

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

Die Bestimmung des Molekulargewichtes von Cellulosen nach einer Endgruppenmethode

304. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von **E. Husemann** und **O. H. Weber**

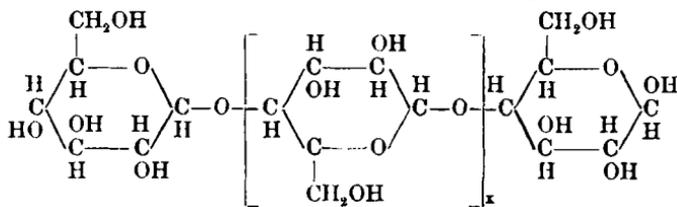
(Eingegangen am 20. Mai 1942)

Die Molekulargewichte niedermolekularer Verbindungen werden im allgemeinen durch kryoskopische und ebullioskopische Messungen bestimmt. Bei makromolekularen Substanzen lassen sich diese Methoden nicht anwenden, da die Effekte infolge der hohen Molekulargewichte zu gering sind; an ihre Stelle treten Bestimmungen des osmotischen Druckes, Untersuchungen in der Ultrazentrifuge und Viscositätsmessungen. Das große Vertrauen, das der Kryoskopie und der Ebullioskopie entgegengebracht wird, beruht zum großen Teil darauf, daß es möglich war, die so erhaltenen Werte bei einer großen Anzahl von Substanzen mit den auf chemischem Wege durch übersichtliche Synthesen bestimmten Molekulargewichten zu vergleichen. Auch bei makromolekularen Stoffen läßt sich ein derartiger Vergleich durchführen; zwar ist eine stufenweise Synthese nicht möglich, aber es gelingt in vielen Fällen, das Molekulargewicht auf chemischem Wege zu bestimmen durch die quantitative Erfassung einer Fremdgruppe, die nur 1- oder 2-mal im Molekül vorkommt. Da es sich in den meisten Fällen um endständige Gruppen handelt, bezeichnet man derartige

¹⁾ 303. Mitt.: H. W. Kern u. E. Fernow, J. prakt. Chem. [2] 160, 296 (1942). Zugleich 82. Mitt. über Cellulose.

Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung als „Endgruppenmethoden“¹⁾.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Molekulargewichte von Cellulosen auf chemischem Wege zu bestimmen und mit den durch physikalische Methoden erhaltenen Werten zu vergleichen. Zu diesem Zweck werden in einer polymerhomologen Reihe von hydrolytisch abgebauten Cellulosen die aldehydischen Endgruppen, die sie entsprechend Formel 1 besitzen müssen, auf verschiedene Art zu Carboxylgruppen oxydiert und



Formel 1. ω -Cellulosealdehyd

der Carboxylgehalt nach der „Reversibel-Methylenblau-Methode“ des einen von uns²⁾ bestimmt. Die so erhaltenen Werte, ausgedrückt in Monosezahlen, d. h. Anzahl der Glucosereste, auf die eine Carboxylgruppe entfällt, werden mit den viscosimetrisch ermittelten Polymerisationsgraden verglichen. Die Berechnung erfolgt nach dem Staudingerschen Viscositätsgesetz³⁾

$$(1) \quad P = Z_{\eta} / K_m$$

(P = Polymerisationsgrad, $Z_{\eta} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$, $K_m = 5,0 \cdot 10^{-4}$ für Cellulosen in Schweizers Reagens.)

Um auch einen Vergleich mit der osmotischen Methode durchführen zu können, werden die Cellulosen polymeranalog nitriert⁴⁾ und die Nitrate osmotisch in Aceton gemessen⁵⁾.

¹⁾ Über die Anwendbarkeit der Endgruppenmethode bei Cellulose vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1451 (1937); E. Husemann, Papierfabrikant 36, 559 (1938).

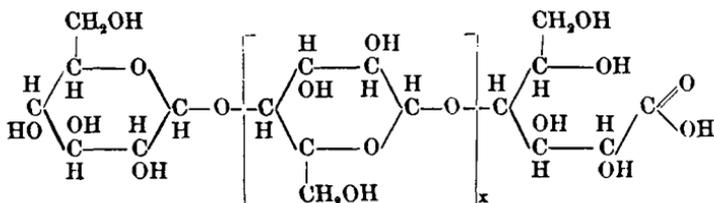
²⁾ O. H. Weber, J. prakt. Chem. 158, 33 (1941), Staudinger-Festschrift.

³⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose —, Verlag Springer, Berlin 1932.

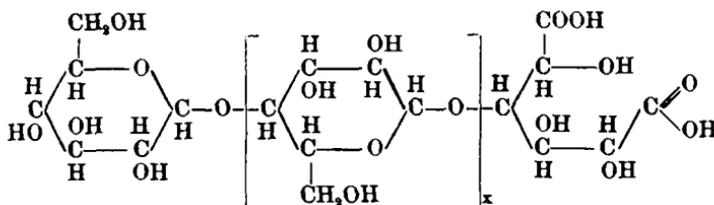
⁴⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2296 (1937).

⁵⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. 176, 317 (1936).

