

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Acetat-Kunstseiden A.-G. „Rhodiaseta“, Freiburg/Br.

Über die Viscosität von Acetylcellulose-Lösungen

Von **Heinrich Lohmann**

(Eingegangen am 20. April 1940)

Die auffälligste und am leichtesten meßbare Eigenschaft hochmolekularer Verbindungen ist die Viscosität ihrer Lösungen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß ihre Untersuchung schon immer ein großes Interesse auf sich gezogen hat. Im Verlauf der Entwicklung der hochmolekularen Chemie wurden besonders durch die Arbeiten H. Staudingers und seiner Schule¹⁾ die Viscositätsverhältnisse verd. Lösungen weitgehend aufgeklärt. Trotz zahlreicher Untersuchungen blieben aber die Vorstellungen über das Gebiet hochkonz. Lösungen recht unbefriedigend²⁾. Dabei ist es gerade dieses Gebiet, das technisch am wichtigsten ist und in dem die hochmolekularen Körper besonders charakteristische Eigenschaften aufweisen. Die Schwierigkeiten für eine Theorie der konz. Lösungen sind vor allem dadurch bedingt, daß außer der Einwirkung der Moleküle des Lösungsmittels auf die Moleküle des gelösten Stoffes letztere aufeinander noch starke Wechselwirkungen ausüben und weiterhin dadurch, daß geringe Beimengungen außerordentlich große Einflüsse auf das Gesamtsystem ausüben. Die gegenseitige Störung der gelösten Moleküle hat

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organ. Verbindungen, Berlin 1931, sowie: Organische Kolloidchemie; Braunschweig 1940.

²⁾ Vgl. W. Philippoff, Cellulosechemie 1936, Seite 57; sowie H. Mark, Allgemeine Grundlagen der hochpolymeren Chemie, Leipzig 1940, S. 261 ff.

z. B. zu der Vorstellung einer Grenzkonzentration³⁾ geführt. In sehr hohen Konzentrationen, wie sie z. B. in der Technik häufig verarbeitet werden müssen⁴⁾, ist die gegenseitige Störung der Moleküle sehr groß und führt zu enorm gesteigerter Viscosität⁵⁾ und stark anormalen Strömungsverhältnissen. Die zahlreichen vorgeschlagenen Formeln für die Beziehung zwischen Viscosität und Konzentration sind in der letzten Zeit verschiedentlich kritisch besprochen worden⁶⁾. Dabei zeigte sich, daß für begrenzte Konzentrationsbereiche wohl einfache Beziehungen gelten, daß aber für größere Konzentrationsbereiche Formeln mit mehreren Konstanten an ihre Stelle treten müssen, deren Gültigkeit mehr oder weniger bedingt ist.

Über die Viscosität von Acetylcellulose-Lösungen liegt bereits ein großes Untersuchungsmaterial vor⁷⁾. So haben z. B. K. Werner und Engelmann⁸⁾ wie K. Werner⁹⁾ den Einfluß des Acetylgehaltes auf die Viscosität untersucht und gefunden, daß in Ameisensäure geringere Unterschiede der Viscosität bei verschiedenem Acetylgehalt auftreten als in Aceton¹⁰⁾. Die Abnahme der Viscosität durch Wasserzusatz wurde von Suida¹¹⁾ sowie Duclaux und Barbière¹²⁾ und anderen untersucht. K. Hess und Mitarbeiter haben eingehende Untersuchungen über das Viscositätsverhalten von Celluloseacetat ausgeführt. Sie untersuchten den Einfluß der Reinigung bzw. des Abbaugrades auf die Strukturviscosität¹³⁾; sie

³⁾ H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, S. 56 ff.

⁴⁾ Die Konzentrationen der Spinnlösungen der Kunstseidenindustrie liegen z. B. in einigen Fällen bei 25% und selbst 30%.

⁵⁾ Nach Philippoff, a. a. O. S. 61 sind Viscositätserhöhungen bis zum Fünfmillionenfachen des Lösungsmittels bei Nitro- und Acetylcellulose beobachtet, wobei noch keine Grenze erreicht wurde.

⁶⁾ Bredée u. de Booy, Kolloid-Z. 79, 31, 43 (1937); J. Sakurada, Kolloid-Z. 82, 345 (1938); vgl. auch H. Mark, Allgemeine Grundlage der Hochpolymeren Chemie, Leipzig 1940; S. 277 ff.

