

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

255. Mitteilung¹⁾:

Über das Cellulosexanthogenat

Von **H. Staudinger** und **F. Zapf**²⁾

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Juli 1940)

I. Micellarer oder makromolekularer Bau der Cellulosexanthogenate

Über das Cellulosexanthogenat und die Natur seiner viscosen Lösungen findet man trotz seiner technischen Bedeutung in der Literatur keine einheitliche Auffassung. Die einen Autoren nehmen entsprechend der Meyer-Markschen Micellartheorie an³⁾, daß bei der Xanthogenierung der festen Cellulose die Cellulosemicellen, also die Cellulosekrystallite, die Bündel von Hauptvalenzketten darstellen, nur an der Oberfläche xanthogeniert werden, während im Innern der Micellen noch unveränderte Cellulose vorhanden ist. Th. Lieser⁴⁾, der diese Micellartheorie verfißt, stützt seine Auffassung durch die Beobachtung, daß nach der Ersetzung der Xanthogenatgruppen durch Methoxylgruppen und nach der Acetolyse der Methyläther etwa 50% Cellobioseacetat erhalten wird⁵⁾. Letzteres soll aus Hauptvalenzketten der Cellulose entstanden

¹⁾ 254. Mitteilung: Techn. Mitt. des Hauses der Technik 33, Septemberheft 1940; zugleich 63. Mitteilung über Cellulose, vgl. Cellulosechemie 18, 25 (1940).

²⁾ Diss. F. Zapf, Freiburg i. Br. 1940, D 25.

³⁾ Meyer u. Mark, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 593 (1928).

⁴⁾ Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. 483, 132 (1930); 511, 128 (1934); 522, 56 (1936).

⁵⁾ Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. 470, 104 (1929); 483, 135 (1930); Monomethylcelluloseacetat und Dimethylcelluloseacetat wurden nicht gefunden.

sein, die im Innern der Micellen gelagert sind. Diese Auffassung stützt W. Schramek¹⁾ durch die weitere Feststellung, daß eine xanthogenierte Faser noch das Röntgendiagramm der Natroncellulose liefert; denn das Röntgendiagramm müßte sich nach seiner Auffassung ändern, wenn in den Krystalliten die Celluloseketten gleichmäßig xanthogeniert wären. Die Kolloidteilchen in den Lösungen des Xanthogenates besitzen nach diesen Autoren einen micellaren Bau, der durch folgende Abb. 1 schematisch veranschaulicht werden kann.

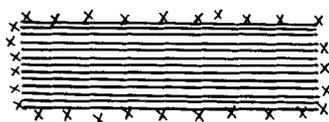


Abb. 1
Schematische Darstellung einer
xanthogenierten Cellulosemicelle.
X = Xanthogenatgruppen

Andererseits wurde bewiesen, daß die Kolloidteilchen in verd. Lösungen der Cellulosexanthogenate Makromoleküle sind, und zwar dadurch, daß eine Reihe von polymerhomologen Cellulosexanthogenaten in polymeranaloge Cellulosen umgewandelt wurden²⁾. Die Xanthogenierung der Cellulosekrystallite erfolgt also ähnlich wie z. B. die Alkylierung, nämlich derart, daß sämtliche Cellulosemoleküle annähernd gleichmäßig in Reaktion treten. Bei der gewöhnlichen Xanthogenierung wird

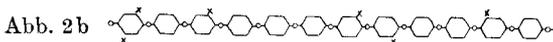
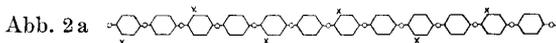


Abb. 2a Regelmäßig und Abb. 2b unregelmäßig substituiertes Cellulosexanthogenat.
Schemat. Formeln des Cellulosexanthogenats. X = Xanthogenatgruppen

dabei pro 2 Glucosereste ungefähr eine Xanthogenatgruppe substituiert. Diese Xanthogenierung erfolgt voraussichtlich nicht derart, daß genau jeder zweite Glucoserest eine Xanthogenatgruppe trägt (vgl. Abb. 2a), sondern die Xanthogenatgruppen werden nicht ganz gleichmäßig in der Cellulosekette verteilt sein, so daß möglicherweise sogar ein Glucoserest mehrere Xanthogenatgruppen trägt, dafür andere Glucosereste unxanthogeniert bleiben, wie die Abb. 2b wiedergibt.

¹⁾ W. Schramek u. F. Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 331 (1935).

²⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1995 (1938).

Durch eine solche unregelmäßige Anordnung der Xanthogenatgruppen in den Fadenmolekülen könnte die Liesersche Beobachtung eine Erklärung finden, daß bei der acetolytischen Spaltung der aus den Cellulosexanthogenaten entstandenen Methyläther Cellobioseacetat erhalten wird¹⁾.

Aus Baumwolle hergestellte Faserxanthogenate verhalten sich bei der Quellung ähnlich wie die native Baumwolle, wie

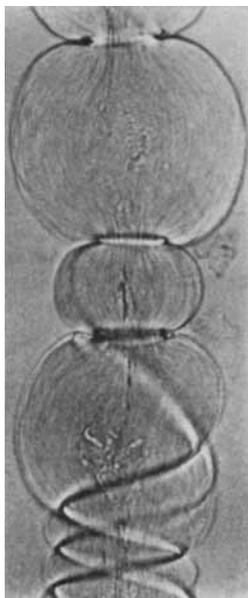


Abb. 3a. Baumwolle.
Quellung in Schweizer-
Lösung. Vergr. 380-mal

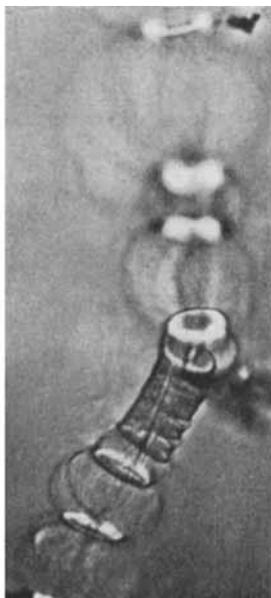


Abb. 3b. Baumwollxantho-
genat. Quellung in Wasser.
Vergr. 350-mal

die mikroskopische Untersuchung zeigt²⁾; z. B. zeigen sie Kugelquellung beim Behandeln mit Wasser, also dieselben Erscheinungen, die die Baumwolle beim Behandeln mit Schweizers Reagens aufweist. Die Kugelquellung von Baumwollxanthogenat in Wasser und von Baumwolle in Schweizers Reagens wird durch Abb. 3b und 3a wiedergegeben.

¹⁾ Ob und wie weit eine Entmethylierung dabei erfolgt, muß noch untersucht werden.

²⁾ Untersuchungen von M. Staudinger.