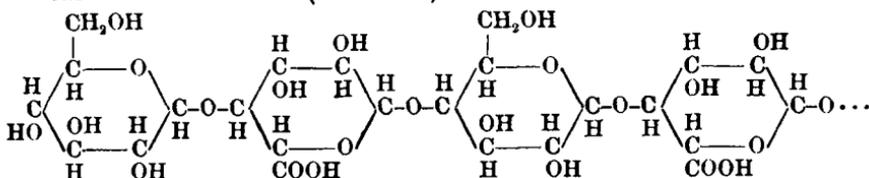
Die Schwierigkeit bei der Ausarbeitung einer derartigen Methode liegt darin, daß bei der Oxydation von Cellulosen eine Reihe von Reaktionen vor sich gehen können. Der einfachste Vorgang besteht in der Oxydation der endständigen Aldehydgruppe (vgl. Formel 1) eines ω -Cellulosealdehydes zur Carboxylgruppe unter Bildung einer ω -Monocarbonsäure (Formel 2)

Formel 2. ω -Monocarbonsäure

Die Reaktion braucht jedoch nicht in diesem Stadium stehen zu bleiben, sondern kann unter Bildung einer ω -Dicarbonsäure fortschreiten (Formel 3).

Formel 3. ω -Dicarbonsäure

Es besteht ferner die Möglichkeit, daß einige der vielen primären Alkoholgruppen oxydiert werden, so daß sich Polycarbonsäuren bilden (Formel 4).

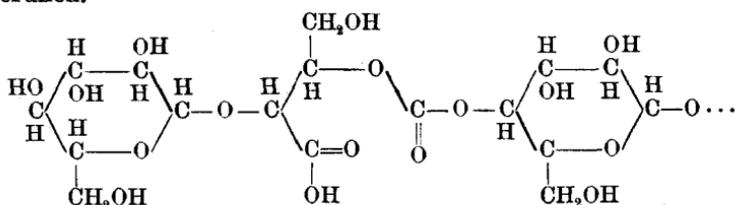


Formel 4. Polycarbonsäure

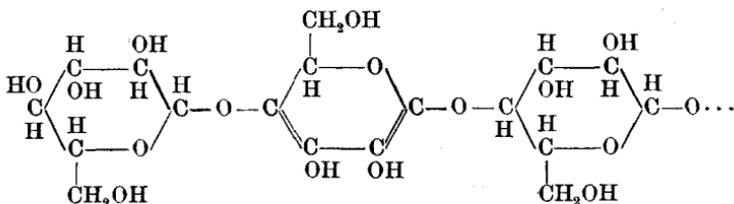
Schließlich können auch sekundäre Alkoholgruppen oxydiert werden, wobei in die Cellulosekette „Fehlerstellen“ hereinkommen, die teils auf der Bildung eines Kohlensäureesters¹⁾

¹⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1709 (1939).

(Formel 5) oder auf einer Dienol-Gruppierung¹⁾ (Formel 6) beruhen.



Formel 5. Estercellulose nach Staudinger und Sohn



Formel 6. Cellulose mit Dienol-Gruppierung

Wie Staudinger und Sohn²⁾ feststellten, werden Ketten, die solche Fehlerstellen enthalten, beim Auflösen in Schweizers Reagens gespalten, während bei der Nitrierung der ursprüngliche Polymerisationsgrad erhalten bleibt (Nitraterhöhung).

Zur Erreichung des eingangs gesteckten Zieles war es daher notwendig, Oxydationsmittel und Bedingungen zu variieren, um die Oxydation so zu leiten, daß nur die Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird, ohne daß eine der genannten Nebenreaktionen stattfindet.

1. Herstellung und Charakterisierung der Cellulosealdehyde

Als Ausgangsmaterial für den hydrolytischen Abbau diente amerikanische Baumwolle³⁾, die durch Extraktion mit Benzol und Aceton sowie Kochen mit 2%-iger Natronlauge unter Luftausschluß und Waschen mit Wasser, 5%-iger Essigsäure,

¹⁾ Diss. Roos, Freiburg/Br. 1941; H. Staudinger u. E. Roos, *Melliands Textilber.* **22**, 369 (1941).

²⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, a. a. O.

³⁾ Für die Überlassung der Baumwolle möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Direktor Jeanmaire, Kollnauer Baumwollspinnerei, bestens danken.

Methanol und Äther gereinigt worden war. Die verschiedenen Proben hatten Polymerisationsgrade zwischen 2670 und 860 und Monosozahlen — Anzahl der Glucoseresste, auf die eine Carboxylgruppe entfällt — zwischen 2100 und 1460. Der Abbau erfolgte bei 55—60° während verschiedener Zeiträume mit 1 n-Salzsäure und 0,5 n-Kaliumbisulfatlösung.

