

356. H. Staudinger und O. Schweitzer: Über hochpolymere Verbindungen, 40. Mitteil.¹⁾: Viscositäts-Messungen an Polysacchariden und Polysaccharid-Derivaten.

[Aus d. chem. Universitätslaboratorium Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 4. August 1930.)

I. Viscositäts-Messungen zur Konstitutions-Aufklärung organischer Molekül-Kolloide.

In vorausgegangenen Arbeiten wird für kolloid-lösliche hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, wie die Poly-styrole²⁾, Polyprene [Balata³⁾ und Kautschuk⁴⁾] der Nachweis erbracht, daß in verdünnter Lösung Makro-moleküle und nicht Micellen vorliegen. Bei der Konstitutionsaufklärung der Kolloid-Teilchen spielten Viscositäts-Messungen eine große Rolle⁵⁾, und zwar wurden diese bei verschiedenen Drucken, bei verschiedenen Konzentrationen, bei verschiedenen Temperaturen und endlich in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Dadurch ergibt sich folgendes:

a) Ist die spezifische Viscosität η_{sp} ⁶⁾ eines kolloid-löslichen Stoffes bei verschiedenen Drucken verschieden, so ist dies ein Anzeichen für eine Strukturierung in der Lösung⁷⁾; diese kann daher rühren, daß die Makro-moleküle in solcher Konzentration vorhanden sind, daß sie sich gegenseitig behindern. Von W. Heuer wurde nachgewiesen, daß bei hochmolekularen Poly-styrolen diese Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz nur in konzentrierten Gel-Lösungen auftreten, nicht dagegen in ganz verdünnten — im Gebiet der Sol-Lösungen⁸⁾, in denen die Moleküle frei beweglich sind.

b) Bei den genannten makro-molekularen Kohlenwasserstoffen nimmt im Gebiet einer verdünnten Sol-Lösung die spezifische Viscosität proportional der Konzentration zu, in konzentrierter Sol-Lösung und im Gebiet der Gel-Lösung steigt sie viel rascher an.

c) Besonders wichtig sind Viscositäts-Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Ist die spezifische Viscosität einer Lösung in einem größeren Temperaturgebiet ungefähr die gleiche⁹⁾, so ist dies ein Beweis für das Vorliegen von Makro-molekülen in Lösung und spricht gegen die Annahme stark solvatisierter Micellen¹⁰⁾.

d) Viscositäts-Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln geben endlich einen Einblick in die Beeinflussung der Makro-moleküle durch die verschiedenen Lösungsmittel; es ergeben sich Zusammenhänge zwischen

¹⁾ 39. Mitteilung voranstehend.

²⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

³⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

⁴⁾ Die Arbeiten von H. F. Bondy, die diesen Nachweis erbringen, werden noch publiziert; vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 734 [1930].

⁵⁾ H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

⁶⁾ Wegen des Ausdrucks η_{sp} vergl. Kolloid-Ztschr. **51**, 75 [1930].

⁷⁾ vergl. Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **47**, 176 [1929]; H. Staudinger u. H. Mache-mer, B. **62**, 2924 [1924].

⁸⁾ vergl. B. **63**, 933 [1930].

⁹⁾ Bei 20° und 60° ist η_{sp} bei verdünnten Poly-styrol-Lösungen nicht völlig identisch, da die Reibung der gelösten Moleküle mit den Flüssigkeits-Molekülen bei verschiedener Temperatur variiert.

¹⁰⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

Löslichkeit und spezifischer Viscosität; und zwar ist die spezif. Viscosität nach den bisherigen Untersuchungen in solchen Lösungsmitteln am größten, die die Makro-moleküle am leichtesten lösen¹¹⁾. Hier ist die Solvat-Hülle, die wir bei homöopolaren Verbindungen zum Unterschied von H. Mark und H. Fikentscher¹²⁾ für monomolekular ansehen, am festesten an das Makro-molekül gebunden.

II. Micellen oder Makro-moleküle.

Nach diesen Methoden, die eine Konstitutions-Aufklärung der Kolloid-Teilchen des Kautschuks¹³⁾ erbrachten, wurden kolloide Lösungen von Polysacchariden und Polysaccharid-Derivaten untersucht, um so auch in den Bau der Kolloid-Teilchen derselben einzudringen. Über einige Ergebnisse sei im folgenden berichtet¹⁴⁾.

Auf die früheren Auffassungen von Karrer¹⁵⁾, Hess¹⁶⁾, Bergmann¹⁷⁾, Mark¹⁸⁾ braucht hier nicht mehr eingegangen zu werden, weil man sich heute wohl allgemein wieder den alten Auffassungen der klassischen Chemie zuwendet und die Polysaccharide für hochmolekular ansieht. Zur Diskussion steht heute nur die Frage, ob in einer Lösung der Polysaccharide und deren Derivate Makro-moleküle vorhanden sind, oder Micellen im Sinne K. H. Meyers¹⁹⁾, der, wie in der vorigen Arbeit schon erwähnt, die in der Kolloidchemie neuerdings üblichen Auffassungen eines micellaren Baues der Kolloid-Teilchen mit der mittlerweile an synthetischem Material bewiesenen Existenz von langen Molekülen in origineller Weise verbinden wollte; eine Hypothese, die scheinbar vielen Tatsachen Rechnung trug.

Wie in einer Seifen-Micelle²⁰⁾ die längeren Ketten höhermolekularer Fettsäuren zu deren Aufbau beitragen, so nimmt er auch bei den Hochmolekularen an, daß längere Hauptvalenz-Ketten durch zwischen-micellare Kräfte zu einer Micelle²¹⁾ zusammengelagert werden, und zwar stützt sich diese Anschauung vor allem auf Untersuchungen von Herzog²²⁾, der nachgewiesen hatte, daß die Krystallitgröße, die sich aus der Breite der Röntgen-Interferenzen abschätzen läßt, „mit der Teilchengröße, die man in der Lösung oder genauer in der Dispersion der Cellulose bzw. ihrer verschiedenen Derivate durch die Messung der Viscosität, der Diffusion und ähnlicher kinetischer Größen bestimmen kann (Micellengröße), in naher Übereinstimmung steht, soweit die bisherige Erfahrung reicht²³⁾“. So kamen die Autoren zu der

¹¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

¹²⁾ H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929].