Durch frühere Versuche wurde nachgewiesen, daß beim Lösen der Baumwolle in Schweizers Reagens nicht etwa die Micellen nur an der Oberfläche verkupfert werden¹⁾, sondern die Cellulose löst sich dabei makromolekular, und die Verkupferung erstreckt sich über das ganze Fadenmolekül. Deshalb ist auch beim Cellulosexanthogenat ein entsprechendes Verhalten zu erwarten, und die Cellulosexanthogenate werden nicht micellar, sondern makromolekular gelöst. Dabei existiert nicht ein Cellulosexanthogenat, sondern eine polymerhomologe Reihe derselben; weiter können die Fadenmoleküle verschiedener Länge mehr oder weniger stark xanthogeniert sein. So ist ein sehr mannigfaltiges Verhalten bei den Cellulosexanthogenatlösungen zu erwarten; denn die kolloiden Eigenschaften derselben werden nicht nur von der Länge der Fadenmoleküle abhängen, sondern auch mit dem Xanthogenierungsgrad variieren, und endlich wird ihre spezifische Viscosität wie die der Lösungen von allen heteropolaren Molekülkolloiden durch Elektrolitzusatz stark beeinflußt.

Für die Technik ist es von großer Bedeutung, einen klaren Entscheid zu erhalten²⁾, ob die eine oder die andere Auffassung über den Bau der Cellulosexanthogenate zutreffend ist. Sollten diese einen micellaren Bau besitzen, so würden die Micellen der Cellulose durch eine Xanthogenierung an der Oberfläche in Lösung gebracht werden; bei der Entxanthogenierung würden die zurückgebildeten Micellen den Faden aufbauen. Um einen Faden mit ähnlich guter Festigkeit wie die der Naturfaser zu erhalten, wäre es dann wohl gegeben, die Micellen der Cellulose möglichst zu schonen, um sie unverändert aus dem Verband der Naturfaser oder des Zellstoffes herauszulösen und wieder abzuscheiden.

Bei der anderen Auffassung hängt die Festigkeit der Faser von der Größe und der Anordnung der Makromoleküle in der Kunstfaser ab. Ist dies zutreffend, so wird man also dafür Sorge tragen müssen, daß die Fadenmoleküle der Lösungen möglichst wenig abgebaut werden, und daß ihre Anordnung in dem Faden eine möglichst günstige ist. Durch die folgenden

¹⁾ Entsprechend der Auffassung von Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. 528, 276 (1937); 532, 94 (1937).

²⁾ Vgl. die Arbeit von O. Kratky, „Micellarer Aufbau der Cellulose und ihrer Derivate“, Z. angew. Chem. 53, 153 (1940).

Untersuchungen wurde bestätigt, daß die makromolekulare Auffassung über den Bau der Cellulosexanthogenate zutreffend ist. Dies gilt allerdings nur für ihre verdünnten Lösungen. Ob in den konzentrierten, 7—10%-igen Spinnlösungen neben solvatisierten, d. h. gelösten, Fadenmolekülen auch noch Pakete von Fadenmolekülen vorhanden sind, die unvollkommen solvatisiert, also nicht vollständig gelöst sind, läßt sich auf Grund der nachstehenden Untersuchungen noch nicht entscheiden¹⁾.

II. Über die Darstellung der Cellulosexanthogenate

Zur Darstellung von Cellulosexanthogenaten wurden Linters²⁾, Baumwolle oder Ramie³⁾ mit ungefähr der 30-fachen Gewichtsmenge 18%-iger reiner Natronlauge 2 Stunden stehen gelassen und dann auf das $3\frac{1}{2}$ -fache des Cellulosegewichtes abgepreßt. Die erhaltene Alkalicellulose wurde rasch zerfasert und mit ungefähr der gleichen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff (auf Cellulose berechnet) bei Zimmertemperatur geschüttelt. Bei der Darstellung schwach xanthogener Produkte betrug die Xanthogenierungsdauer 3—4 Stunden, bei der von stark xanthogenierten 10—12 Stunden. Um Xanthogenate von verschiedenem Polymerisationsgrad zu erhalten, wurden einmal durch Bleichen mehr oder weniger stark abgebaute Linters benutzt, weiter wurde die Alkalicellulose durch Stehen an der Luft mehr oder weniger autoxydativ abgebaut⁴⁾. Zur Darstellung von Xanthogenaten mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von über 800 wurde gereinigte Baumwolle vom Durchschnittspolymerisationsgrad 2800 oder gereinigte Ramie vom Durchschnittspolymerisationsgrad 2500 verwandt; ferner wurde in Stickstoffatmosphäre gearbeitet, um einen autoxydativen Abbau der Cellulose zu vermeiden⁵⁾. Ob man die Cellulosen in poly-

¹⁾ Vgl. dazu G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A, 184, 1 (1939).

²⁾ Für die entgegenkommende Überlassung des Materials danken wir der Direktion der Temming A.-G., Glückstadt, verbindlichst.

³⁾ Für die freundliche Überlassung des Materials danken wir der Direktion der Deutschen Ramie-Gesellschaft, Emmendingen, bestens.

⁴⁾ Über den Abbau der Cellulose bei der „Vorreife“ vgl. H. Staudinger u. J. Jurisch, Zellstoff u. Papier 18, 690 (1938).

⁵⁾ Nach unseren Erfahrungen läßt sich Ramie leichter xanthogenieren als Baumwolle. Ein Ramiexanthogenat löst sich vollständig in Wasser auf, während ein Baumwollxanthogenat häufig noch einige unlösliche Fäserchen enthält.

meranalogue Xanthogenate überführen kann, wurde nicht weiter untersucht.

Die erhaltenen Xanthogenate sind je nach der Xanthogenierungsdauer orange bis rotbraun gefärbt. Die stark abgebauten Produkte von einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 300—600 sind kautschukartig, während die höherpolymeren Produkte Faserstruktur aufweisen.

Zur Reinigung wurden die rohen Produkte mit Äthylalkohol mehrmals ausgewaschen¹⁾, dann wurde der Alkohol durch Äther verdrängt, und die Xanthogenate wurden im Hochvakuum getrocknet. Die gereinigten Xanthogenate sind schwach gelb. Sie müssen im Hochvakuum aufbewahrt werden, da sie beim Stehen an der Luft durch Kohlensäureeinwirkung rasch zersetzt und unlöslich werden.

Schon nach früheren Erfahrungen²⁾ enthalten die Xanthogenate mehr Natrium gebunden als sich für die Xanthogenatgruppen berechnet. Dieser Überschuß von Natriumhydroxyd muß chemisch gebunden sein, denn er läßt sich durch mehrfaches Auswaschen nicht entfernen. Wir stellten aus Cellulosen von verschiedenstem Durchschnittspolymerisationsgrad Xanthogenate her, mit dem Resultat, daß diese ungefähr nach gleicher Reinigung die gleiche Zusammensetzung besitzen (vgl. Tab. 1).

Schließlich stellten wir durch unterschiedliche Xanthogenierungsdauer Produkte von annähernd gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad mit verschiedenem Xanthogenatgehalt her, und zwar solche, die pro 2 Glucosereste etwa 1 Xanthogenatgruppe enthalten, bis zu solchen, in denen pro Glucoserest 1 Xanthogenatgruppe substituiert ist. Bei allen diesen Produkten ist der Natriumgehalt wesentlich größer als für reine Xanthogenate. Es ist noch etwa $\frac{1}{2}$ Natriumhydroxyd auch in diesen Xanthogenaten pro Xanthogenatgruppe gebunden (vgl. Tab. 2).

¹⁾ Nach H. Staudinger u. G. Daumiller ist der Äthylalkohol günstiger als der Methylalkohol; vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1995 (1938).

