

Aus der Forschungsabtg. für makromolekulare Chemie des Chem. Labor. der Univ. Freiburg/Br. und dem Inst. für physikal. Chemie der Univ. Rostock

Die Bestimmung der Viscositätszahl von Cellulosen in Schweizers Reagenz durch Messungen bei höheren Konzentrationen^{1)1a)}

Von E. Husemann und G. V. Schulz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. Oktober 1943)

Eine bisher an homöopolaren Systemen untersuchte Gleichung, nach welcher man aus Messungen in höheren Konzentrationen die Viscositätszahl eines gelösten Stoffes ausrechnen kann, läßt sich auch auf Celluloselösungen in Schweizers Reagenz anwenden. Die hierbei auftretende Konstante K_η hat denselben Zahlenwert, wie bei den anderen bisher untersuchten Systemen.

In früheren Arbeiten^{2) 3) 4)} wurde gezeigt, daß die spezifische Viscosität η_{sp} makromolekularer Lösungen in zahlreichen Fällen der Gleichung

$$(1) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = Z_\eta (1 + K_\eta \eta_{sp})$$

gehört. Hierbei ist die Viscositätszahl Z_η der durch folgende Gleichung definierte Grenzwert

$$(2) \quad Z_\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}.$$

Die Konzentration c ist in g/Liter zu rechnen. Nach der aus (1) folgenden Gleichung

$$(3) \quad Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta \eta_{sp}}$$

kann man aus Messungen bei beliebigen (allerdings nicht zu hohen) Konzentrationen die Viscositätszahl ausrechnen, wenn die Konstante K_η bekannt ist.

Genaue Messungen zeigten, daß die Zahlenwerte von K_η für verschiedene polymerhomologe Reihen nur sehr wenig voneinander abwei-

¹⁾ Zugleich 19. Mitteilung über Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen; 18. voranstehend.

^{1a)} 317. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 316. Mitt.: M. Staudinger, Chemikerzeitung **67**, 316 (1943). Gleichzeitig 88. Mitt. über Cellulose; 87. Mitt.: E. Husemann u. A. Carnap, J. makromol. Chem. im Druck.

²⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. [2], **158**, 136 (1941).

³⁾ E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52**, 1 (1942).

⁴⁾ G. V. Schulz u. G. Sing, J. prakt. Chem. [2], **161**, 161 (1943).

chen. Als Mittelwert für Polystyrole,⁴⁾ Polyisobutylene,⁴⁾ Polymethacrylsäureester²⁾ und Polyoxyundekansäureester⁴⁾ ergab sich $K_\eta = 0,28$. Der Wert für Nitrocellulosen in Aceton³⁾ ist etwas höher, nämlich 0,315.

Es wäre von großem Interesse, die Gültigkeit obiger Gleichungen auch für Cellulose in Schweizer-Lösung nachzuprüfen; einmal, um die Frage zu klären, ob sie nur für Nichtelektrolyte gültig ist. Ferner hätte es erheblichen praktischen Wert, wenn man die Viscositätszahl von Cellulosen durch Messungen bei höheren Konzentrationen bestimmen könnte. Man vermeidet dann die unbequem niedrigen Einwaagen, und ferner sind die konzentrierteren Lösungen weniger empfindlich gegen Spuren von Sauerstoff.⁵⁾ Das käme besonders den Bestimmungen an den höchstmolekularen nativen Cellulosen zugute.⁶⁾

Wir haben, um diese Frage zu prüfen, an einer Reihe von Cellulosen sehr verschiedenartiger Herkunft Viscositätsmessungen vorgenommen.⁷⁾ Diese wurden in der üblichen Weise ausgeführt, wobei wir auf sorgfältigen Sauerstoffausschluß achteten. Die Einwaagen wurden in braunen 25 ccm-Kölbchen gemacht. Als Lösungsmittel diente 25%-ige Ammoniaklösung ($D = 0,910$; p. a. 5432) von Merck. Es wurden jeweils nur frische Sendungen mit genau der angegebenen Dichte verwendet. Die Schweizer-Lösung enthielt 244 mg $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und 50 mg CuCl . Die angegebenen Meßwerte sind Mittelwerte aus 2—3 Einzelmessungen.

Das Ergebnis unserer Messungen ist in Tab. 1 zusammengestellt. Für jede Meßreihe wurde wie früher,³⁾ ⁴⁾ nach der Fehlerquadratmethode Z_η und K_η ausgerechnet. Diese Werte sind in Tab. 2 (Spalte 3 und 4) zusammengestellt. Der Durchschnitt aller Einzelwerte von K_η ist, wie man

⁵⁾ H. A. Wannow [Kolloid-Z. 102, 29 (1943)] zeigte, daß stärker abgebaute Cellulosen ziemlich wenig empfindlich gegen Sauerstoff sind, so daß man Viscositätsmessungen an ihnen auch ohne Sauerstoffausschluß durchführen kann. Wir möchten aber auf Grund unserer Erfahrungen empfehlen, bei genaueren Messungen doch auf sorgfältigen Sauerstoffausschluß zu achten.

