



TITLE:

Ueber die Veränderung der Viskositäts-Eigenschaften der Cellulose

AUTHOR(S):

Sakurada, Ichiro; Kotera, Akira

CITATION:

Sakurada, Ichiro ...[et al]. Ueber die Veränderung der Viskositäts-Eigenschaften der Cellulose. Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University 1937, 10(1): 10-17

ISSUE DATE:

1937-04-25

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/280167>

RIGHT:

Ueber die Veränderung der Viskositäts-Eigenschaften der Cellulose.*

Von Ichiro Sakurada und Akira Kotera.

Obwohl zahlreiche einzelne Untersuchungen über die Veränderung der Viskosität der Cellulose vorliegen, sind die Viskositätsmessungen meistens¹⁾ nur bei einer Konzentration, und zwar bei ziemlich hoher Konzentration durchgeführt, so dass die Messresultate für die genauere Beurteilung der Veränderung der Viskositätseigenschaften der Cellulose durch verschiedene Behandlungen ungeeignet sind.

Vor drei Jahren²⁾ wurde von einem von uns eine rechnerische Methode veröffentlicht, durch die man die Viskositätsdaten in zwei Komponenten zerlegen kann, die eine ist der Form- und Ladungsfaktor a und die andere das spezifische Volumen φ . Der Form- und Ladungsfaktor ist abhängig von der Form und Ladung des Kolloidteilchens und beträgt für ladungsfreie und kugelförmige Teilchen 2,5, während das spezifische Volumen ein Volumen in Kubikzentimeter bedeutet, das 1 g trockene Substanz in der Lösung besitzt.

In der vorliegenden Untersuchung wurde Baumwollcellulose verschiedenen Behandlungen, nämlich Reinigung, Säure- und Alkalibehandlung, unterworfen und die Veränderung der Viskositätseigenschaften nach der Nitrierung der Cellulose in Acetonlösung verfolgt; dabei wurden die Viskositätsmessungen bei verschiedenen niedrigeren Konzentrationen durchgeführt und durch die obigen rechnerischen Methoden die Konstanten a und φ ermittelt. Bei diesen Untersuchungen wurde ein besonderer Wert darauf gelegt, zu wissen, ob der Faktor a bei der Veränderung der Viskosität sich systematisch verändert, weil es früher³⁾ gefunden worden ist, dass die Grösse a bei sechs verschiedenen viskosen Nitrocellulosen fast konstant bleibt, während sie bei synthetischen, hochmolekularen Verbindungen mit der Abnahme der Viskosität stetig abnimmt und diese Tatsache auf den grundlegenden Unterschied des Lösungszustandes von natürlichen und synthetischen hochmolekularen Verbindungen hindeutet.

Durch Viskositätsbestimmung an etwa 70 verschiedenen viskosen Nitrocellulosen hat sich nun, in Uebereinstimmung mit der früheren Feststellung, herausgestellt, dass höher viskose Nitrocellulosen einen a -Wert von ungefähr 2,5 besitzen und daher fast kugelförmig sind. Mit der Abnahme der Viskosität nimmt der a -Wert nicht ab, sondern schwach zu. Hier liegt ein grundlegender Unterschied des Lösungszustandes zwischen den

nicht organisierten synthetischen und organisierten natürlichen, hochpolymeren Verbindungen vor.

1. Versuchsbedingungen.

Ausgangsmaterial. Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung dienten rohe Baumwollfasern von Upland.

Nitrierbedingungen. Verschieden behandelte Baumwollfasern wurden durch die folgende Mischsäure bei -5°C drei Stunden lang nitriert.

Zusammensetzung der Nitriersäure: 1 Vol. H_2SO_4 ($d=1,84$): 1 Vol. HNO_3 ($d=1,52$). Für 1 Teil Cellulose wurden immer 75 Teile Nitriersäure benutzt.

Stabilisierung. Rohe Nitrofasern wurden mit 100facher Menge 50%iger Essigsäure 2 Stunden lang gekocht, mit laufendem Wasser gut gewaschen, bei Zimmertemperatur 3—4 Tage lang lufttrocknen gelassen und nachher in einem Exsikkator über Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:2$)⁴⁾ aufbewahrt.

Herstellung der Acetonlösung. Je nach den Viskositätseigenschaften der nitrierten Fasern wurde eine Stammlösung von der Konzentration 0,05 bis 0,2 g Nitrocellulose/100-ccm-Lösung hergestellt, bei der Messung der Viskosität zu 1/5, 2/5, 3/5 und 4/5 verdünnt und an jedem Präparat die Messung bei den fünf verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Die Konzentration wurde so ausgewählt, dass die Stammlösung eine relative Viskosität von 3 bis 4 in bezug auf das Lösungsmittel besitzt.

Viskosimeter. Als Viskosimeter diente das Kapillar-Viskosimeter von Wi. Ostwald; die Dimensionen waren wie folgt:

Nr. des Viskosimeters	Halbmesser der Kapillare in cm	Länge der Kapillare in cm	Volumen der Messlösung in ccm	Reynold-Zahl für Aceton bei 25°C
I	0,0257	10,8	2,94	306
II	0,0258	10,9	2,86	300
III	0,0260	11,0	2,99	328
IV	0,0262	10,8	3,22 ₅	332

Messung der Viskosität und Auswertung der Viskositätsdaten.

