

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

Molekulargewichtsbestimmungen und Viscositätsuntersuchungen an abgebauten Cellulosetriacetaten

271. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von H. Staudinger und K. Eder²⁾

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1941)

1. Über die K_m -Konstanten von Cellulosetriacetaten

Für Stoffe mit Fadenmolekülen wie die Cellulosetriacetate gilt folgende Beziehung zwischen der Viscositätszahl η_{sp}/c und dem Polymerisationsgrad $P^3)$.

$$(1) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P.$$

Die K_m -Konstante wird dadurch experimentell bestimmt, daß bei verschiedenen Vertretern der polymerhomologen Reihe das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad nach einer physikalischen Methode ermittelt und dann nachgeprüft wird, ob zwischen diesen Größen und den Viscositätszahlen eine konstante Beziehung besteht. Bei den ersten Versuchen wurde bei einer Reihe von hemikolloiden und mesokolloiden Cellulosetriacetaten das Molekulargewicht nach der kryoskopischen

¹⁾ 270. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 158, 303 (1941); zugleich 68. Mitteilung über Cellulose. 67. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 158, 233 (1941).

²⁾ Diss. K. Eder, Freiburg 1940, D 25.

³⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg 1940, S. 51.

Methode¹⁾ oder nach der Endgruppenmethode nach Bergmann und Machemer²⁾ ermittelt. Weiter haben Herzog und Deripasko³⁾ sowie Büchner und Samwell⁴⁾ Molekulargewichte von mesokolloiden Cellulosetriacetaten nach der osmotischen Methode bestimmt, verbunden mit Viscositätsmessungen der gleichen Produkte. Die so ermittelten K_m -Konstanten haben

Tabelle 1

K_m -Konstante von hemikolloiden und mesokolloiden Cellulosetriacetaten nach verschiedenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung

Untersucht von	Methode	Mol.-Gew. von bis	DP von bis	$K_m \cdot 10^{-4}$
H. Staudinger u. H. Freudenberger*)	kryoskop. Endgruppen	1 000—3 000	3—10	11,6 10,3
desgl. **)	kryoskop. Endgruppen	ca. 3320	ca. 12	12,6 10,9
desgl. ***)	Endgruppen	3 000—15 000	10—50	10,3
R. O. Herzog u. A. Deripasko †)	osmot.	23 000—74 000	80—250	9,1
E. H. Büchner u. P. J. P. Samwell ††)	osmot.	35 000—45 000	120—155	10,2

*) Literatur: Hochmolekulare Verbindungen⁵⁾ S. 466.

***) Desgl. S. 461. ***) Desgl. S. 466.

†) Cellulosechemie 13, 25 (1925).

††) Proc. Acad. Amsterdam 33, 749 (1930); Trans. Faraday Soc. 29, 32 (1933).

¹⁾ K. Hess, Chemie der Cellulose, Akademische Verlagsgesellschaft, 1928; K. Hess u. G. Schultze, Liebigs Ann. Chem. 448, 99 (1926); K. Hess u. H. Pichlmeyer, Liebigs Ann. Chem. 450, 29 (1926); K. Hess u. H. Friese, Liebigs Ann. Chem. 450, 40 (1926); M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, Liebigs Ann. Chem. 458, 93 (1927); K. Freudenberg u. Mitarb., Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 383 (1930); 63, 535 (1930); H. Staudinger u. H. Freudenberger, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 2331 (1930); H. Staudinger, Hochmolekulare Verbindungen, Verlag Springer 1932, S. 453.

²⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 316 (1930).

³⁾ R. O. Herzog u. A. Deripasko, Cellulosechemie 13, 25 (1932).

⁴⁾ E. H. Büchner u. P. J. P. Samwel, Proc. Acad. Amsterdam 33, 749 (1930); Transact. Faraday Soc. 29, 32 (1933).

⁵⁾ Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932.

einen Wert von ungefähr $10 \cdot 10^{-4}$. Man kann bei diesen polymolekularen Produkten keine große Genauigkeit erwarten, da Stoffe verschiedener Zusammensetzung vorliegen, und das viscosimetrische Molekulargewicht von dem mittleren, wie es durch osmotische Messungen erhalten wird, mehr oder weniger abweicht¹⁾.

Der Wert $10 \cdot 10^{-4}$ für die K_m -Konstante der Cellulose-triacetate erfuhr durch Viscositätsmessungen an niedermolekularen einheitlichen Produkten scheinbar eine Bestätigung. Es wurden Untersuchungen an Oligosacchariden²⁾ mit 1—5 Glucoseresten, also vom Glucoseacetat bis zum Cellopentaoseacetat vorgenommen³⁾. Aus den erhaltenen Viscositätszahlen wurden die Viscositätswerte für einen Glucoserest derart berechnet, daß bei jedem Produkt der Viscositätsbetrag für die Endgruppe, also für ein Essigsäureanhydridmolekül abgezogen und die verbleibende Viscositätszahl durch die Zahl der Glucosereste dividiert wurde. Aus der so erhaltenen Viscositätszahl ergeben sich die K_m -Werte für die einzelnen Oligosaccharidacetate. Nach der Tab. 2 haben diese einen Gang und erreichen beim Cellopentaoseacetat den Betrag von $10 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 2³⁾

Berechnung der K_m -Werte von Oligosaccharidacetaten aus den Viscositätszahlen in *m*-Kresol

Substanz	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$ für eine Glucosegruppe	$K_m \cdot 10^4$
Glucoseacetat	0,20	0,20	20,1
Cellobioseacetat . . .	0,33	0,16	16,6
Cellotrioseacetat . . .	0,39	0,13	13,0
Cellotetraoseacetat . .	0,46	0,11	11,7
Cellopentaoseacetat . .	0,51	0,10	10,3

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936); **47**, 155 (1940).

²⁾ L. Zechmeister u. G. Toth, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 854 (1931).

³⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, Liebigs Ann. Chem. **501**, 162 (1933); H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 479 (1934).

Um den Viscositätsbetrag der Glucosetriacetatreste in langkettigen Verbindungen bekannter Konstitution zu ermitteln, wurden Viscositätsuntersuchungen an Cellobiose- und Glucoseacetaten ausgeführt, deren glucosidisches Hydroxyl mit einer Mono- oder Dicarbonsäure verestert war. Aus den so gefundenen Viscositätszahlen wurde dann durch Abrechnung des Viscositätsbetrages für die Endgruppe wie für die aliphatische Komponente der Viscositätsbetrag für einen Glucoseacetatrest ausgerechnet und daraus ihre K_m -Werte ermittelt.

Tabelle 3¹⁾

Bestimmung der K_m -Werte der Triacetylglucosereste an Glucose- und Cellobiosederivaten

Substanz	Zahl der Glucose- reste	<i>m</i> -Kresol		Chloroform	
		$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
Tetraacetylglucose- laurinat	1	—	—	0,33	16,6
Tetraacetylglucose- stearat	1	—	—	0,38	15,5
Ditetraacetylglucose- adipinat	2	0,40	14,4	0,40	12,9
Diheptaacetylcello- biose-adipinat	4	0,53	10,3	0,47	8,0
Diheptaacetylcello- biose-sebacinat	4	0,55	10,0	0,49	8,0

Aus diesen Messungen erkennt man, daß die K_m -Werte einen Gang haben und mit steigender Zahl der Glucosereste abnehmen. Bei Cellobiosederivaten mit 4 Glucoseresten erhält man für *m*-Kresollösungen einen K_m -Wert von $10 \cdot 10^{-4}$.

Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der K_m -Konstanten von mesokolloiden und eukolloiden Cellulosetriacetaten²⁾ führten zu dem Resultat, daß die zuerst angenommene Konstante $K_m = 10 \cdot 10^{-4}$ zu hoch ist, und daß diese vielmehr für *m*-Kresol ungefähr $6,3 \cdot 10^{-4}$, für Chloroform $5,3 \cdot 10^{-4}$ beträgt. Diese Werte sind bei mesokolloiden wie eukolloiden

¹⁾ H. Staudinger u. A. E. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2140 (1937).

²⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

Produkten bei einem Polymerisationsgrad von 80 bis 780 innerhalb der Versuchsfehler konstant.

