116	0.121	1110	0.121	1038	0.106	916	0.090	776	0.073	630	0.053	457
	0.00633	0.00231	0.282	1222	0.252	1090	0.209	906	0.176	762	0.145	628	0.105	455
	0.0127	0.000462	0.635	1375	0.584	1260	0.499	1060	0.387	837	0.295	638	0.211	457
	0.0253	0.000923	1.35	1465	1.17	1260	0.96	1040	0.77	835	0.59	639	0.42	455
	0.0506	0.00185	3.26	1760	2.61	1415	2.03	1100	1.55	838	1.17	633	0.84	455
	0.1013	0.00369	8.8	2350	6.3	1710	4.55	1230	3.29	892	2.35	637		

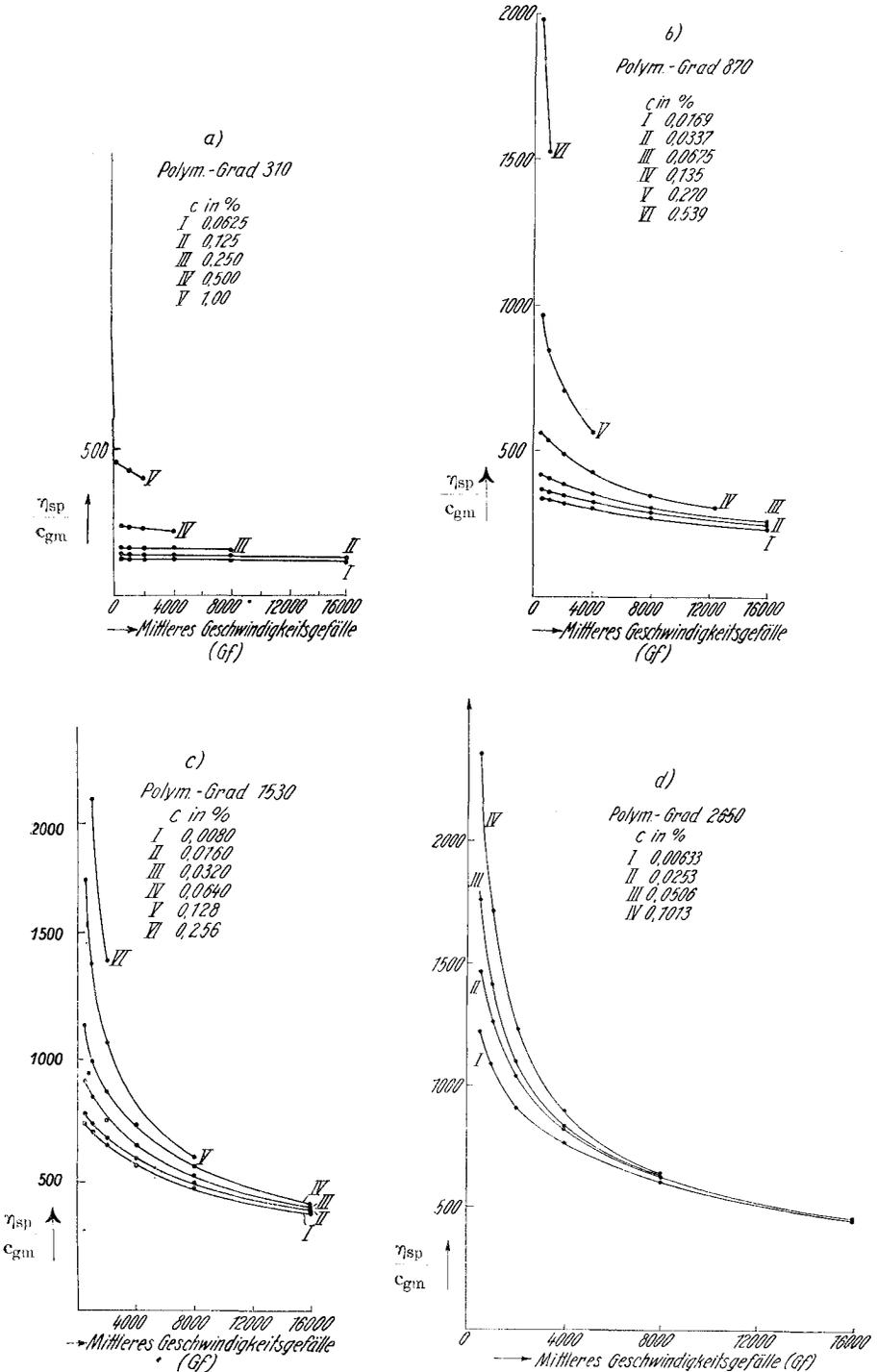


Fig. 6. Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz bei vier polymerhomologen Nitrocellulosen und bei verschiedenen Konzentrationen.

Die  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte von Nitrocellulosen im Gebiet der Sol-Lösung dienen zur Bestimmung des Molekulargewichts nach Formel (1). Nach Tab. 17 und Fig. 6 sind die Änderungen dieser Werte bei Produkten bis zum Polymerisationsgrad 870 mit wachsendem Gefälle so gering, daß diese bei der Berechnung des Molekulargewichts aus den  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werten vernachlässigt werden können. Bei höhermolekularen Produkten sind dagegen die Abweichungen auch in niedrigviscosen Lösungen nicht zu vernachlässigen. Deshalb müssen hier die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte bei möglichst niedrigem Geschwindigkeitsgefälle bestimmt werden. Dabei wurden durch graphische Extrapolation die  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte ermittelt<sup>72)</sup>. In der Tab. 18 sind die

$[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte bei verschiedenem Gefälle, die sich durch graphische Auswertung der Angaben der Tab. 17 ergeben, zusammengestellt.

Tabelle 18.

Abweichungen der  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz bei polymerhomologen Nitrocellulosen.

Polym.-Grad der Nitrocellulose berechnet aus		$[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte bei verschiedenen mittleren Geschwindigkeitsgefällen					
