

Über die Viskosität kupferammoniakalischer Lösungen von Cellulose

Von

H. LACHS und A. I. GROSMAŃ

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der freien
Universität Polens in Warschau

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. 4. 1937; vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

Zwischen der spezifischen Viskosität¹ und Konzentration hochmolekularer Stoffe besteht bekanntlich keine Proportionalität, ausgenommen bei kleinsten Konzentrationen. Dieser Tatbestand wird gewöhnlich durch Solvatation bzw. Immobilisierung des Lösungsmittels erklärt.

Auf Grund rein hydrodynamischer Betrachtungen stellt E. GUTH² die Beziehung zwischen der spezifischen Viskosität und der Konzentration der Lösungen quantitativ durch die folgende Gleichung dar:

$$\eta_{sp} = af^2c + a^2f^4c^2 + \dots \quad (1)$$

In einer sehr interessanten Abhandlung haben KRATKY und SAITO³ zuerst diese Formel einer experimentellen Prüfung unterzogen. Sie untersuchten die Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration in Kupferoxydammoniaklösungen für Cellulosen von verschiedenem Abbaugrad und erhielten für die reduzierte Viskosität⁴ die empirische Formel:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = A + Bc \quad (2)$$

Die hydrodynamische Interpretierung der Koeffizienten A und B wird durch Vergleich dieser Gleichung mit der GUTHschen Gleichung bewerkstelligt, welcher die Verfasser die folgende Form geben:

$$\eta_{sp} = 1/30 \left(\frac{l}{d} \right)^2 c_v + K \left(\frac{l}{d} \right)^4 c_v^2. \quad (3)$$

¹ $\eta_{sp} = \eta_r - 1$.

² E. GUTH, Kolloid-Z. **74** (1936) 147.

³ O. KRATKY und G. SAITO, Cellulosechem. **16** (1935) 85; **17** (1936) 23.

⁴ Unter „reduzierter Viskosität“ wird das Verhältnis $\frac{\eta_{sp}}{c}$ verstanden.

Hierin ist K eine etwa 10^{-3} gleiche Konstante, l/d bezeichnet das Achsenverhältnis der Ellipsoide, d. h. das Verhältnis der Länge zum Durchmesser derselben; c_v ist die Volumkonzentration der Lösung und ist $\frac{bc}{1.6}$ gleich, wenn c die Konzentration in Gramm pro Kubikzentimeter, b den Koeffizienten bezeichnet, der die Volumvergrößerung der gelösten Moleküle infolge Hydratation des Anions — des Komplexes $C_6H_{10}O_5Cu$ — berücksichtigen soll, und für das spezifische Gewicht der Cellulose der Wert 1.6 angenommen wird.

Durch Vergleich der Koeffizienten der Gleichungen (2) und (3) berechnen die Verfasser den Wert des Achsenverhältnisses und der Konstante K :

$$\frac{l}{d} = \frac{6.93}{\sqrt{b}} \sqrt{A} \dots (4); \quad K = \frac{B}{900 A^2} \dots (5)$$

Die von KRATKY und SAITO auf Grund ihrer Messungen berechneten Werte von K entsprechen tatsächlich mit großer Annäherung den Forderungen der Theorie. Die berechneten Achsenverhältnisse sind im allgemeinen desto niedriger, je mehr die untersuchten Produkte abgebaut sind, was ebenfalls mit der Theorie im Einklang steht. In einigen Fällen bestehen jedoch auffällige Abweichungen. Die erhaltenen Achsenverhältnisse verändern sich nämlich nicht immer parallel zur Viskosität, von welcher sie abhängig sind; manchmal sind die Achsenverhältnisse für Proben, welche in gleichen Konzentrationen verschiedene Viskositäten aufweisen, einander gleich, bzw. ergibt sich für eine Probe von niedrigerer Viskosität ein höheres Achsenverhältnis. Die Alkalicellulose wurde zwecks Reifung bei verschiedenen Temperaturen stehen gelassen; manchmal ist, wie sich aus den von den Verfassern angeführten Zahlen ergibt, das Achsenverhältnis für Cellulose, deren Reifungsprozeß bei einer niedrigeren Temperatur stattfand, niedriger, als dasjenige für Cellulose, die bei höherer Temperatur reifte.

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel vorgenommen, die genannten Abweichungen aufzuklären zu versuchen, das Versuchsmaterial im Zusammenhang mit der hydrodynamischen Theorie von GUTH zu erweitern, sowie festzustellen, inwieweit es möglich ist, auf Grund von unter Einhaltung möglichst günstiger Versuchsbedingungen ausgeführten Viskositätsmessungen für Cellulosen von verschiedenem Abbaugrad Achsenverhältnisse zu erhalten, welche mit sinkender Viskosität regelmäßig abnehmen

würden. Für die Versuche wurden der nativen Cellulose näher stehende Präparate benutzt. Wir bemühten uns, möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, indem wir die Versuchsbedingungen derartig gewählt haben, daß die Viskosität während der Messungen konstant blieb.