²⁾ E. Heuser u. M. Schuster, Cellulosechemie 7, 17 (1926); Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. 464, 43 (1928); Rassow u. Aehnelt, Cellulosechemie 10, 169 (1929); H. Fink, Stahu u. Matthes, Z. angew. Chem. 47, 602 (1934).

Tabelle 1

Analysenwerte ¹⁾ von Cellulosexanthogenaten von etwa gleichem Xanthogenatgehalt und verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad

Präparat Nr.	DP	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für		
				Cell-O-CS ₂ Na	Cell-O-CS ₂ Na, 1/2 NaOH	Cell-O-CS ₂ Na, NaOH
1	340	20,3	10,7	7,3	10,9	14,6
2	425	19,9	11,2	7,2	10,7	14,3
3	670	18,0	11,9	6,5	9,7	12,9
4	860	19,1	12,7	6,9	10,3	13,7
5	890	22,2	10,0	8,0	12,0	15,9
6	1080	21,3	11,1	7,7	11,5	15,3
7	1250	20,4	12,3	7,4	11,0	14,6
8	1330	21,5	13,1	7,8	11,6	15,4

Berechnet für C₆H₉O₅CS₂Na, 1/2 NaOH S 22,8 Na 12,3%

Tabelle 2

Analysenwerte von Cellulosexanthogenaten von etwa gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad und verschiedenem Xanthogenatgehalt

Präparat Nr.	DP	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für		
				Cell-O-CS ₂ Na	Cell-O-CS ₂ Na, 1/2 NaOH	Cell-O-CS ₂ Na, NaOH
9	380	11,4	9,1	4,1	6,1	8,2
10	360	13,4	8,9	4,9	7,2	9,6
11	450	15,7	8,1	5,7	8,5	11,2
12	550	18,1	8,2	6,5	9,7	12,9
13	420	18,4	11,4	6,7	9,9	13,1
14	540	20,6	12,1	7,4	11,1	14,7
15	580	22,8	11,6	8,3	12,3	16,4
16	580	23,3	11,6	8,5	12,6	16,7

Berechnet für C₆H₉O₅CS₂Na, 1/2 NaOH S 22,8 Na 12,3%

„ „ C₁₂H₁₉O₁₀CS₂Na, 1/2 NaOH „ 14,5 „ 7,8%

„ „ C₁₈H₂₉O₁₅CS₂Na, 1/2 NaOH „ 10,6 „ 5,7%

Zur weiteren Reinigung wurden die Xanthogenate umgefällt. Dazu wurden hochxanthogenierte Produkte in 1 n-kohlensäurefreier Natronlauge in der Kälte gelöst. Diese viscose Lösung wird mit der etwa 10-fachen Menge gekühltem Äthanol überschichtet. Beim raschen und heftigen Umschütteln scheidet sich dann das Xanthogenat in Flocken aus²⁾. Durch dieses Um-

¹⁾ Die Analysen wurden in der mikrochemischen Abteilung des hiesigen Instituts von Dr. S. Kautz ausgeführt.

²⁾ Gießt man die Xanthogenatlösungen in Alkohol oder setzt man Alkohol denselben zu, so wird das Produkt in nicht so günstiger Form ausgeschieden.

fällen wird das Xanthogenat von geringen Mengen Natriumcarbonat und Natriumthiocarbonat befreit, aber gleichzeitig tritt auch eine Abspaltung von Xanthogenatgruppen ein. Während die Ausgangsprodukte pro Glucoserest ungefähr 1 Xanthogenatgruppe tragen, enthalten die umgefällten Produkte ungefähr pro 1,5 Glucoserest 1 Xanthogenatgruppe. Der Natriumhydroxydgehalt der Xanthogenate wird aber durch dieses Umfällen relativ nicht verringert (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3

Analysenwerte von mit Äthylalkohol ausgefällten Cellulosexanthogenaten

Präparat Nr.	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für		
			Cell-O-CS ₂ Na	Cell-O-CS ₂ Na, 1/2 NaOH	Cell-O-CS ₂ Na, NaOH
17 1-mal um-	14,95	8,25	5,45	8,06	10,75
18 gefällt	16,07	9,14	5,78	8,61	11,50
19 2-mal um-	16,28	8,15	6,91	8,72	11,64
20 gefällt	15,99	8,15	6,80	8,58	11,41

Berechnet für C₁₂H₁₉O₁₀CS₂Na, 1/2 NaOH S 14,5 Na 7,8 %

Um zu prüfen, ob die 2-mal umgefällten Xanthogenate frei von beigemengtem Natriumthiocarbonat sind, wurde nach der Methode von H. Fink¹⁾ der γ -Wert bestimmt. Diese Zahl gibt an, wieviel Xanthogenatgruppen pro 100 Glucosereste substituiert sind. Zur Bestimmung dieses γ -Wertes wurde nach der Vorschrift die verdünnte Xanthogenatlösung in der Kälte mit 0,5 n-Essigsäure genau neutralisiert und das xanthogenatsaure Natriumsalz durch Schütteln mit Chloracetyldiäthylamid²⁾ in den unlöslichen Thioglykolsäurediäthylamid-ester übergeführt. Diese in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkte können durch Auswaschen leicht gereinigt werden. Aus dem Stickstoffgehalt läßt sich dann der γ -Wert ermitteln (vgl. Tab. 4).

Aus diesen γ -Werten wurde der Schwefel- und Natriumgehalt der Xanthogenate berechnet, unter der Voraussetzung, daß 1/2 Mol. Natriumhydroxyd chemisch gebunden ist. Die ge-

¹⁾ H. Fink, Stahn u. Matthes, Z. angew. Chem. 47, 602 (1934).

²⁾ Für die liebenswürdige Überlassung einer größeren Menge des Präparates danken wir Herrn Dr. H. Fink, früher Wolfen, jetzt I. G. Rottweil, bestens.

fundene Zusammensetzung der umgefällten Xanthogenate stimmt mit den so berechneten Werten überein, ein Zeichen dafür, daß salzfreie Xanthogenate nach dem Umfällen vorlagen¹⁾.

Tabelle 4
Zusammenhang zwischen γ -Wert und Xanthogenatgehalt
von 2-mal umgefällten Cellulosexanthogenaten

Präparat Nr.	S	Na	N	γ - Wert	Formel aus γ -Wert	Berechnet aus Formel	
	%	%	%	%		S %	Na %
19	16,28	8,15	3,13	63	$(C_6H_9O_5)_{1,6} \cdot CS_2Na, \frac{1}{2} NaOH$	16,96	9,16
20	15,99	8,15	2,93	56	$(C_6H_9O_5)_{1,8} \cdot CS_2Na, \frac{1}{2} NaOH$	15,65	8,44
21	20,34	10,65	3,55	80	$(C_6H_9O_5)_{1,25} \cdot CS_2Na, \frac{1}{2} NaOH$	20,00	10,79