$\left[ \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \right]_{c \rightarrow 0}$ Gf $\rightarrow 0$ aus Fig. 7	$\left[ \frac{c_{gm}}{\eta_{sp}} \right]_{c \rightarrow 0}$ Gf $\rightarrow 0$ aus Fig. 8	Gf. 500	Gf. 1000	Gf. 2000	Gf. 4000	Gf. 8000	Gf. 16000
310	306	117	117	117	114	111	105
765	783	298	293	288	280	256	218
1510	1520	580	565	535	480	415	335
2650	2670	990	950	870	750	620	455

Die graphische Auswertung dieser  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte führt schließlich zu den  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werten, die zur Berechnung des Molekulargewichts dienen.

Vergleicht man die  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte der verschiedenen polymerhomologen Nitrocellulosen, so ändern sich diese proportional dem Polymerisationsgrad, also z. B. bei den Produkten vom Polymerisationsgrad 310 und 2650 im Verhältnis von 1 : 8.5. Bei großem Geschwindigkeitsgefälle sind dagegen die Unterschiede der  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte dieser Produkte weniger beträchtlich; sie stehen bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1600 im Verhältnis wie 1 : 4. So sind unter diesen Bedingungen Lösungen auch der hochmolekularen Produkte relativ wenig viscos. Diese  $\eta_{\infty}$ -Werte, also die Viscosität bei sehr großem Geschwindigkeitsgefälle, sind also zur Charakterisierung der verschiedenen Nitrocellulosen weniger brauchbar als die  $\eta_0$ -Werte.

<sup>72)</sup> Dieses Verfahren ist infolge der s-förmigen Gestalt der Viscositätsgefällkurve nicht genau. Für genaue Messungen wird die spezif. Viscosität bei sehr geringem Geschwindigkeitsgefälle zweckmäßig z. B. im Couetteschen Viscosimeter ermittelt. Zur Molekulargewichtsbestimmung durch Viscositätsmessungen genügt es, die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte bei möglichst geringem Geschwindigkeitsgefälle in einem geeigneten Ostwald-Viscosimeter zu bestimmen; vergl. G. V. Schulz, Ztschr. Elektrochem. **43**, 479 [1937].