¹³⁾ H. Staudinger, B. **63**, 921 [1930].

¹⁴⁾ Eine ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

¹⁵⁾ vergl. Karrer, Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925.

¹⁶⁾ vergl. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.

¹⁷⁾ B. **59**, 2973 [1926].

¹⁸⁾ B. **59**, 2982 [1926].

¹⁹⁾ vergl. K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. **41**, 935 [1928]; ferner Naturwiss. **16**, 781 [1928].

²⁰⁾ Über den Unterschied im Bau der Seifen-Micellen und der Kolloid-Teilchen hochmolekularer Verbindungen vergl. H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 37 [1929]. Über die Einteilung der Molekül-Kolloide vergl. H. Staudinger, B. **62**, 2893 [1929].

²¹⁾ vergl. die Ausführungen von K. H. Meyer u. H. Mark über den Bau der Micelle des Kautschuks in Lösung, B. **61**, 1945 [1928], und der Cellulose-Micellen, B. **61**, 610 [1928].

²²⁾ R. O. Herzog, Journ. phys. Chem. **30**, 457 [1926].

²³⁾ Zitat aus K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 607 [1928].

Auffassung, daß die Micelle der Cellulose sich aus 40—60 Hauptvalenz-Ketten, die 30—50 Glucose-Reste gebunden enthalten, aufbaut²⁴⁾.

Nimmt man dagegen an, daß in der kolloiden Lösung von Poly-sacchariden Makro-moleküle gelöst sind, so muß man beachten, daß durch die zahlreichen Hydroxylgruppen koordinative Bindungen mit Wasser eintreten, und daß weiter auch koordinative Bindungen der Ketten unter sich erfolgen können. Solche Bindungen sind natürlich außerordentlich unbeständig, entsprechend der Unbeständigkeit des Ammonium- oder Oxoniumhydroxyds. Auf die Frage, ob man diese Komplexe als koordinative dreidimensionale Makro-moleküle²⁵⁾ oder als Assoziationen bezeichnet, wird in einer weiteren Arbeit eingegangen²⁶⁾.

Der wesentliche Unterschied der beiden Ansichten ist folgender: Nach der Auffassung von K. H. Meyer und H. Mark²⁷⁾ stellen die Micellen „eine Zwischengröße zwischen den Molekülen und den makroskopisch sichtbaren Bestandteilen“ dar. Somit haben die hochpolymeren Substanzen nach diesen Autoren einen besonderen Aufbau²⁸⁾. Was den Bau der Kolloid-Teilchen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe und weiter einiger Poly-saccharide und Poly-saccharid-Derivate betrifft, so nehmen wir diesen prinzipiellen Unterschied zwischen hoch- und nieder-molekularen Substanzen nicht an, sondern glauben, daß in beiden Fällen Moleküle in Lösung vorhanden sind²⁹⁾. Infolge dieses Unterschiedes der Auffassungen kommen wir auch zu einem ganz anderen Ergebnis über das Molekulargewicht der Cellulose und der Cellulose-Derivate. Wir nehmen an, daß in den Makro-molekülen derselben 500—1000 Glucose-Reste gebunden sind, statt 60—100, wie K. H. Meyer und H. Mark annehmen³⁰⁾. Wir führen entsprechend die Viscosität der Lösung auf andere Ursachen zurück, worauf in der nächsten Arbeit noch eingegangen wird. Endlich beurteilen wir bleibende Viscositäts-Änderungen³¹⁾ in ganz anderer Weise; sie beruhen nach unserer Auffassung auf dem Vercracken langer Moleküle und nicht auf Änderungen im Micellverband³²⁾.

Inulin.

Die Viscositäts-Messungen wurden in Formamid als Lösungsmittel ausgeführt, in dem sich Inulin gerade so wie die Stärke³³⁾ leicht auflöst. 1-molare, also 16.2-proz. Lösungen gehorchen dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz (vergl. Tabelle I). Dies ist verständlich, denn dieses relativ

²⁴⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 609 [1928].

²⁵⁾ Wegen der Nomenklatur vergl. H. Staudinger, B. **62**, 2898 [1929].

²⁶⁾ Die Bindung von Molekülen durch koordinative Kovalenzen ist von der durch van-der-Waalssche Kräfte nicht prinzipiell verschieden; vergl. dazu K. H. Meyers Ausführungen über die Mol-Kohäsionen, Ztschr. angew. Chem. **41**, 935 [1928]; Biochem. Ztschr. **208**, 1 [1929].

²⁷⁾ vergl. dazu auch die Ausführungen von H. Mark, Naturwiss. **16**, 892 [1928].

²⁸⁾ Dieser ist bei der nativen Cellulose nicht ausgeschlossen, worauf in einer späteren Arbeit eingegangen wird.

²⁹⁾ vergl. dazu H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 72 [1929].

³⁰⁾ Auch beim Kautschuk kommen K. H. Meyer und H. Mark auf Grund ihrer Micellartheorie zu Werten für das Molekulargewicht, die mindestens 10-mal zu klein sind; vergl. K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1945 [1928]; vergl. H. Staudinger, B. **68**, 921 [1930].

³¹⁾ vergl. dazu H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **468**, 4 [1929].

³²⁾ vergl. K. H. Meyer, Naturwiss. **17**, 255 [1929].

³³⁾ vergl. Dissertation K. Frey, Zürich 1926.

niedermolekulare Poly-saccharid vom Polymerisationswert 13³⁴⁾ hat hemikolloiden Charakter³⁵⁾.

Tabelle I.