III. Versuche zur Darstellung von reinen Cellulosexanthogenaten

Da nach den Analysen der Tab. 1, 2, 3 und 4 die Xanthogenate entsprechend den früheren Erfahrungen stets einen Überschuß von Natrium enthalten, der voraussichtlich als Natriumhydroxyd gebunden ist, so versuchten wir diesen durch Bindung an schwache Säuren zu entfernen. Dazu lösten wir die Xanthogenate in verdünnter Natronlauge in der Kälte und verwandten zum Ausfällen ein Gemisch von Alkohol und schwachen Säuren, wie Essigsäure, Phenol und schließlich Acetessig-ester. In allen Fällen ist der Schwefelgehalt der auf diese Weise ausgeschiedenen Xanthogenate wesentlich geringer als der der Ausgangsprodukte, und zwar ist auf etwa 4 Glucosereste eine Xanthogenatgruppe gebunden, während die Ausgangsprodukte auf 1 Glucosestrest ungefähr 1 Xanthogenatgruppe enthalten. Der Natriumgehalt entspricht aber nicht dem von theoretisch reinen Xanthogenaten, sondern, wie bei früheren Produkten, ist etwa $\frac{1}{2}$ Natriumhydroxyd auf eine Xanthogenatgruppe gebunden; also der Überschuß von Natriumhydroxyd läßt sich auch durch schwache Säuren nicht entfernen, ein Zeichen für die feste Bindung desselben im Cellulosexanthogenat.

¹⁾ Bei der Bestimmung des γ -Wertes muß die Umsetzung sehr rasch in der Kälte erfolgen, da neutrale Xanthogenatlösungen durch Hydrolyse sehr schnell zerfallen. Bei unrichtigem Arbeiten fallen deshalb die γ -Werte zu gering aus.

Tabelle 5

Zusammensetzung von Cellulosexanthogenaten nach Behandlung mit schwachen Säuren

Fällungs- mittel	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für		
			Cell-O-CS ₂ Na	Cell-O-CS ₂ Na, 1/2 NaOH	Cell-O-CS ₂ Na, NaOH
Äthylalkohol + Phenol	8,35 9,27	4,36 4,91	3,02 3,36	4,42 4,91	6,00 6,60
Äthylalkohol + 0,1 n-Essig- säure	7,89	4,40	2,85	4,25	5,60
Äthylalkohol + Acetessig- ester	7,63 6,94	4,20 3,87	2,75 2,50	4,12 3,70	5,48 4,94
Berechnet für			C ₂₄ H ₃₉ O ₂₀ CS ₂ Na	S 8,6	Na 3,1 %
„	„	„	C ₂₄ H ₃₉ O ₂₀ CS ₂ Na, 1/2 NaOH	„ 8,4	„ 4,5 %
„	„	„	C ₂₄ H ₃₉ O ₂₀ CS ₂ Na, NaOH	„ 8,2	„ 5,8 %

IV. Beweis für den makromolekularen Bau der Xanthogenate durch polymeranaloge Umsetzung zu Cellulosen

Um den Beweis für den makromolekularen Bau der Cellulosexanthogenate zu führen, wurden diese in der früheren Arbeit¹⁾ durch vorsichtiges Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte in Cellulosen verwandelt; der Polymerisationsgrad dieser Cellulosen wurde durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens bestimmt. Durch polymeranaloge Umsetzung ist bewiesen, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen der Cellulose in Schweizers Reagens makromolekular und nicht micellar gebaut sind²⁾. Es ist weiter für die polymerhomologe Reihe dieser Faserzellulosen der Beweis geliefert, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle von niederen Gliedern bis zu denen von hohem Polymerisationsgrad gültig ist³⁾.

Der Polymerisationsgrad der Xanthogenate läßt sich ebenso wenig wie der der Cellulosen durch direkte osmotische Messungen

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1995 (1938).

²⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3132, (1930); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937); H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2296, (1937).

³⁾ H. Staudinger, Papierfabrikant **36**, 373, 381, 473, 481 (1938).

ermitteln; ganz abgesehen davon, daß hier Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden vorliegen, deren osmotische Untersuchungen Schwierigkeiten bereiten, sind diese alkalischen Lösungen von Cellulosexanthogenaten so sauerstoffempfindlich, daß bei der längeren Versuchsdauer der osmotischen Messungen sich ein Abbau nicht vermeiden läßt; so läßt sich der Polymerisationsgrad der Xanthogenate nicht direkt ermitteln. Wenn aber in den Lösungen der Cellulosexanthogenate Makromoleküle desselben Bauprinzips vorliegen, wie in denen von Cellulose in Schweizers Reagens, dann muß auch für die Xanthogenate das Viscositätsgesetz für Linearkolloide gültig sein. Es muß also zwischen Viscosität und Polymerisationsgrad die Beziehung gelten: $\eta_{sp}/c = K_m \cdot P$. Ist diese Annahme zutreffend, dann müssen die η_{sp}/c -Werte von Cellulosexanthogenaten in Natronlauge, zu denen von Cellulose in Schweizers Reagens, (η_{sp}/c'), in einem konstanten Verhältnis stehen. Es muß also

$$\eta_{sp}/c : (\eta_{sp}/c') = K_m : K_m' = K_v$$

sein. K_v ist dabei eine Konstante, die das Verhältnis der Konstanten von polymeranalogen Produkten angibt¹⁾. Da K_m für Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens $5 \cdot 10^{-4}$ beträgt, so kann man K_m' , die Konstante für Cellulosexanthogenate, berechnen, falls K_v bekannt ist.

Zur Durchführung dieser Versuche erhebt sich aber die Schwierigkeit, daß es praktisch nie gelingt, Xanthogenate von verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad mit vollkommen gleichem Schwefelgehalt, also völlig polymerhomologe Vertreter, herzustellen. Aus der früheren Arbeit von Staudinger und Daumiller²⁾ geht schon hervor, daß die η_{sp}/c -Werte der Cellulosexanthogenate und damit auch ihre K_m -Konstante von dem Sulfidierungsgrad stark abhängt; und zwar ist sie bei schwach xanthogenierten Produkten größer als bei stärker xanthogenierten.

Um die Abhängigkeit der K_m -Konstanten vom Xanthogenatgehalt kennen zu lernen, stellten wir zuerst eine Reihe von Xanthogenaten mit annähernd gleichem Durchschnitts-

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 118.

²⁾ A. a. O.

polymerisationsgrad aber unterschiedlichem Xanthogenatgehalt her. Bei diesen Produkten bestimmten wir das Verhältnis der η_{sp}/c -Werte der Xanthogenate zu den η_{sp}/c -Werten der regenerierten Cellulosen in Schweizers Reagens. Die Viscositätsmessungen der Xanthogenate wurden dabei wie früher in 2n-Natronlauge ausgeführt. Aus diesen K_v -Werten berechneten wir die K_m -Konstante der Xanthogenate von verschiedenem Xanthogenatgehalt. Diese wird nach Tab. 6 mit zunehmendem Xanthogenatgehalt regelmäßig kleiner.