Wie aus den Tab. 1 und 2 zu ersehen ist, sinkt der Polymerisationsgrad mit steigender Hydrolysedauer stark ab; auch die Carboxylgehalte werden etwas vermindert, wie aus der steigenden Monosozahl ersichtlich ist. Dieser Vorgang, der besonders deutlich bei der Salzsäurehydrolyse zu erkennen ist, beruht auf einer Decarboxylierung. Da sich bei verschiedenen

Tabelle 1
Hydrolytischer Abbau von gereinigter Baumwollcellulose
mit 1 n-Salzsäure bei 60°

Dauer in Stdn.	Monosozahl		% COOH als Lacton	Polym.-Grad in Schweizers Reagens	DP/Monosozahl (Spalte 3)
	direkt	nach Soda- kochung			
0	2100	2170	0	2000	0,92
1	2690	2400	10	1020	0,42
6,5	3270	2480	24	440	0,17
24	3880	2490	35	350	0,14
72	4910	2050	48	180	0,07
120	5750	—	—	160	0,04

Tabelle 2
Hydrolytischer Abbau von gereinigten Baumwollcellulosen
mit 0,5 n-Kaliumbisulfatlösung bei 60°

Dauer in Stunden	Monosozahl nach Sodakochung	Polym.-Grad in Schweizers Reagens	DP/Monosozahl
0	1460	860	—
8	1450	625	0,43
26	1460	360	0,25
68	1450	240	0,16
140	2140	210	0,10
0	2000	2670	—
8	2000	1256	0,63
24	2200	870	0,46
70	2100	500	0,24
140	2440	382	0,16
305	2750	260	0,095

Präparaten ergab, daß die Carboxylgruppen nach längerer Säureeinwirkung zur Lactonbildung neigen, wurden die weiteren Bestimmungen nach einer 10 Minuten dauernden Kochung mit 1^o/_o-iger Sodalösung vorgenommen.

Der in der letzten Spalte der Tabellen angegebene Quotient aus Polymerisationsgrad und Monosenzahl gibt an, welcher Bruchteil der Cellulosemoleküle eine Carboxylgruppe besitzt, also bereits eine Monocarbonsäure ist. Das Ausgangsprodukt der Tab. 1 erweist sich als nahezu Monocarbonsäure, während mit fortschreitendem Abbau ein immer größerer Anteil der Moleküle aldehydische Endgruppen besitzt.

2. Oxydation der Cellulosealdehyde mit Natrium-hypoiodit

Als Oxydationsmittel der Aldehydgruppen von Zuckern ist alkalische Hypoioditlösung häufig angewendet worden¹⁾. Bergmann und Machemer²⁾ haben die darauf basierende Methode zur Bestimmung von Aldosen auf Cellulosen übertragen und glaubten aus dem Jodverbrauch auf die Zahl der endständigen Aldehydgruppen und damit auf den Polymerisationsgrad der untersuchten Präparate schließen zu können. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß unter den von ihnen gewählten Bedingungen ein erheblicher Abbau der Cellulosemoleküle eintritt, so daß die angegebenen Polymerisationsgrade um etwa eine Größenordnung zu klein sind. Staudinger und Eder³⁾ haben dann diese Methode modifiziert und auf stark abgebaute Produkte angewendet. Sie konnten zeigen, daß bis zu Polymerisationsgraden von etwa 50 herauf nur die aldehydische Endgruppe oxydiert wird, ohne daß eine weitere Oxydation erfolgt. Bei höhermolekularen Produkten wird die Rücktitration der Jodlösung zu ungenau, so daß dadurch dem Verfahren eine enge Grenze gezogen wird.

Da es mittels der „Reversibel-Methylenblau-Methode“ möglich ist, Carboxylgruppen in sehr geringen Mengen exakt zu

¹⁾ R. Willstätter u. G. Schudel, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 780 (1918).

²⁾ E. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 316 (1930).

³⁾ H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. 159, 50 (1941).

bestimmen, wurde der Versuch unternommen, die Reaktion durch Vergleich der viscosimetrisch in Schweizers Reagens bestimmten Polymerisationsgrade und des Carboxylgehaltes nach der Oxydation bis zu hohen Polymerisationsgraden hinauf zu verfolgen. Die Versuche gingen folgendermaßen vor sich: Je etwa 0,1 g der Substanz wurden in einem Gemisch aus 100 bzw. 200 ccm Sodalösung wechselnder Normalität und 20 bzw. 40 ccm einer 0,1 n-Jodlösung in einer Steilbrustflasche auf der Maschine geschüttelt¹⁾, ausgewaschen und auf Carboxylgehalt und Polymerisationsgrad in Schweizers Reagens geprüft. Die Oxydationen konnten nicht, wie bei Staudinger und Eder²⁾ angegeben, mit 0,01 n-Jodlösung durchgeführt werden, da die verwendeten hochmolekularen Faserzellulosen viel reaktions-träger sind, als die aus den Acetaten durch Verseifen erhaltenen besonders fein verteilten abgebauten Produkte³⁾.

Um einen Überblick über die bei der Oxydation stattfindenden Vorgänge zu gewinnen, wurde das p_H der Lösung, d. h. die Normalität der Sodalösung, die Dauer der Einwirkung und der Polymerisationsgrad der Cellulosen variiert. Zu diesem Zweck wurde in der ersten Versuchsreihe ein Cellulosealdehyd vom Polymerisationsgrad 570 und der Monosenzahl 2170 mit 0,1, 0,33, 0,5 und 1,0 normaler Sodalösung und 0,1 n-Jodlösung während 5, 8 und 24 Stunden geschüttelt und die einzelnen Präparate auf Polymerisationsgrad und Carboxylgehalt untersucht. Aus den in Tab. 3 zusammengestellten Werten erkennt man, daß nach 5 Stunden sowohl in 1 n- wie in 0,5 n-Sodalösung Polymerisationsgrad und Monosenzahl übereinstimmen, d. h. daß ohne Abbau und andere Nebenreaktionen nur die Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen oxydiert wurden. Nach 8-stündiger Oxydationsdauer stimmen in 1 n-Sodalösung die Werte noch überein, während nach 24 Stunden neben einem schwachen Abbau in geringem Umfang sich Dicarbonsäure gebildet hat. Dieser als Überoxydation bezeichnete Vorgang

¹⁾ Es ist notwendig, die Präparate während der Oxydation dauernd gut zu schütteln, da sonst die Reaktion unvollständig verläuft.