Experimenteller Teil.

Methodik und Ausgangsstoffe.

a) Viskosimeter.

Die Viskosität wurde in einem Kapillarviskosimeter bestimmt, welches nach HESS⁵ Messungen in einer Stickstoffatmosphäre angepaßt wurde. Der Flüssigkeitsbehälter bestand aus einem Probierrohr von 5 cm Durchmesser. Der obere Teil des Apparates (die Röhren mit Hähnen zum Durchlassen von Stickstoff) war mit der Kapillare des Viskosimeters und dem Behälter durch Schläufe verbunden. Die Länge der Kapillare (L) betrug 11,9 cm, der Halbmesser derselben (r) 0,0427 cm, das Volumen der Viskosimeterkugel (v) 9,943 cm³, der mittlere hydrostatische Druck während der Messung (P) 19,63 cm d. g., worin d das spezifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit, g die Erdbeschleunigungskonstante bezeichnet.

Die Durchflußzeit von Wasser betrug 49,7 sek. bei 20° C. Die Messungen wurden in einem Thermostat ausgeführt, in welchem die Temperatur bis auf $\pm 0,02^\circ$ konstant blieb.

Zwecks Kontrolle des Viskosimeters wurde die Viskosität von Wasser und 99,5% igem Äthylalkohol bestimmt. Die Viskositäten wurden nach der HAGENBACH-COUPETTESchen⁶ Formel berechnet:

$$\eta = \frac{\pi P r^4}{8 Q L} - \frac{m Q \rho}{8 \pi L}; \quad Q = \frac{v}{t}$$

worin m eine Konstante vom Wert 1,12 (nach BOUSSINESQ) ist, t die Durchflußzeit in Sekunden bezeichnet. Für die Viskosität von Wasser wurde der Wert 0,0098, von Alkohol —0,0121 (in Poise) gefunden; nach Angaben in der Literatur betragen diese Werte 0,0100 für Wasser⁷ und 0,01192⁸ bzw. 0,0121⁹ für Alkohol. Die Übereinstimmung muß als vollkommen befriedigend angesehen werden.

⁵ K. HESS, Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, 319.

⁶ E. HATSCHKEK, Die Viskosität von Flüssigkeiten, Dresden 1929, 9, 19 u. 20.

⁷ Ibid. S. 66.

⁸ Ibid. S. 65.

⁹ H. MARK, Physik und Chemie der Cellulose, Berlin 1932, 69.

Die Messungen an Celluloselösungen wurden in einer Atmosphäre von Stickstoff ausgeführt, welcher von Beimengungen von Sauerstoff nach der Vorschrift der Faserstoff-Analysen-Kommission des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure¹⁰ befreit wurde.

Zu diesem Zwecke wurde der Stickstoff durch 3 Waschflaschen durchgeleitet, welche eine alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit mit Zusatz von etwas Solutionssalz *B* (Monobenzylanilin-*p*-sulfonsaures Natrium) und — als Indikator — 2-Anthrachinonsulfonsaures Natrium enthielten. Die Indikatorsubstanz wird durch Hydrosulfit zu rotem Oxyanthranol reduziert, welches nach Ausnutzung der Lösung durch Sauerstoff wiederum oxydiert wird, wobei die Lösung gelb wird. Die Zugabe des Solutionssalzes *B* hatte den Zweck, den Indikator in Lösung zu erhalten. Schließlich wurde der Stickstoff durch eine Waschflasche mit Kaliumpermanganatlösung durchgeleitet, zwecks Entfernung von Schwefelwasserstoff (aus Hydrosulfit).

b) Schweizers Reagens.

Die Kupferoxydammoniaklösung wurde durch Auflösung von 120 g Kupferhydroxyd in 10 l Ammoniak (etwa 20%) erhalten. Der durch Abdestillieren und Titration bestimmte Ammoniakgehalt betrug 20·18%.

Das Kupferhydroxyd wurde aus Kupfersulfat (Merck, pro analysi) nach der Vorschrift von BÖTTGER und HABERMANN¹¹ hergestellt und bei 75° getrocknet.

Die Viskosität der Kupferoxydammoniaklösung wurde bei Temperaturen von 20° bis 24° C bestimmt, wobei sich folgende Durchflußzeiten ergaben:

Tabelle 1.
Durchflußzeiten von SCHWEIZERS Reagens
bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Durchflußzeit in Sekunden	
	Beobachtet	Berechnet
20°00° C	67·8	—
21°00° C	66·2	66·3
22°00° C	65·0	64·9
23°00° C	63·6	63·4
24°00° C	61·9	—

Der aus den Messungen bei 20° und 24° C berechnete Temperaturkoeffizient der Durchflußzeit beträgt —0·0218. Die mit Hilfe dieses Koeffizienten berechneten Durchflußzeiten stimmen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, mit den beobachteten Werten innerhalb des Versuchsfehlers überein.