Tabelle 6
Abhängigkeit der K_m -Konstanten der Cellulosexanthogenate vom Sulfidierungsgrad

Präparat Nr.	S %	Na %	η_{sp}/c -Werte der Xanthog. in 2n-NaOH	η_{sp}/c -Werte der regener. Cellulose in Schweizers Reagens	DP der regener. Cellulose	K_v	$K_m \cdot 10^4$ der Xanthog.
9	11,4	9,1	0,160	0,190	380	0,84	4,2
10	13,4	8,9	0,151	0,182	360	0,83	4,1
11	15,7	8,1	0,177	0,226	450	0,78	3,9
12	18,1	8,2	0,182	0,274	550	0,67	3,4
13	18,4	11,4	0,139	0,212	420	0,65	3,3
14	20,6	12,1	0,148	0,268	540	0,55	2,8
15	22,8	11,6	0,147	0,291	580	0,52	2,6
16	23,3	11,6	0,149	0,292	580	0,51	2,6

In der graphischen Darstellung (vgl. Abb. 4) sind nicht nur die in dieser Arbeit ermittelten K_m -Konstanten der Xantho-

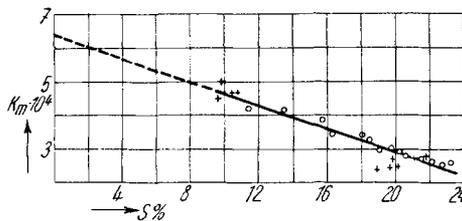


Abb. 4. Abhängigkeit der K_m -Konstanten der Cellulosexanthogenate vom Sulfidierungsgrad.

[O Eigene Produkte, + Produkte aus früherer Arbeit¹⁾]

genate eingetragen, sondern auch die in der früheren Arbeit gewonnenen¹⁾. Die Abweichungen sind wohl darauf zurück-

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1995 (1938).

zuführen, daß die Xanthogenate in der früheren Arbeit nicht gleichmäßig hergestellt und gereinigt wurden. Aus der Abb. 4 kann man für ein Xanthogenat von bestimmtem Sulfidierungsgrad seine K_m -Konstante graphisch bestimmen.

Ermittelt man durch Extrapolation die K_m -Konstante für Lösungen von xanthogenatfreien Cellulosen in 2*n*-Natronlauge, so erhält man den Wert $6,4 \cdot 10^{-4}$. Durch direkte Viscositätsmessungen von stark abgebauten Baumwollcellulosen in Natronlauge wurde früher eine K_m -Konstante gefunden, die 10—20% höher ist als die der Cellulose, die also $5,5 \cdot 10^{-4}$ beträgt¹⁾. Die jetzt auf anderem Wege durch Extrapolation ermittelte Konstante weicht also von der experimentell bestimmten nicht wesentlich ab.

Nachdem es jetzt möglich ist, von Cellulosen verschiedenen Sulfidierungsgrades aus dem Xanthogenatgehalt die K_m -Konstante zu bestimmen, wurde eine Reihe von polymerhomologen Xanthogenaten hergestellt, deren Durchschnittspolymerisationsgrad zwischen 350 und 1300 lag²⁾. Von diesen Xanthogenaten und den daraus hergestellten Cellulosen wurden die η_{sp}/c -Werte bestimmt und daraus die K_v -Werte, also das Verhältnis der η_{sp}/c -Werte, ermittelt. Aus diesen K_v -Werten wurden die K_m -Konstanten für die verschiedenen Xanthogenate berechnet. Endlich wurden für die einzelnen Xanthogenate aus dem Schwefelgehalt mittels der graphischen Darstellung Nr. 4 die K_m -Konstanten für die Cellulosexanthogenate abgelesen. Diese stimmen mit den experimentell bestimmten (vgl. Spalte 6 und 7 der Tab. 7) überein. Berechnet man endlich aus den η_{sp}/c -Werten der Cellulosen in Schweizers Reagens (vgl. Spalte 4 der Tab. 7) den Durchschnittspolymerisationsgrad dieser regenerierten Cellu-

¹⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1565 (1937).

²⁾ Die Herstellung noch höherpolymerer Produkte ist schwierig, weil die Natroncellulose zu leicht durch Spuren von Sauerstoff abgebaut wird. Höherpolymere Xanthogenate werden sich nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gewinnen lassen. Xanthogenate von einem Polymerisationsgrad unter 300 lassen sich umgekehrt wieder durch Umfällen schwer reinigen; denn sie neigen dazu, schmierig auszufallen. Der Xanthogenatgehalt dieser Produkte ist nicht vollständig gleich. Die Herstellung polymerhomologer Xanthogenate mit gleichem Xanthogenatgehalt macht experimentell große Schwierigkeiten.

losen (Spalte 8 der Tab. 7) und ermittelt aus den K_m -Konstanten der Xanthogenate, die sich aus der graphischen Darstellung ergeben (Spalte 7 der Tab. 7), den Durchschnittspolymerisationsgrad der Xanthogenate (Spalte 9), so erkennt man, daß die Xanthogenate fast den gleichen Durchschnittspolymerisationsgrad wie die Cellulosen besitzen. Mithin ist bei der Überführung dieser verschiedenen polymerhomologen Cellulosexanthogenate in Cellulosen der Durchschnittspolymerisationsgrad erhalten geblieben. Es ist also an diesem Material nochmals der Beweis geliefert, daß die Umsetzungen von Cellulosexanthogenaten zu Cellulosen polymeranalog verlaufen. Somit ist die Aussage gesichert, daß die Kolloidteilchen in den verdünnten Lösungen der Cellulosexanthogenate Makromoleküle sind. Damit ist eine Streitfrage, die die Cellulosechemie in den letzten 10 Jahren beschäftigt hat, erledigt.

Tabelle 7

Vergleich der η_{sp}/c -Werte einer polymerhomologen Xanthogenatreihe von etwa gleichem Xanthogenatgehalt, mit denen der daraus erhaltenen Cellulosen in Schweizers Reagens

Präparat Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
S %	Na %	η_{sp}/c -Werte der Xanthog. in 2 n-NaOH	η_{sp}/c -Werte der regener. Cellulose in Schweizers Reagens	K_v	$K_m \cdot 10^4$ der Xanthog. aus K_v berechnet	$K_m \cdot 10^4$ der Xanthog. aus Abb. 4	DP der regener. Cellulose	DP der Xanthog. aus Spalte 7	
1	20,3	10,7	0,097	0,171	0,57	2,9	2,9	340	330
2	19,9	11,2	0,119	0,212	0,56	2,8	3,0	425	400
3	18,0	11,9	0,201	0,335	0,60	3,0	3,3	670	610
4	19,1	12,7	0,254	0,480	0,59	3,0	3,1	860	820
5	22,2	10,0	0,246	0,445	0,55	2,8	2,6	890	940
6	21,3	11,1	0,275	0,541	0,51	2,5	2,7	1080	1020
7	20,4	12,3	0,338	0,624	0,54	2,7	2,9	1250	1170
8	21,5	13,1	0,343	0,664	0,52	2,6	2,7	1330	1270

V. Viscositätsmessungen an Lösungen von Cellulosexanthogenaten

1. Vergleich von homöopolaren und heteropolaren Linearkolloiden

Die kolloiden Lösungen von Cellulosexanthogenaten gehören zur Gruppe der heteropolaren Linearkolloide. Somit müssen diese Lösungen ein ähnliches Verhalten in bezug auf

die Viscosität aufweisen wie die von polyacrylsaurem Natrium. Die Lösungen von heteropolaren Linearkolloiden unterscheiden sich von denen von homöopolaren dadurch, daß durch die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen eine Reihe von anormalen Viscositätserscheinungen verursacht werden¹⁾.