⁷⁾ Vgl. D. Krüger, Zelluloseacetate, Dresden 1933, S. 92 ff.

⁸⁾ Angew. Chem. 1929, S. 438.

⁹⁾ Cellulosechemie 1931, S. 320.

¹⁰⁾ Vgl. auch D. Krüger, Cellulosechemie 1933, S. 120.

¹¹⁾ Cellulosechemie 1931, S. 310.

¹²⁾ J. Chim. physique 28, 313, 1931; C. 31, II, 2719; Barthélemy, C. 1932, 31, II.

¹³⁾ J. Sakurada u. K. Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1174 (1931).

prüften die Viscosität von Celliten in verschiedenen Konzentrationen¹⁴⁾ und schlugen eine „8. Potenzformel“ als Konzentrations-Viscositätsbeziehung vor¹⁵⁾.

In letzter Zeit sind besonders von russischer Seite interessante Beobachtungen über die Beeinflussung der Viscosität von Acetyl- und Nitrocellulose-Lösungen durch Elektrolyte, besonders Calciumsalze mitgeteilt worden. Zuerst wurde von S. Glickman gefunden, daß Nitrocellulose-Lösungen durch Zugabe von Calciumsalzen eine abnorm hohe Viscosität zeigen¹⁶⁾. Auch durch Waschen der Nitrocellulose mit sehr hartem Wasser tritt dieser Effekt auf, der aber in verd. Lösung verschwindet. Die in verd. Lösung gemessene spezifische Viscosität wird demnach durch die geringe Menge Ca-Salze nicht beeinflusst, während in höheren Konzentrationen die Viscosität abnorm erhöht ist. Viscositäts-Konzentrationsformeln würden daher in solchen Fällen keine einfache Beziehungen zum Molekulargewicht geben können. Die Untersuchungen wurden später von verschiedenen Bearbeitern fortgesetzt¹⁷⁾ und auch auf Acetylcellulose ausgedehnt, bei denen die gleichen Effekte auftraten. Es wurde dabei noch festgestellt, daß der Salzeffekt bei Acetylcellulose in Aceton-Lösungen sehr stark auftrat, in Ameisensäure-Lösungen dagegen verschwindet¹⁸⁾. Rogovin und Schljachover¹⁷⁾ erklären die Viscositätserhöhung durch die Bildung von Ca-Brücken, durch die die Moleküle der Nitro- bzw. Acetylcellulose, wahrscheinlich über die noch freien Hydroxylgruppen, zu größeren Molekülkomplexen verbunden werden.

Diese Beobachtungen über den Salzeffekt konz. Cellulose-derivat-Lösungen in organischen Lösungsmitteln wurden in der Kunstseidenindustrie schon vor längerer Zeit gemacht¹⁹⁾; sie haben auch in letzter Zeit zu verschiedenen Patent-

¹⁴⁾ K. Hess u. W. Philippoff, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 688 (1935).

¹⁵⁾ K. Hess u. W. Philippoff, ebenda 70, 639 (1937); sowie W. Philippoff, ebenda 70, 827 (1937).

¹⁶⁾ Kunststoffe 1935, S. 25 u. 120.

¹⁷⁾ Rogovin u. Schljachover, Kolloid-Z. 78, 224 (1937); C. 37, II, 2669; Papkow, Chem. Abstracts 32, 1091 (1938); S. Glickman, Kolloid-Z. 87, 96 (1939).

¹⁸⁾ Rogovin u. Joffe, C. 38, II, 4071.

¹⁹⁾ So liegen unveröffentlichte Versuche der Rhodiaceta, Lyon darüber schon mehrere Jahre zurück.

anmeldungen geführt. In diesen Patenten wird noch festgestellt, daß bei Celluloseacetaten die Viscositätserhöhung durch Ca-Salze von verschiedenen Faktoren beeinflußt wird. So ist z. B. die Viscositätserhöhung bei Produkten geringeren Acetylgehaltes stärker als bei solchen höheren Acetylgehaltes²⁰⁾. Ferner werden Celluloseacetate aus Baumwoll-Linters weniger in ihrer Viscosität durch Ca-Salze erhöht als solche aus Holz-Zellstoff²¹⁾.