¹⁰ Papierfabrikant, 15 (1936) 113.

¹¹ BÖTTGER, J. prakt. Chem. 73 (1858) 491; J. HABERMANN, Z. anorg. allg. Chem. 50 (1906) 318.

c) Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial wurden gebleichte Linters gewählt¹². Die Linters wurden mit Natronlauge behandelt und dann dem Reifungsprozeß überlassen, wobei je nach der Dauer des Prozesses Produkte von verschiedenem Abbaugrad entstanden. Genau wurde folgendermaßen verfahren: 12 g Linters wurden in einer Stickstoffatmosphäre mit 180 cm³ Natriumhydroxydlösung (etwa 18%) übergossen und nach Umrühren in ein Thermostat von 20°C gebracht. Nach zweistündigem Stehen wurde die Alkalicellulose abfiltriert und bis zum Gewicht von 49 g abgepreßt. Davon wurde eine Probe von 4 g sofort regeneriert, die Hauptmenge hingegen dem Reifungsprozeß unter Luftzutritt bei Temperatur von 19 ± 0,5° überlassen. Nach 3, 6, 9, 12, 28, 52, 76, 100, 124 und 148 Stunden wurden kleine Proben entnommen, regeneriert und hinsichtlich der Viskosität untersucht.

Die Regeneration wurde stets auf folgende Weise ausgeführt: die Proben der Alkalicellulose wurden mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen, mit 25 cm³ verdünnter Essigsäure (1:4) behandelt, nach einigen Minuten abfiltriert, mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, auf einem Büchner-Trichter abgepreßt und getrocknet.

d) Viskosität der Celluloselösungen in Schweizers Reagens.

Die zu untersuchende Celluloseprobe wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (24—28 Stunden bei 100—105°C)¹³. Eine entsprechende genau gewogene Cellulosemenge wurde in den Behälter des Viskosimeters gebracht, und dann während 10 Minuten ein starker Stickstoffstrom zwecks Verdrängung von Luft durchgeleitet. Jetzt wurde die Cellulose mit genau 100 cm³ der Kupferoxydammoniaklösung übergossen und durch starkes Schütteln aufgelöst. Der Auflösungsprozeß dauerte je nach dem Abbaugrad und Zerkleinerungsgrad des Präparates 4 bis 30 Minuten. Die Auflösung und die Messungen wurden unter Abschluß von Tageslicht ausgeführt, dessen Zutritt Oxydation der Cellulose durch SCHWEIZERS Reagens verursachen könnte¹⁴.

Die erste Messung wurde nach Ablauf von 5 Minuten von vollständiger Auflösung ab gerechnet ausgeführt, die folgenden

¹² Vgl. H. MARK, loc. cit. S. 208—209.

¹³ K. HESS, loc. cit. S. 248.

¹⁴ H. STAUDINGER, loc. cit. S. 480.

in Abständen von je 15 Minuten binnen 2 bis 4 Stunden. In einigen Fällen (nicht merzerisierte Linters sowie merzerisierte, aber keinem Reifungsprozeß überlassene Präparate bei Konzentrationen von 0'25 und 0'5 g pro 100 cm³) wurde eine geringe Abnahme der Viskosität während der Messungen wahrgenommen (bis zu 1% während 3 Stunden). In diesen Fällen wurde durch Extrapolation der Werte die Viskosität im Moment des Zusammengehens der Probe mit dem Lösungsmittel berechnet. Für die übrigen Präparate ließ sich sogar innerhalb 6 Stunden keine Viskositätsabnahme feststellen.

Die relative Viskosität wurde als Verhältnis der Durchflußzeiten der betreffenden Lösung und des reinen Lösungsmittels, d. h. ohne Berücksichtigung der HAGENBACH-COUPETTESchen Korrektur berechnet. Die geringe Differenz zwischen den spezifischen Gewichten der Lösungen und des Lösungsmittels wurde ebenfalls vernachlässigt, da der Einfluß derselben, wie sich aus pyknometrischen Messungen ergab, unterhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt.

e) Genauigkeit der Messungen.

Zwecks Untersuchung, inwieweit sich die Messungen reproduzieren lassen, wurde die Viskosität verschieden konzentrierter Lösungen einiger Cellulosearten wiederholt gemessen. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, lassen sich am besten die für die Lösungen mit kleineren Durchflußzeiten erhaltenen Ergebnisse reproduzieren, d. h. diejenigen für verdünnte Lösungen (0'0005 g/cm³), insbesondere bei stark abgebauter Cellulose (Viskose-seide). Die Differenz der Durchflußzeiten bzw. der relativen Viskositäten beträgt für diese Lösungen etwa 1%. An anderen Lösungen ausgeführte Messungen liefern jedoch ebenfalls ziemlich gut übereinstimmende Ergebnisse; die Differenzen schwanken zwischen 1 bis 3% der relativen Viskosität.