Bei den homöopolaren Linearkolloiden sind die η_{sp}/c -Werte in dem Gebiet der Sollösungen konstant, um im Gebiet der Gellösungen stark anzusteigen. Eine solche Konstanz der η_{sp}/c -Werte findet man bei heteropolaren Linearkolloiden auch im Gebiet der Sollösungen nicht; denn dort sind in ganz verdünnten Lösungen die η_{sp}/c -Werte hoch, um im Gebiet der Sollösungen zuerst abzufallen und endlich im Gebiet der Gellösungen wieder anzusteigen. Weiter wird die Viscosität eines heteropolaren Molekülkolloids durch Elektrolytzusatz stark erniedrigt, um erst bei hohem Elektrolytzusatz konstant zu werden. Durch diesen Zusatz wird die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen, die die anormale hohe Viscosität verursachen, zurückgedrängt und schließlich ganz aufgehoben. Deshalb verhalten sich Lösungen von heteropolaren, linearmakromolekularen Stoffen bei genügendem Zusatz von Elektrolyt wie solche von homöopolaren. Endlich zeigen die Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden besonders starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz; bei größerem Geschwindigkeitsgefälle ist eine Lösung weniger viscos als bei geringerem. Die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen stellt eine sehr lockere Verbindung zwischen denselben her, die eine hohe Viscosität der Lösungen verursacht. Beim Strömen wird diese so hervorgerufene Strukturierung gestört, d. h. es werden die unregelmäßigen, locker verbundenen Fadenionen in der Strömungsrichtung geordnet; deshalb ist eine stärker strömende Lösung weniger viscos als eine langsam fließende. Diese polyionischen Viscositätserscheinungen²⁾ werden durch genügenden Elektrolytzusatz aufgehoben; alsdann zeigt eine solche Lösung

¹⁾ Vgl. den Beitrag von E. Trommsdorff in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A 181, 249, 283 (1938).

²⁾ Vgl. H. Staudinger u. E. Trommsdorff, a. a. O.; H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 60.

nur makromolekulare Viscositätserscheinungen, wie sie in Lösungen homöopolarer Molekülkolloide vorgefunden werden¹⁾. Die dann auftretenden Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz werden durch die Orientierung der Fadenmoleküle in der strömenden Flüssigkeit bewirkt, wie durch die Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung derartiger Lösungen von R. Signer nachgewiesen wurde²⁾.

Wenn also in den Lösungen der Cellulosexanthogenate nicht Micellen, sondern Natriumsalze der polybasischen Cellulosexanthogensäuren vorliegen, dann müssen sich diese Lösungen wie die des polyacrylsäuren Natriums verhalten. Dies ist nach folgenden Untersuchungen in der Tat der Fall.

2. Zersetzung von wäßrigen Lösungen von reinen³⁾ Cellulosexanthogenaten

Eine Untersuchung des Viscositätsverhaltens von Cellulosexanthogenaten stößt auf die Schwierigkeit, daß wäßrige Lösungen von reinen Cellulosexanthogenaten außerordentlich unbeständig sind. Durch Hydrolyse entstehen nämlich aus den Salzen die freien Xanthogensäuren, die unter Abspaltung der Xanthogensäurereste zerfallen. Diese Hydrolyse findet bei 20° ziemlich rasch statt, so daß nach mehrstündigem Stehen eine wäßrige Lösung von reinen Cellulosexanthogenaten weitgehend zersetzt ist; nach 3-tägigem Stehen ist eine verdünnte, wäßrige Xanthogenatlösung fast vollständig zu Cellulose hydrolysiert. Dabei findet auch bei Ausschluß von Luft ein geringer Abbau der Cellulose statt, der noch weiter untersucht werden muß⁴⁾.

Um die Hydrolyse und den Abbau zu verfolgen, wurde der γ -Wert eines Xanthogenates nach Stehen in einer sehr

¹⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2921 (1929); H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1993 (1937).

²⁾ R. Signer, Z. physik. Chem. Abt. A **150**, 257 (1930); R. Signer u. H. Gross, Z. physik. Chem. Abt. A **165**, 161 (1933); R. Signer u. G. Böhm, Helv. chim. Acta **14**, 1370 (1931).

³⁾ Unter „reinen“ Cellulosexanthogenaten verstehen wir dabei solche, die durch mehrfaches Umfällen gereinigt sind und pro Xanthogenatgruppe $\frac{1}{2}$ Natriumhydroxyd gebunden enthalten.

⁴⁾ Es muß noch untersucht werden, ob Spuren von Sauerstoff diesen Abbau bewirken, oder ob er evtl. durch Schwefel oder sonstige Nebenprodukte beim Zerfall der Xanthogenate verursacht wird.

verd. Lösung bei 20° bestimmt, ferner der Durchschnittspolymerisationsgrad der regenerierten Cellulose ermittelt. Die Abnahme der γ -Werte geht aus Tab. 8 hervor.

Tabelle 8
Zersetzung von verd. wäßrigen Cellulosexanthogenatlösungen
beim Stehen bei 20° ($c = 0,3$ g/Liter)

Zeit in Stunden	% N	γ -Wert	DP der regenerierten Cellulosen
0	3,13	63	850
2	1,51	22	710
72	1,04	13	700

Diese Zersetzung läßt sich auch durch Änderung der spezifischen Viscosität verfolgen. Bei 20° nimmt nämlich die spezifische Viscosität einer solchen Lösung rasch ab, und zwar weit stärker als dem Abbau der Cellulose entspricht.

Tabelle 9
Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung
eines Cellulosexanthogenates in Wasser bei 20° ($c = 0,2946$ g/Liter)

Zeit in Stunden nach dem Ansetzen der Lösung	η_{sp}	η_{sp}/c
1 $\frac{1}{2}$	1,88	6,38
2	1,80	6,12
3	1,68	5,70
5	1,39	4,72
23	1,03	3,49

Beim Erhitzen auf 60° ist der Viscositätsabfall sehr beträchtlich. Bei längerem Erhitzen flockt schließlich Cellulose aus.

Tabelle 10
Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung
eines Cellulosexanthogenates in Wasser bei 0°, 20° und 60°
nach 48-stündigem Stehen ($c = 0,2656$ g/Liter)

Temperatur	η_{sp}	η_{sp}/c
0°	0,975	3,67
20°	0,981	3,70
60° (1/4 Stde. erwärmt)	0,599	2,26
Nach Abkühlen auf:		
20°	0,585	2,21
0°	0,604	2,27

Auch bei 0° erfolgt bei längerem Stehen noch eine bemerkbare Zersetzung.