Tabelle 4¹⁾

Bestimmung der K_m -Konstanten mesokolloider und eukolloider Cellulose-triacetate in *m*-Kresol und Chloroform

Mol.-Gew. osmot.	DP osmot.	<i>m</i> -Kresol		Chloroform	
		$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
225 000	780	52,10	6,7	—	—
106 000	370	24,50	6,6	22,63	6,1
93 000	325	21,45	6,6	17,95	5,5
81 000	280	18,05	6,4	15,17	5,4
50 000	175	9,85	5,6	8,10	4,6
49 000	170	9,85	5,8	8,20	4,8
41 700	145	8,65	6,0	7,44	5,1
36 000	125	8,35	6,7	7,23	5,8
22 800	79	5,28	6,7	4,00	5,1
			Mittel: 6,3	Mittel: 5,3	

Der früher gefundene Wert $K_m = 10 \cdot 10^{-4}$ ist also zu hoch; der Fehler dieser früheren Bestimmungen besteht darin, daß nur relativ niedermolekulare Produkte untersucht wurden. Wie in der nachstehenden Arbeit gezeigt wird, sind die K_m -Werte in diesem Gebiet nicht konstant. Außerdem liefert die kryoskopische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts bei diesen Produkten mit Fadenmolekülen unzuverlässige Werte²⁾. Endlich ist die Endgruppenmethode nach Bergmann und Machemer³⁾ in der früher angewandten Form nicht genügend genau⁴⁾. Der Gang der K_m -Werte ist bei Oligosaccharidacetaten mit 4—5 Glucoseresten danach noch nicht abgeschlossen; erst bei einer größeren Zahl von Glucoseresten, also bei langkettigeren Verbindungen ist die Beziehung (1) für Fadenmoleküle gültig.

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, a. a. O.

²⁾ H. Staudinger, W. Kern u. J. Herrera, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2346 (1935); H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1577 (1937).

³⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 316 (1930).

⁴⁾ K. Hess, K. Dziengel u. H. Mass, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1922 (1930).

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist der Gang der K_m -Werte von den niedersten Gliedern bis zu den höchsten durch folgende graphische Darstellung (Abb. 1) wiedergegeben worden.

Man ersieht aus dieser graphischen Darstellung, daß das Gebiet der Cellulosetriacetate vom Polymerisationsgrad 5 bis zu dem von 80 experimentell noch nicht erforscht ist. Die nachstehende Arbeit stellt sich die Aufgabe, Messungen an solchen stark abgebauten Cellulosetriacetaten vorzunehmen, um in diesem Gebiet die Beziehung zwischen Polymerisationsgrad

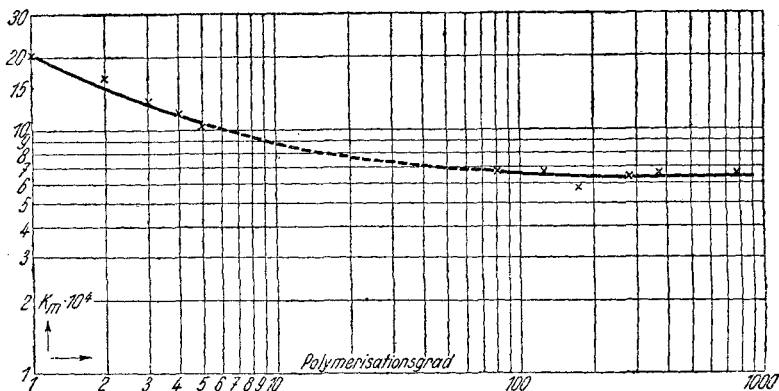


Abb. 1. Gang der K_m -Werte von Cellulosetriacetaten mit steigendem Polymerisationsgrad

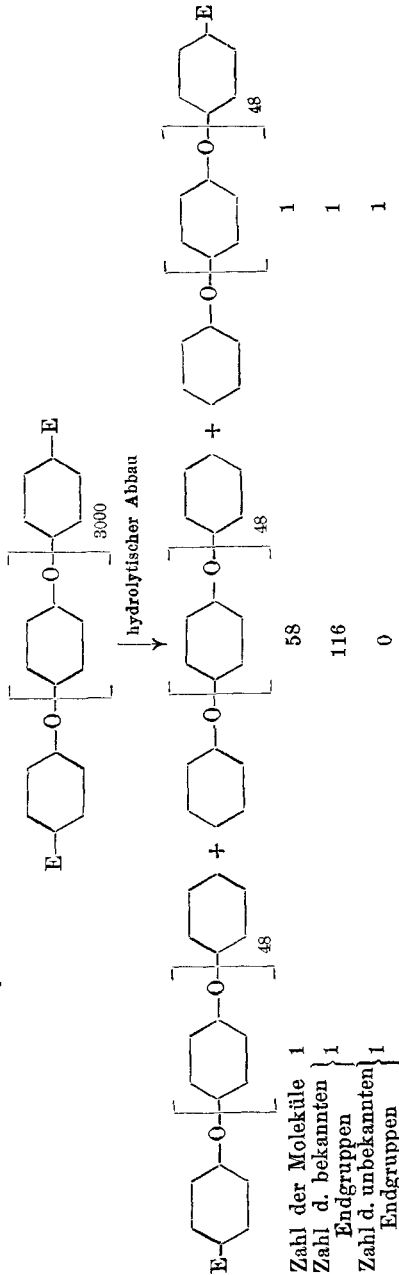
und Viscositätszahl zu untersuchen. Eine Bearbeitung von Produkten dieser Größe schien deshalb wichtig, weil deren Molekulargewicht nicht nur nach der osmotischen Methode, sondern auch nach der chemischen Endgruppenmethode festgestellt werden konnte.

2. Darstellung der Produkte

Nur bei Stoffen mit Fadenmolekülen kann das Molekulargewicht nach der Endgruppenmethode mit dem nach einer physikalischen Methode erhaltenen übereinstimmen; nur bei solchen Produkten kann das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle gelten. Bei relativ wenigen hochpolymeren Stoffen, die

¹⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

Schema des hydrolytischen Abbaus einer Baumwollcellulose vom Polymerisationsgrad 3000



zur Gruppe der Linear-kolloide gehören, ist heute sichergestellt, daß sie aus unverzweigten Fadenmolekülen aufgebaut sind. Hierher gehört die Cellulose und ihre Derivate; denn bei dieser sind sämtliche Glucosereste β -glucosidisch gebunden¹⁾. Daß hoch- und niedermolekulare Cellulosen den gleichen Bau besitzen, kann man weiter daraus schließen, daß das Viscositätsgesetz für Cellulosenitrate und -acetate vom Polymerisationsgrad 100—2000 gültig ist²⁾.

Die Konstitution der Baumwollcellulose ist also bis auf die Endgruppen bekannt. Nach Versuchen

¹⁾ Für niedermolekulare Produkte wurde dies von Freudenberg u. Mitarb. bewiesen; vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1510 (1930), weiter K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Verlag Springer 1933, S. 60 ff. Für höhermolekulare Produkte wurde der Beweis durch G. V. Schulz u. H. J. Löhmann, J. prakt. Chem. [2] 157, 238 (1941) erbracht. Vgl. weiter A. af Ekenstam, Diss. Lund 1936.

²⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebig's Ann. Chem. 529, 219 (1937).

von O. H. Weber¹⁾ sind in der reinen Baumwollcellulose keine weiteren Carboxylgruppen vorhanden, wie von E. Schmidt²⁾ angenommen wurde. Baut man also z. B. eine reine Baumwollcellulose vom Polymerisationsgrad 3000 durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Eisessig bei Gegenwart von Schwefelsäure acetolytisch bis zum Polymerisationsgrad 50 ab, so erhält man ein Gemisch von polymerhomologen Celluloseacetaten, deren Endgruppen bis auf einen kleinen zu vernachlässigenden Bruchteil bekannt sind; denn die durchschnittlich 60 Moleküle enthalten 120 Endgruppen, von denen nur 2 unsicher sind (vgl. Formel S. 45).

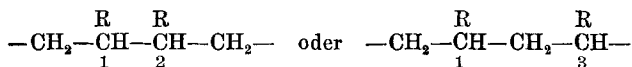
Bei den stark abgebauten Produkten kann man also die wenigen Moleküle mit Endgruppen unbekannter Natur vernachlässigen; diese Cellulose-triacetate von verschiedenem Abbaugrad stellen daher eine normale polymerhomologe Reihe³⁾

¹⁾ O. Weber, J. prakt. Chem. [2] 158, 33 (1941).

²⁾ E. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 366 (1936).

³⁾ Polymerhomologe Stoffe sind solche, die sich aus ein und demselben Grundmolekül aufbauen, sich aber im Polymerisationsgrad unterscheiden. Bei normalen Polymerhomologen haben die Moleküle respektive die Makromoleküle verschiedener Größe genau den gleichen Bau. Polymerhomologe Reihen, bei denen dies mit Sicherheit nachgewiesen ist, sind relativ wenig bekannt. Hierher gehören z. B. die polymerhomologen Reihen der hydrolytisch abgebauten Baumwollcellulosen. Die oxydativ abgebauten Baumwollcellulosen sind dagegen nicht streng polymerhomolog, da mehr oder weniger Glucosereste im Makromolekül durch Oxydation verändert sind. [H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] 155, 177 (1940).]