Für die reduzierten Viskositäten, d. h. für die Werte $\frac{\eta_{sp}}{c}$ gestalten sich selbstverständlich die Verhältnisse hinsichtlich der Genauigkeit der Messungen vollständig verschieden. Bei der Umrechnung von η_r in $\frac{\eta_{sp}}{c}$ wird der prozentual ausgedrückte Versuchsfehler in verschiedenem Grade vergrößert, je nach dem Werte der relativen Viskosität der Lösung. Je geringer diese letztere ist, desto stärker steigt — aus rein arithmetischen Gründen —

die Differenz zwischen den in zwei parallelen Messungen erhaltenen reduzierten Viskositäten an im Vergleich zur Differenz zwischen den entsprechenden relativen Viskositäten.

Tabelle 2.
Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Nr.	Cellulose	Temperatur der Messung	Konzentration c (g pro $1cm^3$)	Durchflußzeit (Sekunden)	η_r	$\Delta\%$	reduzierte Viskosität $\frac{\eta_r}{c}$	$\Delta\%$
1	Linters, merzerisiert	20°	0'0005	87'2	1'286	0'8	572	3'5
2				86'5	1'276		552	
3	"	20°	0'001	105'3	1'553	3'0	553	8'1
4				108'6	1'602		602	
5	"	20°	0'0025	220'1	3'245	1'1	898	1'6
6				217'7	3'211		884	
7	"	20°	0'005	460'65	6'793	3'0	1159	3'5
8				446'7	6'589		1118	
9	Aus Acetylcellulose (Linters) regenerierte Cellulose	20°	0'0005	82'7	1'220	1'0	440	4'5
10				81'9	1'208		420	
11	Viskoseseseide	20°	0'0005	72'7	1'072	0'0	144	0'0
12	TOMASZÓW			72'7	1'072		144	
13	Linters, nicht mercerisiert	24°	0'001	107'8	1'739	3'1	739	7'3
14				104'5	1'685		685	

KRATKY und SAITO führen die von ihnen erreichte Genauigkeit der Messungen nicht an, sie erwähnen nur die Unsicherheit ihrer Ergebnisse, welche mit der Verminderung der spezifischen Viskosität der Lösungen während der Messungen (1 bis 5%) verbunden ist. Infolge des nicht bekannten Wertes der möglichen Versuchsfehler ist somit die Entscheidung nicht möglich, ob die oben erwähnten Abweichungen in der Reihenfolge der von diesen Verfassern ermittelten Achsenverhältnisse durch Versuchsfehler verursacht werden konnten.

Messungen und Diskussion der Ergebnisse.

a) Viskosität und Konzentration.

Die Art der Abhängigkeit der Viskosität der Lösungen von der Konzentration derselben ist für die uns interessierenden

Probleme (vgl. S. 315 und 316) von grundlegender Bedeutung. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse einer diesbezüglichen Versuchsserie angegeben.

Tabelle 3.
Reifungsprozeß bei $17 \pm 0.5^\circ \text{C}$. Reifungsdauer 9 Stunden.
Viskositätsmessungen bei $20 \pm 0.02^\circ \text{C}$.

Nr.	Konzentration g/cm^3	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	
			beobachtet	berechnet ¹⁵
1	0.000581	0.299	514	534
2	0.000803	0.457	569	556
3	0.000958	0.553	577	571
4	0.001458	0.931	639	622
5	0.002500	1.791	715	726

Nach STAUDINGER¹⁶ sollen Cellulosen unabhängig vom Molekulargewicht in genügend verdünnten Lösungen, deren spezifische Viskosität den Wert 1.7 nicht überschreitet, konstante reduzierte Viskositäten aufweisen. Die Werte der Tabelle 3 verändern sich hingegen regelmäßig mit steigender Konzentration, wenn auch die Änderung für Konzentrationen 0.000581 bis 0.000958 nur etwa 7% beträgt. Nach STAUDINGER¹⁶ sollte die reduzierte Viskosität auch bei der Konzentration 0.001458 den drei ersten Werten der Tabelle 3 annähernd gleich sein, da die spezifische Viskosität dieser Lösung (0.931) viel niedriger als die Grenzviskosität 1.7 ist. Die bestehende deutliche Abweichung kann nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden, sondern vielmehr auf die eigentümlichen Eigenschaften heteropolarer Lösungen, für welche die reduzierte Viskosität nur in Konzentrationen konstant bleibt, welche viel niedriger sind, als die auf Grund der Wirkungssphäre der Moleküle berechnete Grenzkonzentration¹⁷. Es ist jedoch zu bemerken, daß an einem anderen Ort¹⁸ STAUDINGER sich auf Konzentrationen zu beschränken empfiehlt, bei welchen die spezifische Viskosität nur 0.03 bis 0.3 beträgt.

b) Viskosität bei wechselnder Temperatur.

