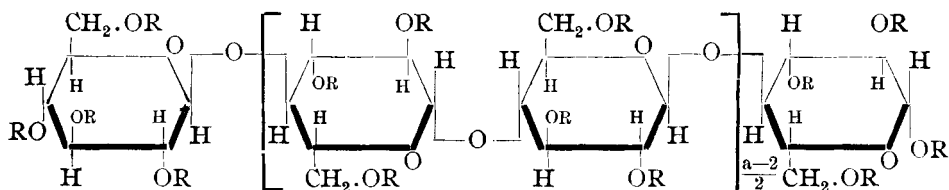


19. H. Staudinger und H. Scholz:
Über hochpolymere Verbindungen, 85. Mitteil.¹⁾: Über das Molekulargewicht der Methyl-cellulose.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. Brsg.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1933.)

W. N. Haworth und H. Machemer²⁾ gaben als neue Methode zur Ermittlung des Molekulargewichtes der Cellulose eine Endgruppen-Bestimmung³⁾ an der Trimethyl-cellulose an. Zur Herstellung der letzteren behandelten sie aceton-lösliches Cellulose-acetat mit Dimethylsulfat und Natronlauge und spalteten die so gewonnene Trimethyl-cellulose mittels Salzsäure in die methylierten Glucosen. Nach deren Überführung in die Methyl-glucoside trennten sie durch fraktionierte Destillation 2,3,4,6-Tetramethyl-methylglucosid und 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid. Durch die Bildung der Tetramethyl-glucose neben Trimethyl-glucose glaubten sie, den Beweis für die Kettenformel der Cellulose geliefert zu haben⁴⁾; denn die als Methyl-glucosid abgetrennte Tetramethyl-glucose könnte als Spaltprodukt der Trimethyl-cellulose nicht auftreten, wenn das Molekül der Cellulose ein sehr hochmolekularer Ring wäre. Bei dieser Beweisführung wird aber folgendes nicht beachtet: Das Ausgangsmaterial dieser Trimethyl-cellulose, die Acetyl-cellulose, entsteht aus Cellulose unter acetolytischem Abbau, wie von H. Ost⁵⁾ angenommen und von H. Staudinger und H. Freudenberger⁶⁾ nachgewiesen wurde. Das Molekül der Acetyl-cellulose (I) und damit auch das der Trimethyl-cellulose (II) müssen also nach der Bildungsart Faden-Moleküle folgender Konstitution sein, einerlei, ob das Molekül der nativen Cellulose ein sehr hochmolekularer Ring oder ein Faden-Molekül ist:



I. R = — CO. CH₃; II. R = — CH₃; a = Polymerisationsgrad (Zahl der Grundmoleküle).

Der Nachweis der Tetramethyl-glucose als Spaltstück der Trimethyl-cellulose liefert also nur eine neue Bestätigung der früheren Formel der Acetyl-cellulose⁶⁾.

¹⁾ 84. Mitteil.: B. **66**, 1863 [1933]; zugleich 11. Mitteil. über Cellulose; vorige Mitteil. über Cellulose vergl. A. **501**, 162 [1933].

²⁾ B. **65** (A), 60 [1932]; Journ. chem. Soc. London **1932**, 2270.

³⁾ Über die Anwendbarkeit der Methode der Molekulargewichts-Bestimmung durch quantitative Bestimmung einer Endgruppe vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 47, im folgenden als „Buch“ zitiert.

⁴⁾ vergl. vor allem die Ausführungen von W. N. Haworth, B. **65** (A), 60 [1932].

⁵⁾ H. Ost, A. **398**, 313, 323 [1913]; Ztschr. angew. Chem. **32**, 66, 76, 82 [1919].

⁶⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930]; Buch, S. 446, 461, 462; vergl. den acetolytischen Abbau der Poly-oxymethylene, der die Ostschen Anschauungen beweist. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925].

Aus dem Verhältnis von Tetramethyl-glucose zu Trimethyl-glucose schließen die Autoren weiter auf die Kettenlänge ihres Cellulose-Derivates und berechnen, daß das Stabmolekül der Trimethyl-cellulose 100—200 Grundmoleküle umfaßt, entsprechend einem Molekulargewicht von 20000—40000. Die Kettenlängen-Bestimmung ist in diesem Falle allerdings wenig genau, da die Trennung der beiden Glucose-Derivate durch Destillation nur mit Verlusten durchzuführen ist. Die Genauigkeit ist hier lange nicht dieselbe wie bei der Kettenlängen-Bestimmung der Polyoxymethylen-dimethyläther, bei denen diese Methode zum erstenmal auf Hochpolymere angewendet worden ist⁷⁾.