Wie schon oben erwähnt wurde, wurde die Viskositätsmessung bei fünf verschiedenen Konzent-

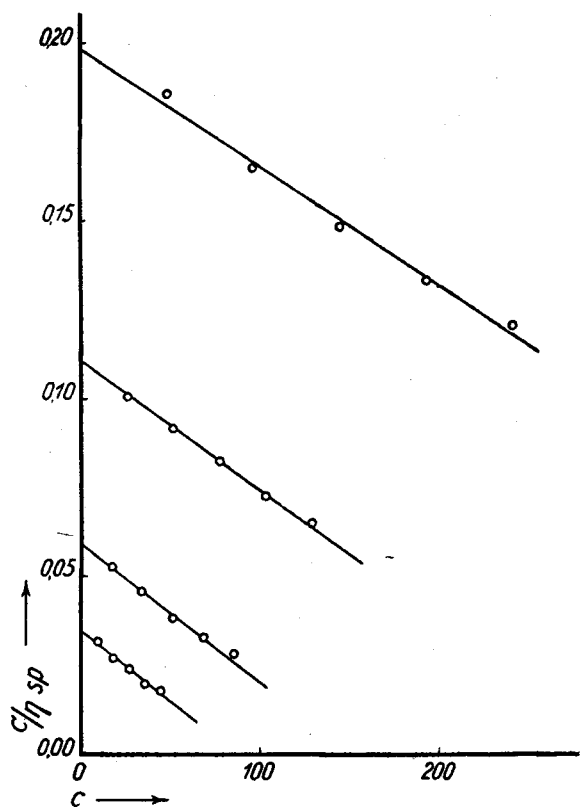
* Auszug aus Cellulosechemie, 17, 130 (1936).

1) Vgl. z.B. R. A. Joyner, J. Chem. Soc. 121, 2395 (1922); Gibson, J. Chem. Soc. 1920, 479.

2) I. Sakurada, K. ll.-Ztschr. 44, 195 (1933).

3) I. Sakurada, Ber. 67, 1045 (1934).

4) Man darf bei solchen Präparaten nicht zu scharf trocknen, sonst werden sie teilweise unlöslich.



Kurve 1 zähl von unten.

Abb. 1.

c/η_{sp} , c -Funktion einiger Nitrocellulosepräparate.
 Kurve 1: Präp. 1* ($a=2,49$, $\varphi=1152$); Kurve 2: Präp. 7 ($a=2,582$, $\varphi=659$);
 Kurve 3: Präp. A 9 ($a=2,720$, $\varphi=352$); Kurve 4: Präp. S 33 ($a=3,022$, $\varphi=166,1$)

Tabelle 1.

Stickstoffgehalt der Nitrofasern.

Präp.-Nr.	Stickstoffgehalt %	Präp.-Nr.	Stickstoffgehalt %
1*	13,25	A 2	13,49
1	13,36	A 5	13,41
2*	13,08	A 6	13,61
2*	13,025	A 9	13,38
2*	13,01	A 13	13,57
2	13,33		
2	13,32		
2	13,35	S 1	13,56
6*	13,285	S 8	13,63
6	13,46	S 12	13,63
7*	13,29	S 18	13,69
7	13,46	S 24	13,46
11*	13,33	S 28	13,37
11	13,43		
11	13,46		

rationen bei 25°C durchgeführt und durch die Fikentscher-Mark-Sakuradasche Gleichung der Form- und Ladungsfaktor a und das spezifische Volumen φ ermittelt. Die Gleichung lautet wie folgt:

$$\frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{100}{a\varphi} - \frac{1}{a}c \quad (1)$$

Es bedeuten hier η_{sp} die spezifische Viskosität und c die Konzentration (g Substanz in 100-ccm Lösung).

Trägt man c/η_{sp} als Ordinate und c als Abszisse auf, so muss die Kurve eine Gerade darstellen. Die Neigung der Geraden ist $1/a$, d.h. der Punkt, in dem die Gerade die Ordinate schneidet, entspricht dem Wert $100/a \cdot \varphi$. Um die Verwendbarkeit und Genauigkeit dieser Berechnung zu zeigen, sind einige Beispiele der c/η_{sp} - c Funktion in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Stickstoffgehalt der Präparate. Weil es bekannt ist, dass die Viskositäts-eigenschaften sich mit dem Stickstoffgehalt des Präparates ziemlich stark verändern, wurde seine Bestimmung nach Devarda durchgeführt. Wie in Tabelle 1 angegeben worden ist, ist die Abweichung voneinander nicht sehr stark, so dass man Einfluss des Stickstoffgehaltes auf die Viskosität vernachlässigen kann.

2. Reinigung der Baumwoll-Cellulose.

Als Reinigungsmethode wurde das von der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft vorgeschlagene Verfahren benutzt. Die Behandlungsweise und Präparatnummer sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Präp.-Nr.	Reinigungsstufe
1	Rohfaser.
2	Präp. 1 mit Benzol-Alkohol (1 : 1) im Soxhlet 3,5 Stunden lang extrahiert.
3	1 Teil Präp. 1, 2 Stunden lang mit 30 Teilen einer Harzseifenlösung gekocht, die im Liter 3,3 g Aetznatron und 1,7 g Kolophoniumharz enthält und nacher für kurze Zeit zweimal mit verdünnter Natronlauge (0,17%) gekocht.
4	Präp. 1, 4 Stunden lang wie bei Präp. 3 behandelt.
5	Präp. 4 weiter 2 Stunden lang wie bei Präp. 3 mit einer konzentrierteren Harzseifenlösung gereinigt, die im Liter 10 g Aetznatron und 5 g Kolophonium enthält.
6	Präp. 4, 4 Stunden lang wie bei Präp. 5 behandelt.
7	1 Teil Präp. 6 mit 40 Teilen einer Natriumhypochloritlösung, die 0,1% Cl enthält, eine Stunde bei 20°C gebleicht.
8	Präp. 7 weiter wie oben behandelt.
9	Präp. 8 wie bei Präp. 7 behandelt.
10	Präp. 9 wie bei Präp. 7 behandelt.
11	Präp. 10 wie bei Präp. 7 behandelt.

Tabelle 3.

Anzahl der Hypochlorit-behandlungen	Präparatnummer	Temp. der Behandlung °C	Ausgangskonz. der Lösung % Cl	Cl-Verbrauch in ccm 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{g Cell.}$
1	7	19,5	0,1015	4,78
2	8	22,0	0,0996	5,85
3	9	20,5	0,0995	5,02
4	10	21,0	0,1016	2,75
5	11	—	0,0978	1,95

Tabelle 4.