Viele polymeren Stoffe sind zwar aus den gleichen Grundmolekülen aufgebaut; diese sind aber in den Makromolekülen verschieden angeordnet. Bei der Polymerisation von Vinylderivaten können sich z. B. die Grundmoleküle in verschiedener Weise zusammenlagern, so daß sich polymere Produkte bilden, bei denen die Substituenten entweder in 1—2- oder in 1—3-Stellung stehen oder in denen beide Stellungen mehr oder weniger vertreten sind.



Weiter treten bei der Polymerisation möglicherweise Verzweigungen auf [H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940)]. Derartige polymerhomologe Reihen, deren einzelne Vertreter sich nicht nur in der Größe, sondern auch in der Anordnung der Grundmoleküle unterscheiden, sollten als isopolymerhomologe Reihen bezeichnet werden.

dar. Sie enthalten demnach Moleküle gleichen Baues, die sich nur durch die Kettenlänge unterscheiden.

Zur Darstellung dieser abgebauten hemikolloiden Cellulose-triacetate wurde Rohbaumwolle durch Auskochen mit 2%iger Natronlauge in Stickstoffatmosphäre und durch Extraktion mit Benzol und Aceton gereinigt. Die so vorbereitete Baumwolle wurde mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig unter Zusatz von Schwefelsäure nach der Methode von Hess und Friese¹⁾ acetyliert. Je nach der Dauer der Reaktion erhält man Cellulose-triacetate von verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad.

Tabelle 5

Acetolytischer Abbau von Baumwolle. DP in *m*-Kresol. $K_m = 6,3 \cdot 10^{-4}$

Abbau Stunden	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	DP	Acetylgehalt in % ber. 44,8%
47	1,50	24	44,8
25	2,60	41	45,1
22	3,07	49	44,7

Zur Fraktionierung wurden diese einzelnen Triacetate in Chloroform gelöst, die Chloroformlösung mit Aceton auf das 2- bis 3-fache verdünnt und mit Petroläther (Sdp. 60—90°) bis zur Trübung versetzt. Die nach 1-tägigem Stehen ausgeschiedenen Anteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt. Aus jedem Ansatz wurden die schwerst- und leichtest löslichen Anteile, die Verunreinigungen enthalten, nicht weiter verarbeitet, sondern nur die mittleren Fraktionen zur Untersuchung benutzt. Diese wurden durch 2- bis 3-maliges Umfällen weiter gereinigt; so wurden im ganzen 7 Produkte vom Durchschnittspolymerisationsgrad 54 bis 9 gewonnen. Ein Produkt vom Durchschnittspolymerisationsgrad 6 wurde durch Fraktionierung aus einem sogenannten „Biosanacetat“ nach Hess und Friese¹⁾ vom Durchschnittspolymerisationsgrad 11 dargestellt.

3. Molekulargewichtsbestimmung nach der osmotischen Methode

Das Molekulargewicht von 5 Cellulose-triacetaten vom Polymerisationsgrad 20 bis 55 wurde nach der osmotischen

¹⁾ K. Hess u. H. Friese, Liebigs Ann. Chem. 450, 40 (1926).

Methode bestimmt und dazu die von G. V. Schulz¹⁾ beschriebene Apparatur benutzt. Wie bei allen Linearkolloiden, so sind auch hier die p/c -Werte nicht konstant, sondern steigen mit zunehmender Konzentration an²⁾. Da der Anstieg bei diesen relativ niedermolekularen Produkten nicht sehr beträchtlich ist, so wurde das Molekulargewicht hier nicht nach der Formel von G. V. Schulz³⁾ berechnet, sondern die $\lim p/c$ -Werte durch graphische Extrapolation⁴⁾ ermittelt und aus diesen das Molekulargewicht berechnet (vgl. Tab. 6).

4. Molekulargewichtsbestimmung nach der Endgruppenmethode

Um das Molekulargewicht von hemikolloiden Cellulose-triacetaten auf chemischem Wege zu bestimmen, kann der Gehalt an der einen Endgruppe mit dem nicht reduzierenden Glucoserest, oder an der anderen Endgruppe mit dem reduzierenden aldehydischen Glucoserest ermittelt werden. Um den Gehalt an ersterer zu bestimmen, haben Haworth und Machemer⁵⁾ Cellulose-triacetate methyliert, die erhaltenen Methyläther durch Säuren hydrolytisch gespalten und aus dem Gemisch der Hydrolysenprodukte den Gehalt an Tetramethylglucose ermittelt. Dieses Verfahren ist dann von Hess und Neumann⁶⁾ weiter ausgearbeitet worden. Zur genauen Bestimmung des Molekulargewichts von Cellulose-triacetaten eignet sich dieses Verfahren nicht, denn die Cellulose-triacetate lassen sich nur schwer und erst bei wiederholter Einwirkung von

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936). Die verwandten Membranen waren aus Cellulose, Marke „Ultracellafilter, allerfeinst“, Durchlaufzeit 20 000 Minuten. Hersteller: Membranfilter Gesellschaft Göttingen.

²⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936).

⁴⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 49, 60 (1929).

⁵⁾ W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc. (London) 1932, 2270; Trans. Faraday Soc. 29, 14 (1933).

⁶⁾ K. Hess u. F. Neumann, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 710 (1937); 70, 721 (1938).

Tabelle 6
Osmotische Messungen an hemikolloiden Cellulose-triacetaten
in Chloroform bei 27° C

Subst. Nr.	c in g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$\lim \frac{p}{c}$	DM	DP
1	1,01	1,59	1,58	1,55	15800	55
	2,51	4,03	1,60			
	4,97	7,12	1,43			
	4,97	7,58	1,52			
	9,91	19,10	1,92			
2	0,52	1,05	2,02	2,10	11700	40
	1,03	2,10	2,04			
	2,00	4,34	2,17			
	2,00	4,05	2,02			
	3,00	6,33	2,11			
	3,00	6,10	2,03			
	5,05	10,63	2,11			
	5,05	10,23	2,03			
	7,49	16,70	2,23			
	10,02	25,55	2,54			
3	1,00	3,02	3,02	3,00	8200	28
	2,50	7,75	3,09			
	2,55	7,26	2,85			
	3,53	10,87	3,08			
	5,02	15,85	3,16			
4	5,03	14,25	2,84	3,12	7900	27
	0,99	3,17	3,20			
	1,00	3,17	3,17			
	2,40	7,53	3,14			
	2,66	9,00	3,39			
5	5,05	18,10	3,58	4,30	5700	20
	4,98	17,50	3,52			
	1,07	4,56	4,26			
	2,58	11,16	4,31			
	2,63	11,87	4,50			
	3,50	15,50	4,43			
5,00	21,35	4,27				
5,01	23,65	4,73				

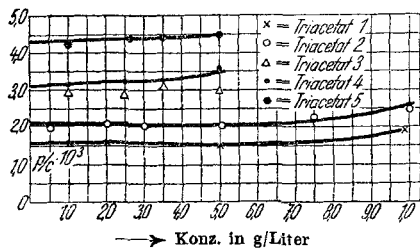


Abb. 2. Ermittlung der $\lim p/c$ -Werte der Cellulose-triacetate in Chloroform

methylierenden Agenzien in Cellulose-trimethyläther überführen¹⁾. Bei diesen Operationen ist ein Abbau oder eine Veränderung der Cellulosekette nicht ausgeschlossen; bei der hydrolytischen Spaltung der Cellulose-trimethyläther können weiter auch andere als die glucosidischen Ätherbindungen gespalten werden²⁾. Die Isolierung einer relativ kleinen Menge von Tetramethylglucose durch Destillation läßt sich endlich nicht mit der Genauigkeit durchführen, wie es eine Molekulargewichtsbestimmung verlangt.

Einfacher ist es deshalb, das Molekulargewicht der Cellulose-triacetate durch Bestimmung der aldehydischen Endgruppen zu ermitteln. Dazu müssen die Cellulose-triacetate durch Natronlauge zu Cellulosen verseift werden. Der Gehalt an endständigen Aldehydgruppen kann durch Reduktion von Kupfer- und Silbersalzen bestimmt und die Menge des ausgeschiedenen Kupfer-(I)-oxyds bzw. des Silbers quantitativ ermittelt werden. Die Bestimmung der Kupfer-³⁾ und Silberzahlen⁴⁾ ist zur Charakterisierung der Cellulose vielfach angewandt worden, liefert aber ungenaue Werte⁵⁾. Dagegen lassen sich „Cellulosealdehyde“ unter Einhaltung bestimmter Bedingungen mit Natriumhypoiodit leicht quantitativ in „Cellulosecarbonsäuren“⁶⁾ verwandeln. Nach Bergmann und Machemer kann man aus dem Verbrauch dieses Oxydationsmittels die Menge der Aldehydgruppen bestimmen⁷⁾.