⁶⁾ Native Cellulosen sind nicht nur wegen ihres hohen Molekulargewichts empfindlicher gegen Sauerstoff als abgebaute Cellulosen [H. Staudinger u. J. Jurisch, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2283 (1938)], sondern sie besitzen außerdem einzelne Gruppen im Molekül, die bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln oder Wasserstoffionen einer besonders schnellen Spaltung unterliegen: G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 52, 23 (1942); E. Husemann u. M. Goecke, unveröffentlicht.

⁷⁾ In der Literatur fanden wir keine Viscositätsmessungen an dem hier interessierenden System in genügend kleinen Konzentrationen, um daraus eine Extrapolationsgleichung ableiten zu können. Eine Viscositäts-Konzentrationsreihe, die Matthes angibt [Chemie 54, 517 (1941)], ist nicht gemessen, sondern nach der Brédéeschen Gleichung berechnet worden, wie Herr Dr. Matthes mitteilte. Der Anstieg in dieser Reihe ist übrigens steiler, als wir bei unseren Messungen fanden, woraus zu schließen ist, daß die Brédéesche Formel weniger gut gilt als unsere.

sieht, 0,287. Er liegt sehr dicht bei dem Mittelwert aus allen bisherigen Bestimmungen an homöopolaren Systemen (0,28).⁴⁾ Die Abweichung 0,007 liegt jedenfalls innerhalb der Streugrenzen aller Messungen. Das erkennt man daran, daß man genügend konstante Z_η -Werte erhält, wenn man diese nach (3) mit $K_\eta = 0,28$ ausrechnet, wie es in der 4. Spalte von Tab. 1 durchgeführt worden ist.

In der Abb. 1 sind sämtliche Messungen graphisch aufgetragen. Die ausgezogenen Linien sind nach Gl. (3) mit $K_\eta = 0,28$ und den Z_η -Werten aus Spalte 4 der Tab. 1 berechnet. Man erkennt keine systematischen Abweichungen der Meßwerte von diesen Kurven.

Tabelle 1. Viscositätsanstieg verschiedener Cellulosesorten in Schweizer Reagenz (Polymerisationsgrade \bar{P} mit $K_m = 5,0 \cdot 10^{-4}$ berechnet).

c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Z_η nach (3) mit $K_\eta = 0,28$
1. Linters, 3 Stunden mit NO ₂ behandelt; $\bar{P} \approx 122$			
1	0,094	0,094	0,092
2	0,216	0,105	0,099
5	0,542	0,108	0,096
10	1,349	0,135	0,098
} 0,096 ± 4,0%			
2. Zellwolle (Plauen); $\bar{P} \approx 284$			
0,8	0,119	0,149	0,144
1,6	0,246	0,154	0,143
3,2	0,507	0,158 ₅	0,139
4,8	0,831	0,173	0,140
8,0	1,688	0,211	0,143
} 0,142 ± 1,5%			
3. Cuprama-Zellwolle; $\bar{P} \approx 395$			
0,8	0,164	0,205	0,196
1,2	0,252	0,210	0,193
2,0	0,445	0,223	0,198
4,0	1,05	0,262	0,204
6,0	1,93	0,322	0,203
} 0,199 ± 2,5%			
4. Cuprama-Zellwolle, umgefällt; $\bar{P} \approx 390$			
0,8	0,163	0,204	0,195
1,2	0,254	0,211	0,195
2,0	0,440	0,220	0,196
4,0	0,998	0,250	0,195
6,0	1,75	0,292	0,196
} 0,195 ± 0,5%			
5. Baumwolle, hydrolytisch stark abgebaut; $\bar{P} \approx 552$			
0,4	0,107	0,268	(0,260)
0,8	0,230	0,288	0,271
1,2	0,362	0,302	0,274
1,6	0,510	0,319	0,279
2,0	0,656	0,325	0,275
2,4	0,835	0,348	0,275
2,8	1,017	0,363	0,282
3,2	1,16	0,363	0,274
3,6	1,415	0,393	0,281
4,0	1,60	0,400	0,276
4,4	1,80	0,410	0,273
} 0,277 ± 2,2%			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Z_{η} nach (3) mit $K_{\eta} = 0,28$	
6. Baumwolle, schwächer abgebaut; $\bar{P} \approx 845$				
0,4	0,175	0,437	0,416	} 0,423 \pm 1,7%
0,8	0,378	0,472	0,427	
1,2	0,595	0,496	0,426	
1,6	0,850	0,531	0,429	
2,0	1,095	0,548	0,420	
2,4	1,41	0,588	0,422	
2,8	1,75	0,625	0,422	
7. Alphalint-Zellstoff; $\bar{P} \approx 1000$				
0,4	0,213	0,532	0,502	} 0,505 \pm 4%
0,8	0,483	0,603	0,532	
1,2	0,735	0,613	0,509	
2,0	1,38	0,690	0,498	
3,0	2,54	0,846	0,495	
4,0	3,97	0,993	0,494	
8. Linters, gereinigt; $\bar{P} \approx 1390$				
0,200	0,1305	0,650	0,627	} 0,652 \pm 4%
0,403	0,292	0,725	0,671	
0,800	0,607	0,759	0,650	
1,600	1,51	0,94	0,660	
9. Ramie, unabgebaut, gereinigt; $\bar{P} \approx 1590$				
0,20	0,172	0,860	0,821	} 0,795 \pm 4,1%
0,32	0,262	0,820	0,763	
0,4	0,345	0,863	0,789	
0,8	0,782	0,978	0,809	
1,2	1,38	1,150	0,830	
1,6	1,91	1,195	0,782	
10. Baumwolle, unabgebaut, gereinigt; $\bar{P} \approx 2250$				
0,2	0,237	1,17	1,10	} 1,12 \pm 1,8%
0,4	0,290	1,22	1,13	
0,6	0,840	1,40 ₅	1,11	
0,8	1,22	1,52	1,13	
1,0	1,63	1,63	1,12	
1,2	2,20	1,83 ₅	1,13	