η_{sp} einer 1-mol. Inulin-Lösung in Formamid bei verschiedenen Drucken und Temperaturen

	20 cm Hg	40 cm Hg	60 cm Hg
20°	2.59	2.55	2.56
40°	1.98	1.96	1.91
60°	1.44	1.40	1.44

Aus dieser Tabelle I geht hervor, daß die spezif. Viscosität bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich ist. Dies ist auch in verdünnteren Lösungen der Fall (vergl. Tab. II); es unterscheidet sich so eine kolloide Inulin-Lösung von einer verd. Poly-styrol-³⁶⁾ und Balata-Lösung³⁷⁾, bei der η_{sp} bei 20°, 40° und 60° dieselbe ist. Daß dabei keine bleibende Änderung in den Kolloid-Teilchen erfolgt, zeigt sich daraus, daß beim Abkühlen auf 20° die Viscosität wieder auf den ursprünglichen Wert steigt.

Tabelle II.

η_{sp} bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen

	1-mol.	0.5-mol.	0.25-mol.	0.1-mol.
20°	2.57	0.74	0.31	0.105
40°	1.95	0.61	0.27	0.093
60°	1.42	0.54	0.25	0.080
Nach Abkühlen auf 20°	—	0.72	0.31	0.109

Berechnet man die prozentualen Abnahmen von η_{sp} bei 60° und 40° im Vergleich zu der von 20°, so sind sie in verdünnten Lösungen bei den verschiedenen Konzentrationen ungefähr gleich.

Tabelle III.

Prozentuale Abnahme von η_{sp}

	1-mol.	0.5-mol.	0.25-mol.	0.1-mol.
20°	1	1	1	1
40°	0.76	0.82	0.87	0.88
60°	0.55	0.73	0.81	0.76

Die Tabelle IV enthält schließlich die Werte η_{sp}/c ³⁸⁾ bei den verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen.

Tabelle IV.

	1-mol.	0.5-mol.	0.25-mol.	0.1-mol.
20°	2.57	1.48	1.24	1.05
40°	1.95	1.22	1.08	0.93
60°	1.42	1.08	1.00	0.80

³⁴⁾ vergl. H. Schlubach und H. Elsner, B. **62**, 1494 [1929].

³⁵⁾ Auch hochkonzentrierte Lösungen von hemikolloiden Poly-styrolen zeigen keine resp. unerhebliche Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2936 [1929].

³⁶⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

³⁷⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

³⁸⁾ Über die Bedeutung dieses Ausdrucks vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

Nach diesen Messungen verhalten sich also die Teilchen in einer Inulin-Lösung ganz anders als die in einer Poly-styrol- oder Balata-Lösung. Da η_{sp} bei höherer Temperatur viel geringer ist als bei tiefer, so tritt hier beim Erwärmen zum Unterschied von den homöopolaren Kolloid-Molekülen eine Änderung im Bau der Kolloid-Teilchen ein. Diese beruht darauf, daß die koordinativen Bindungen der Moleküle unter sich (Assoziationen) und mit dem Lösungsmittel verändert werden, Reaktionen, die reversibel sind, da sich beim Abkühlen Teilchen der ursprünglichen Größe zurückbilden. Diese Untersuchungen zeigen, daß hier kompliziertere Verhältnisse vorliegen als in einer Lösung homöopolarer Molekül-Kolloide^{39) 40)}.

Lichenin.

Lichenin wurde nach der Vorschrift von P. Karrer⁴¹⁾ hergestellt und in Formamid-Lösung untersucht. 0.2-mol. Lösungen haben eine sehr viel höhere Viscosität als gleichkonzentrierte Inulin-Lösungen. η_{sp} ist ungefähr gleich der einer 0.2-mol. Lösung von hochpolymerem Poly-styrol (Durchschnittsmolekulargewicht 200 000) in Tetralin. Aber während diese Poly-styrol-Lösung starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zeigt⁴²⁾, treten dieselben bei der Lichenin-Lösung nicht auf. Sie verhält sich also wie eine konz. Lösung eines hemi-kolloiden Poly-styrols (vergl. Tabelle V).

Tabelle V.

	η_{sp} bei 60° ⁴³⁾ bei verschiedenen Drucken		
	0.2-mol. Lösg. von Lichenin in Formamid	0.2-mol. Lösg. von Polystyrol in Tetralin (Mol.-Gew. 200 000)	0.2-mol. Lösg. von Polystyrol i. Tetralin (Mol.-Gew. 4000)
10 cm Hg	—	22.6	11.9
15 „ „	15.63	—	—
30 „ „	15.55	14.6	11.6
60 „ „	15.70	10.6	11.5

Der Unterschied im Verhalten der makro-molekularen Poly-styrol-Lösung von der Lichenin-Lösung beruht möglicherweise darauf, daß erstere größere Moleküle enthält als letztere. Die Länge eines Poly-styrol-Moleküls beträgt 2000—4000 Å⁴⁴⁾. Wenn man beim Lichenin einen Polymerisationsgrad von ca. 300 annimmt, so wäre die Länge der Kette 750—1500 Å⁴⁴⁾. Es ist in der polymer-homologen Reihe der Poly-styrole nachgewiesen, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz mit der Größe der Moleküle zusammenhängen, und daß sie nur bei sehr hochmolekularen Produkten stark auftreten⁴⁵⁾. Bestimmt man η_{sp} von Lichenin in Formamid

³⁹⁾ Über die Nomenklatur vergl. H. Staudinger, B. 62, 2898 [1929].

⁴⁰⁾ Es ist von Interesse, solche Viscositäts-Untersuchungen an der polymer-homologen Reihe der Poly-lävane, vergl. H. Schlubach u. H. Elsner, B. 62, 1493 [1929], durchzuführen.

⁴¹⁾ P. Karrer, Helv. chim. Acta 6, 800 [1923].

⁴²⁾ vergl. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2924 [1929].

⁴³⁾ Eine genaue Darstellung dieser Verhältnisse unter Angabe des Geschwindigkeits-Gefälles nach Kroepelin, B. 62, 3056 [1929], erfolgt an anderer Stelle.

⁴⁴⁾ Je nachdem, ob man einfache Faden-Moleküle oder Doppelfäden annimmt.

⁴⁵⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2921 [1929]; H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 51, 87 [1930].

bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, so ergeben sich die Werte der Tabelle VI.