¹⁾ W. N. Haworth, J. chem. Soc. (London) **107**, 8 (1915); W. N. Haworth u. G. Leitch, J. chem. Soc. (London) **113**, 188 (1918); K. Freudenberg u. R. Hixon, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2119 (1923); K. Freudenberg, Naturw. **26**, 124 (1938).

²⁾ K. Freudenberg u. H. Boppel, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 609 (1940).

³⁾ C. G. Schwalbe, Angew. Chem. **23**, 924 (1910); **40**, 40 (1927).

⁴⁾ K. Götze, Seide **31**, 429, 470 (1926); Melliand Textilber. **8**, 624, 696 (1927).

⁵⁾ Darauf ist in der Literatur häufig hingewiesen worden. Vgl. auch eine gleichzeitig in der Cellulosechemie erscheinende Arbeit über Kupferzahlbestimmung von Cellulosen.

⁶⁾ Dabei bezeichnen wir als „Cellulosealdehyde“ Cellulosen, die eine Aldehydgruppe am Ende der Kette tragen, als „Cellulosecarbonsäuren“ diejenigen, die eine Carboxylgruppe besitzen.

⁷⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930).

Es ist auch weiter empfohlen worden, das Molekulargewicht der Cellulose dadurch zu bestimmen, daß man die Cellulosealdehyde zu Cellulosecarbonsäuren oxydiert und den Carboxylgehalt der letzteren durch Adsorption von Methylenblau¹⁾ oder durch Überführung in ein Schwermetallsalz²⁾ und quantitative Bestimmung des Schwermetallgehaltes ermittelt. Die erstere Methode ist von O. Weber³⁾ ausgebaut worden und liefert nach seinen Untersuchungen einwandfreie Resultate; für stark abgebaute Produkte eignet sie sich jedoch nicht, da diese relativ leicht wasserlöslich sind. Die weitere Methode, die Bestimmung des Metallgehalts eines cellulosecarbonsauren Salzes, bedarf noch einer Ausarbeitung.

Für die quantitative Bestimmung von Aldosen hat Romijn⁴⁾ als erster Natriumhypoiodit verwandt. Von Bergmann und Machemer⁵⁾ wurde diese Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von hemikolloiden Celluloseacetaten angewandt. K. Hess und Mitarbeiter⁶⁾ wiesen darauf hin, daß diese Methode nicht fehlerfrei ist, da nach der Behandlung mit Natriumhypoiodit und folgendem Auswaschen die ungelöst gebliebene Cellulose von neuem mit Natriumhypoiodit reagiert. Sie nehmen deshalb an, daß die Natriumhypoiodit-Einwirkung eine micellare Oberflächenreaktion darstellt. Bei zahlreichen früheren Versuchen wurde weiter festgestellt, daß der Jodverbrauch von den Versuchsbedingungen abhängt und mit der Einwirkungsdauer allmählich zunimmt; bei Einwirkung von Natriumhypoiodit wird nicht nur die endständige Aldehydgruppe oxydiert, sondern es treten auch sonst oxydative Veränderungen in den Glucoseresten ein.

Solche Nebenreaktionen können vor allem eintreten, wenn nicht normale, sondern fehlerhafte Cellulosen vorliegen, die

¹⁾ Lunge u. Bebie, *Angew. Chem.* **14**, 510 (1901); Birtwell u. Mitarb., *J. Textile Inst.* **17**, T 127; E. Knecht u. E. Hibbert, *J. chem. Soc. (London)* **127**, 2854 (1925).

²⁾ H. Rath u. H. Dolmetsch, *Kleppzigs Textil-Z.* **41**, 475 (1938).

³⁾ O. H. Weber, *J. prakt. Chem.* [2] **158**, 33 (1941).

⁴⁾ G. Romijn, *Z. analyt. Chem.* **36**, 349 (1897).

⁵⁾ M. Bermann u. H. Machemer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 316 (1930).

⁶⁾ K. Hess, K. Dziengel u. H. Maass, *Ber.* **63**, 1922 (1930).

sich bei der Oxydation der Cellulose durch sekundäre Reaktionen bilden können: derartige fehlerhaften Cellulosen, wie sie z. B. bei der Autoxydation der Cellulose bei Gegenwart von Alkali entstehen können, werden bei Einwirkung von Hypojodit mehr Sauerstoff verbrauchen als normale Cellulosen, die nur eine oxydierbare endständige Aldehydgruppe tragen, da die anoxydierten Glucosereste in den fehlerhaften Cellulosen leicht weiter oxydiert werden.

Um solche Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die Verseifung der Cellulosetriacetate zu Cellulosen mit 1 n-Natronlauge in einer Stickstoffatmosphäre¹⁾ vorgenommen²⁾. Infolge der Empfindlichkeit der Glucosereste gegen Oxydationsmittel bei Gegenwart von Alkali wurde weiter die Einwirkung von Hypojodit nicht in stark alkalischer Lösung vorgenommen, sondern es wurde nach der Verseifung der Cellulosetriacetate der Überschuß an Natronlauge durch Zusatz von Natriumbicarbonat auf ein p_H von ungefähr 10 gepuffert³⁾.

Es wurden stets 10 ccm einer 0,01 n-Lösung von Jod in Jodkalium zur gepufferten Lösung zugesetzt, um die Cellulosealdehyde zur Cellulose-Carbonsäure zu oxydieren. Die Einwaage des Cellulosetriacetates wurde so bemessen, daß die Jodlösung in etwa 4- bis 5-fachem Überschuß vorhanden war. Durch weitere Versuche stellten wir fest, daß der Jodverbrauch unabhängig von der Oxydationsdauer ist; mit andern Worten, es wird unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen nur die endständige Aldehydgruppe der Cellulosekette in eine Carboxylgruppe übergeführt, ohne daß Glucosereste in der Cellulosekette oxydiert werden. Somit läßt sich bei den normalen

¹⁾ Alle Lösungen wurden unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff hergestellt. Um das Wasser vollständig von Sauerstoff zu befreien wurde es im Stickstoffstrom destilliert. Der Stickstoff selbst wurde von den letzten Spuren Sauerstoff durch Waschen mit Chrom(II)-chloridlösung befreit.

²⁾ Bei dem Verseifen mit 1 n-Natronlauge werden häufig die Acetate durch Natronlauge schlecht benetzt. Wir schüttelten deshalb mit Glasperlen unter Zugabe von etwas Stearinsäure, wodurch eine gute Benetzung erreicht wird, so daß nach 2 Stunden die Acetate vollständig verseift sind. Davon überzeugten wir uns dadurch, daß auch bei längerer Verseifungsdauer keine anderen Resultate erhalten wurden.

³⁾ F. Auerbach u. E. Bodländer, Angew. Chem. 36, 602 (1923).

Cellulosetriacetaten mit endständigen Aldehydgruppen aus dem Jodverbrauch ihr Molekulargewicht errechnen. Daß diese abgeänderte Methode zu brauchbaren Werten führt, wurde an Glucosepentaacetat und Cellobioseoctoacetat nachgewiesen.

Tabelle 7
Jodometrische Molekulargewichtsbestimmungen von Glucosepentaacetat und Cellobioseoctoacetat

Substanz	Einwaage mg	Oxydat.- Zeit Minuten	Jodverbrauch ccm 0,01 n- Lösung	Mol.-Gew.
Glucosepentaacetat Mol.-Gew. 390	4,084	45	2,20	370
	4,080	45	2,10	390
	3,925	60	2,10	374
	4,955	120	2,57	386
	4,692	120	2,40	390
Cellobioseoctoacetat ¹⁾ Mol.-Gew. 678	7,573	60	2,18	694
	6,550	90	1,85	710
	7,230	90	2,07	700
	8,255	120	2,37	696
	7,033	120	2,06	684

Am Beispiel eines Cellulosetriacetates sei gezeigt, daß bei verschieden langer Oxydationsdauer der Jodverbrauch auch hier unabhängig davon der gleiche ist.

Tabelle 8
Jodometrische Molekulargewichtsbestimmung eines abgebauten Cellulosetriacetates bei verschiedener Oxydationsdauer

Substanz	Einwaage mg	Oxydat.- Zeit Minuten	Jodverbrauch ccm 0,01 n- Lösung	Mol.-Gew.
Cellulosetriacetat (Subst. Nr. 2)	153,6	15	2,92	10 500
	152,5	30	2,66	11 500
	152,1	60	2,70	11 250
	151,3	120	2,98	10 200
	140,1	120	2,80	10 000

Bei den weiteren Produkten wurde die Oxydationsdauer in der Regel nicht variiert, sondern die Jodlösung wurde 1 Stunde auf die durch Verseifung erhaltene Cellulose einwirken gelassen.

¹⁾ Letzteres Produkt benetzt sich auffallend schlecht mit Natronlauge; deshalb ist hier ein Zusatz von Stearinsäure notwendig.