Präp.-Nr.	a	φ	$(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$	Konz. der Stammlösung i. mg/100 ccm-Lösung	η_{sp} bei der Verdünnung von				
					1%	2%	3%	4%	1
1*	2,49	1152	28,69	44,87	0,2835	0,6639	1,144	1,741	2,493
1	2,51	1007	25,26	53,68	0,2986	0,6947	1,243	1,919	2,798
2*	2,56	1155	29,55	45,75	0,2987	0,6986	1,192	1,851	2,675
2	2,56	964,1	24,64	53,11	0,2906	0,6539	1,148	1,794	2,587
3	2,88	847,8	24,43	55,29	0,3053	0,6742	1,136	1,705	2,491
4*	2,55	1024	26,09	52,60	0,3032	0,6920	1,217	1,944	2,784
4	2,64	899,3	23,75	60,61	0,3194	0,7394	1,322	1,954	3,037
5	2,55	859,0	21,92	58,20	0,2907	0,6747	1,173	1,803	2,653
6*	2,54	899,1	22,85	58,00	0,2930	0,6819	1,150	1,845	2,675
6	2,60	839,5	21,78	64,17	0,3097	0,7243	1,255	1,934	2,845
7*	2,58	659,0	17,02	85,27	0,3246	0,7527	1,337	2,076	2,993
7	2,47	642,4	15,85	87,37	0,3059	0,7374	1,245	2,054	2,991
8									
9	2,56	446,3	11,43	109,4	0,2750	0,6252	1,070	1,676	2,337
10	2,53	380,7	9,770	121,4	0,2569	0,5967	1,003	1,524	2,132
11*	2,70	357,6	9,638	121,1	0,2434	0,5660	0,9669	1,459	2,037
11	2,70	348,9	9,389	136,1	0,2800	0,6380	1,076	1,658	2,363

Die Viskositätsmessung wurde nicht nur mit stabilisierten, sondern teilweise auch mit nichtstabilisierten Nitrofasern durchgeführt; Präparatnummer mit * bedeutet, dass das Präparat nichtstabilisiert worden ist.

Der Chlorverbrauch bei der Hypochloritbehandlung ist in Tabelle 3 angegeben.

Die gefundene Viskosität und die daraus berechneten a- und φ -Werte sowie $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

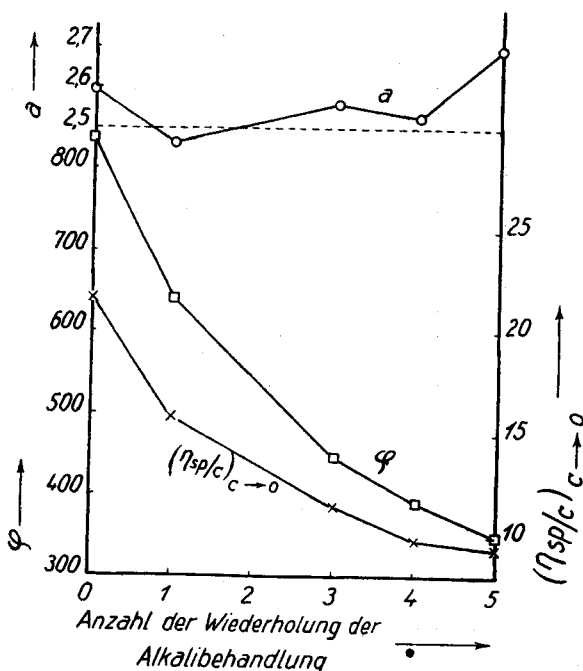


Abb. 2.
Veränderung der Viskositätseigenschaften während der Alkali-Reinigung.

Aus Tabelle 4 geht hervor, dass die Grösse des Form- und Ladungsfaktor a bei allen Präparaten fast dieselbe ist und ungefähr 2,5 beträgt. Diese Grösse 2,5 ist nach der Theorie von Einstein charakteristisch für ladungsfreie und kugelförmige Teilchen, so dass die Annahme nahe liegt, dass die Teilchen der Nitrocellulose in den allen oben untersuchten Fällen fast kugelförmig und ladungsfrei sind.

Der φ -Wert nimmt bei der Stabilisierung nur ein wenig ab. Veränderung des φ -Wertes durch die Alkalireinigung ist nicht sehr stark, während er durch Hypochloritbehandlung stark abnimmt. Durch das ganze Reinigungsverfahren ist der φ -Wert von 1152 bis 348,9 gesunken. Veränderungen des a-, φ - und $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ -Wertes durch Hypochloritbehandlung ist in Abb. 2 graphisch dargestellt.

3. Alkalibehandlung bei höherer Temperatur.

Baumwoll-Cellulose wurde für verschiedene Zeitdauer mit 20 facher Menge 4%iger Natronlauge bei 130, 160 bzw. 175°C im geschmolzenen Glasrohr behandelt. Als Ausgangsmaterial (Präp.-Nr. A 0) diente rohe Baumwollfaser, die 4 Stunden lang mit 1%iger Natronlauge gekocht worden ist. Nach der betreffenden Behandlung wurden die Fasern mit Wasser, verdünnter Essigsäure und wieder mit Wasser gründlich ausgewaschen.

Präparatnummer, Bedingungen der Alkalibehandlung, Ergebnisse der Viskositätsmessung und die gefundenen a- und φ -Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5.