Dieses Ergebnis für das Molekulargewicht der Trimethyl-cellulose stimmt recht gut überein mit den Molekulargewichts-Bestimmungen an hochmolekularen Acetyl-cellulosen, die von H. Staudinger und H. Freudenberger vorgenommen wurden. Bei diesen wurde je nach der Darstellungsart ein Polymerisationsgrad von 100—360 gefunden, und zwar konnte hier die Kettenlänge durch Viscositäts-Messungen verdünnter Lösungen genau bestimmt werden; so lassen sich die Acetyl-cellulosen durch ihre Molekulargewichte leicht charakterisieren. Wie schon früher ausgeführt, geben diese Molekulargewichts-Bestimmungen der Acetyl-cellulosen keinen Aufschluß über das Molekulargewicht der nativen Cellulose, da ja mit der Veresterung ein starker acetolytischer Abbau⁸⁾ Hand in Hand geht.

Die obige Schlußfolgerung, daß die Resultate von W. N. Haworth und H. Machemer eine indirekte Bestätigung unserer früheren Bestimmungen des Molekulargewichtes der Acetyl-cellulose sind, hat allerdings zur Voraussetzung, daß bei der Überführung der Acetyl-cellulose in Trimethyl-cellulose kein weiterer Abbau der Stabmoleküle eintritt. Diese Annahme ist berechtigt, denn die Methylierung wird in alkalischem Medium vorgenommen. Unter diesen Bedingungen ist bei Sauerstoff-Ausschluß keine Aufspaltung der glucosidischen Bindungen zu erwarten. Es müßte also aus einem Cellulose-acetat, das eine bestimmte Kettenlänge besitzt, eine Trimethyl-cellulose von gleicher Kettenlänge resultieren, und aus einer polymer-homologen Reihe von Acetyl-cellulosen müßte eine polymer-homologe Reihe polymer-analoger Methyl-cellulosen gewonnen werden können. Dabei bezeichnen wir als „polymer-analoge Verbindungen“ solche Produkte, die den gleichen Polymerisationsgrad haben, aber verschieden substituiert sind⁹⁾. Die polymer-homologen Methyl-cellulosen müßten auf Grund der Viscositäts-Gesetze dieselbe Viscosität aufweisen wie die polymer-analogen Acetyl-cellulosen¹⁰⁾.

In früheren Arbeiten wurde bereits der Beweis erbracht, daß polymer-homologe Cellulosen, in Schweizers Reagens gelöst, dieselbe Viscosität hervorrufen wie polymer-analoge Acetyl-cellulosen, aus denen die Cellulosen

⁷⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* 8, 41, 64 [1925]; ferner H. Staudinger u. H. Johner, *A.* 474, 203 [1929]; H. Staudinger u. W. Kern, *Buch*, S. 224, 230ff.

⁸⁾ vergl. den Verlauf des Abbaues an Hand der graphischen Darstellung, *Buch*, S. 462.

⁹⁾ Cellulose, Triacetyl-cellulose, Trinitro-cellulose und Trimethyl-cellulose, die z. B. den Polymerisationsgrad 100 haben, sind polymer-analog.

¹⁰⁾ H. Staudinger, *B.* 65, 267 [1932]; *Buch*, S. 69 ff.

gewonnen waren, in gleichkonzentrierten *m*-Kresol-Lösungen¹¹⁾. Desgleichen wurde dargetan, daß die Viscosität verdünnter Lösungen polymer-homologer Cello-dextrine in Schweizers Reagens mit der der daraus hergestellten entsprechenden Nitrate in Butylacetat bei gleicher Konzentration übereinstimmt¹²⁾. Sowohl die Verseifung der Acetate zu den Hydraten als auch die Veresterung der Hydrate zu den Nitraten geht also ohne Veränderung der Kettenlänge vor sich.

Überführung von Acetyl-cellulose in Methyl-cellulose.