Die folgenden Untersuchungen behandeln ebenfalls den Einfluß des Elektrolytgehaltes auf die Viscosität konz. acetonlöslicher Acetylcellulose, wie sie in der Kunstseidenindustrie zur Herstellung von Acetatkunstseide verwendet wurden, wobei besonders der Einfluß des Polymerisationsgrades und des Lösungsmittels berücksichtigt ist. Weiterhin wurde der Zusammenhang mit den Eigenschaften der daraus hergestellten Kunstseide untersucht²²⁾.

Viscosität bei verschiedenen Konzentrationen in Aceton und Eisessig

Zur Untersuchung wurden drei verschiedene Celluloseacetate verwendet, die aus Baumwoll-Linters durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in Essigsäure hergestellt waren. Die Acetylierung wurde dabei so geleitet, daß Produkte verschiedenen Polymerisationsgrades erhalten wurden. Die Triacetate wurden durch Zusatz von etwas Wasser und Schwefelsäure bis zur acetonlöslichen Stufe (Essigsäuregehalt 54 %, etwa 2,4-Acetat) verseift und durch Wasser ausgefällt. Das nachfolgende Auswaschen der Acetate zur restlosen Entfernung der Säuren wurde nun variiert.

Acetat I: Polymerisationsgrad 180²³⁾.

a) Ein Teil wurde mit städtischem Leitungswasser (D. H. 6,3⁰) säurefrei gewaschen.

²⁰⁾ Eastman-Kodak, A. P. 2 126 488; C. 38, II, 4008.

²¹⁾ Eastman-Kodak, A. P. 2 126 489; Franz. P. 826 927; C. 38, II, 3489.

²²⁾ Die Untersuchungen wurden bereits im Jahre 1936 ausgeführt, können jedoch aus internen Gründen erst jetzt veröffentlicht werden.

²³⁾ Der Polymerisationsgrad wurde aus der in verd. Aceton-Lösung (0,1 %-ig) gemessenen spezifischen Viscosität nach dem Staudinger'schen Viscositätsgesetz berechnet. Die K_m -Konstante für Celluloseacetate in Aceton beträgt $9 \cdot 10^{-4}$. Vgl. H. Staudinger u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 535, 95 (1938); Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2521 (1938).

b) Ein anderer Teil wurde mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen und dann mit 0,1%-iger CaCl_2 -Lösung mehrere Stunden behandelt und abgepreßt.

Acetat II: Polymerisationsgrad 200.

a) Mit städtischem Leitungswasser (D. H. 6,3°) säurefrei gewaschen.

b) Mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen.

Acetat III: Polymerisationsgrad 250.

a) Mit städtischem Leitungswasser (D. H. 6,3°) säurefrei gewaschen.

b) Mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen.

Von allen drei Acetaten wurden dann Lösungen in Aceton verschiedener Konzentration (in Gewichtsprozent) hergestellt und ihre Viscosität bei 20° im Kugelfallviscosimeter von Höppler gemessen (Tab. I). Weiterhin wurde noch der Aschegehalt und die spezifische Viscosität der Produkte bestimmt.

Tabelle I

Absolute Viscosität in Aceton bei 20° in zentipoise, gemessen im Höppler-Viscosimeter, Aceton bei 20°: 0,33 zentipoise

Polym.-Grad	180		200		250		
	Ausgewaschen	0,1% CaCl_2 -Lösung	Ausgewaschen	Dest. Wasser	Ausgewaschen	Dest. Wasser	
Aschegehalt in %	0,093	0,121	0,064	0,047	0,088	0,049	
Spez. Viscosität 0,1%-ig ²⁴⁾	0,16	0,17	0,18	0,17	0,23	0,21	
Absolute Viscosität in zentipoise bei 20°	0,2 %	0,45	0,45	0,45	0,45	0,50	0,47
	0,5	0,64	0,66	0,68	0,64	0,77	0,73
	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2	1,7	1,4
	3,0	8,3	11,0	8,9	7,6	22,0	10,9
	6,0	81,3	215,0	89,7	63,6	400,0	89,0
	10,0	860,0	3 990,0	965,0	567,0	4 780,0	1030,0
	15,0	10 200,0	82 400,0	9790,0	4760,0	74 800,0	9870,0

Von den Produkten I und III wurden weiterhin die Viscosität in Eisessig bei 20° im Kugelfallviscosimeter von Höppler bestimmt (Tab. II).

²⁴⁾ Die Konzentration der spezifischen Viscosität bezieht sich auf Gramm pro 100 ccm Lösung.