Präp.-Nr.	Temp. der Alkali-behandl. °C	Dauer der Alkali-behandl. in Std.	a	φ	(η _{sp} /c) _{c→0}	Konz. der Stammlösung i. mg/100 ccm-Lösung	η _{sp} bei der Verdünnung				
							1/5	2/5	3/5	4/5	1
A 0	Ausgangsmaterial		2,59	887,6	23,01	63,80	0,3280	0,7686	1,349	2,113	8,086
A 1	130	1/4	2,54	879,8	22,35	67,05	0,3412	0,7980	1,400	2,240	3,256
A 2	130	1	2,41	799,1	19,22	79,90	0,3505	0,8310	1,134	1,480	2,353
A 3	130	2	2,49	785,8	19,54	89,10	0,4032	0,9748	1,346	1,785	2,895
A 4	130	4	2,55	653,4	16,69	78,75	0,2891	0,6673	1,162	1,796	2,598
A 5	130	8	2,53	622,2	15,74	82,80	0,2850	0,6693	1,152	1,799	2,536
A 6	160	1/2	2,49	794,0	19,74	61,43	0,2677	0,6330	1,063	1,632	2,344
A 7	160	1	2,61	639,9	16,73	73,35	0,2782	0,6383	1,093	1,671	2,400
A 8	160	2	2,59	553,6	14,33	80,50	0,2523	0,5635	0,9404	1,451	2,045
A 9	160	4	2,72	332,4	9,049	129,7	0,2583	0,5690	0,9478	1,435	2,009
A 10	160	8	2,79	328,2	9,154	134,8	0,2685	0,6039	1,015	1,536	2,163
A 11	175	1/2	2,42	648,0	15,99	75,60	0,2566	0,5973	1,024	1,565	2,236
A 12	175	1	2,62	434,8	11,41	99,70	0,2485	0,5338	0,9234	1,403	1,976
A 13	175	2	2,65	214,6	5,695	181,6	0,2224	0,4915	0,8033	1,205	1,653
A 14	175	4	2,55	194,7	4,957	218,8	0,2402	0,5389	0,8902	1,319	1,821
A 15	175	8	3,25	132,4	4,307	256,3	0,2368	0,5093	0,8358	1,218	1,655

In Abb. 3, 4 und 5 sind die Veränderung des a-, φ- bzw. (η_{sp}/c)_{c→0}-Wertes in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer graphisch dargestellt. Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, nimmt der φ- und (η_{sp}/c)_{c→0}-Wert mit zunehmender Reaktionsdauer stetig ab, während der a-Wert entweder fast unverändert bleibt und gefäher 2,5 beträgt oder nur ein wenig zunimmt. Diese Tendenz der schwachen Zunahme des a-Wertes ist bei Abb. 2 auch nicht zu verkennen. Es geht hieraus hervor, wie schon lange bekannt ist, dass die Baumwoll-Cellulose durch Alkalibehandlung bei höherer Temperatur stark abgebaut wird—es sei vorläufig dahingestellt, ob Abbau Desorganisation, Micellenverkleinerung oder Krackung von Makromolekülen bedeutet. Es ist wichtig, dass der a-Wert durch diesen Abbau sich nicht stark ändert. Es scheint daher, dass die kugelförmigen Teilchen trotz des Abbaus ihre anfängliche Form beibehalten oder nur ein wenig länglicher werden. Es wird hierüber später nochmal die Rede sein.

4. Säurebehandlung.

Dasselbe Ausgangsmaterial wie bei der Alkalibehandlung wurde mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration, nämlich 0,02022, 0,2013 und 2,022 n bei 50, 70 und 90°C behandelt und zum Vergleich dazu wurden Versuche mit etwa 0,2 n Salpeter-, Salz- und Essigsäure bei 70° C angestellt. Bei jeder Versuchsreihe wurden Proben nach 1/2, 1, 2, 4 und 8 Stunden entnommen.

Mess- und Rechnungsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Die Veränderungen der Viskositätseigenschaften

in Abhängigkeit von Reaktionsdauer sind in Abb. 6, 7 und 8 graphisch dargestellt. Aus Tabelle 6 und Abb. 6, 7 und 8 ist es leicht ersichtlich, dass sowohl die Viskosität (η_{sp}/c)_{c→0} als auch das spezifische Volumen φ mit der Reaktionsdauer stark abnimmt, während der Form- und Ladungsfaktor a schwach aber deutlich zunimmt. Natürlich ist

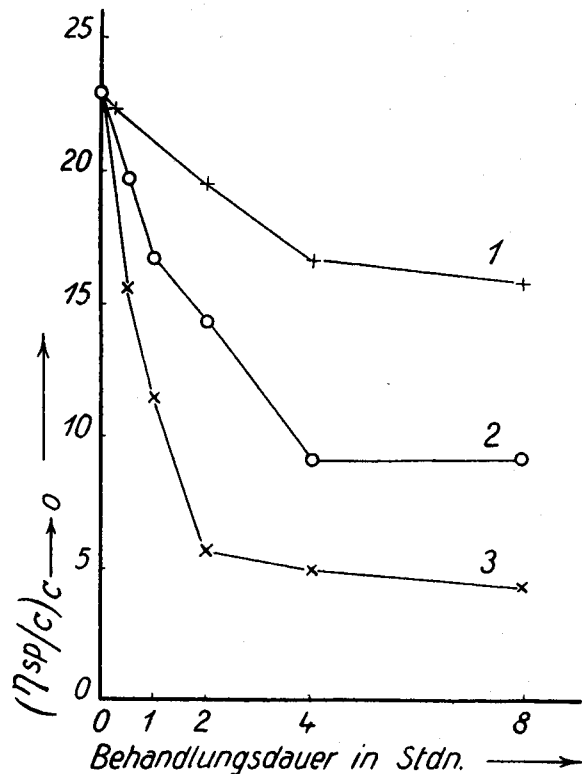


Abb. 3.

Veränderung des (η_{sp}/c)_{c→0}-Wertes durch Alkali-Behandlung (Kurve 1: 130°, Kurve 2: 160°, Kurve 3: 175°).

Tabelle 6.