Aus der Tabelle 4 ist zu schließen, daß die spezifische und somit auch die reduzierte Viskosität im Temperaturbereich von

¹⁵ Berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate.

¹⁶ H. STAUDINGER, loc. cit. S. 134.

¹⁷ H. STAUDINGER, loc. cit. S. 128.

¹⁸ H. STAUDINGER, loc. cit. S. 102.

20 bis 24°C im Einklang mit der Theorie von STAUDINGER konstant bleibt. Die Zahlen der Spalten 1 und 2 betreffen Ver-

Tabelle 4.

Nr.	Konzentration g/cm ³	Merzerisierte Linters					
		1		2		3	
		20° C		24° C		24° C	
		η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	η_{zp}	$\eta_{zp/c}$
1	0'0005	0'286	572	0'288	576	—	—
2	0'0010	0'602	602	—	—	0'600	600
3	0'0010	0'553	553	0'539	539	—	—
4	0'0025	2'245	898	2'229	891	2'232	893
5	0'0050	5'793	1159	5'687	1137	5'570	1114

suche, bei welchen die Temperatur nach der Messung bei 20° bis auf 24°C gesteigert wurde; Spalte 3 enthält Messungen, die an gesondert hergestellten Lösungen bei 24°C ausgeführt wurden.

c) Viskosität und Temperatur des Reifungsprozesses.

Die Temperatur des Reifungsprozesses übt, wie aus technischer Erfahrung (Produktion der Viskoseseide) bekannt, auf die Viskosität der Produkte einen starken Einfluß aus. Zwecks Untersuchung dieses Einflusses wurde eine Versuchsserie ausgeführt, bei welcher die Temperatur des Reifungsprozesses $17 \pm 0.5^\circ \text{C}$ betrug. Mit Hinsicht auf die mit Einhalten der Temperaturkonstanz verbundenen Schwierigkeiten (Schwankungen innerhalb 1°C) kann den Ergebnissen eine lediglich orientierende Bedeutung beigemessen werden.

Tabelle 5.
Einfluß der Temperatur des Reifungsprozesses auf die Viskosität.

Reifungsdauer	Reifungstemperatur $17 \pm 0.5^\circ \text{C}$				Reifungstemperatur $19 \pm 0.5^\circ \text{C}$			
	Konzentration g/cm ³	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	l/d	Konzentration g/cm ³	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	l/d
124 Stunden	0'002500	0'823	329	—	0'002500	0'585	234	—
148 "	0'000509	0'131	257	—	0'000257	0'044	171	—
148 "	0'000803	0'228	284	108	0'001000	0'180	180	89
148 "	0'000979	0'276	282	—	0'002500	0'480	192	—
148 "	0'001475	0'437	296	—	0'005000	1'120	224	—

Aus den angeführten Ergebnissen geht jedoch ganz deutlich hervor, daß die Cellulosen aus der bei höherer Temperatur ge-

reiften Alkalicellulose eine bedeutend niedrigere Viskosität aufweisen. Nach 124 Stunden Reifung beträgt die Differenz der reduzierten Viskositäten etwa 30%. Für die Reifungsdauer von 148 Stunden sind keine Messungen an Lösungen gleicher Konzentration vorhanden, die Differenz der Viskositäten ist jedoch von der gleichen Größenordnung oder noch höher. Dies ist z. B. aus dem Vergleich der Viskositäten bei der Konzentration $0\cdot000979$ ($17 \pm 0\cdot5^0$) und $0\cdot001$ g/cm^3 ($19 \pm 0\cdot5^0$) ersichtlich, da die — übrigens geringe — Konzentrationsdifferenz eine Verminderung des Unterschiedes zwischen den reduzierten Viskositäten verursachen würde. Dasselbe ergibt sich aus den angeführten Achsenverhältnissen l/d , für welche die Differenz 19, d. h. etwa 20% ausmacht.

d) Viskosität und Reifungsdauer.

1. Die Abnahme der reduzierten Viskositäten η_{sp}/c für Lösungen gleicher Konzentrationen in Abhängigkeit von der

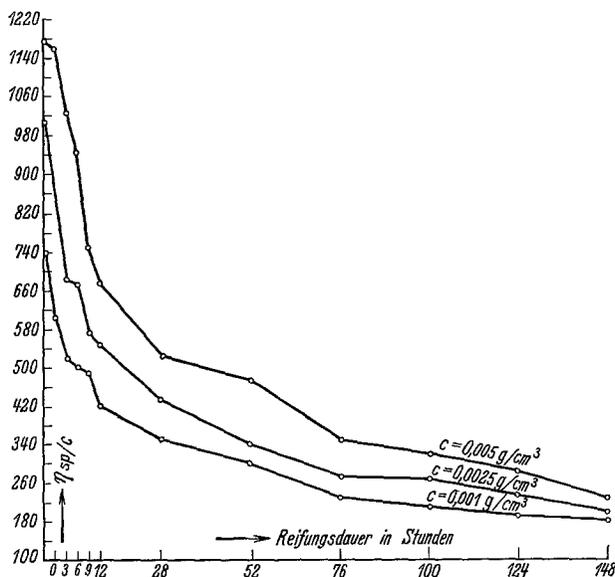


Fig. 1.