Tabelle II

Absolute Viscosität in Eisessig bei 20° in Zentipoise, Höppler-Viscosimeter, Eisessig bei 20°: 1,2 zentipoise

Polym.-Grad	180		250		
Ausgewaschen	Stadtwasser	0,1% CaCl ₂ -Lösung	Stadtwasser	Dest. Wasser	
Aschegehalt in %	0,093	0,121	0,088	0,049	
Spez. Viscosität 0,1%-ig ²⁴⁾ in CH ₃ COOH bei 20°	0,18	0,18	0,25	0,23	
Abs. Viscosit. in zentipoise bei 20°	0,5 % 1,0 3,0 6,0 10,0 15,0	2,94 5,73 45,9 497,0 4 990,0 35 000,0	2,87 6,07 50,6 505,0 51 40,0 37 200,0	3,41 8,27 107,0 1 620,0 19 200,0 226 000,0	3,63 9,41 107,0 1 650,0 17 400,0 241 000,0

Die spezifische Viscosität, die in 0,1%-iger (d. i. 0,0382 — grundmolaren) Lösung gemessen wurde, zeigte, wie schon Rogovin und Schljachover²⁵⁾ bei Nitrocellulose fanden, praktisch keinen Einfluß vom Aschegehalt und auch die 0,2 und 0,5%-igen Lösungen in Aceton noch nicht. Bei einer 1%-igen Acetonlösung zeigt das Acetat vom Polymerisationsgrad 250 beim Waschen mit Stadtwasser schon eine geringe Viscositäts-erhöhung und bei den höheren Konzentrationen wird der Einfluß sehr groß. Das mit CaCl₂ behandelte Acetat vom Polymerisationsgrad 180 zeigt in 15%-iger Lösung in Aceton eine annähernd gleiche Viscosität wie das vom Polymerisationsgrad 250 mit Stadtwasser gewaschene, während letzteres mit destilliertem Wasser gewaschen eine um fast eine Zehnerpotenz geringere Viscosität hat. Geringe Unterschiede im Aschengehalt der Produkte, die meist unter 0,1% liegen, verursachen also sehr große Unterschiede in der Viscosität der konz. Acetonlösungen.

In Eisessig fallen dagegen diese anormalen Viscositäts-erscheinungen völlig fort und der Konzentrationsanstieg der Viscosität verläuft praktisch unabhängig vom Salzgehalt und wird lediglich durch den Polymerisationsgrad bedingt. Die

²⁵⁾ Kolloid-Z. 78, 224 (1937).

durch die Ca-Salze verursachten Assoziationen der Moleküle können also in Essigsäure nicht auftreten¹⁰⁾. An sich aber ist die Viscosität der Lösungen in Eisessig wesentlich höher als in Aceton. Dies ist aber wohl durch die höhere Viscosität des Eisessigs selbst bedingt.

Einfluß der Viscosität auf die Festigkeit der Kunstseiden

Die oben untersuchten sechs Acetatproben wurden nach dem Trockenspinnverfahren aus konz. Acetonlösung zu Kunstseide versponnen. Das Spinnverfahren wurde bei allen Proben völlig gleichartig durchgeführt, um Unterschiede im Faserbau, die einen großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften²⁶⁾ ausüben, möglichst auszuschalten. Von allen Proben wurden Fäden von 100 den. mit 32 Fasern gesponnen und auf ihre Bruchfestigkeit und Bruchdehnung untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tab. III.

Tabelle III
Viscosität und mechanische Eigenschaften der Fäden

Polym.-Grad	180		200		250	
	Stadt- wasser	0,1% CaCl ₂ - Lösung	Stadt- wasser	Dest. Wasser	Stadt- wasser	Dest. Wasser
Spez. Viscosität in Aceton 0,1% . .	0,16	0,17	0,18	0,17	0,23	0,21
Viscosität 15% in Aceton	10200	82400	9790	4760	74800	9870
Viscosität 15%-ig. in Eisessig . . .	35000	37200	—	—	226000	241000
Festigkeit } trocken	1,27	1,27	1,40	1,38	1,60	1,46
	g/den. } naß	0,71	0,73	0,78	0,78	1,00
Bruch- } trocken	21,9	21,6	22,7	24,3	19,6	19,6
	dehg. in % } naß	33,5	31,3	32,3	33,9	26,7

Die Festigkeit ist also lediglich abhängig von der spezifischen Viscosität im Gebiet von Sollösungen, also vom Polymerisationsgrad. Die Viscosität in konz. Salzlösung zeigt nur in Eisessig

²⁶⁾ Vgl. darüber H. Lohmann, Angew. Chem. 53, 107 (1940).