²⁾ H. Staudinger u. K. Eder, a. a. O.

³⁾ Es ist ein großer Überschuß an Oxydationsmittel notwendig, da durch den Übergang von Hypojodit in Jodat ein erheblicher Sauerstoffverlust eintritt.

tritt viel deutlicher hervor bei den verdünnteren Sodalösungen. Während der Polymerisationsgrad erhalten bleibt, steigt der Carboxylgehalt um so mehr an, je weniger alkalisch die Lösung ist und je länger die Oxydation fortgesetzt wird. Nach 24 Stunden wird in 0,1 n-Sodalösung eine Monosenzahl von 267 erhalten bei einem Polymerisationsgrad von 524. Es sind also im Durchschnitt Dicarbonsäuren gebildet worden.

Tabelle 3

Oxydation eines Cellulosealdehydes mit Natriumhypojodit in Sodalösung
(DP = 570, Monosenzahl = 2170)

Dauer in Stunden	Normalität der Sodalösung	Monosenzahl	Polym.-Grad in Schweizers Reagens
5	1,0	562	570
	0,5	530	530
	0,33	465	530
	0,10	414	540
8	1,0	564	550
	0,5	486	550
	0,33	411	550
	0,10	342	520
24	1,0	483	530
	0,5	406	550
	0,33	305	530
	0,10	267	524

Nachdem sich in dieser Versuchsreihe gezeigt hatte, daß die Oxydation der Aldehydgruppen nach 5 Stunden beendet ist, wurden Cellulosealdehyde höheren und geringeren Polymerisationsgrades während dieser Zeit oxydiert bei verschiedenem p_H . Zur Vervollständigung des Bildes sind in Tab. 4 die entsprechenden Werte für die zuerst untersuchte Cellulose mit eingetragen worden.

Die Zahlen lassen erkennen, daß sich die Produkte vom Polymerisationsgrad 570 und 330 ganz gleichartig verhalten; in 1 n- und 0,5 n-Sodalösung werden nur die endständigen Aldehydgruppen oxydiert, während in schwächer alkalischem Medium Überoxydation eintritt. Ein abweichendes Verhalten zeigt das höchstmolekulare Produkt. In 1 n-Sodalösung entspricht die Monosenzahl dem Ausgangspolymerisationsgrad, dagegen ist der aus der Viscositätsmessung bestimmte Wert des oxydierten Produktes wesentlich kleiner und über die ganze

Tabelle 4

Oxydation von drei Cellulosealdehyden mit Natriumhypoiodit
in Sodalösung während 5 Stunden

Ausgangssubstanz		Normalität der Sodalösg.	Monosenzahl	Polym.-Grad in Schweizers Reagens	Polym.-Grad des Nitrates in Aceton
DP	Monosenzahl				
1020	2400	1,0	1010	770	1040
		0,8	980	780	—
		0,5	855	765	1030
		0,33	805	765	—
		0,20	610	700	—
		0,10	510	690	—
		0,05	540	680	1000
570	2170	1,0	562	570	
		0,5	520	530	
		0,33	465	530	
		0,10	414	540	
330	3070	1,0	300	330	
		0,8	290	280	
		0,5	260	300	
		0,33	260	300	
		0,10	210	325	

Versuchsreihe nahezu konstant. Es wird also der Anschein erweckt, als ob die Oxydation unvollständig wäre. Den wirklichen Tatbestand erkennt man jedoch bei der Untersuchung der Nitrate. Es zeigt sich aus Viscositätsmessungen in Aceton, daß die Nitrate Polymerisationsgrade von etwa 1000 besitzen, also die Kettenlänge des ursprünglichen Produktes. Beim Auflösen in Schweizers Reagens tritt jedoch infolge von „Fehlerstellen“ eine Spaltung der Moleküle ein und es wird ein Abbau vorgetäuscht. Abgesehen von dieser Komplikation verhält sich also auch dieses Produkt ebenso wie die ersterwähnten anderen Präparate.

Schließlich wurden, um auch bei Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades einen Überblick über den Verlauf der Oxydation zu gewinnen, bei drei Produkten die Carboxylgehalte und Polymerisationsgrade nach einer Oxydationsdauer von 2, 5, 7 und 24 Stunden bestimmt in 1n- und 0,1n-Sodalösung. Die Werte sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Es ergab sich, daß in 1n-Sodalösung die Bildung der Monocarbonsäuren bereits nach 2 Stunden abgeschlossen ist

selbst bei dem am stärksten abgebauten Produkt. Im Laufe der Oxydation tritt ein geringer Abbau ein, jedoch stimmen in allen Fällen Monosozahlen und Polymerisationsgrade gut überein; es sind also ω -Monocarbonsäuren entstanden. Bei Verwendung von 0,1 n-Sodalösung tritt ein Abbau ein; außerdem findet bei dem ersten Präparat vom Polymerisationsgrad 1020 Überoxydation statt.