Präp.-Nr.	Behandlungsdauer in Stunden	a	φ	$(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$	Konz. der Stammlösung i. mg/100 ccm-Lösung	η_{sp} bei der Verdünnung von				
						1/5	2/5	3/5	4/5	1
S 0		2,55	863,2	22,00	66,00	0,3314	0,7788	1,046	1,368	2,141
a) H_2SO_4 : 0,2013 n, Temperatur: 50°C.										
S 1	1/2	2,58	815,6	21,06	53,13	0,2417	0,5465	0,9209	1,354	1,956
S 2	1	2,67	752,3	20,08	55,51	0,2411	0,5368	0,9078	1,324	1,807
S 3	2	2,56	761,6	19,50	55,98	0,2368	0,5272	0,8923	1,329	1,878
S 4	4	2,59	701,1	18,19	64,68	0,2823	0,5798	0,9779	1,478	2,110
S 5	8	2,61	626,2	16,35	70,08	0,2477	0,5592	0,9585	1,422	2,000
b) H_2SO_4 : 2,022 n, Temperatur: 50°C.										
S 6	1/2	2,54	657,7	16,69	65,90	0,2405	0,5283	0,9039	1,358	1,913
S 7	1	2,66	540,8	14,40	82,50	0,2572	0,5832	0,9933	1,488	2,098
S 8	2	2,69	451,8	12,14	100,4	0,2662	0,5955	1,018	1,540	2,191
S 9	4	2,84	349,9	9,772	132,1	0,2782	0,6418	1,089	1,631	2,306
S 10	8	2,91	241,4	7,321	109,65 163,2	0,1695 —	0,3649 —	0,5719 —	0,8198 1,449	1,103 2,010
c) H_2SO_4 : 0,02022 n, Temperatur: 70°C.										
S 11	1/2	2,76	735,2	20,32	62,43	0,2759	0,6260	1,075	1,589	2,321
S 12	1	2,61	735,7	19,24	68,83	0,2924	0,6685	0,8954	1,261	1,761
S 13	2	2,53	700,0	17,67	65,30	0,2497	0,5765	0,9865	1,519	2,106
S 14	4	2,54	672,8	17,09	69,75	0,3155	0,5893	0,9998	1,521	2,151
S 15	8	2,66	545,1	14,49	84,15	0,2653	0,6046	1,012	1,564	2,210
d) H_2SO_4 : 0,2013 n, Temperatur: 70°C.										
S 16	1/2	2,46	729,8	17,57	64,50	0,2339	—	0,8972	1,351	1,903
S 17	1	2,49	604,8	15,03	75,63	0,2399	0,5425	0,9213	1,388	1,954
S 18	2	2,86	480,3	14,26	78,63	0,2331	0,5035	—	1,239	1,716
S 19	4	2,94	364,9	10,81	115,7	0,2731	0,5995	1,016	1,525	2,144
S 20	8	2,90	273,8	7,945	162,7	0,2803	0,6372	1,065	1,617	2,297
e) H_2SO_4 : 2,022 n, Temperatur: 70°C.										
S 21	1/2	2,89	268,5	7,752	166,55	0,2782	0,6353	1,090	1,620	2,271
S 22	1	2,97	198,4	5,901	222,6	0,2847	0,6467	1,081	1,634	2,290
S 23	2	3,28	130,9	4,294	316,8	0,2948	0,6501	1,107	1,638	2,289
S 24	4	3,11	99,33	3,090	378,55	0,2494	0,5559	0,9209	1,347	1,840
S 25	8	3,27	73,05	2,391	525,1	0,2700	0,5955	0,9906	1,455	1,989
f) H_2SO_4 : 0,02022 n, Temperatur: 90°C.										
S 26	1/2	2,66	600,6	16,00	74,25	0,2566	0,2817	0,9947	1,483	2,093
S 27	1	2,68	527,1	14,14	83,63	0,2535	0,5798	0,9687	1,472	2,056
S 28	2	2,71	424,7	11,52	97,75	0,2419	0,5469	0,9103	1,340	1,897
S 29	4	2,77	328,2	9,097	130,15	0,2569	0,5767	0,9665	1,532	2,035
S 30	8	2,79	242,2	6,758	168,4	0,2445	0,5308	0,9192	1,361	1,885
g) H_2SO_4 : 0,2013 n, Temperatur: 90°C.										
S 31	1/2	2,79	320,0	8,933	137,2	0,2644	0,6026	1,014	1,521	2,141
S 32	1	2,93	216,8	6,500	188,9	0,2641	0,5918	0,9947	1,469	2,042
S 33	2	3,02	166,9	5,044	242,8	0,2624	0,5916	0,9856	1,462	2,016
S 34	4	3,17	109,2	3,474	358,2	0,2680	0,5907	0,9924	1,461	2,018
S 35	8	3,28	79,62	2,612	463,7	0,2589	0,5725	0,9504	1,398	1,908
h) HNO_3 : 0,1998 n, Temperatur: 70°C.										
S 36	1	2,68	409,4	10,95	102,4	0,2414	0,5445	0,9099	1,361	1,851
S 37	2	2,78	306,5	8,511	145,55	0,2674	0,6095	1,037	1,556	2,178
S 38	4	2,83	181,7	5,148	225,05	0,2434	0,5410	0,9078	1,344	1,850
i) HCl : 0,1990 n, Temperatur: 70°C.										
S 39	1	2,71	413,4	11,20	102,3	0,2458	0,5609	0,9292	1,389	1,938
S 40	2	2,70	332,1	8,684	134,5	0,2532	0,5675	0,9601	1,439	1,996
j) CH_3COOH : 0,1971 n, Temperatur: 70°C.										
S 41	2	2,54	792,9	20,12	56,10	0,2442	0,5551	0,9356	1,408	1,951

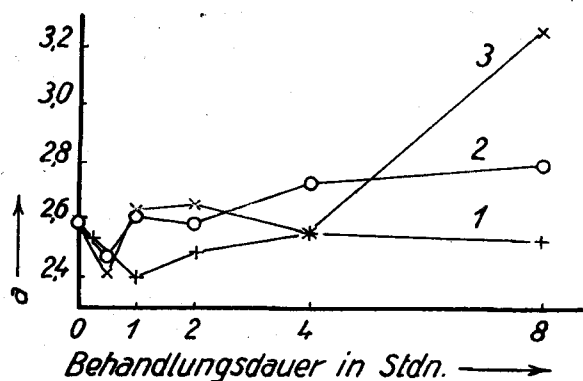


Abb. 4.
Veränderung des a-Wertes durch Alkalibehandlung
(Kurve 1: 139°, Kurve 2: 160°, Kurve 3: 175°).