Proportionalität mit der Festigkeit²⁷⁾, während in Aceton die Salzeffekte völlig falsche Verhältnisse vortäuschen. Um alle Salzeffekte in Aceton auszuschalten ist es also erforderlich, die Viscosität in ganz verd. Lösung zu messen. Die Verdünnung muß um so größer sein, je höherpolymer das zu untersuchende Celluloseacetat ist.

Der Einfluß verschiedener Salze auf die Viscosität

Der Einfluß verschiedener Salze auf die Viscosität wurde genauer untersucht. Es wurden zu 100 ccm einer 7^o/_o-igen Lösung von Acetylcellulose (Prod. Ia Polymerisationsgrad 180) je 1 ccm verschiedener Salzlösungen zugegeben. Von allen untersuchten Salzen hatte jedoch CaCl₂ den weitaus stärksten Effekt. Im beschränkten Maß hatte auch SrCl₂ einen viscositätserhöhenden Einfluß. Andere Ca-Salze²⁸⁾ sowie Mg-, Al- und Alkalisalze usw. hatten praktisch keinen Einfluß. In der folgenden Tab. IV ist weiterhin der Einfluß steigender Mengen CaCl₂ auf die 7^o/_o-ige Celluloseacetat-Lösung in Aceton dargestellt. Die Lösungen enthalten noch 0,7^o/_o Wasser. Außer der Viscosität bei 15^o und 40^o wurde noch die Klarheit²⁹⁾ der Lösungen gemessen.

Mit zunehmendem CaCl₂-Zusatz findet also eine dauernde Viscositätszunahme statt, die von einer Zunahme der Trübung begleitet ist. Die Viscosität bei 40^o zeigt ebenfalls eine Zunahme mit steigendem CaCl₂-Zusatz, die jedoch hinter der Zunahme bei 15^o zurückbleibt. Die die Viscositätszunahme bewirkenden Assoziationen beruhen also auf temperaturabhängigen Nebervalenzbindungen. Ein Zusatz von Wasser wirkt ebenfalls im Sinne einer Viscositätserniedrigung; noch stärker als Wasser wirken Säuren, dies wurde schon von Rogovin und Mitarbeiter

²⁷⁾ Der Einfluß der Viscosität bzw. des Polymerisationsgrades auf die Festigkeit wurde bei Acetylcellulose schon von K. Werner an Filmen festgestellt: *Angew. Chem.* **42**, 438 (1929).

²⁸⁾ Bei Nitrocellulose-Lösungen wurde von Rogovin u. Mitarb. gefunden, daß CaCl₂ keinen viscositätserhöhenden Einfluß ausübt, wohl aber Ca(OH)₂ und ganz besonders Waschen mit hartem Wasser; *Kolloid-Z.* **78**, 224 (1937).

²⁹⁾ Es wurde bei der Klarheitsmessung die Schichthöhe bestimmt, unter der ein schwarzer Punkt unsichtbar wird.

bei Nitrocellulose gefunden. Die durch CaCl_2 bewirkten Assoziationen werden also durch Wasser zerstört. Ähnlich wie Wasser, allerdings im schwächeren Grade, wirkt auch Alkohol.

Tabelle IV

Zusatz von CaCl_2 zu 7%-iger Celluloseacetat-Lösung in Aceton

Zusatz zur Lösung	Viscosität in Zentipoise ³⁰⁾		Verhältnis der Viscosität 15°/40°	Klarheit in mm Schichthöhe
	bei 15°	bei 40°		
0,7% H_2O ohne CaCl_2 . . .	156	34,9	4,4	—
0,7% H_2O + 0,0016% CaCl_2	167	39,5	4,2	132
dsgl. 0,008 % „	193	40,1	4,8	142
dsgl. 0,016 % „	234	44,9	5,2	142
dsgl. 0,038 % „	270	58,2	4,7	119
dsgl. 0,048 % „	389	61,5	6,3	113
dsgl. 0,064 % „	427	66,9	6,4	104
dsgl. 0,16 % „	466	80,0	5,8	77
dsgl. 0,32 % „	4600	322,0	14,3	53
2% H_2O + 0,32 % „	224	—	—	14
dsgl. 0,64 % „	450	—	—	10
0% H_2O + 0,01 % „	1270	83	15	—
dsgl. 0,1 % „	65700	—	—	—

In völlig wasserfreier Acetonlösung ist demnach die Wirkung des CaCl_2 -Zusatzes auf die Viscosität ganz besonders hoch³¹⁾. Die Zunahme der Viscosität durch CaCl_2 führt schließlich zu völligem Gelieren der Produkte, wobei häufig eine Trennung des Systems in eine feste und eine dünnflüssige Phase, eine Art Synärese zu beobachten ist. Diese Erscheinung tritt vor allem nach längerem Stehenlassen ein, z. B. bei Zusatz von 0,32% CaCl_2 zu einer 7%-igen Lösung nach etwa 14 Tagen.