Tabelle 11
Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung
eines Cellulosexanthogenates in Wasser bei 0° ($c = 0,2656$ g/Liter)

Zeit in Stunden	η_{sp}	η_{sp}/c
1 $\frac{1}{2}$	1,53	5,77
2	1,52	5,73
3	1,50	5,65
4 $\frac{1}{2}$	1,49	5,62
6 $\frac{1}{2}$	1,47	5,54
9	1,42	5,35
23	1,31	4,94
46	0,98	3,69

In einigen Fällen beobachteten wir sowohl bei 0° als auch bei 20° zuerst einen kleinen Viscositätsanstieg. Erst bei längerem Stehen erfolgte entsprechend der Tab. 10 und 11 ein Abfall der Viscosität. Möglicherweise beruht dieser Viscositätsanstieg darauf, daß bei Abspaltung von Xanthogenatgruppen Lösungen von xanthogenatärmeren Cellulosexanthogenaten entstehen, die nach Tab. 6 eine höhere K_m -Konstante besitzen als die xanthogenatreicheren. Lösungen von xanthogenatärmeren Cellulosexanthogenaten müssen höher viscos sein als gleichkonzentrierte Lösungen von polymeranalogen xanthogenatreichen Produkten. Die sehr niederviscosen Lösungen, die sich beim Zersetzen der Cellulosexanthogenate bilden, sind voraussichtlich keine makromolekularen Lösungen von sehr schwach xanthogenierten Cellulosen in Wasser, sondern hier haben sich die Celluloseketten zu größeren Partikeln zusammengelagert. Für einen derartigen Aufbau spricht die Beobachtung, daß diese Lösungen allmählich trüb werden, um schließlich Cellulose in Flockenform auszuscheiden¹⁾.

3. Zersetzung von Lösungen von Cellulosexanthogenaten in Natronlauge

Sehr viel beständiger als die Lösungen von reinen Cellulosexanthogenaten in Wasser sind solche in 2n-Natronlauge. Dort tritt auch nach mehrstündigem Stehen keine starke Abnahme der spezifischen Viscosität ein.

¹⁾ Diese Lösungen von Cellulose in Wasser sollen noch weiter untersucht werden.

Tabelle 12

Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulosexanthogenates in 2n-Natronlauge beim Stehen unter Stickstoff bei 20°
($c = 0,3715$ g/Liter)

Zeit in Stunden	η_{sp}	η_{sp}/c
1½	0,1310	0,352
2	0,1285	0,346
3	0,1278	0,344
7	0,1250	0,337
10	0,1232	0,332
28	0,1170	0,315

Beim Durchleiten von Luft wird dagegen die Viscosität einer solchen Lösung erheblich vermindert (vgl. Tab. 13). Dabei wird die Cellulose stark abgebaut.

Tabelle 13

Änderung der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulosexanthogenates in 2n-Natronlauge beim Durchleiten von Luft bei 20°
($c = 0,4664$ g/Liter)

Zeit in Stunden	η_{sp}	η_{sp}/c
1½	0,1668	0,358
1¾	0,1530	0,329
2	0,1430	0,307
3	0,1223	0,263
4	0,1171	0,256
6	0,1060	0,228

In den technischen Viscoselösungen ist der Abbau durch Autoxydation relativ gering. Schon verschiedene frühere Untersuchungen bewiesen, daß der Abbau der Cellulose wesentlich in der Vorreife stattfindet, also durch Autoxydation der Natroncellulose; dagegen sind die hochviscosen alkalischen Lösungen der Xanthogenate relativ beständig¹⁾. Wir beobachteten ebenfalls, daß eine 2%-ige Xanthogenatlösung nach 5-tägigem Stehen nur zu etwa 10% abgebaut war. Der Polymerisationsgrad der regenerierten Cellulose betrug sofort 850, nach 5-tägigem Stehen 760.

¹⁾ Vgl. E. Heuser u. M. Schuster, Cellulosechemie 7, 17 (1926); A. Lottermoser u. Wulsch, Kolloid-Z. 83, 180 (1938); W. Viereg, Papierfabrikant 37, 269 (1939); A. Lottermoser, Zellwolle dtsh. Kunstseiden-Ztg. 45, 91 (1940).

4. Abhängigkeit der η_{sp}/c -Werte der Cellulose-xanthogenate von der Konzentration der Natronlauge

Wie bei Lösungen von polyacrylsäurem Natrium, so ändert sich auch die Viskosität der Cellulosexanthogenate mit Elektrolytzusatz, und zwar nimmt sie mit steigendem Gehalt an anorganischen Elektrolyten ab, da die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen unterbunden wird. Wir benutzten dabei zum Lösen von Cellulosexanthogenaten Natronlauge verschiedener Konzentration, da nur in alkalischer Lösung die Cellulosexanthogenate relativ beständig sind. Andere neutrale Elektrolyte, wie Kochsalz und Ammoniumchlorid, begünstigen die Hydrolyse und die Zersetzung des Xanthogenates¹⁾. Bei zwei Xanthogenaten verschiedenen Polymerisationsgrades wurde die gleiche Feststellung gemacht, daß mit Zunahme der Konzentration der Natronlauge die η_{sp}/c -Werte stark sinken, um in höherer Konzentration konstant zu werden.

Tabelle 14

Abhängigkeit der η_{sp}/c -Werte von Cellulosexanthogenatlösungen von der Konzentration der Natronlauge bei 20°

Produkt	Norm. der Natronlauge	c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
I	0,0	0,070	0,075	1,072
		0,073	0,078	1,068
	0,5	0,320	0,105	0,327
		0,310	0,101	0,325
	2	0,358	0,061	0,169
		0,528	0,090	0,170
	4	0,414	0,072	0,173
		0,300	0,050	0,167
II	0,05	0,469	0,183	0,390
	0,1	0,472	0,157	0,333
	0,2	0,570	0,156	0,273
	0,5	0,546	0,115	0,211
	1	0,573	0,107	0,187
	2	0,688	0,094 ₇	0,138
	4	0,640	0,087	0,136

¹⁾ Vgl. Bestimmung des Reifegrades nach Hottenroth, Chemiker-Ztg. 1915, 119; K. Götze, „Kunstseide u. Zellwolle“, Verlag Springer 1940, S. 288.

Das wesentliche Ergebnis dieser Messungen besteht darin, daß Lösungen von Cellulosexanthogenaten in 2 n-Natronlauge sich wie solche von homöopolaren Molekülkolloiden verhalten.

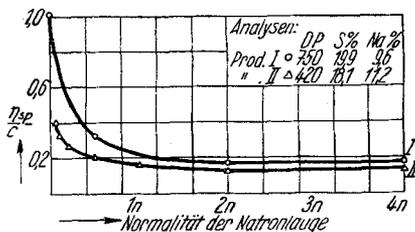


Abb. 5

Abhängigkeit der η_{sp}/c -Werte von der Konzentration der Natronlauge

Die Viscosität solcher Lösungen ist also abhängig von der Länge der Fadenionen, und für diese Lösungen ist das Viscositäts-gesetz für Fadenmoleküle gültig. Deshalb konnten an solchen Lösungen die polymeranalogen Umsetzungen studiert werden.

5. Änderung der spezifischen Viscosität von Cellulosexanthogenatlösungen mit steigender Konzentration

Die Änderung der spezifischen Viscosität von Cellulosexanthogenatlösungen mit steigender Konzentration wurde zunächst bei 20° bestimmt. Die Resultate sind infolge der erwähnten Unbeständigkeit der wäßrigen Xanthogenatlösungen nicht sehr genau. Um die Hydrolyse zurückzudrängen, wurden die Messungen bei 0° vorgenommen. Nach Tab. 15 sind die η_{sp}/c -Werte in geringer Konzentration hoch, um bei wachsender Konzentration abzufallen und nachher wieder anzusteigen (vgl. auch Abb. 6).