Um diese obigen Annahmen nachzuprüfen, um also nachzuweisen, daß die Methylierung der Acetyl-cellulose tatsächlich unter Erhaltung ihrer Kettenlänge erfolgt, stellten wir nach dem von H. Ost¹³⁾ angegebenen Verfahren aus Baumwoll-Cellulose mittels Eisessigs, Essigsäure-anhydrids und geschmolzenen Zinkchlorids Cellulose-triacetate von verschiedenem Polymerisationsgrad her. Diese chloroform-löslichen, jedoch aceton-unlöslichen Triacetate (Primär-acetate) mit einem Essigsäure-Gehalt von 61–63 % (theoretisch 62.5 %) wurden durch 20–24-stdg. Erhitzen mit der 12-fachen Menge 95-proz. Essigsäure auf 100–110° einer partiellen Verseifung unterworfen und so in aceton-lösliche 2,5-Acetate (Sekundär-acetate) mit etwa 55 % Essigsäure-Gehalt übergeführt¹⁴⁾. Dabei tritt kein Abbau der Cellulose-Kette ein; denn die spez. Viscosität der Sekundär-acetate in *m*-Kresol stimmt mit der gleichkonzentrierter Lösungen der entsprechenden Primär-acetate ungefähr überein¹⁵⁾. E. Elöd und A. Schrodtt haben bereits die gleiche Beobachtung gemacht¹⁶⁾.

Durch Entacetylierung und gleichzeitige Methylierung dieser aceton-löslichen polymer-homologen Cellulose-acetate gelangt man

¹¹⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, Buch, S. 489, 490.

¹²⁾ H. Staudinger u. H. Haas, Buch, S. 506.

¹³⁾ Ztschr. angew. Chem. **32**, 68 [1919].

¹⁴⁾ vergl. H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **19**, 993 [1906], **32**, 84 [1919]. — Bei dem relativ niedermolekularen Cellulose-triacetat vom Polymerisationsgrad 13 ist diese Umwandlung von Primär-acetat in Sekundär-acetat nicht notwendig, da schon das Triacetat aceton-löslich ist und sich so direkt in Methyl-cellulose umwandeln läßt.

¹⁵⁾ Die geringen Abweichungen sind dem Umstand zuzuschreiben, daß keine reinen Substanzen, sondern Gemische vorliegen; deren Zusammensetzung ist kleinen Veränderungen unterworfen, was durch die Art der bei der partiellen Verseifung ausgeführten Operationen bedingt ist.

¹⁶⁾ E. Elöd u. A. Schrodtt, Ztschr. angew. Chem. **44**, 933 [1931]. — Den weiteren diesbezüglichen Ausführungen der Autoren können wir nicht vollständig zustimmen. Sie stellten fest, daß mit abnehmendem Essigsäure-Gehalt die spez. Viscosität gleichprozentiger Acetat-Lösungen etwas ansteigt, und führten diese Viscositäts-Änderung darauf zurück, daß das Gewicht des Moleküls durch teilweise Abspaltung von Acetylgruppen kleiner wird. Nach dem Viscositäts-Gesetz bedingen aber Moleküle gleicher Länge in gleichkonzentrierter Lösung dieselbe spez. Viscosität, ganz unabhängig von ihrem Gewicht. Es ist also einerlei, ob in gleichkonzentrierten Lösungen viele Moleküle mit geringem Molekulargewicht oder wenig Moleküle mit größerem Molekulargewicht gelöst sind. Gleichkonzentrierte Lösungen von Tri- und Diacetaten müssen bei gleicher Kettenlänge die gleiche spez. Viscosität zeigen. Die von den Autoren gemachten Beobachtungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß bei der Umwandlung von Primär- in Sekundär-acetat und beim Auswaschen geringe Mengen niedermolekularer Anteile verloren gehen.

zu einer polymer-homologen Reihe von Cellulose-methyläthern. Die Alkylierung führten wir nach der von W. N. Haworth und seinen Mitarbeitern¹⁷⁾ angegebenen Methode aus, jedoch bei Raum-Temperatur (20°) anstatt in siedendem Aceton, und zur Vermeidung eines autoxydativen Abbaues in der alkalischen Lösung wurde die Methylierung im Stickstoffstrom ausgeführt. Auf diese Weise erhielten wir nur unvollständig verätherte Cellulosen mit einem Methoxylgehalt von 34–41 % anstatt des theoretischen Wertes von 45.6 %.