Tabelle VI.

η_{sp} einer Lichenin-Lösung in Formamid bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen

	0.2-mol.	0.1-mol.	0.05-mol.	0.025-mol.	0.01-mol.
20°	29.9	7.90	1.88	0.67	0.266
40°	20.9	5.95	1.56	0.57	0.227
60°	15.6	4.99	1.40	0.51	0.202

Auch hier ist zum Unterschied von den Poly-styrolen die spezif. Viscosität auch der ganz verd. Lösung bei 40° und bei 60° geringer als bei 20°. Beim Abkühlen auf 20° wurden wieder die gleichen Werte wie ursprünglich erhalten, ein Zeichen, daß keine bleibende Veränderung in den Kolloid-Teilchen eingetreten ist.

Tabelle VII.

Prozentuale Abnahme von η_{sp}

	0.2-mol.	0.1-mol.	0.05-mol.	0.025-mol.	0.01-mol.
20°	1	1	1	1	1
40°	0.70	0.75	0.83	0.85	0.85
60°	0.52	0.63	0.75	0.76	0.76

In Tabelle VIII sind die Werte η_{sp}/c bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen angegeben.

Tabelle VIII.

Werte von η_{sp}/c

	0.2-mol.	0.1-mol.	0.05-mol.	0.025-mol.	0.01-mol.
20°	149.5	79.0	37.5	26.4	26.6
40°	104.5	59.5	31.2	22.8	22.7
60°	77.7	49.9	28.0	20.5	20.2

Nach den Tabellen VII und VIII ist die Änderung von η_{sp} bei 60° in der 0.2-mol. Lösung weit größer als in einer 0.025-mol. und 0.01-mol. Lösung. Wichtig ist, daß diese prozentuale Änderung bei niederen Konzentrationen die gleiche ist. Dies kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß die Werte von η_{sp}/c der 0.025-mol. und 0.01-mol. Lösung je bei 20°, 40° und 60° gleich sind.

Aus dieser Tatsache schließen wir, daß in ganz verd. Lösung ein und dieselbe Änderung im Bau der Kolloid-Teilchen eintritt, und kommen zu folgender Deutung der Viscositäts-Änderungen: in der konzentrierteren Lösung sind koordinative Bindungen nicht nur mit dem Lösungsmittel, sondern auch zwischen den Molekülen vorhanden, es liegen also Assoziationen⁴⁶⁾ vor, die bei Erwärmen gelöst werden; deshalb tritt hier ein stärkerer Viscositäts-Abfall ein als in der verd. Lösung, in welcher nur koordinative Bindungen zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel aufgehoben werden. Es ist also das Lichenin in ganz verdünnten Lösungen molekular gelöst, und deshalb sind Lösungen von Lichenin und seinen Abbauprodukten zur Untersuchung der Beziehungen zwischen Molekülgröße und Viscosität geeignet.

⁴⁶⁾ Die Begriffe Assoziation resp. dreidimensionale koordinative Makro-moleküle (B. 62, 2898 [1929]) werden in einer weiteren Arbeit erläutert.

Auf Grund obiger Messungen läßt sich erkennen, daß es sich beim Lichenin um ein sehr hochmolekulares Poly-saccharid handelt und daß das Molekulargewicht wesentlich höher ist als das des Inulins⁴⁷⁾. In verd. Lösungen dieses Poly-saccharids sind ebenfalls Moleküle vorhanden. Berechnet man beim Inulin die Konstante $K = \eta_{sp}/c \cdot M$, indem man den sich aus Molekulargewichts-Bestimmungen ergebenden Wert für den Polymerisationsgrad = 13 für richtig annimmt⁴⁸⁾, und nimmt man weiter an, daß diese Konstante in der Reihe der Poly-lävan-Derivate nicht wesentlich verschieden ist⁴⁹⁾ von der der Poly-lichenoglucan-Derivate, so kommt man zu folgenden Abschätzungen der Molekülgröße des gelösten Lichenins.

Tabelle IX.

	Inulin		η_{sp}/c	Lichenin	
	η_{sp}/c	$K_m = \eta_{sp}/c \cdot M$		$M =$	Polymerisat.- $\eta_{sp}/c \cdot K_m$ Grad
20°	1.05	5.0×10^{-4}	26.6	53 000	330
40°	0.93	4.4×10^{-4}	22.7	51 500	320
60°	0.80	3.8×10^{-4}	20.2	54 000	330

Diese Werte, die natürlich nur eine Größenordnung angeben, zeigen, daß beim Lichenin ca. 300 Grundmoleküle in einer Kette verknüpft sind; es können also in den Makro-molekülen von Poly-sacchariden sehr viel mehr Einzelmoleküle verbunden sein, als man früher annahm; zu dem gleichen Ergebnis führen auch die Untersuchungen über das Molekulargewicht der Cellulose in der nächsten Arbeit.

Stärke.

Untersucht wurden Lösungen von Kartoffel-Stärke in Formamid und weiter auch solche von wasserlöslicher Stärke im gleichen Lösungsmittel. Die Viscositäten von Stärke-Lösungen gehorchen nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz; an diesem Beispiel wurde ja bekanntlich von W. R. Hess⁵⁰⁾ und E. Rothlin⁵¹⁾ diese Abweichung zuerst studiert. Bekanntlich wurde diese Erscheinung auf die Zerstörung innerer Strukturen zurückgeführt⁵²⁾. Merkwürdig ist dabei, daß diese Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz auch in ganz verd. Stärke-Lösungen auftreten, sowohl bei der schwerlöslichen Stärke wie auch bei der leichtlöslichen abgebauten Stärke⁵³⁾. Bei letzterer hätte man auf Grund der relativ geringen Viscosität der Lösung hemi-kolloiden Charakter erwarten sollen, und damit sollte auf Grund der Erfahrungen bei zahlreichen anderen Hemi-kolloiden die Viscosität in verd. Lösung unabhängig vom Druck sein⁵⁴⁾.