Auch in dieser Hinsicht verhalten sich also Lösungen von Cellulosexanthogenaten wie die des polyacrylsauren Natriums. Nach W. Kern¹⁾ läßt sich diese Änderung der η_{sp}/c -Werte darauf zurückführen, daß die spezifische Viscosität der Lösungen von heteropolaren Molekülkolloiden von zwei Faktoren bestimmt wird; einmal von ihren Eigenschaften als Elektrolyt, dem ionalen Faktor, und weiter von dem makromolekularen Aufbau der gelösten Verbindungen, dem makromolekularen Faktor. Der starke Abfall der η_{sp}/c -Werte in sehr verd.

¹⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A 181, 283 (1938).

Tabelle 15

Änderung der η_{sp}/c -Werte der Lösungen von reinem Cellulosexanthogenat (Präparat 19) in Wasser mit wachsender Konzentration bei 0°

c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
0,0062	0,0441	7,11
0,0089	0,0527	5,90
0,0153	0,0848	5,54
0,0303	0,1719	5,67
0,0536	0,346	6,45
0,1160	0,923	7,96
0,1512	1,506	9,95

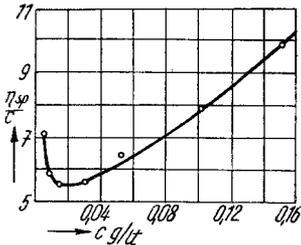


Abb. 6.
Änderung der η_{sp}/c -Werte von
Lösungen reiner Cellulosexantho-
genate in Wasser mit steigender
Konzentration bei 0°

Lösung im Gebiet der Sollösung wird durch den ionalen, der Wiederanstieg derselben im Gebiet der Gellösungen durch den makromolekularen Faktor bedingt.

Unterbindet man nun diese Schwarmbildungen dadurch, daß man das Cellulosexanthogenat statt in Wasser in 2n-Natronlauge löst, und führt man in diesen Lösungen Viscositätsmessungen bei verschiedener Konzentration aus, dann findet man eine Konstanz der η_{sp}/c -Werte im Gebiet der Sollösungen, also in einem Gebiet, in dem die spezifische Viscosität nicht über 0,2 steigt¹⁾. Übersteigt man die Grenzviscosität, so nehmen in Lösungen höherer Viscosität, also im Gebiet der Gellösungen, die η_{sp}/c -Werte stark zu, wie das bei allen homöopolaren Linearkolloiden der Fall ist (vgl. Tab. 16 und Abb. 7).

6. Polyionische und makromolekulare Viscositätserscheinungen der Cellulosexanthogenatlösungen

Um die Abweichungen der Lösungen von Cellulosexanthogenaten vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zu studieren,

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 56.

Tabelle 16

Änderungen der η_{sp}/c -Werte von Cellulosexanthogenatlösungen in 2 n-Natronlauge bei 20° mit steigender Konzentration

c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
0,268	0,068	0,254	4,00	1,324	0,331
0,409	0,104	0,254	5,33	1,998	0,375
0,570	0,146	0,256	6,00	2,49	0,415
1,020	0,264	0,259	8,00	4,02	0,502
1,109	0,293	0,264	10,00	6,15	0,615
2,40	0,690	0,288			

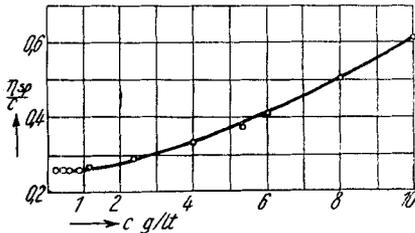


Abb. 7.
Konzentrationsabhängigkeit der η_{sp}/c -Werte eines Cellulosexanthogenates in 2 n-Natronlauge bei 20°

wurden Lösungen eines reinen Cellulosexanthogenats bei 20° im Ubbelohdeschen Viscosimeter bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle untersucht. Das Geschwindigkeitsgefälle wurde dabei mittels der Formel von H. Kroepelin¹⁾ bestimmt. Wie zu erwarten, sinkt die spezifische Viscosität wäßriger Lösungen mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle sehr beträchtlich.

Diese Änderungen sind, wie oben ausgeführt, auf die Störungen in der Schwarmbildung zwischen den Fadenionen zurückzuführen. Es handelt sich hier um polyionische Viscositäterscheinungen. Macht man mit dem gleichen Xanthogenat Viscositätsmessungen in 2 n-Natronlauge bei steigendem Geschwindigkeitsgefälle, so sinkt die Viscosität um einen relativ geringen Betrag. Diese anormalen Viscositäterscheinungen werden lediglich durch die Länge der Fadenmoleküle hervorgerufen; es handelt sich hier um linear makromolekulare Vis-

¹⁾ H. Kroepelin, Ber. dtsh. chem. Ges. 62. 3056 (1929);

$$Gf. = \frac{8 v}{3 \pi R^3 t}$$

Dabei ist v die durch das Viscosimeter fließende Flüssigkeitsmenge, R der Kapillarenradius, t die Ausflußzeit.

Tabelle 17

Abhängigkeit der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulose-xanthogenates vom DP 1100 in Wasser vom Geschwindigkeitsgefälle bei 20°
($c = 0,4096$ g/Liter)

Geschwindigkeitsgefälle	η_{sp}	η_{sp}/c	Geschwindigkeitsgefälle	η_{sp}	η_{sp}/c
160	2,436	5,95	535	1,757	4,29
180	2,332	5,68	650	1,656	4,05
200	2,248	5,49	765	1,508	3,68
250	2,053	5,01	850	1,354	3,31
340	1,916	4,68	950	1,153	2,83
440	1,830	4,47			

cositätserscheinungen¹⁾, wie sie in allen Lösungen von homöopolaren Molekülkolloiden bei genügender Länge der Fadennoleküle auftreten. Aus den Messungen der Tab. 18 geht also hervor, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz in solchen Lösungen vernachlässigt werden können, wenn man die Viscositätsmessungen an niederviscosen Lösungen bei geringem Geschwindigkeitsgefälle vornimmt. Es ist dann nicht notwendig, die η_{sp}/c -Werte auf die Konzentration 0 und auf das Geschwindigkeitsgefälle 0 zu extrapolieren²⁾.

Tabelle 18

Abhängigkeit der spezifischen Viscosität der Lösung eines Cellulose-xanthogenates vom DP 1100 in 2n-Natronlauge vom Geschwindigkeitsgefälle bei 20° ($c = 0,4046$ g/Liter)

Geschwindigkeitsgefälle	η_{sp}	η_{sp}/c	Geschwindigkeitsgefälle	η_{sp}	η_{sp}/c
330	0,161	0,398	790	0,144	0,356
360	0,156	0,386	950	0,142	0,351
390	0,158	0,391	1100	0,138	0,341
480	0,150	0,371	1250	0,138	0,341
635	0,151	0,373			

Es ist also nachgewiesen, daß sich Lösungen von Cellulose-xanthogenaten völlig wie die von heteropolaren linear makromolekularen Molekülkolloiden verhalten.

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg 1940, S. 84.

²⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1993 (1937).