Die spezifische Viscosität von Acetyl-cellulosen und Methyl-cellulosen in *m*-Kresol.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Viscositäts-Messungen an den Cellulose-triacetaten, -diacetaten und -methyläthern wiedergegeben.

Tabelle 1.

Die spez. Viscosität polymer-homologer Cellulose-triacetate, -diacetate und -methyläther in *m*-Kresol bei 20°.

Polymerisat.- Grad	Konzentrat. in %	Triacetat	η_{sp} Diacetat	Methyläther
180 ^{17a)}	0.115	0.225	0.255	0.491
105	0.144	0.166	0.178	0.329
54	0.288	0.171	0.212	0.379
13	1.440	0.210	—	0.365

In der Tabelle 2 sind die η_{sp} -Werte der Tabelle 1, die für jede polymer-analoge Reihe je nach dem Polymerisationsgrad in verschiedener Konzentration bestimmt wurden, auf gleichprozentige, und zwar 1.4-proz. Lösungen umgerechnet und weiter das Verhältnis der spez. Viscosität des Methyläthers zu der des Diacetates¹⁸⁾ angegeben.

Tabelle 2.

Vergleich der spez. Viscositäten von gleichprozentigen Lösungen polymer-analoger Cellulose-triacetate, -diacetate und -methyläther in *m*-Kresol.

Polymerisat.- Grad	η_{sp} (1.4-proz. Lösgg.) Triacetat	η_{sp} (1.4-proz. Lösgg.) Diacetat	η_{sp} (1.4-proz. Lösgg.) Methyläther	$\frac{\eta_{sp} \text{ (Methyläther)}}{\eta_{sp} \text{ (Diacetat)}}$
180	2.74	3.10	5.98	1.9
105	1.61	1.73	3.20	1.85
54	0.83	1.03	1.84	1.8
13	0.20	—	0.36	1.8

Die spez. Viscosität der Methyläther ist also nicht, wie man erwarten sollte, die gleiche wie die der Diacetate, sondern fast doppelt

¹⁷⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London 1931, 821.

^{17a)} Das Triacetat vom Polymerisationsgrad 180 ging beim Erhitzen mit 95-proz. Essigsäure nicht vollständig in Lösung, auch nicht bei nachträglicher Zugabe von Essigsäure. Wir benutzten zu den weiteren Versuchen nur das in Lösung gegangene Diacetat.

¹⁸⁾ Nur bei dem Produkt vom Polymerisationsgrad 13 ist in dieser und allen folgenden Tabellen die Viscosität des Methyläthers mit der des Triacetates, und nicht mit der des Diacetates, verglichen.

so hoch. Es hat so den Anschein, als ob in diesem Falle die Viscositäts-Gesetze versagen würden; denn man kann nicht annehmen, daß bei der Überführung der Cellulose-acetate in die Methyläther eine Verlängerung der Stabmoleküle eintritt. Das abweichende Resultat wird aber durch die Tatsache erklärt, daß die Methyl-cellulosen an den Methoxylgruppen starke koordinative Covalenzen betätigen und dadurch zur Bildung von Oxoniumverbindungen neigen. So liegen bekanntlich in den kalten wäßrigen Lösungen der methylierten Cellulosen unbeständige Oxoniumhydrate¹⁹⁾ vor, die beim Erwärmen unter Abscheidung der freien Methyl-cellulosen zerfallen. In Analogie hierzu ist anzunehmen, daß in *m*-Kresol nicht die freien Moleküle der Methyl-cellulose gelöst sind, sondern solche, in denen *m*-Kresol-Moleküle an die Methoxylgruppen koordinativ gebunden sind. Diese koordinativen Moleküle, die durch Lösungsmittel-Moleküle solvatisiert sind, bestimmen die Größe der Viscosität.

Nimmt man an, daß an ein Grundmolekül der Dimethyl-cellulose 2 Mol. *m*-Kresol koordinativ gebunden sind, so müßten zur Herstellung einer grundmolaren Lösung nicht 190 g, sondern 406 g auf 1000 ccm Lösung eingewogen werden, d. h. das Grundmolekulargewicht ist nicht das der Dimethyl-cellulose = 190, sondern das der Dimethyl-cellulose + 2 Mol. koordinativ gebundenes *m*-Kresol, also = $190 + 216 = 406$.