Tabelle 5

Oxydation von Cellulosealdehyden mit Natriumhypoiodit in n-Sodalösung während verschiedener Zeiten

Ausgangssubstanz		Dauer in Std.n.	Monosen- zahl	Polym.-Grad in Schweizers Reagens	Polym.-Grad des Nitrates in Aceton
DP	Monosen- zahl				
1020	2400	2	1010	845	1040
		5	1010	780	1040
		7	995	760	1010
		24	960	760	900
350	2490	2	370	370	
		5	360	340	
		7	345	330	
		24	315	315	
160	3000	2	175	160	
		5	170	160	
		7	180	160	
		24	180	160	

Tabelle 6

Oxydation von Cellulosealdehyden mit Natriumhypoiodit in 0,1 n-Sodalösung während verschiedener Zeiten

Ausgangssubstanz		Dauer in Std.n.	Monosen- zahl	Polym.-Grad in Schweizers Reagens	Polym.-Grad des Nitrates in Aceton
DP	Monosen- zahl				
1020	2400	2	640	730	920
		5	515	720	—
		7	490	730	—
		24	340	735	860
350	2490	2	290	210	
		5	240	195	
		7	230	210	
		24	210	210	

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß durch 0,1 n-Jodlösung in 1 n-Sodalösung im Verlauf von 2 Stunden eine vollständige Oxydation der Aldehydgruppen von hydrolytisch abgebauten Cellulosen zu Carboxylgruppen erfolgt, ohne daß ein merklicher Abbau stattfindet. Bei Polymerisationsgraden von etwa 1000 und darüber bilden sich Fehlerstellen im Molekül in geringem Umfang. In schwächer alkalischer Lösung tritt Überoxydation ein neben einem Abbau.

Der Verwendung dieses Oxydationsmittels zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus dem Endgruppengehalt steht die schlechte Reproduzierbarkeit der Versuche entgegen, die durch die Unbeständigkeit der Hypojoditlösungen bedingt wird. Es war daher wünschenswert, ein stabiles Oxydationsmittel zu finden, das in der gleichen Art reagiert.

3. Oxydation der Cellulosealdehyde mit Natriumhypochloritlösung

Da die alkalischen Lösungen von Natriumhypochlorit infolge der langsamen Chloratbildung wesentlich beständiger sind als die von Hypojodit, wurden einige Versuche mit diesem Oxydationsmittel unternommen. Da sie zu keinem brauchbaren Resultat führten und ausgedehnte Versuchsreihen in der nachfolgenden Arbeit bei der Untersuchung der Chlorbleiche geschildert werden sollen, seien nur in Tab. 7 einige der erhaltenen Werte angegeben.

Die Versuche wurden in der beim Hypojodit angegebenen Art durchgeführt. Die Oxydationslösung enthielt 100 ccm 1 n-Sodalösung und 25 ccm Chlorwasser mit 130 mg Chlor. Es wurden zwei Cellulosealdehyde vom Polymerisationsgrad 500 und 195 während verschiedener Zeiten oxydiert. Bei dem höchstmolekularen Produkt fand eine Prüfung auf Fehlerstellen durch Untersuchung der Nitate statt.

Wie sich aus der Tab. 7 ergibt, tritt bei dem ersten Präparat bereits nach 5 Stunden ein Abbau auf 275, also nahezu auf die Hälfte ein. Dagegen sind die Carboxylgehalte sehr niedrig und erreichen erst nach 24 Stunden den für die Monocarbonsäure berechneten Wert. Die Reaktion hört jedoch an diesem Punkte nicht auf, sondern schreitet weiter bis zu einer Monosenzahl von 155 bei einem Polymerisationsgrad von 240.

Tabelle 7

Oxydation von Cellulosealdehyden mit Natriumhypochlorit
in 1 n-Sodalösung während verschiedener Zeiten

Ausgangssubstanz		Dauer in Stdn.	Monosen- zahl	Polym.-Grad in Schweizer's Reagens	Polym.-Grad des Nitrates in Aceton
DP	Monosen- zahl				
500	3060	5	515	275	300
		8	410	265	290
		16	335	250	285
		24	250	235	270
		40	210	240	260
		72	155	240	220
195	5400	1,5	390	190	
		4	250	190	
		7	190	190	
		20	185	185	
		48	125	175	
		72	115	175	

Bei dem zweiten wesentlich stärker abgebauten Präparat findet ein oxydativer Abbau nur in ganz geringem Ausmaß statt, jedoch verläuft auch hier die Oxydation der Aldehydgruppe sehr langsam; zwischen 7 und 20 Stunden Reaktionsdauer ist der Zustand einer Monocarbonsäure erreicht, er wird jedoch auch hier bei länger dauernder Oxydation unter Bildung von höher oxydierten Produkten überschritten. Infolge dieses Reaktionsverlaufes ist also die Oxydation mit Hypochloritlösung zur polymeranalogen Oxydation von Cellulosealdehyden ungeeignet.