Reifungsdauer ist diagrammatisch in Fig. 1 dargestellt. Am schnellsten findet der Abbau während der ersten 12 Stunden statt; die Abnahme der Viskosität beträgt hier etwa 30% bei der Konzentration $0\cdot1$ $g/100$ cm^3 , etwa 38% bei der Konzentration $0\cdot25$ und etwa 42% bei der Konzentration $0\cdot5$ $g/100$ cm^3 . Während der folgenden 136 Stunden erfolgt diese Abnahme viel langsamer

Die Reifungsdauer-Viskositätskurven weisen manche Unregelmäßigkeiten auf, welche für die verschiedenen Konzentrationen der gleichen Präparate nicht parallel sind. Die Ursache ist keineswegs den Viskositätsmessungen selbst zuzuschreiben, sie hängt vielmehr am wahrscheinlichsten mit der Inhomogenität der Präparate zusammen, welche durch ungleichmäßigen Zutritt von Sauerstoff zu den einzelnen Teilen der Proben entstehen könnte. Beim Auflösen der Celluloseproben in SCHWEIZERS Reagens

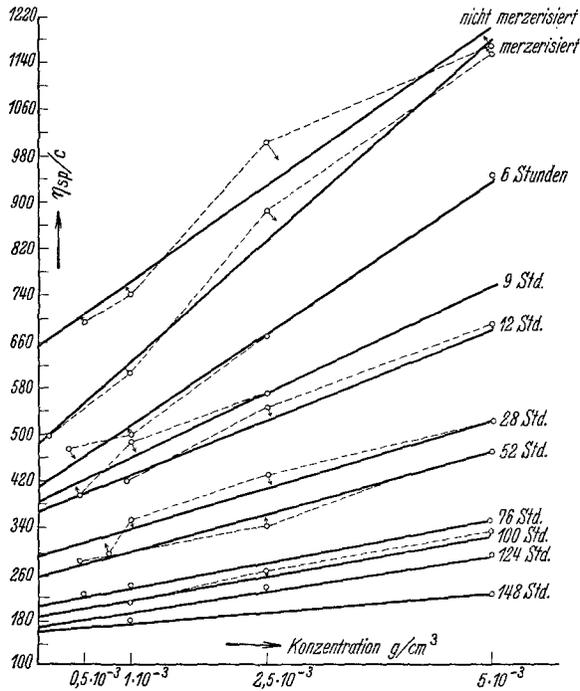


Fig. 2.

läßt sich nämlich beobachten, daß sich das Produkt größtenteils während einiger Minuten auflöst; es bleiben jedoch kleine Flöckchen, welche — anscheinend infolge kompakter Konsistenz — bedeutend mehr Zeit für die Auflösung erfordern. Es kann angenommen werden, daß das Innere derartiger Flöckchen für Sauerstoff schwerer zugänglich ist, wodurch der Abbau derselben bedeutend langsamer erfolgt, als der gesamten Masse. Eine zufällige Anhäufung dieser Flöckchen in der untersuchten Probe könnte die erwähnten Unregelmäßigkeiten verursachen.

2. Die Ergebnisse, welche die Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration für Cellulosen von verschiedenem Ab-

baugrad (verschiedene Reifungsdauer) betreffen, sind durch die Diagramme Fig. 2 veranschaulicht. Die punktierten Linien verbinden die für die einzelnen Präparate experimentell erhaltenen Punkte miteinander.

Nach der oben besprochenen Formel von GUTH (vgl. S. 302) soll die reduzierte Viskosität der Konzentration direkt proportional sein, die betreffenden Kurven sollen geradlinig sein. Es treten jedoch Abweichungen von der Linearität auf, welche, wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, zweifellos von zufälligem Charakter sind. In manchen Fällen (insbesondere für nicht merzerisierte Linters und merzerisiertes, aber sofort, ohne Reifungsprozeß, regeneriertes Produkt) übersteigen diese Abweichungen die bei Bestimmung der Viskosität möglichen Versuchsfehler.

Um diese zufälligen Fehler zu eliminieren, wurden die Messungsergebnisse nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen (kontinuierliche Geraden in Fig. 2). Das Zahlen-

Tabelle 6.
Reifungstemperatur $19 \pm 0.5^\circ \text{C}$. Messungstemperatur 24°C .