Bezieht man die Viscosität der Methyl-cellulosen in 1.4-proz. Lösungen auf ein Grundmolekulargewicht, das unter Berücksichtigung des Methoxylgehaltes und der koordinativ gebundenen *m*-Kresol-Moleküle berechnet ist, so erhält man, wie Tabelle 3 zeigt, eine bessere Übereinstimmung der spez. Viscosität der Methyläther mit der der Acetate in gleichkonzentrierter *m*-Kresol-Lösung.

Tabelle 3.

Vergleich der spez. Viscositäten von gleichkonzentrierten Lösungen polymer-homologer Methyl-cellulosen mit solchen von Diacetyl-cellulosen in *m*-Kresol unter der Annahme, daß an die Methyläther pro Methoxylgruppe 1 Mol. *m*-Kresol koordinativ gebunden ist.

Polyme- risat.-Grad	Methoxyl- gehalt in %	Zahl d. Methoxyl- gruppen pro Grundmol.	Grundmol- gew. unter Berücksich- tigung d. Methoxyl- gehaltes	Grundmol- gew. d. koordinat. Moleküls	$\eta_{sp}(1.4\text{-}$ proz. Lösg.) d. koordinat. Moleküls in <i>m</i> -Kresol	$\eta_{sp}(1.4\text{-}$ proz. Lösg.) d. Di- acetates in <i>m</i> -Kresol	$\eta_{sp}(1.4\text{-proz. Lösg.})$ koordinat. Molekül Diacetat
180	33.69	2.1	191	418	2.74	3.10	0.9
105	37.22	2.3	194	442	1.40	1.73	0.8
54	38.94	2.5	197	467	0.78	1.03	0.8
13	40.61	2.6	198	479	0.15	0.20*	0.8

*) η_{sp} (1.4%)-Wert für das Triacetat; vergl. Anmerk. 18.

Wie im Falle der Poly-acrylsäure, deren Lösungen in Natronlauge keine freien Poly-anionen enthalten, sondern solche, bei denen pro Grundmolekül ionisierter Poly-acrylsäure mehrere Mol. Wasser koordinativ an die Carboxylgruppe gebunden sind²⁰⁾, so kann auch hier das Vorliegen koordinativer Molekülverbindungen durch Viscositäts-Untersuchungen nachgewiesen und

¹⁹⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 2328 [1930]; Buch, S. 127; vergl. auch Dissertat. K. Frey, Zürich 1926.

²⁰⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff, A. **502**, 218ff. [1933].

die Zahl der an der Methoxylgruppe verankerten Lösungsmittel-Moleküle abgeschätzt werden.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig, nochmals unsere Anschauung über den Lösungsvorgang von Molekülen darzulegen²¹⁾. Wir nehmen an, daß sich hierbei ein Molekül mit einer ungefähr monomolekularen Solvat-Schicht umgibt; die Vorstellung, daß bei gelösten hochmolekularen Stoffen große Solvat-Hüllen ausgebildet sind, und daß darauf die besonders große Viscosität zurückzuführen ist²²⁾, ist unrichtig. Im festen und flüssigen Zustand steht jedes einzelne Molekül unter dem Einfluß der van der Waals'schen Kräfte benachbarter gleichartiger Moleküle. Diese Bindungen werden beim Lösungsprozeß aufgehoben; jedes Molekül umgibt sich mit Lösungsmittel-Molekülen, die durch van der Waalssche Kräfte festgehalten werden. Beim Lösen kann auch der Fall eintreten, daß zwischen den Lösungsmittel-Molekülen und den Molekülen des zu lösenden Stoffes eine Reaktion unter Bildung koordinativer Moleküle zustande kommt. Erst die so entstandene neue koordinative Molekülverbindung geht in Lösung, indem sie sich mit einer monomolekularen, durch van der Waalssche Kräfte gebundenen Solvat-Hülle umgibt. Dieser Fall liegt beim Lösen von Methyl-cellulose in Wasser und in *m*-Kresol vor.

Die spezifische Viscosität von Methyl-cellulosen in anderen Lösungsmitteln.