die Wirkung bei höherer Temperatur und Konzentration stärker. Bei Schwefelsäure hat eine Temperatursteigerung von 20° C ungefähr dieselbe Wirkung wie Verzehnfachung der Konzentration. Wirkung der einbasischen Mineralsäuren scheint stärker zu sein als Schwefelsäure. Zwischen Salpeter- und Salzsäure liegt kein grosser Unterschied vor. Verdünnte Essigsäure wirkt auch bei höherer Temperatur abbauend, aber die Wirkung ist natürlich viel kleiner als die der Mineralsäuren.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse in bezug auf den Lösungszustand der Nitrocellulose.

Als experimentelle Grundlage für die Diskussion der Versuchsergebnisse in bezug auf den Lösungszustand der Nitrocellulose wurde in Abb. 9 die Veränderung des Form- und Ladungsfaktors in Abhängigkeit von der Viskosität $\log [(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \times 100]$ graphisch dargestellt. Aus der Abbildung geht, wenn man statistisch betrachtet, einwandfrei hervor, dass der Form- und Ladungsfaktor ungefähr 2,5 beträgt und mit abnehmender Viskosität zu-

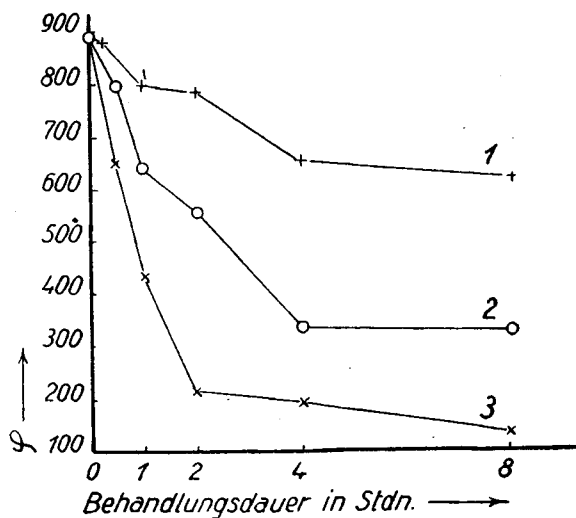


Abb. 5.
Veränderung des φ-Wertes durch Alkalibehandlung
(Kurve: 1 130°, Kurve 2: 160°, Kurve 3: 175°).

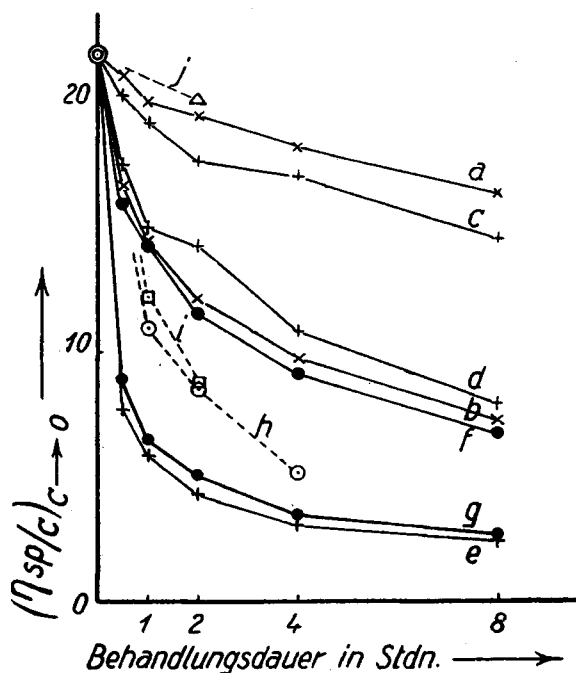


Abb. 6.
Veränderung des $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ -Wertes durch Säurebehandlung,
Kurve a: 9,2 n H₂SO₄ 50°C, b: 2 n H₂SO₄ 50°C, c: 0,02 n H₂SO₄ 70°C, d: 0,2 n H₂SO₄ 70°C, e: 2 n H₂SO₄ 70°C, f: 0,02 n H₂SO₄ 90°C, g: 0,2 n H₂SO₄ 90°C, h: 0,2 n HNO₃ 70°C, j: 0,2 n CH₃COOH 70°C.

nimmt. Dies ist ein grosser und grundlegender Unterschied von den synthetischen hochmolekularen Verbindungen. Wie schon früher erwähnt worden ist, nimmt bei synthetischen hochmolekularen Verbindungen, wie z.B. bei Polystyrolen und polymeren ω-Oxydecansäuren der Form- und Ladungsfaktor α mit der Abnahme der Viskosität stetig ab. Hochviskose Nitrocellulose ist also in der Lösung kugel-

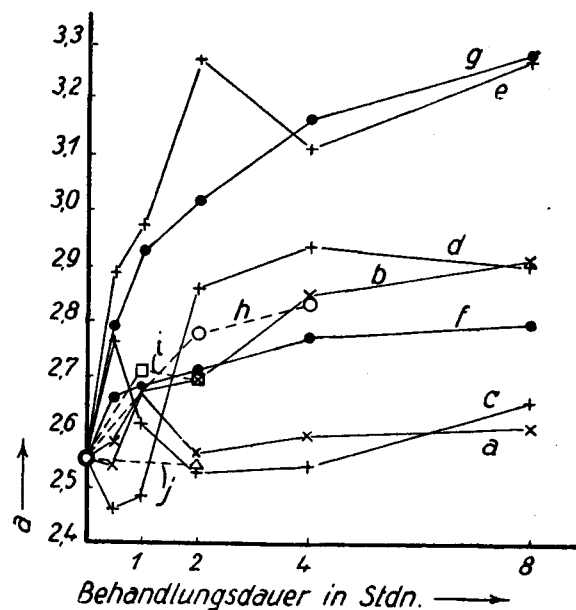


Abb. 7.
Veränderung des a-Wertes durch Säurebehandlung.
Kurvennummern entsprechen den der Abb. 6.