Beziehungen zwischen den  $\eta_{\infty}$ -Werten und dem Molekulargewicht sind bis jetzt noch nicht aufgefunden<sup>73)</sup>.

Auffallend ist endlich die Änderung der  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte bei steigender Konzentration mit wechselndem Geschwindigkeitsgefälle. Bei niedrigem Gefälle nehmen die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte mit wachsender Konzentration stark zu, da die Sol-Lösung mit wachsender Konzentration allmählich in eine Gel-Lösung übergeht, in der sich die Fadenmoleküle gegenseitig stören. Bei sehr hohem Gefälle sind dagegen die  $\eta_{sp}/c_{gm}$ -Werte der verschiedenen konzentrierten Lösungen annähernd konstant, sie sind also in Sol- und Gel-Lösung die gleichen. Dieses rührt daher, daß in der stark strömenden Flüssigkeit die langen Fadenmoleküle so weit parallel gelagert sind, daß sie sich nicht gegenseitig stören<sup>74)</sup>. Deshalb nimmt die spezif. Viscosität unter diesen Bedingungen proportional der

Konzentration zu, da durch eine Vermehrung der Konzentration keine vermehrte Störung der Fadenmoleküle eintritt.

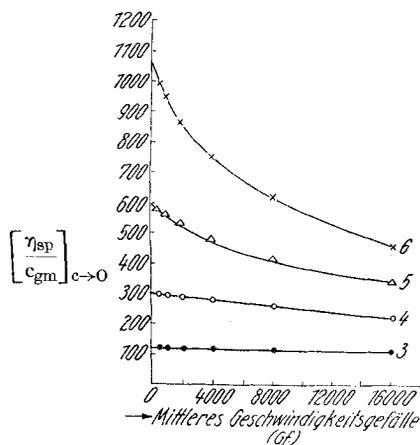


Fig. 7. Abnahme der  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte bei zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle bei vier polymerhomologen Nitrocellulosen.

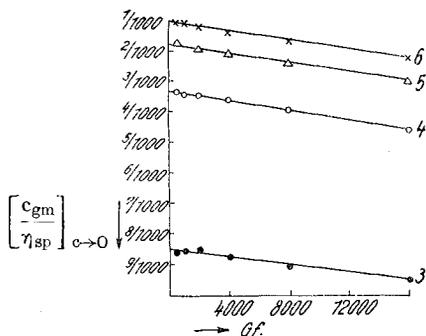


Fig. 8. Änderung der  $[c_{gm}/\eta_{sp}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte von polymerhomologen Nitrocellulosen mit steigendem Gefälle.

In Tab. 18 und Fig. 7 ist die Änderung der  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte mit wachsendem Geschwindigkeitsgefälle angegeben. Trägt man umgekehrt die  $[c_{gm}/\eta_{sp}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte mit wachsendem Geschwindigkeitsgefälle graphisch auf, so zeigt sich, daß diese sich nach Fig. 8 linear und bei hoch- und niedermolekularen Verbindungen im gleichen Verhältnis ändern. Man kann auf Grund dieser Darstellung die  $[\eta_{sp}/c_{gm}]_{c \rightarrow 0}$ -Werte graphisch besser ermitteln<sup>75)</sup> als nach Fig. 7.

Es lassen sich schließlich noch Beziehungen zwischen der Größe der Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz und der Kettenlänge auffinden; darauf wird später eingegangen.

<sup>73)</sup> Die Berechnung der Molekulargewichte aus den  $\eta_{\infty}$ -Werten nach Formel I, wie sie von W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 737 [1935], vorgenommen wurde, um die Unsicherheit der Berechnung des Molekulargewichts aus Viscositätsmessungen zu demonstrieren, ist zwecklos.

<sup>74)</sup> vergl. R. Signer u. H. Gross, Ztschr. physik. Chem. (A) **165**, 161 [1933].

<sup>75)</sup> Allerdings bleibt auch hier unberücksichtigt, daß bei sehr kleinem Gefälle die Viscosität der Lösung die gleiche bleibt.