Die Zunahme der Trübung durch CaCl_2 ist besonders interessant im Hinblick auf das anfängliche Klarerwerden von Acetylcellulose-Lösungen durch Wasserzusatz, das zunächst mit einer Viscositätsabnahme verbunden ist. Die Erscheinungen

³⁰⁾ Die Viscositäten wurden mit einem Ostwald-Viscosimeter gemessen.

³¹⁾ Daß es sich hierbei um eine spezifische Salzwirkung und nicht um einen Entwässerungseffekt handelt, folgt daraus, daß entwässertes Na_2SO_4 selbst bei 1% Zusatz die Viscosität nicht verändert.

sind wohl im Sinne einer Aggregation bzw. Desaggregation zu deuten.

In einigen weiteren Untersuchungen wurde der Einfluß von CaCl_2 auf Acetylcellulose-Lösungen in anderen Lösungsmitteln untersucht, wobei folgendes festgestellt wurde.

Acetonlösliches Celluloseacetat wird in folgenden Lösungsmitteln durch CaCl_2 in der Viscosität nicht beeinflusst:

m-Kresol, Methylenchlorid-Alkohol (8 zu 2 in Volumen),
Glykolformal, Dioxan, Aceton-Alkohol (10%).

In den folgenden Lösungsmitteln trat dagegen eine Viscositätserhöhung durch CaCl_2 auf:

In Anilin und Äthylformiat schwach; in Methyläthylketon, Methylacetat und Chloroform-Aceton (1:1) sehr stark!

In Methyläthylketon tritt die Trennung in ein festes Gel und eine dünne Lösung besonders deutlich auf. Demnach geben alle Lösungsmittel mit Hydroxyl- oder Äthergruppen keinen Salzeffekt, während solche mit Ester- bzw. Ketongruppen ihn geben. In ersteren Lösungsmitteln kommt es also nicht zur Assoziationsbildung, da wahrscheinlich die CaCl_2 -Moleküle selbst mit den Lösungsmittelmolekülen reagieren, während bei der zweiten Gruppe von Lösungsmitteln die Bindung des CaCl_2 an die Celluloseacetat-Moleküle stärker ist. Ein Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel ist nicht ersichtlich. Es sei noch erwähnt, daß bei Triacetat in keinem Lösungsmittel ein Salzeffekt gefunden wurde, so daß die freie Hydroxylgruppe des Celluloseacetat-Moleküls für das Zustandekommen des Salzeffektes verantwortlich zu machen ist.

Zusammenfassung

Die in Aceton durch CaCl_2 bewirkte anormale Viscositätserhöhung verdeckt in konz. Lösung, die zwischen Festigkeit und Viscosität der Acetylcellulosen bestehende Proportionalität. Die Viscosität in Eisessig wird durch CaCl_2 nicht beeinflusst. Ähnlich verhalten sich Lösungsmittel mit Hydroxyl- oder Äthergruppen, während Ester und Ketone starken Einfluß aufweisen. Die Viscositätserhöhung ist wahrscheinlich auf Aggregation der Moleküle zu größeren Aggregaten zurückzuführen und kann

schließlich zum völligen Gelieren des Systems führen. Ein Zusatz von Wasser oder anderen Hydroxylverbindungen, sowie Temperaturerhöhung zerstört die Komplexe. Ihre Bildung ist auf die Wirkung der freien Hydroxylgruppe zurückzuführen, da Cellulose-triacetat-Lösungen keinen Salzeffekt aufweisen. Diese Untersuchungen zeigen, daß bei der theoretischen Behandlung der Viscositätserscheinungen die chemischen Verhältnisse in jedem einzelnen Fall genau berücksichtigt werden müssen, da es sonst nicht möglich sein wird, Beziehungen zwischen Viscosität und Konstitution aufzufinden.