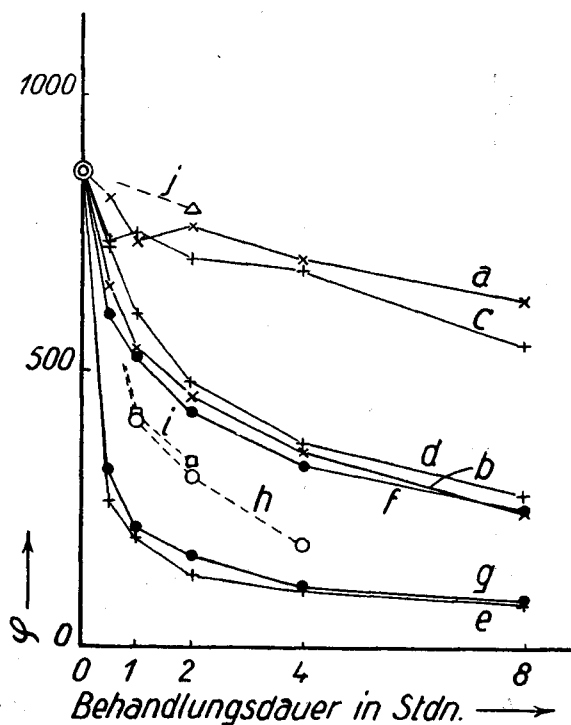


Abb. 8.

Veränderung des φ -Wertes durch Säurebehandlung.
Kurvencennummern entsprechen den der Abb. 6.

förmig und mit abnehmender Viskosität werden die Teilchenformen etwas länger, während sie bei Polystyrolen und polymeren ω -Oxydecansäuren kürzer und mehr kugelförmig werden. Diese antipodischen Erscheinungen lassen sich nie mit der einfachen Staudingerschen Annahme, dass natürliche hochpolymere Verbindungen genau so gelöst seien wie die synthetischen, in Einklang bringen. Es lässt sich zwanglos dadurch erklären, dass eine nicht stark abgebaute Nitrocellulose durch ihre natürliche Organisierung nicht ohne weiteres als Fadenmoleküle im Sinne von H. Staudinger gelöst werden kann, sondern die Teilchen ein komplexes Gebilde darstellen und ungefähr kugelförmig sind. Durch Reinigungsverfahren und Alkali- und Säurebehandlung werden die Fasern abgebaut und desorganisiert und, wie in Abb. 10 schematisch dargestellt worden ist, nehmen sie eine längliche Form an. Der höchste hier gefundene a-Wert beträgt etwa 3,3, was sowohl nach der Theorie von R. Eisenschitz⁵⁾ als auch von W. Kuhn⁶⁾ ungefähr dem Teilchenachsenverhältnis von 1:4 entspricht. Ziemlich

5) R. Eisenschitz, Z. phys. Chem. A.

6) W. Kuhn, Z. phys. Chem. A. 1932, 161, 1, 427; Koll.-Ztschr. 1933, 62, 269.