4. Oxydation mit sodaalkalischer Kupfersulfatlösung

Nach verschiedenen Versuchen mit anderen gebräuchlichen Oxydationsmitteln, z. B. Wasserstoffperoxyd und Chlordioxyd, erwies sich eine kochende sodaalkalische Kupfersulfatlösung, ähnlich der von Braidy¹⁾ zur Kupferzahlbestimmung vorgeschlagenen als besonders geeignet zur Oxydation von endständigen Aldehydgruppen. Diese Lösung besitzt verschiedene Vorzüge. Sie ist beständig und enthält einen relativ kleinen Überschuß an Oxydationsmittel, so daß Nebenreaktionen nicht auftreten; dagegen geht infolge der erhöhten Temperatur die

¹⁾ Vgl. in Schwalbe-Sieber, Betriebskontrolle i. d. Zellstoff- und Papierind., Berlin 1931, S. 379.

Oxydation schnell vor sich, ohne daß in der Sodalösung ein Abbau der Cellulose erfolgt.

Die Versuche werden folgendermaßen vorgenommen: Je 0,1 g zerschnittene Cellulose wird mit 50 ccm Braidylösung — 130 g wasserfreie Soda und 50 g Bicarbonat im Liter —, welcher 10 ccm Kupfersulfatlösung mit 10 mg Kupfer zugesetzt wurden, in einem Rundkolben unter dauerndem heftigen mechanischen Rühren oder Schütteln zum Sieden erhitzt. Ein Rückflußkühler verhindert eine Konzentrationsänderung durch Verdampfen. Nach verschieden langer Kochdauer wird die Cellulose auf einem Jenaer Glasfilter abgesaugt, das in geringer Menge gebildete Kupferoxydul mit verdünntem Ammoniak gelöst und nach Waschung der Cellulose mit Wasser und Methanol Carboxylgehalt und Polymerisationsgrad in Schweizers Reagens bestimmt.

Um den Einfluß der Kochdauer zu untersuchen, wurden zwei durch hydrolytischen Abbau erhaltene Cellulosealdehyde vom Polymerisationsgrad 830 und 275 verschieden lange oxydiert und in der angegebenen Art untersucht. Das Ergebnis zeigt Tab. 8.

Tabelle 8

Oxydation von Cellulosealdehyden mit soda-alkalischer Kupfersulfatlösung

Dauer der Hydrolyse in Stdn.	DP in Schweizers Reagens	Kochdauer in Minuten	DP nach der Oxydation	Monosenzahl
24	830	20	840	1100
		60	858	865
		80	837	848
		100	817	830
305	270	20	275	335
		60	275	290
		80	266	269
		120	270	258

Nach einer Kochdauer von 20 Minuten ist noch keine vollständige Oxydation eingetreten, denn die Monosenzahlen liegen über den Polymerisationsgraden. Von 60 Minuten ab besteht Übereinstimmung zwischen beiden Werten. Bei dem höhermolekularen Produkt findet zwischen 80 und 100 Minuten ein

geringer Abbau statt, der jedoch noch beinahe innerhalb der Meßfehlergrenzen liegt. Der Polymerisationsgrad der stärker abgebauten Substanz bleibt bis zu einer Kochdauer von 120 Min. konstant.

Nach diesen Ergebnissen wurde für die weiteren Versuche eine Kochdauer von 80 Minuten gewählt, um mit Sicherheit eine vollständige Oxydation herbeizuführen. Da es wichtig erschien, innerhalb eines möglichst großen Bereiches die viscosimetrisch erhaltenen Polymerisationsgrade mit den chemisch durch Oxydation der endständigen Aldehydgruppen ermittelten Kettenlängen der Moleküle zu vergleichen, wurde eine polymerhomologe Reihe von Cellulosealdehyden in der angegebenen Art oxydiert und untersucht. Die in der Tab. 9 zusammengestellten Werte sind jeweils durch Mittelung aus drei Bestimmungen erhalten.

Tabelle 9

Vergleich von viscosimetrisch und aus dem Endgruppengehalt bestimmten Polymerisationsgraden

Dauer der Hydrolyse in Stdn.	Z_η in Schweiz. Reagens (Spalte 4)	DP in Schweiz. Reag.		DP aus Endgruppe (Monosenzahl)	Abweichung in %	$K_m \cdot 10^4$ aus Monosenzahl
		vor der Oxydat.	nach der Oxydat.			
305	0,133	261	266	269	1,1	4,95
165	0,183	360	366	366	0,0	5,0
70	0,253	500	506	538	6,1	4,72
24	0,418	880	837	820	1,57	5,10
8	0,660	1265	1320	1230	7,1	5,36
0	0,950	2670	1900	1775	6,8	5,35

Mittel: 5,09

Das Ergebnis läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Vom Polymerisationsgrad 261—1265 ist durch die Oxydation kein Abbau herbeigeführt worden. Die native Baumwolle macht eine Ausnahme, da in ihren Molekülen Fehlerstellen vorhanden sind, die in alkalischer Lösung gesprengt werden.
2. Bei allen Präparaten stimmen die viscosimetrisch bestimmten Polymerisationsgrade mit den Monosenzahlen innerhalb weniger Prozente überein. Legt man die chemisch ermittelten Kettenlängen zugrunde, so berechnet sich aus den Z_η -Werten im Mittel eine K_m -Konstante von $5,09 \cdot 10^{-4}$, die sehr gut mit dem aus osmotischen Messungen berechneten Wert von $5,0 \cdot 10^{-4}$

übereinstimmt. Man erkennt daraus, daß das Staudinger'sche Viscositätsgesetz (1) bei Cellulosen mit großer Genauigkeit gilt, und daß ferner die physikalisch und chemisch bestimmten Molekulargewichte überraschend gut übereinstimmen.