⁴⁷⁾ Die von K. Freudenberg, B. **63**, 1530 [1930], geäußerte Ansicht, das Inulin besäße ein hochmolekulares Kettenmolekül, das mit der Cellulose und Stärke in eine Reihe zu stellen ist, ist auf Grund obiger Messungen nicht zutreffend.

⁴⁸⁾ vergl. H. Schlubach u. H. Elsner, B. **62**, 1494 [1929].

⁴⁹⁾ Der Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht gilt nur in einer polymer-homologen Reihe, vergl. H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 79 [1930], aber in der Größenordnung dürften die Konstanten für die Reihen der Poly-lävane und Poly-lichenoglucane ähnlich sein. ⁵⁰⁾ W. R. Hess, Kolloid-Ztschr. **27**, 154 [1920].

⁵¹⁾ E. Rothlin, Biochem. Ztschr. **98**, 34 [1919].

⁵²⁾ vergl. Wolfg. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **36**, 99 [1925].

⁵³⁾ vergl. dazu P. Karrer u. E. v. Kraus, Helv. chim. Acta **12**, 1144 [1929].

⁵⁴⁾ B. **62**, 2933 [1929].

Tabelle X.

 η_{sp} von Stärke-Lösungen in Formamid bei 60° bei verschiedenem Druck und Konzentration

	Kartoffel-Stärke		Wasserlösliche Stärke	
	0.05-mol.	0.0125-mol.	0.2-mol.	0.05-mol.
7.5 cm Hg	3.34	0.40	—	—
15 „ „	2.84	0.34	3.07	0.44
30 „ „	2.33	0.31	2.78	0.41
60 „ „	2.05	—	2.59	0.37

Diese Druckabhängigkeit wurde bei der löslichen Stärke auch bei verschiedenen Temperaturen nachgeprüft.

Tabelle XI.

 η_{sp} von 0.1-mol. Lösung von löslicher Stärke in Formamid bei verschiedenen Drucken und Temperaturen

	20 cm	40 cm	60 cm
20°	1.41	1.27	1.18
40°	1.28	1.17	1.12
60°	1.02	0.96	0.88

Es wurde weiter η_{sp} von zwei Stärke-Sorten bei verschiedener Temperatur in Formamid-Lösung bestimmt.

Tabelle XII.

 η_{sp} in Formamid bei verschiedener Temperatur

	Kartoffel-Stärke		lösliche Stärke		
	0.05-mol.	0.0125-mol.	0.2-mol.	0.1-mol.	0.05-mol.
20°	2.87	0.33	3.74	1.33	0.46
40°	2.57	0.30	3.49	1.22	0.43
60°	2.33	0.21	2.78	1.00	0.40
Abgekühlt auf +20°	2.70	0.32	3.25	—	—

Tabelle XIII.

Prozentuale Abnahme von η_{sp}

	Kartoffel-Stärke		lösliche Stärke		
	0.05-mol.	0.0125-mol.	0.2-mol.	0.1-mol.	0.05-mol.
20°	1	1	1	1	1
40°	0.90	0.92	0.93	0.91	0.93
60°	0.81	0.64	0.74	0.75	0.87

Tabelle XIV enthält die Werte von η_{sp}/c .

Tabelle XIV.

	Kartoffel-Stärke		lösliche Stärke		
	0.05-mol.	0.0125-mol.	0.2-mol.	0.1-mol.	0.05-mol.
20°	57.4	26.4	18.7	13.3	9.2
40°	51.4	23.9	17.4	12.2	8.6
60°	46.5	16.6	13.9	10.0	8.0

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die Kolloid-Teilchen der Stärke sich völlig anders verhalten wie die Kolloid-Teilchen z. B. einer Poly-styrol-resp. Kautschuk-Lösung, daß sie sich aber auch wesentlich von denen in

einer Lichenin-Lösung unterscheiden. Da sie auch in geringer Konzentration nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen, sind Rückschlüsse aus Viscositäts-Messungen auf das Molekulargewicht nicht möglich, da auch in der verd. Lösung keine frei beweglichen Kolloid-Moleküle vorhanden sind. Die spezif. Viscosität nimmt ferner, wie beim Lichenin, bei höherer Temperatur ab, aber zum Unterschied von diesem werden die Stärke-Lösungen beim Erhitzen verändert, sodaß nach dem Erhitzen auf 60° die Lösung bei 20° nicht mehr dieselbe Viscosität zeigt wie vorher. Zur Erklärung dieses Phänomens kann man annehmen, daß die Moleküle in einer Stärke-Lösung außerordentlich leicht abgebaut werden⁵⁵⁾; es ist ja lange bekannt⁵⁶⁾, daß die Stärke durch Erhitzen leicht verändert wird.

Da die η_{sp}/c -Werte auch bei ganz verd. Lösungen wechselnder Konzentration nicht konstant werden, so deutet das auf ungleichartige Veränderungen im Bau der Kolloid-Teilchen. Deshalb konnte nicht nachgewiesen werden, ob unter bestimmten Bedingungen in einer kolloiden Stärke-Lösung Makro-moleküle gelöst sind. Um die vorstehenden Beobachtungen verständlich zu machen, kann man annehmen, daß in den Kolloid-Teilchen der Stärke äußerst unbeständige, leicht vercrackbare Moleküle sich assoziiert haben, daß also in der Lösung nicht Makro-moleküle, sondern Molekül-Aggregate⁵⁷⁾, also Micellen vorliegen⁵⁸⁾. Die Ansicht Karrers⁵⁹⁾, nach der „für die Viscosität weniger die Größe der chemischen Molekel, als vielmehr diejenige des Kolloid-Teilchens maßgebend ist“, hat also für die Stärke Berechtigung, nicht aber für diejenigen Hochmolekularen, die makro-molekular gelöst werden.

Acetyl-cellulose.

Es wurde eine technische Acetyl-cellulose benutzt mit einem Acetyl-Gehalt von 53.5% statt 62.5%. 0.2-molare, also 5.5-proz. Lösungen derselben in Tetrachlor-äthan zeigen keine Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, ebenso wie auch verdünntere Lösungen.

Tabelle XV.