Tabelle 9
Jodometrische Molekulargewichtsbestimmungen von hemikolloiden
Cellulosetriacetaten (Oxydationsdauer 1 Stunde)

Substanz Nr.	Einwaage mg	Jodverbrauch ccm 0,01 n-Lösung	Mol.-Gew.
1	154,8	2,15	14 400
	149,0	2,10	14 200
	150,3	1,80	16 700
3	115,8	2,50	9 250
	113,6	2,55	8 900
	147,5	3,31	8 900
4	93,1	2,26	8 250
	72,9	1,83	8 000
	66,0	1,72	7 700
5	69,8	2,39	5 850
	62,5	2,04	6 100
	58,3	2,00	5 830
6	50,1	2,71	3 700
	52,5	2,90	3 600
	41,3	2,58	3 200
7	31,7	2,55	2 500
	30,8	2,29	2 700
	33,0	2,43	2 700
8	20,19	2,39	1 700
	20,65	2,48	1 670

5. Vergleich der Molekulargewichte nach der Endgruppen- und osmotischen Methode

In Tab. 10 werden die nach der osmotischen Methode erhaltenen Molekulargewichte und die nach der Endgruppenmethode gefundenen zusammengestellt. Diese stimmen innerhalb der Versuchsfehler überein.

Tabelle 10
Vergleich der osmotisch erhaltenen Mol.-Gew. mit den jodometrischen
Endgruppen-Werten

Substanz Nr.	Osmot. Mol.-Gew.	Jodom. Mol.-Gew. Durchschnitt
1	15 800	15 100
2	11 700	11 000
3	8 200	9 000
4	7 900	7 900
5	5 700	5 900

Dieses Ergebnis ist von Bedeutung, da hier zum ersten Male der Nachweis gelungen ist, daß die nach der osmotischen Methode erhaltenen Molekulargewichte mit den nach einer chemischen Methode ermittelten übereinstimmen. Damit ist bewiesen, daß die osmotische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes dieser makromolekularen Stoffe mit Fadenmolekülen brauchbar ist.

Gegen die Anwendbarkeit der osmotischen Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Linearkolloiden kann Bedenken erhoben werden, da bei diesen die p/c -Werte nicht konstant sind, sondern mit wachsender Konzentration ansteigen; es verhält sich also diese Gruppe von makromolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen prinzipiell anders als die niedermolekularen Stoffe; denn bei letzteren nehmen die osmotischen Drucke [respektive die Gefrierpunktsdepressionen und Siedepunktserhöhungen] proportional mit der Konzentration zu oder, falls in höherer Konzentration Assoziationen eintreten, nehmen die p/c -Werte mit wachsender Konzentration ab. Diese andersartige Änderung des osmotischen Druckes mit steigender Konzentration hängt mit der Fadenform der Moleküle zusammen und tritt bei Sphärokolloiden nicht auf¹⁾.

Diese Kontrolle war besonders wichtig, weil die Celluloseacetate bekanntlich anormale Gefrierpunktsdepressionen geben²⁾.

Eine ganze Reihe früherer Beobachtungen sprachen dafür, daß auch bei Linearkolloiden aus osmotischen Messungen das Molekulargewicht errechnet werden kann, trotzdem diese Lösungen dem van't Hoff'schen Gesetz nicht gehorchen³⁾. So führen z. B. die Bestimmungen ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln zu gleichen Molekulargewichten, wenn man die $\lim p/c$ -Werte zur Berechnung benutzt; denn diese $\lim p/c$ -Werte sind stets die gleichen, obwohl der An-

¹⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

²⁾ K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928; vgl. dazu H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1577 (1937).

³⁾ Vgl. G. V. Schulz, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, J. F. Lehmanns Verlag, II. Bd. (im Erscheinen).

stieg der p/c -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln ein verschiedener ist¹⁾.

6. Bestimmung der K_m -Konstanten von hemikolloiden Cellulosetriacetaten

An hemikolloiden Cellulosetriacetaten, ebenso an Cellobiose-octoacetat wurden Viscositätsmessungen mit dem Ostwaldschen Viscosimeter in m -Kresol und Chloroform bei 20° durchgeführt, und zwar im Bereich verd. Sollösungen²⁾ von $\eta_{sp} = 0,05$ bis 0,2. Aus diesen Messungen ergaben sich die Viscositätszahlen, die $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte der Tab. 11 und 12.

Tabelle 11

Viscositätsmessungen in m -Kresol bei 20°

Bezeichnung	c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^3$
1	4,88	0,164	3,36
	4,41	0,151	3,42
2	8,12	0,187	2,31
	7,98	0,191	2,39
3	6,55	0,116	1,77
	11,40	0,201	1,76
4	6,70	0,110	1,64
	6,50	0,105	1,62
5	11,98	0,145	1,21
	7,49	0,086	1,15
6	8,28	0,071	0,86
7	8,87	0,060	0,675
8	14,76	0,083	0,563
9	27,20	0,102	0,375

Tabelle 12

Viscositätsmessungen in Chloroform bei 20°

Bezeichnung	c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^3$
1	4,86	0,142	2,92
	4,61	0,131	2,84
2	6,20	0,118	1,90
	5,44	0,082	1,51
3	12,92	0,193	1,49
	7,79	0,112	1,44
4	10,02	0,108	1,08
5	15,06	0,104	0,69
6	15,08	0,084	0,56
7	14,61	0,072	0,49
8	27,90	0,087	0,31

¹⁾ A. Dobry, Kolloid-Z. 81, 190 (1937). H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1577 (1937); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937); H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1937); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. 155, 261 (1940).

²⁾ Auch im Gebiet der Sollösungen sind die Viscositätszahlen hauptsächlich bei meso- und eukolloiden Cellulosen nicht völlig konstant; es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß für sehr genaue Bestimmungen die $\lim \frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte ermittelt werden müssen. Bei hemi-

Unter Benutzung der früher angegebenen Konstante wurden aus diesen die Durchschnittspolymerisationsgrade der Produkte errechnet.

Tabelle 13
Bestimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade in *m*-Kresol
und Chloroform

Subst. Nr.	DP nach osmot. und Endgruppen- methode	Viscosimetrische Methode			
		in <i>m</i> -Kresol $K_m = 6,3 \cdot 10^{-4}$		in Chloroform $K_m = 5,3 \cdot 10^{-4}$	
		$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	DP	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	DP
1	54	3,39	54	2,88	54
2	39	2,35	37	1,90	36
3	30	1,77	28	1,50	28
4	27	1,63	26	1,44	27
5	20	1,18	19	1,08	20
6	12	0,86	14	0,69	13
7	9	0,67	11	0,56	11
8	6	0,56	9	0,49	9
9	2	0,37	6	0,31	6

Bei den Produkten mit einem Polymerisationsgrad über 12 stimmen die nach der viscosimetrischen Methode erhaltenen Durchschnittspolymerisationsgrade mit den nach der osmotischen und Endgruppenmethode gewonnenen überein. Dadurch ist bewiesen, daß bei höhermolekularen Cellulosetriacetaten die viscosimetrische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes geeignet ist. Aus den Viscositätszahlen der Tab. 11 und 12 und den nach der Endgruppenmethode erhaltenen Polymerisationsgraden ergeben sich für diese Cellulosetriacetate die K_m -Werte der folgenden Tab. 14.

Zum Vergleich werden in nachfolgender Tab. 15 die Viscositätszahlen der Oligosaccharidacetate angeführt und aus dem Polymerisationsgrad, also aus der Zahl ihrer Glucoseresste in gleicher Weise die K_m -Werte berechnet¹⁾.

kolloiden Produkten ist der Anstieg der $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte im Gebiet der Lösungen so gering, daß von der Ermittlung der $\lim \frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte abgesehen werden kann.

¹⁾ Die Tab. 15 ist von Tab. 2 dadurch verschieden, daß die Endgruppen (d. h. ein Essigsäureanhydridmolekül auf 1 Molekül) nicht abgezogen wurden.

Tabelle 14
Die K_m -Konstanten abgebauter Cellulosetriacetate

Subst. Nr.	DP nach osmot. und Endgruppenmethode	<i>m</i> -Kresol		Chloroform	
		$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
1	54	3,39	6,3	2,88	5,3
2	39	2,35	6,0	1,90	4,9
3	30	1,77	5,9	1,50	5,0
4	27	1,63	6,0	1,44	5,3
5	20	1,18	5,9	1,08	5,4
6	12	0,86	7,1	0,69	5,7
7	9	0,67	7,4	0,56	6,2
8	6	0,56	9,4	0,49	8,1
9	2	0,37	18,5	0,31	15,5

Tabelle 15
 K_m -Werte von Oligosaccharidacetaten (ohne Abrechnung der Endgruppen) in *m*-Kresol

Substanz	P	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
Glucoseacetat	1	0,26	26,0
Cellobioseacetat	2	0,38	19,0
Cellotrioseacetat	3	0,43	14,3
Cellotetraoseacetat	4	0,51	12,7
Cellopentaoseacetat	5	0,56	11,2

Die gefundenen K_m -Werte der Tab.14 und 15 wurden gegen die Durchschnittspolymerisationsgrade graphisch aufgetragen. Aus dem Gang der Kurven erkennt man, daß die K_m -Werte mit steigendem Polymerisationsgrad regelmäßig abnehmen.