Um solche Störungen, die durch koordinative Bindungen bedingt sind, zu vermeiden, untersuchten wir die Viscosität der Methyl-cellulosen in anderen Lösungsmitteln und hofften dabei, solche zu finden, deren Moleküle keine koordinative Bindungen mit den Methoxylgruppen eingehen. Dabei fanden wir leider kein Lösungsmittel, das sowohl die Diacetate als auch die polymeranalogen Methyläther leicht löst. So lösen sich in Pyridin und in Eisessig alle Methyl-cellulosen in der Kälte leicht auf, nicht aber die höhermolekularen Diacetate.

Tabelle 4.

Die spez. Viscosität von polymer-homologen Cellulose-methyläthern in Pyridin und in Eisessig bei 20°.

Polymerisat.- Grad	Konzentrat. in %	η_{sp} in Pyridin	η_{sp} in Eisessig
180	0.115	0.303	0.352
105	0.144	0.218	0.252
54	0.288	0.256	0.297
13	1.440	0.247	0.304

Die η_{sp} -Werte der Tabelle 4 wurden auf 1.4-proz. Lösungen umgerechnet.

²¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2939 [1929]; Buch, S. 126ff.

²²⁾ H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929].

Tabelle 5.

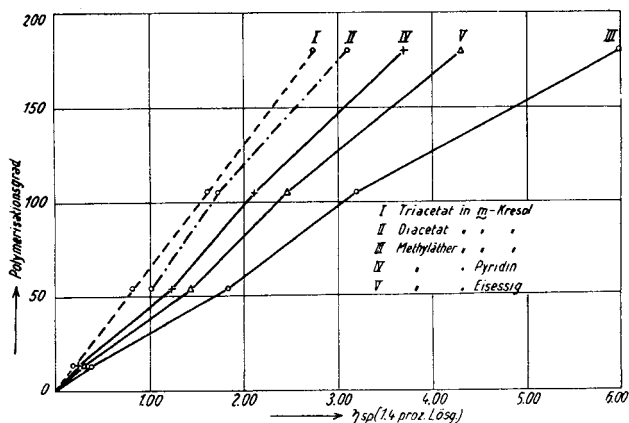
Die spez. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen polymer-homologer Cellulose-diacetate in *m*-Kresol im Vergleich mit der der Cellulose-methyläther in Pyridin und Eisessig bei gleicher Konzentration und 20°.

Poly- merisat- Grad	η_{sp} (1.4-proz. Lsg.) des Diacetates in <i>m</i> -Kresol	η_{sp} (1.4-proz. Lsg.) des Methyläthers in Pyridin	η_{sp} (1.4-proz. Lsg.) des Methyläthers in Eisessig	η_{sp} (1.4-proz. Lsg.) Methyläther in Pyridin	η_{sp} (1.4-proz. Lsg.) Methyläther in Eisessig
				Diacetat in <i>m</i> -Kresol	Diacetat in <i>m</i> -Kresol
180	3.10	3.69	4.29	1.19	1.38
105	1.73	2.12	2.45	1.22	1.42
54	1.03	1.24	1.44	1.20	1.40
13	0.20*	0.24	0.30	1.20	1.50

*) vergl. Anm. 18.

Die hohen Werte für die spez. Viscosität der Methyläther in Eisessig sind verständlich, denn hier liegen in den Lösungen nicht die freien Methyläther, sondern deren Oxoniumsalze vor, in denen Eisessig-Moleküle an die Methoxylgruppen koordinativ gebunden sind. Merkwürdigerweise ist aber auch die Viscosität der Methyläther in Pyridin durchschnittlich 20 % höher als die der polymer-analogen Diacetate in *m*-Kresol. Allerdings ist ein genauer Vergleich von Viscositäts-Messungen nur in gleichen Lösungsmitteln möglich; deshalb läßt sich diese Abweichung bis jetzt nicht beurteilen, da Lösungen der Diacetate in Pyridin bisher noch nicht gemessen werden konnten.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen aber, daß das Verhältnis der Viscosität der Diacetate in *m*-Kresol und der polymer-analogen Methyläther in verschiedenen Lösungsmitteln für je ein Lösungsmittel immer das gleiche ist. Dieses geht besonders deutlich aus folgender graphischen Darstellung hervor:



Diese Untersuchungen beweisen, daß bei der Überführung verschiedener polymer-homologer Acetyl-cellulosen in polymer-analoge Methyl-cellulosen die Kettenlänge nicht verändert wird. Es sind also tatsächlich, entsprechend unserer Annahme, durch die Haworthschen Bestimmungen der Kettenlänge der Methyl-cellulose unsere früheren Molekulargewichts-Bestimmungen an der Acetyl-cellulose bestätigt worden.