η_{sp} einer 0.2-mol. Lösung von Acetyl-cellulose in Tetrachlor-äthan bei verschiedenen Drucken und Temperaturen

	20 cm Hg	40 cm Hg	60 cm Hg
20°	30.3	30.4	30.4
40°	19.5	19.1	19.2
60°	15.1	14.6	14.4
Nach Abkühlen auf 20°	27.3	—	—

Die weiteren Messungen wurden in *m*-Kresol-Lösung vorgenommen, da in Tetrachlor-äthan event. ein Abbau durch abgespaltenen Chlorwasser-

⁵⁵⁾ Über den irreversiblen Vorgang des Vercrackens beim Erhitzen vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

⁵⁶⁾ vergl. Samec, Kolloidchemie der Stärke, S. 260.

⁵⁷⁾ Samec bezeichnet in seiner Kolloidchemie der Stärke die als Primärteilchen fungierenden Aggregate als Molekülaggregate, „Molate“.

⁵⁸⁾ K. H. Meyer, K. Hopf u. H. Mark, B. 62, 1103 [1929], sprechen von langen Hauptvalenz-Ketten, die die Stärke aufbauen. Die obigen Untersuchungen zeigen, daß solche Übertragungen nur mit großer Vorsicht vorgenommen werden dürfen.

⁵⁹⁾ P. Karrer, Helv. chim. Acta 12, 1148 [1929].

stoff eintreten kann. In *m*-Kresol-Lösung ist die Viscosität nach dem Erwärmen auf 60° und wieder Abkühlen auf 20° nur wenig verändert.

Tabelle XVI.

η_{sp} von Acetyl-cellulose in *m*-Kresol bei 30 cm Hg.

	0.05-mol.	0.025-mol.	0.01-mol.	0.005-mol.
20°	3.30	1.23	0.41	0.20
40°	2.67	1.04	0.34	0.17
60°	2.21	0.91	0.30	0.15
Abgekühlt auf 20°	3.16	1.16	0.38	0.17

Weitere Messungen mit einer 0.05-mol. Lösung von Triacetyl-cellulose vom Polymerisationsgrad 160⁶⁰) zeigen wie die obigen eine starke Abnahme von η_{sp} bei steigender Temperatur:

η_{sp} bei 20° = 10.5, bei 40° = 8.4, bei 60° = 5.6.

Bei längerem Erhitzen (4 Tage resp. 7 Tage) einer solchen *m*-Kresol-Lösung auf 60° unter Luft- resp. Stickstoff-Atmosphäre tritt kein Abbau ein. Die Viscosität der Lösung bleibt unverändert, es werden also die großen Moleküle der Triacetyl-cellulose bei 60° weder vercrackt noch oxydiert.

Tabelle XVII.

Prozentuale Abweichung von η_{sp} bei 40° und 60° im Vergleich zu η_{sp} bei 20°

	0.05-mol.	0.025-mol.	0.01-mol.	0.005-mol.
20°	1	1	1	1
40°	0.81	0.84	0.83	0.85
60°	0.67	0.74	0.74	0.75

Tabelle XVIII.

η_{sp}/c bei verschiedenen Konzentrationen und Drucken

	0.05-mol.	0.025-mol.	0.01-mol.	0.005-mol.
20°	66	49	41	40
40°	53	41	34	34
60°	44	36	30	30

Nach Tabelle XVI ist η_{sp} bei 60° geringer als die bei 40° und 20°. Tabelle XVII zeigt, daß in sehr verd. Lösungen die prozentuale Viscositäts-Vermin-derung dieselbe ist. Nach Tabelle XVIII endlich ist η_{sp}/c bei niederen Konzentrationen gleich, wenn man die Werte bei ein und derselben Temperatur vergleicht.

Aus diesen Resultaten folgern wir, daß ähnlich wie beim Lichenin die Kolloid-Teilchen in konz. Lösung aus Assoziationen der Makro-moleküle bestehen; diese werden beim Erwärmen gelöst, was sich in einer starken Viscositäts-Veränderung bemerkbar macht. In verd. Lösung ist der Viscositäts-Abfall beim Erwärmen prozentual derselbe, also die Veränderung in den Kolloid-Teilchen ist gleichartig, und diese gleichartige Veränderung

⁶⁰⁾ vergl. folgende Arbeit.

läßt sich auf eine Verminderung der koordinativen Bindungen zwischen den Makro-molekülen⁶¹⁾ und den Molekülen des Lösungsmittels zurückführen.

Bei den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen ist der Beweis für die Identität der Kolloid-Teilchen mit den Makro-molekülen einfach; er ergibt sich daraus, daß die spezifische Viscosität der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen gleich ist. Bei der Acetylcellulose wie beim Lichenin und Inulin ist auf Grund obiger Überlegungen die Gleichheit des prozentualen Viscositäts-Abfalls für das Vorliegen von Molekülen in Lösung beweisend. Da Moleküle in Lösung vorliegen, lassen sich hier mit Erfolg Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht ermitteln, wie in der nächsten Arbeit gezeigt wird.

Cellulose-benzyläther und -methyläther⁶²⁾.

Benutzt wurde ein Cellulose-benzyläther, bei dem 2 Hydroxylgruppen durch Äthergruppen ersetzt waren, und ein Cellulose-methyläther⁶³⁾ mit einem Methoxygehalt von 38% (anstatt 44.5%). Die Viscosität von 0.1-mol. Lösung der Benzyl-cellulose in Tetrachlor-äthan nimmt merkwürdigerweise im Viscosimeter während der Messungen ab und erreicht schließlich einen konstanten Wert⁶⁴⁾. Von einer solchen vorbereiteten 0.1-mol. Lösung wurde das η_{sp} bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bestimmt; danach sind auch bei dieser hochviscosen Lösung die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz nicht sehr stark; dagegen vermindert sich die Viscosität beim Erwärmen sehr beträchtlich. Nach dem Abkühlen wird nicht mehr der Anfangswert erreicht.

Tabelle XIX.