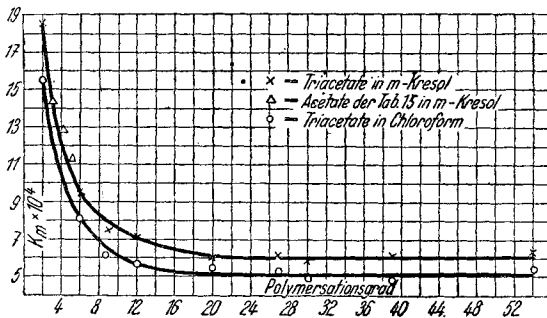


Abb. 3. Gang der K_m -Werte von Cellulosetriacetaten in *m*-Kresol und Chloroform

Es ist verständlich, daß bei kurzkettigen Produkten das Viscositätsgesetz nicht gelten kann, da diese keine Fadenform besitzen¹⁾. Das Glucosepentaacetat²⁾ hat eine Viscositätszahl von 0,0026. Nach der Einsteinschen Gleichung³⁾, die entsprechend dem Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle umgeformt wurde⁴⁾, beträgt für Kugelmoleküle die Viscositätszahl 0,0025

$$\eta_{sp}/c \cdot s = 0,0025$$

s = Dichte der gelösten Substanz

η_{sp} = spez. Viscosität = $\eta_{rel.} - 1$

c = Konzentration in g/Liter

Bei dem Glucoseacetat erhält man durch Multiplizieren mit der Dichte 1,3 den Wert 0,0034. Schon Einstein hat darauf hingewiesen, daß infolge der Solvatation das Volumen der gelösten Teilchen größer wird und damit die Viscositätszahl zu hoch. Um die Solvatation in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen, wurden weitere Messungen von Glucosepentaacetat in Benzol und Chloroform⁵⁾ ausgeführt. Die

¹⁾ Bei kurzkettigen Molekülen können die Abweichungen der Viscositätszahlen von den berechneten auf zwei Ursachen beruhen. Haben die kurzkettigen Moleküle eine geringe absolute Viscosität, wie es z. B. bei niedermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen der Fall ist, dann ist die absolute Viscosität der gelösten Moleküle nicht mehr unendlich groß im Vergleich zu der der Lösungsmittel; diese Voraussetzung für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes trifft also hier nicht mehr zu. In diesem Falle ist die Viscositätszahl der gelösten Moleküle kleiner als die berechnete. Dies ist bei den „Präzisionsmessungen“ von K. H. Meyer, *Helv. chim. Acta* 18, 1071 (1935), der Fall. Diese sind deshalb kein Gegenbeweis für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes, vgl. H. Staudinger, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 69, 1180 (1936).

Ist dagegen die absolute Viscosität der gelösten kleinen Moleküle im Vergleich zu den Lösungsmittelmolekülen sehr hoch, wie z. B. hier bei dem Glucosepentaacetat, dann ist die Viscositätszahl der kurzkettigen Moleküle höher als die berechnete; denn das Endglied der kurzkettigen Moleküle ist ein kugelförmiges Molekül, das unsolvatisiert die Viscositätszahl von 0,0025 besitzen sollte.

²⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, *Liebigs Ann. Chem.* 501, 162 (1933); H. Staudinger u. E. Husemann, *Liebigs Ann. Chem.* 68, 1691 (1935).

³⁾ A. Einstein, *Ann. Physik* 19, 289 (1906).

⁴⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68, 1691 (1935).

⁵⁾ Nach Messungen von Fr. Zapf.

Viscositätszahl (η_{sp}/c) beträgt in Benzol 0,0022, in Chloroform infolge der besseren Solvataion 0,00285. Nach Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht 1,3 erhält man für Benzol eine Konstante von 0,00286, für Chloroform eine solche von 0,0037. Man erkennt daraus, daß das Endglied der polymerhomologen Reihe, das Glucosepentaacetat, annähernd den gleichen K_m -Wert hat wie solvatisierte Kugelmoleküle. Mit zunehmender Längs-streckung dieser Moleküle sinkt dieser K_m -Wert, um schließlich für die Fadenmoleküle der höhermolekularen Cellulose-triacetate auf ein Viertel des ursprünglichen Betrages zu sinken, der dann konstant bleibt.

Nach der graphischen Darstellung (Abb. 3) sind die K_m -Werte ungefähr vom Polymerisationsgrad 20 ab konstant, und zwar sind sie bei den Produkten Nr. 1—5 der Tab. 14 vom Polymerisationsgrad 20—50 in *m*-Kresol im Durchschnitt $6,1 \cdot 10^{-4}$, in Chloroform $5,2 \cdot 10^{-4}$. Diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen, wie sie bei den hochmolekularen meso- und eukolloiden Cellulose-triacetaten der Tab. 4 erhalten wurden. Damit ist durch diese Untersuchungen an niedermolekularen Cellulose-triacetaten, deren Molekulargewicht sich nicht nur durch osmotische, sondern auch durch chemische Methoden feststellen läßt, die Größe dieser K_m -Konstanten sichergestellt.

Die untersuchten hemikolloiden Cellulose-triacetate bestehen aus unverzweigten Fadenmolekülen, da bei diesen das chemische Molekulargewicht¹⁾ mit dem osmotischen übereinstimmt. Da die Konstante hochmolekularer Cellulose-triacetate vom DP 780 die gleiche ist wie die von stark abgebauten Produkten mit Fadenmolekülen bekannter Konstitution, so haben auch die hochmolekularen Cellulose-triacetate gleichen Bau wie die niedermolekularen. Damit ist ein direkter Beweis

¹⁾ Um ein organisches Molekül mit aller Sicherheit als Fadenmolekül zu charakterisieren, müßte der Gehalt an beiden Endgruppen erfaßt und daraus das Molekulargewicht berechnet werden. Bei diesen abgebauten Cellulose-triacetaten ist es unnötig, die nicht glucosidischen Endgruppen zu ermitteln, da W. N. Haworth u. H. Machemer [J. chem. Soc. (London) 1932, 2372; Trans. Faraday Soc. 29, 14 (1933)], bereits gezeigt haben, daß diese aus einem Glucoserest besteht, der eine Tetramethylglucose liefert.

geliefert, daß auch die höchstmolekularen Cellulosen aus unverzweigten Fadenmolekülen bestehen¹⁾.

H. Lachs und A. I. Grosman haben kürzlich die K_m -Konstante von eukolloiden Cellulosetriacetaten vom Polymerisationsgrad 440—1500 bestimmt und zu diesem Zweck das Molekulargewicht nach der osmotischen Methode aus den limes p/c -Werten berechnet und als Viscositätszahlen die limes η_{sp}/c -Werte eingesetzt. Das Ergebnis ihrer Versuche ist in folgender Tab. 16 niedergelegt²⁾.

Tabelle 16

Werte der Konstante K_m für eukolloide Acetylcellulosen nach H. Lachs und A. I. Grosman

Acetylcellulose	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$	DM	DP	$K_m \cdot 10^4$
Chloroform				
aus Linters, Fraktion II	0,4754	453 000	1570	3,02
aus Linters, nach 3-maliger Acetylierung, Frakt. III	0,2791	293 000	1020	2,74
aus Baumwollzellstoff, Fr. I	0,2885	259 000	899	3,21
aus gereifter Alkalicellulose, Frakt. II	0,1482	141 000	490	3,02
aus fertiger Kunstseide, Frakt. II	0,1404	127 000	443	3,17
Mittelwert:				3,03

m-Kresol

aus Baumwollzellstoff, Fr. I	0,3344	250 000	867	3,86
------------------------------	--------	---------	-----	------

Die Autoren finden dabei für diese Produkte eine Konstante von $K_m = 3,03 \cdot 10^{-4}$ in Chloroform und $K_m = 3,86 \cdot 10^{-4}$ in *m*-Kresol; diese Werte weichen also erheblich von den unsrigen ab. Diese Differenzen können nicht darauf beruhen, daß die K_m -Werte einen Gang haben und bei den eukolloiden Produkten weiter fallen; denn für die 3 höchstmolekularen

¹⁾ H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. 535, 47 (1938).

²⁾ H. Lachs u. A. I. Grosman, Bl. Acad. Pol. (3 A) 1939, II, 176.