Der Viscositätsbereich, in dem Gl. (3) anwendbar ist, reicht bis mindestens $\eta_{sp} = 2$. Er scheint demnach, ebenso wie bei Nitrocelluloselösungen,³⁾ größer zu sein als bei den homöopolaren Stoffen.⁴⁾ Für den praktischen Gebrauch kann man sich an folgende Regeln halten. Als Einwaage in 25 ccm-Kölbchen nimmt man bei Polymerisationsgraden unter 1000 etwa 50—100 mg, bei den höchstmolekularen Cellulosen etwa 10 bis 25 mg. Die erhaltenen Durchflußzeiten sind dann so, daß man sie im gleichen Viscosimeter mit der Durchflußzeit des Lösungsmittels vergleichen kann, was der Genauigkeit sehr zugute kommt. Höhere Einwaagen, wie sie zur Zeit noch vielfach in der Technik angewandt werden, erscheinen uns als nicht besonders zweckmäßig. Der Lösungsvorgang erfordert dann, besonders bei den höchstmolekularen Cellulo-

sen längere Zeit, und vor allem liegen dann die Durchflußzeiten von Lösung und Lösungsmittel so weit auseinander, daß sie im gleichen Viscosimeter nicht gut unmittelbar verglichen werden können, außer wenn man unbequem lange Durchflußzeiten für die Lösung in Kauf nehmen will.⁸⁾

Wie an anderer Stelle⁴⁾ ausgeführt wurde, ist es zur Zeit nicht möglich, für Gl. (1) eine theoretische Deutung zu geben. Dasselbe gilt für andere Gleichungen, welche die Abhängigkeit der spezifischen Viscosität von der Konzentration beschreiben,⁹⁾ da gegenwärtig die hydrodynamischen Verhältnisse in makromolekularen Lösungen noch weitgehend ungeklärt sind.¹⁰⁾ Welche Gleichung bei der Ermittlung der Viscositätszahl verwendet wird, richtet sich daher

allein nach Zweckmäßigkeitsgründen. Die hier vorgeschlagene Gleichung dürfte dabei den Vorteil der größten Einfachheit bieten, so daß die Auswertung der Messungen mit einem Minimum an Zeitaufwand durchgeführt werden kann. Andere Gleichungen, wie die von Hess und Philippoff¹¹⁾ oder Brédée¹²⁾ erfassen zwar einen größeren Konzentrationsbereich, jedoch ist ihre Auswertung umständlicher. Auch ist es theoretisch einwandfreier, zur Ermittlung eines Grenzwertes für die Konzentration 0 nicht zu hohe Konzentrationen zu verwenden.

⁸⁾ Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die um so größer werden, je höher das Molekulargewicht ist (vgl. H. Staudinger u. H. Haas in „Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose —“, Verlag Springer 1932), treten bemerkenswerterweise bei dieser Auswertung nicht in Erscheinung. Das liegt einerseits daran, daß die Viscosimeterdimensionen so beschaffen waren, daß das Geschwindigkeitsgefälle sehr gering war [vgl. G. V. Schulz, Z.f. Elektrochemie 43 479 (1937)], andererseits daran, daß bei den höheren Konzentrationen die Durchflußgeschwindigkeit und damit das Geschwindigkeitsgefälle sehr gering war.