Die Existenz dieser Reihen polymer-analoger Verbindungen und die Überführung ihrer einzelnen Glieder ineinander ist ein weiterer Beweis für unsere früheren Feststellungen²³⁾, daß die Kolloidteilchen in diesen Cellulose-Lösungen die Moleküle selbst sind, und daß mit der Größe und der Form dieser Moleküle die kolloiden Eigenschaften dieser Lösungen in Zusammenhang gebracht werden müssen. Es ist somit die Annahme eines micellaren Baues der Kolloidteilchen endgültig widerlegt; auffallend ist nur, daß K. Hess²⁴⁾ immer wieder den Standpunkt vertritt, daß die merkwürdigen kolloiden Eigenschaften einer Cellulose-Lösung von einer Fremdhaut-Substanz²⁵⁾ herrühren sollen, obwohl die Existenz dieser Fremdhaut-Substanz nie direkt von ihm nachgewiesen werden konnte. Mit den zahlreichen Erfahrungen sowohl an synthetischen Hochpolymeren, wie an der Cellulose selbst, durch die das hohe Molekulargewicht der Cellulose bewiesen wurde, setzt er sich mit folgender Bemerkung auseinander²⁶⁾:

„Nach diesen Feststellungen²⁷⁾ ist man gezwungen anzunehmen, daß die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden ermittelten Molekülgrößen für Acetyl-cellulose und Nitro-cellulose zufälliger Natur ist. Sehr wahrscheinlich werden bei den verschiedenen Methoden jeweils mehrere Faktoren gleichzeitig gemessen, deren Superposition zu einem vollkommen falschen Bild führen muß, wenn der beobachtete Effekt ausschließlich auf die Teilchengröße bezogen wird“.

Die Einzelbeobachtung von Hess, nämlich die Feststellung eines niederen Molekulargewichtes eines Cellulose-acetates, die Hess als Beleg für seine Behauptung bringt, die aber den gesamten Erfahrungen auf dem Cellulose-Gebiet widerspricht, ist dagegen eine zufällige. Diesen Standpunkt werden wir in einer weiteren Arbeit begründen. Die Konstitution der Cellulose und die Identität der Kolloidteilchen mit den Makro-molekülen ist schon durch frühere Untersuchungen²⁸⁾ bewiesen. Denn wie man mit den Molekülen von niedermolekularen einheitlichen Oligosacchariden Umsetzungen vornehmen kann, ohne daß sich der Polymerisationsgrad ändert, so kann man auch mit den Makro-molekülen der Cellulose und ihrer Derivate chemische Reaktionen durchführen ohne Änderung des Durchschnitts-Polymerisationsgrades.

Bei dieser Arbeit hatten wir uns der Unterstützung der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werke Höchst und Leverkusen, zu erfreuen, denen wir auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen möchten.

²³⁾ vergl. B. **63**, 2308, 2317, 2331, 3132 [1930]; vergl. Buch, S. 446ff.

²⁴⁾ K. Hess, A. **504**, 81 [1933]; vergl. auch Forschungen u. Fortschritte **9**, 268 [1933].

²⁵⁾ vergl. z. B. K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 427 [1931]; vergl. dazu die Entgegnung von H. Staudinger, B. **64**, 1688 [1931].

²⁶⁾ K. Hess, A. **504**, 82 [1933].

²⁷⁾ Bei diesen Feststellungen erwähnt K. Hess vor allem die Arbeit von E. A. Büchner u. P. J. P. Samuel, Transact. Faraday Soc. **29**, 32 [1933], nach deren Untersuchungen keine Zusammenhänge zwischen Viscosität und Teilchengröße bestehen sollen; vergl. dazu die nachstehende Mitteilung über hochpolymere Verbindungen.

²⁸⁾ vergl. Buch, S. 506.