η_{sp} einer 0.1-mol. Lösung von Benzyl-cellulose in Tetrachlor-äthan	20 cm Hg	40 cm Hg	60 cm Hg
20°	44.34	43.26	42.85
40°	29.46	28.89	28.05
60°	20.35	19.69	19.32
Abgekühlt			
auf 20°	38.71	—	—

Bevor dieses abnorme Verhalten geklärt ist, ist keine Aussicht vorhanden, daß sich bei Benzyl-cellulosen Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht ergeben.

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich nach Tabelle XX bei der Methylcellulose, deren Lösungen etwas stärkere Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zeigen als die der Benzyl-cellulose.

⁶¹⁾ Hier ist die Carbonylgruppe für solche Bindungen verantwortlich zu machen. Die Nebenvalenzen derselben kann man z. B. an der Bildung von Komplexverbindungen der Acetyl-cellulose mit Zinnchlorid erkennen, die in der Dissertation von K. Frey, Zürich 1926, beschrieben sind.

⁶²⁾ Beide Präparate sind in liebenswürdiger Weise von den Direktionen der I. G. Farbenindustrie Elberfeld u. Höchst zur Verfügung gestellt.

⁶³⁾ Über Viscositäts-Messungen an Cellulose-äthern vergl. E. Berl u. H. Schlupp, Cellulose-Chemie 10, 41 [1929].

⁶⁴⁾ Der Grund dieses merkwürdigen Verhaltens ist noch nicht festgestellt.

Tabelle XX.

 η_{sp} einer 0.1-molaren Lösung von Methyl-cellulose in Tetrachlor-äthan

	20 cm Hg	40 cm Hg	50 cm Hg
20°	13.50	12.42	10.70
40°	6.85	6.63	6.36
60°	5.25	5.17	—
Nach Abkühlen auf 20°	—	10.29	—

Interessant ist die Löslichkeit der Methyl-cellulose in Wasser. Gleiche Löslichkeit zeigen auch die methylierten Stärken⁶⁵⁾. Diese Löslichkeit in Wasser ist bekanntlich vielen Methyläthern eigen, nicht nur dem einfachen Dimethyläther, sondern auch dem Glycerin-trimethyläther⁶⁶⁾ und dem Glucose-tetramethyläther. Sie beruht auf der Bildung von Oxoniumhydroxyden, die bei den Methyläthern relativ beständig sind zum Unterschied von den Äthyläthern und höheren Alkyläthern⁶⁶⁾.

Tabelle XXI.

Methyl-cellulose in Wasser.

I. 1.18-proz. Lösung ⁶⁷⁾			II. 0.90-proz. Lösung ⁶⁸⁾		
	η_{sp}	Differenz von η_{sp}		η_{sp}	Differenz von η_{sp}
5°	4.72		5°	2.16	
15°	4.15	0.57	10°	2.08	0.08
20°	3.90	0.25	15°	1.95	0.12
25°	3.56	0.34	20°	1.81	0.14
30°	3.27	0.29	25°	1.77	0.04
35°	1.65	1.62	30°	1.64	0.13
40°	1.17	0.48	35°	1.47	0.16
45°	0.54	0.63	40°	0.98	0.50
			45°	0.69	0.28
			50°	0.54	0.15

Beim Erwärmen ihrer wäßrigen Lösung wird bekanntlich Methyl-cellulose ausgeschieden. Dieses Unlöslichwerden läßt sich darauf zurückführen, daß das Oxoniumhydroxyd zerfällt, daß also die koordinativen Bindungen des Wassers mit den Methoxylgruppen gespalten werden, ein Vorgang, der mit der Spaltung des Ammoniumhydroxyds beim Erwärmen der Lösung zu ver-

⁶⁵⁾ vergl. P. Karrer u. C. Nägeli, *Helv. chim. Acta* **3**, 620 [1920], **4**, 185 [1921].

⁶⁶⁾ vergl. Dissertation K. Fréy, Zürich 1926. Dieser Äther wurde hergestellt, um seine Löslichkeit mit der der Methyl-cellulose und weiter der des Glycerin-triäthyläthers zu vergleichen, welcher letzterer in Wasser bekanntlich unlöslich ist. Die Darstellung geschah nach dem für die Methylierung von Kohlehydraten üblichen Verfahren nach Haworth, *Journ. chem. Soc. London* **107**, 8 [1915], mit Dimethylsulfat. Der Glycerin-trimethyläther ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 155°; mit Wasser und konz. Salzsäure ist er leicht löslich, in 2-n. Natronlauge dagegen schwer löslich, und dieses spricht dafür, daß die Lösung durch Oxoniumhydroxyd-Bildung erfolgt.

⁶⁷⁾ Die Lösung II enthält niedermolekulare Methyl-cellulose, als I, deshalb erfolgt die Ausscheidung bei etwas höherer Temperatur. Vergl. auch E. Heuser, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 498 [1925].

⁶⁸⁾ Der Gehalt wurde durch Abdampfen der Lösung bestimmt.

gleichen ist. Wie bei einer wäßrigen Lichenin-Lösung vermindert sich η_{sp} auch bei einer wäßrigen Lösung der Methyl-cellulose beim Erwärmen, und zwar nimmt sie ziemlich regelmäßig von 0° bis 35° ab, um dann sprunghaft zu sinken, wie Tabelle XXI zeigt. Die regelmäßige Abnahme beruht auf einer Spaltung der Oxoniumhydroxyd-Bindungen. Damit wird das Molekül kleiner, weniger sperrig, und dies macht sich in der Verminderung von η_{sp} bemerkbar. Bei der sprunghaften Viscositäts-Verminderung bei $35-40^\circ$ erfolgt Ausscheidung der Methyl-cellulose. Die molekül-kolloide Lösung geht dann in eine Suspension über, die viel weniger viscos ist, weil kugelige Teilchen suspendiert und nicht lange Moleküle gelöst sind.

Nitrocellulosen.

Nitrocellulose-Lösungen zeigen, wie mehrfach beobachtet worden ist, starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz; sie verhalten sich also, wie Lösungen von makro-molekularem Poly-styrol. Dies ist auffallend im Vergleich zu den Acetylcellulose-Lösungen.