Reifungs- dauer	Konzentration g/cm ³	η_{sp}/c										
		beobachtet	berechnet									
Nichtmerzerisiert	0'000500	692	710	0'001	739	764	0'0025	1004	928	0'005	1170	1200
0 Stund.	0'000085	494	501	0'001	602	627	0'0025	884	835	0'005	1159	1179
3 "	—	—	—	0'001	520	510	0'0025	680	699	0'005	1022	1016
6 "	0'000312	474	450	0'001	500	522	0'0025	672	678	0'005	944	938
9 "	0'000438	394	419	0'001	490	460	0'0025	568	569	0'005	746	749
12 "	—	—	—	0'001	420	433	0'0025	548	524	0'005	674	682
28 "	0'000781	293	329	0'001	350	339	0'0025	432	408	0'005	524	524
52 "	0'000428	282	273	0'001	300	298	0'0025	340	360	0'005	470	465
76 "	0'000478	223	218	0'001	230	234	0'0025	276	277	0'005	350	350
100 "	—	—	—	0'001	210	219	0'0025	272	258	0'005	318	322
124 "	0'000735	183	185	0'001	190	191	0'0025	234	227	0'005	284	287
148 "	0'000257	171	169	0'001	180	177	0'0025	192	194	0'005	224	221

material ist in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt. Tabelle 6 enthält die experimentell gefundenen und die ausgeglichenen Werte der reduzierten Viskosität, Tabelle 7 gibt die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werte der Parameter A und B , Formel (2), sowie auf Grund der Formeln (4)

und (5) berechneten Werte der Achsenverhältnisse l/d und der Konstante K , Formel (3).

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten (ausgeglichenen) Werten sind im allgemeinen nicht größer als 6%. Dieser Wert wird nur in zwei Fällen überschritten — für die Konzentration $0'0025\text{ g/cm}^3$ nicht merzerisierter Linters und $0'000781\text{ g/cm}^3$ des Produktes von 28 Stunden Reifungsdauer. Berücksichtigt man, daß die relative Genauigkeit bei Umrechnung der Durchflußzeiten (für welche der Versuchsfehler bis 3% betragen kann) in spezifische bzw. reduzierte Viskosität beträchtlich sinkt, so ist einleuchtend, daß die Abweichungen im allgemeinen auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß diese Abweichungen am geringsten für konzentrierte Lösungen ($0'005\text{ g/cm}^3$) sind, bei welchen die Umrechnung eine geringere Genauigkeitsabnahme nach sich zieht. Daraus ergibt sich, daß die reduzierte Viskosität innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeit von der Konzentration linear abhängig ist.

3.

Tabelle 7.

Zusammenstellung der Achsenverhältnisse und der Parameter A , B und K .

Reifungsdauer	A	B	$\frac{10^8 K = B}{900 A^2} \cdot 10^8$	l/d
Nicht merzerisiert	655	108900	0'28	177
0 Stunden	489	138100	0'64	153
3 "	(383)	(126600)	(0'96)	(136)
6 "	418	103900	0'66	142
9 "	388	72260	0'53	137
12 "	367	62440	0'52	133
28 "	293	46130	0'60	119
52 "	256	41680	0'71	111
76 "	205	28960	0'77	99
100 "	193	26120	0'78	96
124 "	168	23800	0'94	90
148 "	166	11030	0'44	89

Die Werte der Parameter A und B weisen eine systematische Abnahme mit zunehmendem Abbaugrad der Cellulose auf. Die einzige Ausnahme stellt das Ergebnis für das Produkt mit 3 Stunden Reifungsdauer dar; diese Abnahme wurde wahrschein-

lich durch zufällige Summierung der Versuchsfehler für die einzelnen Konzentrationen dieses Präparates verursacht.

Die Werte von K schwanken zwar innerhalb ziemlich weiter Grenzen, die Unregelmäßigkeit der Schwankungen berechtigt jedoch zum Schluß, daß es sich auch hier lediglich um zufällige Fehler handelt; insbesondere, wenn man die Möglichkeit der Kummulation derselben bei sukzessiven Rechenoperationen in Betracht nimmt.

In der letzten Spalte der Tabelle 7 sind die Werte der Achsenverhältnisse der Teilchen der untersuchten Präparate angeführt. Diese Werte wurden nach der Formel

$$l/d = 6.93 \sqrt{A}$$

d. h. ohne Berücksichtigung der eventuellen Volumänderung infolge Solvation berechnet. Die Achsenverhältnisse variieren vom Wert 177 für nicht merzerisierte Linters bis 89 für das am stärksten abgebaute Produkt. Da das Achsenverhältnis des Glucoserestes, d. h. das Verhältnis der Länge zum Durchmesser desselben ¹⁹ $\frac{5.2 \text{ \AA}}{7.5 \text{ \AA}} = 0.69$ beträgt, entsprechen die erhaltenen

Werte den Polymerisationsgraden $\frac{177}{0.69} = 257$ bis $\frac{89}{0.69} = 128$ und somit den Molekulargewichten von etwa 41600 bis 20900.