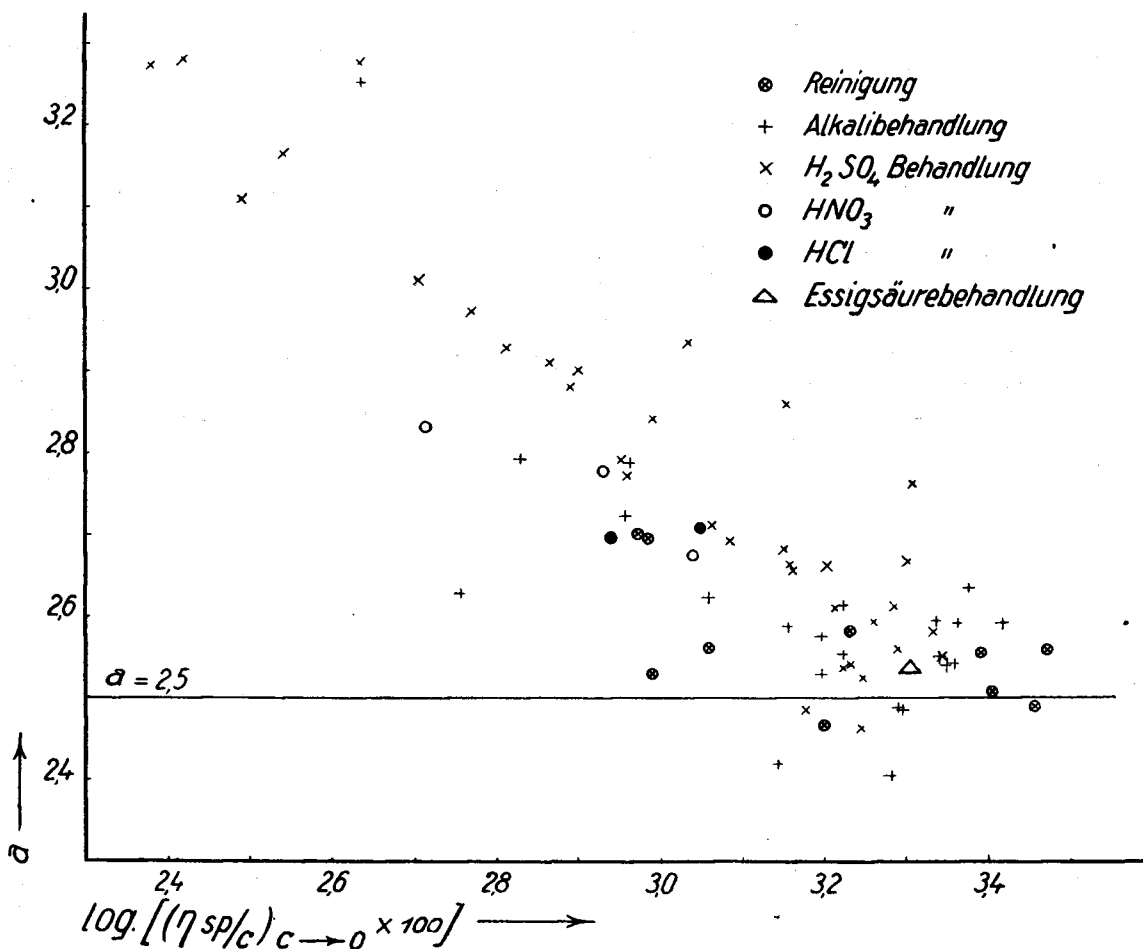


Abb. 9.

Veränderung des Form- und Ladungsfaktors in Abhängigkeit von der Viskosität $\log [(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \times 100]$.

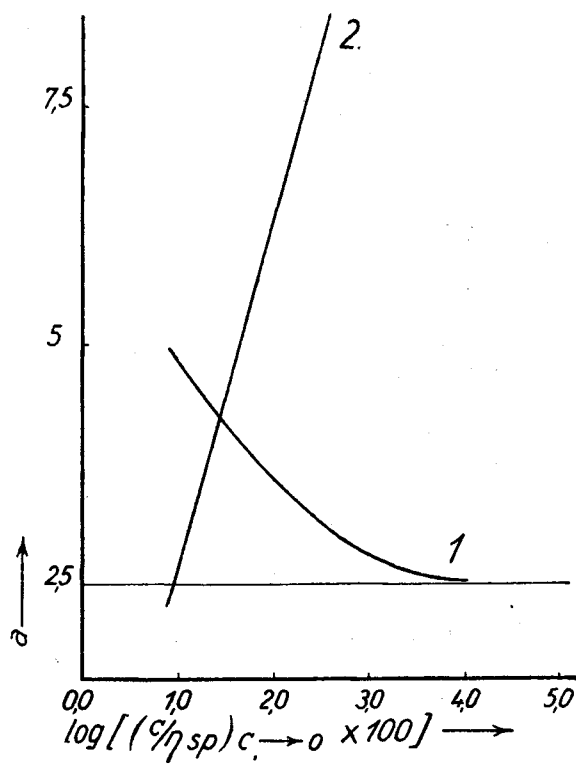
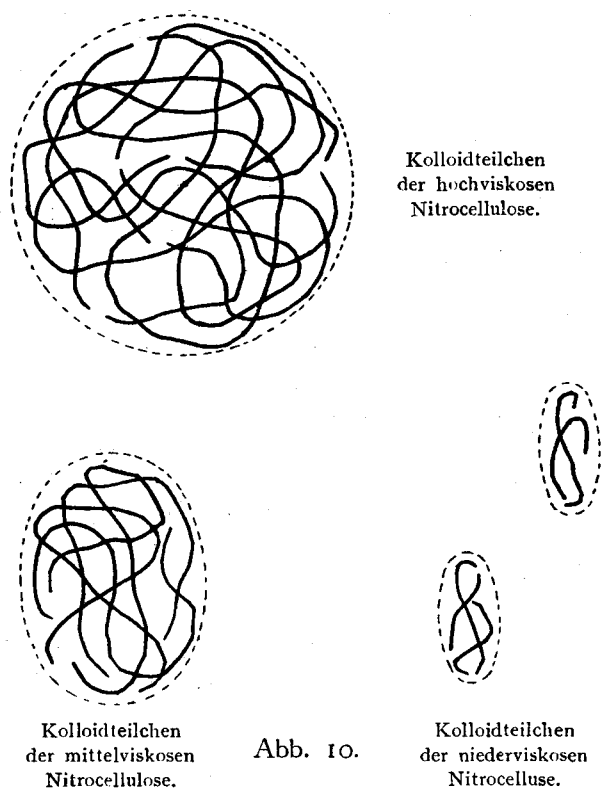


Abb. 11.

Schematische Darstellung des Vergleichs der $\log [(c/\eta_{sp})_{c \rightarrow 0} \times 100]$ -a-Funktion für natürliche (Kurve 1) und synthetische (Kurve 2) hochmolekulare hochmolekulare synthetische Verbindung.

stark abgebaute Cellulose stellt daher wahrscheinlich immer noch keine ideal Fadenmoleküle im Sinne von Staudinger dar. Es ist möglich, dass Cellulose-Dextrin-Präparate in der Lösung langgestreckte Fadenmoleküle darstellen und hier das Staudingersche Viskositätsgesetz gilt; es lässt sich aber leider hier der a -Wert durch die Gleichung (1) nicht einwandfrei ermitteln⁷⁾, weil man wegen niedriger Viskosität bei ziemlich hoher Konzentration arbeiten muss und daher der Effekt der Association sich stark bemerkbar machen kann.

Diese Annahme, dass hochviskose Nitrocellulose in der Lösung kugelförmige Teilchen darstellt,

steht mit anderen experimentellen Tatsachen in keinem Widerspruch. Zum Beispiel wird es zumal, und zwar mit Recht, aus der Untersuchung der Strömungs Doppelbrechung gefolgert, dass Cellulose in der Lösung eine längliche Form besitzt; dieser scheinbare Unterschied lässt sich damit erklären, dass ein Molekülknäuel, das eine grosse Menge Lösungsmittel locker immobilisiert, bei der Strömung durch Scherkraft sehr leicht deformiert werden kann. Ebenso lässt sich leichte Orientierbarkeit der Micelle bei der Film- und Fadenbildung erklären.

7) Vgl. M. Taniguchi und I. Sakurada, J. Soc. Chem. Ind. Japan 1934, 37, 486 B.