Cellulosetriacetate auf Tab. 4 vom Durchschnittsmolekulargewicht 325, 370 und 780 wurde, wie bei den niederen Gliedern ein K_m -Wert von rund $6,3 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

Die Unterschiede zwischen unseren Konstanten und den von Lachs und Grosman gefundenen sind darauf zurückzuführen, daß deren osmotische Molekulargewichtsbestimmungen einen systematischen Fehler haben, durch den die Molekulargewichte zu hoch ausfallen. In der von ihm benutzten Apparatur werden nicht starre Membrane verwandt, wie es in der Apparatur von G. V. Schulz¹⁾ der Fall ist, sondern Kollodiumsäckchen, deren Volumen mit steigendem osmotischem Druck nicht konstant ist, sondern sich um einem gewissen Betrag ausdehnt. Dadurch wird der osmotische Druck zu niedrig und das Molekulargewicht zu hoch gefunden; vor allem arbeiteten sie nicht bei konstanter Temperatur, wie es für osmotische Messungen unbedingt erforderlich ist²⁾.

Kraemer und Lansing³⁾ haben Molekulargewichte von acetonlöslichen Celluloseacetaten, die 2,38 Acetatgruppen pro Glucoserest enthalten, mit der Ultrazentrifuge bestimmt und weiter ihre Produkte durch Viscositätsmessungen charakterisiert. Durch Umrechnung dieser Werte erhält man eine K_m -Konstante im Durchschnitt von 4,2; also einen Wert, der ebenfalls niedriger ist als der früher gefundene⁴⁾.

Die Zahlenangaben dieser Autoren sind nicht direkt mit den unsrigen vergleichbar, weil sie die Größe des Quotienten $\frac{DP}{(\eta)}$ prüfen; dabei ist (η) die Eigenzähigkeit⁵⁾ $= \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10$. In den

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936).

²⁾ Vgl. die im nächsten Heft des Journals erscheinende Kritik dieser Arbeit von G. V. Schulz.

³⁾ Kraemer u. Lansing, J. physic. Chem. 39, 153 (1935); vgl. weiter F. O. Kraemer u. J. B. Nicols, Buch von The Svedberg und K. O. Petersen, Die Ultrazentrifuge, Verlag Steinkopff 1940, S. 382.

⁴⁾ Nach früheren Messungen wurden von H. Staudinger u. F. Reinecke, für Cellite in Aceton eine K_m -Konstante von $9 \cdot 10^{-4}$ erhalten, vgl. Liebigs Ann. Chem. 535, 95, Tab. 39 (1938).

⁵⁾ Kraemer u. Lansing bezeichnen als Eigenzähigkeit den lim-Wert einer Lösung, die 1 g Substanz in 100 cem gelöst enthält, während bei den η_{sp}/c -Werten, den Viscositätszahlen, die Konzentration in Gramm pro Liter angegeben wird.

seit 1930 im Freiburger Laboratorium erschienenen Arbeiten¹⁾ wird dagegen die Größe des Quotienten $\frac{\eta_{sp}/c}{P}$ oder respektive $\frac{\eta_{sp}/c \cdot g_m}{M}$ geprüft; wir bezeichnen diesen Wert als K_m -Konstante, falls er in einem größeren Bereich konstant ist. Errechnet man nun aus den Kraemer und Lansingschen Messungen die K_m -Konstante, so erhält man die Werte der Tab. 17.

Tabelle 17

Beziehung zwischen den mit der Ultrazentrifuge ermittelten Molekulargewichten und den Viscositätszahlen von acetonlöslichen Celluloseacetaten (etwa 2,38 Acetatgruppen pro Glucoserest)

Probe Nr.	Mol.-Gew.	DP	$[\eta]$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
A	50 000	190	0,78	7,3	3,9
B	68 000	260	1,23	12,3	4,7
C	90 000	340	1,52	15,2	4,5
D	95 000	360	1,64	16,4	4,5
E	250 000	950	3,78	37,8	4,0

Kraemer und Lansing finden also halb so große K_m -Konstanten, als die in einer früheren Arbeit angegebenen²⁾. Da bei den Viscositätsmessungen keine Differenzen auftreten können, so sind nach der ultrazentrifugalen Methode doppelt so hohe Molekulargewichte für die Cellite erhalten worden als nach der osmotischen. Bei Polystyrolen³⁾, ebenso bei Methylcellulosen⁴⁾ wurden dagegen nach beiden Verfahren übereinstimmende Molekulargewichte erhalten. Den Grund dieser Abweichungen können wir nicht beurteilen, da wir im hiesigen Laboratorium keine Möglichkeit haben, nach der ultrazentrifugalen Methode Molekulargewichtsbestimmungen vorzunehmen.

Da von anderen Autoren abweichende Werte für die K_m -Konstanten erhalten wurden, so ist die Feststellung wichtig,

¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 222 (1930).

²⁾ Vgl. Anmerkung 4 auf S. 62.

³⁾ G. V. Schulz, Ergebn. exakt. Wissensch. **18**, 367, Tab. 5 (1938); Z. physik. Chem. (A) **176**, 336 (1936).

⁴⁾ R. Signer u. P. von Tavel, Helv. chim. Acta **21**, 544 (1938).

daß die von uns ermittelten K_m -Konstanten für Cellulosetriacetate $K_m = 6,3 \cdot 10^{-4}$ in *m*-Kresol- und $K_m = 5,3 \cdot 10^{-4}$ in Chloroformlösung dadurch gesichert sind, daß bei den in vorstehender Arbeit untersuchten Cellulosetriacetaten nicht nur nach der osmotischen, sondern auch nach der chemischen Methode, also durch Endgruppenbestimmung, übereinstimmende Ergebnisse für das Molekulargewicht erhalten wurden.

Das wesentliche Ergebnis der Untersuchungen von Lachs und Grosman wie von Kraemer und Lansing besteht darin, daß sie unter Einhaltung gleicher Meßmethoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes konstante Beziehungen zwischen Viscositätszahlen und Molekulargewichten (respektive Polymerisationsgraden) bei verschiedenen Vertretern der polymerhomologen Reihe der Cellulosetriacetate feststellen konnten. Damit liefern diese Arbeiten eine neue Bestätigung für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Fadenmoleküle.

7. Bestimmung der K_m -Konstante der Cellulose

Die K_m -Konstante der Cellulose wurde bisher von uns nicht direkt bestimmt, da die Ermittlung des Molekulargewichtes von polymerhomologen Cellulosen nach der osmotischen Methode sich nicht durchführen ließ¹⁾. Die K_m -Konstante wurde deshalb indirekt aus dem Verhältnis der Viscositätszahlen von polymerhomologen Cellulosetriacetaten in *m*-Kresol zu den polymeranalogen Cellulosen in Schweizers Reagens berechnet; denn bei polymeranalogen Produkten stehen die K_m -Konstanten im Verhältnis zu den Viscositätszahlen. Es gilt also die Beziehung:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} : \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)' = K_m : (K_m)'$$

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde aus dem Verhältnis dieser η_{sp}/c -Werte eine K_m -Konstante der Cellulose in Schweizers

¹⁾ Das Molekulargewicht der Cellulose wurde von Kraemer und Lansing mit Hilfe der Ultrazentrifuge ermittelt. Gleichzeitig wurden Viscositätsmessungen ausgeführt und die K_m -Konstante bestimmt. Vgl. The Svedberg u. K. O. Petersen, Die Ultrazentrifuge, Verlag Steinkopff 1940, S. 382 ff. Dasselbst weitere Literatur.

²⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 251 (1937).

Reagens von $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$ berechnet unter Zugrundelegung der K_m -Konstante der Cellulosetriacetate in *m*-Kresol von $K_m = 6,3 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 18

Überführung von Cellulosetriacetaten in polymeranaloge Cellulosen¹⁾

Cellulosetriacetate in <i>m</i> -Kresol		Cellulosen in Schweizer-Lösung		
DP	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	DP ^{*)}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^3$	$K_m \cdot 10^4$
285	18,0	305	15,3	5,3
340	21,4	350	17,6	5,2
505	31,8	500	25,0	5,0
800	50,4	780	39,1	4,9
825	52,0	790	39,6	4,8
870	54,3	850	42,4	4,9
960	60,4	955	47,9	5,0
1180	74,4	1165	58,3	5,0
1660	104,5	1660	84,0	5,1

*) Berechnet aus den Viscositätszahlen mit $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$.

Da durch die vorstehenden Untersuchungen die K_m -Konstante der Cellulosetriacetate bestätigt ist, so ist damit auch die K_m -Konstante der Cellulose in Schweizers Reagens gesichert.

Weitere Untersuchungen wurden mit den in dieser Arbeit beschriebenen Cellulosetriacetaten ausgeführt.