Da in der makromolekularen Chemie osmotische Messungen eine besonders große Bedeutung besitzen zur Bestimmung der Molekulargewichte¹⁾, schien es wichtig, auch mit dieser Methode direkt einen Vergleich herbeizuführen und sich nicht mit der indirekten Kontrolle über die K_m -Konstanten zu begnügen. Da bisher Cellulosen in Schweizers Reagens infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht osmotisch gemessen wurden, mußten die Nitrats verwendet werden. Es wurden daher die Cellulosen polymeranalog in Nitrats übergeführt²⁾ und diese in Aceton in den Metallosmometern von G. V. Schulz³⁾ gemessen. Die Berechnung der Molekulargewichte erfolgte nach der Formel von G. V. Schulz³⁾, in der das Wirkungsvolumen der Moleküle berücksichtigt wird:

$$(2) \quad M = \frac{R T c}{p(1 - cs)},$$

in der M das Molekulargewicht, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, p der osmotische Druck in Atm., c die Konzentration in Gramm pro Liter und s das spezifische Wirkungsvolumen ist.

Die osmotischen Messungen sind in Tab. 10 zusammengestellt. Der mittlere Fehler liegt bei diesen Messungen bei $\pm 1\%$.

Die folgende Tab. 11 bringt einen Vergleich zwischen den chemisch und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden. Die letztgenannten Werte erhält man aus den Molekulargewichten durch Division durch das Grundmolekulargewicht 280.

Aus der letzten Spalte der Tab. 11 ergibt sich, daß die osmotischen Polymerisationsgrade im Mittel 6% unter den Endgruppenwerten liegen, die Übereinstimmung ist also etwas

¹⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei G. V. Schulz in Fortschritt in der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Verbindungen, 2. Band, 1942. Verlag Lehmann.

²⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2296 (1937).

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

Tabelle 10

Osmotische Messungen an Nitrocellulosen in Aceton bei 27°

Dauer der Hydrolyse in Std.	c	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s	\bar{M}	\bar{P}
305	2,5	1,18	0,473	0,112	72 000	260 ± 1,5 %
	5,0	2,70	0,540	0,076	74 000	
165	2,5	0,88	0,355	0,121	100 000	363 ± 1,5 %
	5,0	2,10	0,420	0,086	103 000	
70	5,0	1,76	0,352	0,093	130 000	467 ± 0,4 %
	10,0	4,70	0,470	0,060	131 000	
24	5,0	1,22	0,243	0,105	213 000	770 ± 0,75 %
	10,0	3,57	0,357	0,069	216 000	
8	5,0	0,93	0,186	0,122	339 000	1210 ± 0,0 %
	10,0	2,90	0,290	0,075	339 000	

Tabelle 11

Vergleich der osmotisch und aus dem Endgruppengehalt (Monosenzahl) bestimmten Polymerisationsgrade von Cellulosealdehyden

Mol.-Gew. des Nitrates osmotisch	Polym.- Grad des Nitrates osmotisch	Polym.- Grad der Cellulose aus Endgruppe (Monosenzahl)	Abweichung in %
70 000	250	269	+ 7,3
102 000	363	366	+ 0,8
131 000	467	538	+ 14,3
215 000	770	820	+ 6,3
339 000	1210	1230	+ 1,6

Mittel: + 6,1

weniger gut als mit den Viscositätsmessungen. Diese geringen Abweichungen lassen sich jedoch leicht verstehen, wenn man berücksichtigt, daß bei der Oxydation der Cellulosen in der alkalischen Kupfersulfatlösung geringe relativ niedermolekulare Anteile in Lösung gehen und, da sie den Oxydationsprodukten fehlen, nicht mitbestimmt werden. Bei der Nitrierung der unoxydierten Produkte bleiben sie jedoch erhalten¹⁾ und erniedrigen den Polymerisationsgrad ein wenig.

¹⁾ E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 51, im Druck.

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquelle ist die Übereinstimmung zwischen osmotischen und chemischen Molekulargewichtsbestimmungen als sehr gut zu bezeichnen.

Damit sind die osmotischen Messungen bis zu einem Molekulargewicht von 339000, die viscosimetrischen bis zu einem von 200000 in genau der gleichen Art nachgeprüft worden wie in der niedermolekularen Chemie die kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen; sie können also als genau so zuverlässig betrachtet werden. Zugleich ist durch diese Übereinstimmung gezeigt, daß die Berechnung der Molekulargewichte mittels der von G. V. Schulz¹⁾ eingeführten Formel (2) zu den richtigen Werten führt.