⁹⁾ Eine Zusammenstellung aller bisherigen Gleichungen findet sich bei W. Philippoff, Viscosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).

¹⁰⁾ Vgl. G. V. Schulz, Z. Elektrochemie, im Druck.

¹¹⁾ K. Hess u. W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 639 (1937).

¹²⁾ H. L. Brédée u. J. de Booy, Kolloid-Z. 79, 31, 43 (1937).

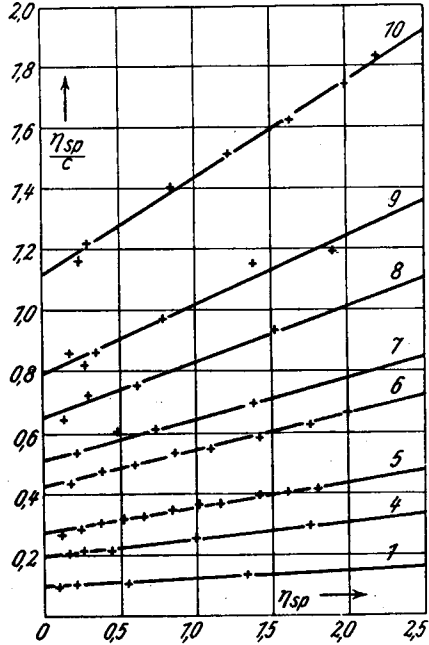


Abb. 1. Anstieg der η_{sp}/c -Werte mit der spezifischen Viscosität (η_{sp}) bei verschiedenen Cellulosen in Schweizer Reagenz.

Tabelle 2. Z_η - und K_η -Werte, aus den Zahlen der Tab. 1 nach der Fehlerquadratmethode berechnet.

Nr.	Präparat	Z_η	K_η	Z_η mit $K_\eta = 0,28$
1	Linters mit NO_2 behandelt	0,094	0,304	0,096
2	Plauener Zellwolle	0,142	0,282	0,142
3	Cuprama-Zellwolle	0,194	0,335	0,199
4	Cuprama-Zellwolle, umgefällt	0,196	0,281	0,195
5	Baumwolle, stark abgebaut	0,273	0,293	0,277
6	Baumwolle, schwächer abgeb.	0,430	0,265	0,432
7	Alphalint-Zellstoff	0,520	0,239	0,505
8	Baumwoll-Linters	0,648	0,306	0,652
9	Ramie	0,800	0,276	0,795
10	Baumwolle	1,125	0,289	1,120
		Mittelwert: 0,287		

Es erscheint vielleicht auf den ersten Blick als überraschend, daß sich ein System, das ausgesprochenen Elektrolytcharakter hat, hinsichtlich seiner Viscositätseigenschaften wie ein homöopolares verhält, wobei sogar die Zahlenwerte der Konstanten mit den in homöopolaren Systemen gefundenen vollständig übereinstimmen. Auch das Präparat 1, das zahlreiche Carboxylgruppen enthält,¹³⁾ zeigt hiervon keine Abweichungen. Offensichtlich liegt das daran, daß sich die ionalen Eigenschaften des Cellulose-Kupferkomplexes nicht auswirken können, weil die Lösung niedermolekulare Ionen in großem Überschuß enthält. Polyacrylsäuren zeigen nach Untersuchungen von Staudinger und Trommsdorff¹⁴⁾ in rein wäßrigen Lösungen eine ziemlich komplizierte Konzentrationsabhängigkeit. Wie von Kern¹⁵⁾ nachgewiesen wurde, läßt sich ein „ionaler“ und ein „makromolekularer Faktor“ unterscheiden. Enthält die Lösung jedoch einen Überschuß an Neutralsalz, so verhalten sich die heteropolaren Molekülkolloide wie homöopolare Verbindungen, da die „Schwambildung“ verschwindet¹⁴⁾ bzw. der „ionale“ Faktor ausgeschaltet wird¹⁵⁾. Letzteres dürfte für Cellulose in Schweizers Reagenz zutreffen.

Die Messungen wurden von Fr. Dorothea Rösner u. Fr. Charlotte Böhringer ausgeführt. Das Reichsamt für Wirtschaftsausbau unterstützte finanziell die vorliegende Arbeit.

Der Firmen, die uns freundlicherweise die Cellulosen zur Verfügung stellten, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

Herr Prof. Maurer, Rostock, stellte uns das Präparat 1 zur Verfügung.

¹³⁾ K. Maurer u. G. Reiff, J. makromol. Chemie 1, 27 (1943).

¹⁴⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff in H. Staudinger, Die hochmolekularen organ. Verbindungen, S. 344, 361 (Springer, Berlin 1932).

¹⁵⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 283 (1938); Fortschr. d. Chem. Phys. u. Techn. makromol. Stoffe 1, 54 (1939).