Wie von G. Daumiller nachgewiesen wurde²⁾, werden Cellulosetriacetate durch Schütteln mit Schweizers Reagens nach 12 Stunden bei Zimmertemperatur zu Cellulose verseift. Wiegt man also eine bestimmte Menge Cellulosetriacetat in ein Meßkölbchen ein und füllt dies mit Schweizer-Lösung bis zu einem bestimmten Volumen auf, so kann man die Viscositätszahl der durch Verseifung entstandenen Cellulose in Schweizer-Lösung ermitteln. Bei hochmolekularen Produkten mit einem Polymerisationsgrad über 80 kann dabei die Änderung der Zusammensetzung der Lösung durch Bildung von Ammoniumacetat vernachlässigt werden. Bei den hemikolloiden Celluloseacetaten, hauptsächlich beim Cellobioseacetat, erhöht das gebildete Ammoniumacetat die Ausflußzeit der Lösung;

¹⁾ Vgl. Anm. 2 S. 64.

²⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

es war deshalb notwendig, den Einfluß verschiedener Mengen Ammoniumacetat auf die Viscosität der Schweizer-Lösung festzustellen.

Tabelle 19

Bestimmung der Viscosität von Ammonium-acetalösungen

Durchflußzeit der Schweizer-Lösung *)	Zusatz von NH ₄ -Acetat in mg	Durchflußzeit der NH ₄ -acetat-haltigen Schweizer-Lösung	Diff. Sek.
87,0	74,0	87,5	0,5
87,0	132,0	87,8	0,8
87,0	210,2	88,3	1,3

*) Zusammensetzung der Schweizer-Lösung:

146,4 mg Cu(OH)₂ 30 mg CuCl 15,0 ccm konz. Ammoniak

Die Änderung der Durchflußzeit der Schweizer-Lösung mit wachsender Ammoniumacetatkonzentration in einem bestimmten Viscosimeter wurde graphisch aufgetragen. Aus der erhaltenen Geraden läßt sich die Ausflußzeit ammoniumacetathaltiger Schweizer-Lösung bei einem bestimmten Ammoniumacetatgehalt aus der graphischen Darstellung (Abb. 4) ermitteln.

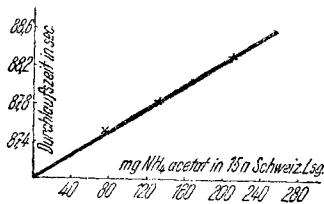


Abb. 4. Ausflußzeiten einer Schweizer-Lösung mit zunehmendem Ammoniumacetatgehalt

Löst man eine bekannte Menge eines Cellulosetriacetates in Schweizer-Lösung, so läßt sich die Menge des gebildeten Ammoniumacetates berechnen und aus der graphischen Darstellung die Korrektur an der Durchflußzeit des Lösungsmittels, die zur Berechnung der relativen Viscosität notwendig ist, vornehmen. In der Tab. 21 ist die spez. Viscosität der aus den Acetaten erhaltenen Celluloselösungen ohne Korrektur und nach Anbringen der Korrektur eingetragen. Man sieht daraus, daß bei den höhermolekularen Produkten die Korrektur vernach-

lässigt werden kann, und daß sie nur bei den niedermolekularen Produkten anzubringen ist.

Zur Kontrolle wurde Cellobioseoctoacetat durch Verseifen in Schweizers Reagens in Cellobiose übergeführt und der K_m -Wert berechnet. Um nachzuprüfen, ob der so erhaltene Wert richtig ist, wurde Cellobiose direkt in Schweizer-Lösung gelöst und auf diese Weise der K_m -Wert ermittelt. Der letztere weicht nur wenig von dem ersteren ab. Die Differenz ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich beim Verseifen des Cellobioseacetates auch die Konzentration des Ammoniaks, also des Lösungsmittels, ändert, wodurch ebenfalls die Ausflußzeit der Schweizer-Lösung beeinflußt wird.

Tabelle 20

Vergleichende Viscositätsmessungen an Cellobiose und Octaacetylcellobiose in Schweizer-Lösung

Cellobiose direkt				Octaacetylcellobiose				
c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$	Acetat g/Liter	Cellul. g/Liter	η_{sp} korr.	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
14,0	0,085	0,250	12,5	23,60	13,27	0,034	0,256	12,8
17,4	0,044	0,253	12,6	20,20	11,38	0,031	0,272	13,6
				18,31	10,30	0,027	0,262	13,1
				33,00	18,60	0,049	0,264	13,2

Führt man nach dieser Methode eine Reihe von abgebauten polymerhomologen Cellulosetriacetaten in Cellulose über und bestimmt die K_m -Konstante der so erhaltenen Cellulosen, so kommt man zu dem Resultat der Tab. 21. Diese Bestimmung wurde auch auf zwei höhermolekulare Produkte ausgedehnt, um zu prüfen, ob die gleichen Ergebnisse wie in Tab. 18 erhalten werden. Nach diesen Messungen haben bei den niederen Produkten die K_m -Werte in Schweizers Reagens einen Gang, um erst vom Polymerisationsgrad 40 an konstant zu werden.

Durch einen Vergleich der graphischen Darstellung von Abb. 3 mit Abb. 5 sieht man, daß die K_m -Werte der Cellulosen in Schweizers Reagens mit steigendem Durchschnittspolymerisationsgrad langsamer abnehmen als die der Cellulosetriacetate

Tabelle 21
Viscositätsmessungen in Schweizer-Lösung

Subst.	DP	Acetat g/Liter	Cellulose g/Liter	η_{sp} unkorr.	η_{sp} korr.	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$ Cellul.
—	500	0,371	0,208	0,051	—	24,50	5,0
—	300	1,007	0,567	0,085	—	15,00	5,0
1	54	6,53	3,67	0,111	0,104	2,84	5,2
2	39	3,32	1,87	0,042	0,038	2,03	5,2
3	30	6,83	3,84	0,066	0,061	1,58	5,3
4	27	4,96	2,79	0,047	0,042	1,50	5,5
5	20	7,10	4,00	0,056	0,048	1,20	6,0
6	12	7,99	4,50	0,047	0,041	0,91	7,6
7	9	10,20	5,75	0,056	0,050	0,87	9,6
8	6	13,65	7,70	0,058	0,050	0,65	10,9
9	2	23,60	13,27	0,057	0,034	0,256	12,8
		20,20	11,38	0,048	0,031	0,272	13,6
		18,31	10,30	0,044	0,027	0,262	13,1
		33,00	18,60	0,078	0,049	0,264	13,2

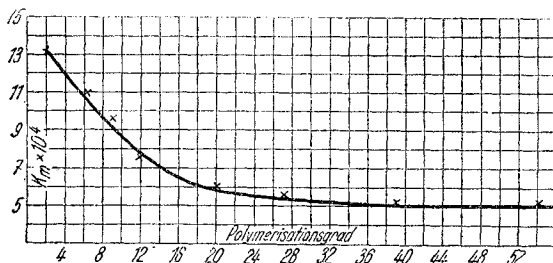


Abb. 5. Gang der K_m -Werte von Cellulosen in Schweizers Reagens

in *m*-Kresol. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, daß die beiden endständigen Glucosereste mit ihren 4 Hydroxylgruppen mit dem Kupfersalz in anderer Weise Komplexe bilden als die mittelständigen, die nur 3 Hydroxylgruppen besitzen. Möglicherweise ist deshalb der Einfluß der endständigen Glucosereste auf die Viscosität viel bedeutender als bei den homöopolaren Cellulosetriacetaten in *m*-Kresol.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen besteht in dem Nachweis, daß für höhermolekulare reine Cellulosen vom Polymerisationsgrad 50 an die K_m -Konstante $5 \cdot 10^{-4}$ neu bestätigt ist. Die gleiche K_m -Konstante wird auch aus dem Verhältnis der Viscositätszahlen von umgefällten polymerhomologen Cellulosen in Schweizers Reagens zu denen

von den polymeranalogen Nitrocellulosen in Aceton erhalten¹⁾. Die Viscositätszahlen der Nitrocellulosen sind ungefähr doppelt so hoch als die der Cellulosen. Da die K_m -Konstante der Nitrocellulose $10-11 \cdot 10^{-4}$ ist, so ergibt sich als Konstante der Cellulose $5-5,5 \cdot 10^{-4}$. Diese Konstante gilt nur für reine Faserzellulosen wie Baumwolle und Ramie, und zwar für Produkte, die durch Fraktionieren zwar von höher- und niedermolekularen Anteilen befreit sind, aber noch nicht einheitlich sind. Für fast einheitliche Produkte sind die Konstanten der Celluloseacetate sowie der Cellulosen um etwa 10—20% niedriger; doch wird in der Praxis nie mit solch sorgfältig fraktionierten, annähernd einheitlichen Produkten gearbeitet²⁾.

¹⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2296 (1937).

²⁾ Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 32, 27—45 (1936); G. V. Schulz u. H. J. Löhmman, J. prakt. Chem. 157, 238 (1941).