Tabelle XXII.

η_{sp} einer 0.05-mol. Lösung von Nitrocellulose in Butylacetat bei verschiedenen Drucken

	und Temperaturen		
	20 cm Hg	40 cm Hg	60 cm Hg
20°	49.0	41.1	36.8
40°	30.9	27.1	24.6
60°	19.9	18.4	17.1
Abgekühlt auf 20°	37.8	—	—

In diesen Nitrocellulose-Lösungen sind also Strukturierungen vorhanden, die wahrscheinlich durch die starken Dipolmomente der Nitrogruppen verursacht werden. Es treten so unter den einzelnen Faden-Molekülen koordinative Bindungen ein. Die spezif. Viscosität der Nitrocellulose ändert sich sehr stark bei höherer Temperatur, weit stärker als die anderen Cellulose-Derivate; dies hängt z. T. damit zusammen, daß beim Erwärmen ein Abbau eintritt, denn nach dem Abkühlen auf 20° ist die spezif. Viscosität erheblich geringer als vorher. Dieser Abbau ist bei längerem Erwärmen auf 60° in Butylacetat-Lösung sehr beträchtlich, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle XXIII.

Wärme-Abbau von Nitrocellulose in Butylacetat bei 60°

	0.05-mol.		0.0125-mol.	
	η_{sp}		η_{sp}	
Ursprüngliche Lösung bei 20°	58.6		Ursprüngliche Lösung bei 20°	0.42
3 Tage } auf 60°	17.5		2 Tage } auf 60°	0.36
5 „ } erhitzt	10.9		5 „ } erhitzt	0.34
13 „ } erhitzt	4.6		13 „ } erhitzt	0.30

Ganz besonders unübersichtlich werden Viscositäts-Messungen an Nitrocellulosen dadurch, daß auch bei mechanischer Behandlung der Lösung eine Abnahme der Viscosität erfolgt.

Die Viscosität von Poly-styrol-Lösungen wird durch mechanische Behandlung nicht beeinflußt und hängt nur von der Größe der Moleküle und der Art des Lösungsmittels ab, und dies ist Voraussetzung für reproduzierbare Messungen, wie hier nochmals betont sei⁶⁹⁾70). Wenn die mechanische Vorbehandlung die Viscosität beeinflußt, dann ist es ganz aussichtslos, Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht zu finden. Zur Erklärung der starken Viscositäts-Änderung der Nitrocellulose-Lösungen beim Erhitzen kann man annehmen, daß ein oxydativer Abbau der langen Ketten stattfindet. Man kann diese Annahme darauf stützen, daß ein solcher oxydativer Abbau, der eine starke Viscositäts-Verminderung zur Folge hat, bei Poly-styrol-Lösungen⁷¹⁾, bei Balata⁷²⁾- und Kautschuk-Lösungen⁷³⁾ nachgewiesen ist. Nitrocellulosen, die sich in der Viscosität der Lösung unterscheiden, kann man als Vertreter einer polymer-homologen Reihe ansprechen⁷⁴⁾, gestützt auf die Erfahrungen an synthetischen Produkten. Dabei muß man sich aber klar machen, daß es gerade bei diesem Stoff ganz besonders schwer ist, genaue Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht zu ermitteln; denn es ist hier wie bei der Stärke unklar, ob Moleküle oder Molekül-Aggregate (Micellen) gelöst sind.

Es ist sehr merkwürdig, daß gerade bei Nitrocellulosen⁷⁵⁾ wie auch bei der Stärke⁷⁶⁾ besonders viele Viscositäts-Untersuchungen ausgeführt wurden, um Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht aufzufinden. Diese beiden Stoffe sind von allen bisher untersuchten auf Grund obiger Untersuchungen weitaus die ungeeignetsten hierzu.

Schlußbemerkung: Die Beurteilung der geschilderten Verhältnisse wurde wesentlich dadurch erleichtert, daß Viscositäts-Untersuchungen an Poly-vinylalkohol und Poly-vinylacetaten — von A. Schwalbach vorgenommen — diesen Arbeiten vorausgingen. Diese Hochpolymeren wurden früher als Modell für Poly-saccharide und Poly-saccharid-ester untersucht⁷⁷⁾. Bei diesen synthetischen Produkten ist sicher nachgewiesen, daß zahlreiche Grundmoleküle zu einem Kettenmolekül vereinigt sind und zwar dadurch, daß A. Schwalbach die Überführung des Poly-vinylalkohols in ein hochmolekulares Paraffin gelang⁷⁸⁾. Lösungen von Poly-vinylalkohol verhalten sich bei Viscositäts-Untersuchungen ganz ähnlich wie die des Lichenins, die des Poly-vinylacetats ähnlich wie die der Acetyl-cellulose, und damit werden die oben gezogenen Schlußfolgerungen, daß Moleküle in Lösungen dieser Poly-saccharide resp. Poly-saccharid-Derivate vorhanden sind, weiter gestützt.

⁶⁹⁾ H. Staudinger u. K. Frey, B. **62**, 2909 [1929].

⁷⁰⁾ vergl. Diskussionen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft in Frankfurt a. M., Pfingsten 1930. ⁷¹⁾ H. Staudinger, P. Garbsch u. S. Wehrli, B. **62**, 2912 [1929].

⁷²⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

⁷³⁾ Über diese Versuche von Jamashita u. H. F. Bondy wird später berichtet.

⁷⁴⁾ vergl. H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929].

⁷⁵⁾ vergl. die Arbeiten von Berl u. Büttler, C. **1910**, I 2074; Duclaux u. Wollmann, Bull. Soc. chim. France [4] **27**, 414 [1920]; Baker, Journ. chem. Soc. London **103**, 1653 [1913]; H. Fikentscher u. H. Mark, l. c.

⁷⁶⁾ vergl. Biltz, B. **46**, 1533 [1913].

⁷⁷⁾ H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, B. **60**, 1782 [1927].

⁷⁸⁾ vergl. H. Staudinger, Kautschuk **1929**, 128.