Mangels Vergleichsmaterial kann nicht entschieden werden, inwieweit die hier berechneten Molekulargewichte dem Tatbestand entsprechen. Mit größter Unsicherheit ist die Umrechnung der Volum- in Gewichtskonzentration behaftet, da uns über den Zustand der Cellulosemoleküle in kupferoxydammoniakalischer Lösung, insbesondere über die Quellung und Solvation derselben, bisher nichts bestimmtes bekannt ist ²⁰.

4. Wenn es sich um die Gestalt der Kurven handelt, welche die Beziehung zwischen der reduzierten Viskosität und Konzentration darstellen, so kann man annehmen, daß in dem von uns untersuchten Bereich sämtliche Punkte auf Geraden liegen. Für die Ermittlung der Achsenverhältnisse bildet unter unseren Bedingungen diese Geradlinigkeit, sowie eine regelmäßige Abnahme

¹⁹ Vgl. K. H. MEYER und H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 593; Der Aufbau der hochpolym. org. Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 96 und 110; vgl. H. STAUDINGER, l. c. S. 133.

²⁰ Vgl. H. MARK und E. GUTH, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften, **12** (1933) 155.

des Koeffizienten A und B mit zunehmendem Abbaugrad der Cellulose eine notwendige Bedingung.

KRATKY und SAITO scheinen bei Besprechung des Charakters dieser Abhängigkeit eine gewisse Inkonsequenz zu begehen. Indem sie die Berechnungen gemäß den Formeln (2) und (3) ausführen, setzen sie somit die lineare Beziehung voraus, was übrigens durch ihre experimentellen Ergebnisse bestätigt wird. Im abschließenden Teil der Abhandlung schreiben sie hingegen: „Da wir die Existenz eines kubischen Gliedes grundsätzlich zulassen, ist für unsere ganzen Schlußfolgerungen auch die Geradelinigkeit der Kurven nicht wesentlich und daher ihre Bestimmung durch je drei Punkte ausreichend“. Die Berechnung des Achsenverhältnisses erfolgt auf Grund der Ermittlung des Wertes des Parameters A (Gleichung 2), d. h. auf Grund einer Extrapolation des Wertes der reduzierten Viskosität für Konzentration gleich Null. Dies wäre auch bei Annahme weiterer Glieder der Potenzreihe in dem GUTHSchen Ausdruck möglich, die Extrapolation müßte jedoch selbstverständlich gemäß einer *anderen* Gleichung ausgeführt werden. Bei dem von KRATKY und SAITO verwendeten Rechenverfahren bildet hingegen die Geradelinigkeit der Kurven für die Möglichkeit, richtige Ergebnisse zu erhalten, eine notwendige Bedingung.

Zusammenfassung.

Es wurde die Viskosität von Celluloselösungen verschiedener Konzentrationen in SCHWEIZERS Reagens gemessen. Die Messungen wurden an Linters und an Abbauprodukten derselben ausgeführt. Präparate von verschiedenem Abbaugrad wurden durch Regenerierung der Cellulose aus Alkalicellulose nach verschiedener Reifungsdauer hergestellt. Dabei ergab sich folgendes:

1. Unter Abschluß von Tageslicht und Sauerstoff können die Durchflußzeiten bis auf $\pm 1.5\%$ genau gemessen werden, wobei die Viskosität der Lösungen unter diesen Bedingungen während mehrerer Stunden konstant bleibt.

2. Die spezifische bzw. reduzierte Viskosität nimmt im allgemeinen mit steigender Konzentration zu. Diese Zunahme ist desto geringer, je stärker das untersuchte Produkt abgebaut ist.

3. Die spezifische bzw. reduzierte Viskosität ist im Temperaturintervall von 20 bis 24°C von der Meßtemperatur unabhängig.

4. Die Viskosität nimmt bei steigender Reifungstemperatur bedeutend ab.

5. Die spezifische Viskosität nimmt bei steigender Reifungsdauer ab, wobei die schnellste Abnahme während der ersten 12 Stunden erfolgt.

6. Die reduzierte Viskosität weist im Einklang mit den Ergebnissen von KRATKY und SAITO eine innerhalb der Meßgenauigkeit lineare Abhängigkeit von der Konzentration auf.

7. Die gemäß der hydrodynamisch begründeten GUTHschen Beziehung berechneten Achsenverhältnisse l/d sinken regelmäßig mit abnehmender Viskosität, d. h. mit zunehmenden Abbaugrad der Cellulose. Eine dafür notwendige Bedingung stellt die sym-bate Abnahme des Parameters A der Gleichung $\frac{\eta_{sp}}{c} = A + Bc$ mit der Viskosität dar.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde ermöglicht durch das Stipendium, welches einer von uns (A. I. G.) vom FELIKS WIŚLICKI-Fond erhalten hat.