In der Tab. 12 sind die nach den drei Methoden (osmotischer Druck, Viscosität und Endgruppengehalt) bestimmten Polymerisationsgrade zusammengestellt. Die mittlere Abweichung beträgt 3,8%, liegt also innerhalb der Fehlergrenzen der einzelnen Bestimmungen. Diese Versuche liefern damit auch einen weiteren Nachweis für die Gültigkeit des Staudingerschen Viscositätsgesetzes in der Cellulosereihe. Somit kann man nach Formel (1) den Polymerisationsgrad von Cellulosen und Cellulosederivaten bestimmen, vorausgesetzt, daß die untersuchten Produkte die gleiche Verteilungsfunktion haben wie die, bei denen die K_m -Konstanten experimentell ermittelt wurden²⁾.

Tabelle 12

Vergleich der osmotisch, viscosimetrisch und aus dem Endgruppengehalt bestimmten Polymerisationsgrade von Cellulosen und Nitrocellulosen

Mol.-Gew. der Nitrate osmotisch	Polymerisationsgrad			Mittelwert aus Spalten 2, 3 und 4
	osmotisch	viscosi- metrisch	aus End- gruppengehalt (Monosenzahl)	
73 000	260	266	269	264 ± 1,7 %
102 000	363	366	366	365 ± 0,6 %
131 000	470	506	538	505 ± 6,9 %
215 000	770	817	820	801 ± 3,7 %
339 000	1210	1320	1230	1255 ± 4,4 %

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

²⁾ Vgl. dazu die Ausführungen von K. H. Meyer, Kolloid-Z. 95, 70 (1941); H. Staudinger, Kolloid-Z. 98, 330 (1942).

Eine weitere physikalische Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte makromolekularer Stoffe besteht in der Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit bzw. des Sedimentationsgleichgewichtes in der Ultrazentrifuge¹⁾. Ein Vergleich der nach diesen Methoden erhaltenen Polymerisationsgrade mit den aus dem Endgruppengehalt bestimmten, läßt sich vorläufig nur indirekt über die aus Viscositätsmessungen berechneten K_m -Werte durchführen, da bisher keine Substanz nach beiden Methoden untersucht wurde. Um einen Vergleich durchzuführen, sind in Tab. 12 die K_m -Werte, die sich aus osmotischen²⁾ und ultrazentrifugalen³⁾ Untersuchungen ergeben, zusammengestellt.

Tabelle 13
Vergleich von osmotisch und mit der Ultrazentrifuge bestimmten K_m -Konstanten von Cellulosederivaten

Substanz	Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$ osmotisch	$K_m \cdot 10^4$ Ultrazentrifuge
Cellulose	Schweizers Reagens	5,0	3,8
Methylcellulose .	Wasser	11,0	11,0
Nitrocellulose . .	Aceton	11	3,7
Acetylcellulose (acetonlöslich)	} Aceton	8	4,4
Äthylcellulose . .		Dioxan	11

Wie man sieht, stimmen die Zahlen bei den Cellulosen nahezu⁴⁾, bei den Methylcellulosen völlig überein. Bei Nitrocellulosen, Acetylcellulosen sowie Äthylcellulosen bestehen jedoch erheblich Abweichungen. Nun sind durch die vorliegende Arbeit die osmotischen Bestimmungen der Nitrate bestätigt worden und ebenso die K_m -Konstante für Cellulosen in Schweizers Reagens. Da dieser letzte Wert von Staudinger und Daumiller⁵⁾ dadurch ermittelt wurde, daß Acetate, deren

¹⁾ The Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Verlag Steinkopff 1940.

²⁾ Vgl. in H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. Verlag Vieweg 1942.

³⁾ E. O. Kraemer u. I. B. Nicols in Svedberg u. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, S. 382 und R. Signer, ebendort S. 398.

⁴⁾ Die Fehlergrenze ist groß infolge der Unsicherheit des Kupfergehalts der Cellulosen.

⁵⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

Molekulargewichte osmotisch bestimmt worden waren, polymeranalog zu Cellulosen verseift wurden, sind gleichzeitig die K_m -Konstanten der Acetate bestätigt worden; zu dem gleichen Ergebnis führten bei Polymerisationsgraden bis zu 50 herauf die von Staudinger und Eder¹⁾ durchgeführten Endgruppenbestimmungen. Ein ähnlicher Zusammenhang besteht zwischen Celluloseacetaten und Celluloseäthern, die ebenfalls durch polymeranaloge Umsetzungen miteinander in Beziehung stehen²⁾. Durch die Kontrolle der Molekulargewichtsbestimmungen der Cellulosen und Nitrocellulosen haben sich also gleichzeitig die an Acetaten und Äthern ausgeführten osmotischen und viscosimetrischen Messungen als richtig erwiesen. Man muß also schließen, daß die Abweichungen, die aus der Tab. 13 zu ersehen sind, darauf beruhen, daß bei den Bestimmungen in der Ultrazentrifuge noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden sind, die der Untersuchung von Linearkolloiden entgegenstehen.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Staudinger für zahlreiche wertvolle Anregungen und das fördernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, bestens danken. Unser Dank gilt ferner dem Reichsforschungsrat sowie der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br. für die Gewährung von Mitteln.

¹⁾ H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2] 159, 50 (1941).

²⁾ H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. 535, 71 (1938).