

löslich in kaltem Wasser, bei 300° noch nicht geschmolzen. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

6.42 mg Sbst.: 7.20 ccm N (23°, 757 mm).

$C_9H_8O_3N_2S$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.57.

Die Sulfogruppe steht sicher im Benzolkern, da Imidazol-sulfonsäuren sich erst unter schärferen Bedingungen bilden⁹).

1-Äthyl-2-methyl-imidazol¹⁰) ließ sich bequemer als nach den älteren Verfahren durch katalytische Hydrierung von 1-Äthyl-2-methyl-4-chlor-imidazol nach der Methode von Busch und Stöve¹¹) gewinnen. Die Hydrierung dauerte einige Tage.

347. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 72. Mitteil.¹⁾: Zur Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität von Cellulose-Lösungen.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat., Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1932.)

Über dieses Thema veröffentlichten K. Hess und B. Rabinowitsch²⁾ eine Arbeit, in der sie folgendes sagen: „Späteren Mitteilungen von Staudinger³⁾ muß man entnehmen, daß er bereits auch über Erfahrungen an Lösungen von Poly-styrol und Cellulose-acetat verfügt, die der Annahme einer Temperatur-Unabhängigkeit widersprechen. Aus einer Untersuchung von K. H. Meyer und H. Mark⁴⁾ geht schließlich hervor, daß Cellit-Lösungen keineswegs eine von der Temperatur unabhängige spezif. Viscosität zeigen. Das Messungs-Ergebnis dieser Forscher ist bei den letzten Arbeiten Staudingers ebenso unberücksichtigt geblieben wie seine eigenen, z. B. Tabelle 340, S. 472 seines Buches zu entnehmenden Befunde.“ Zu der zitierten Arbeit von K. H. Meyer und H. Mark habe ich schon früher folgendermaßen Stellung genommen⁵⁾: „Es ist nicht einzusehen, was die 3 von K. H. Meyer und H. Mark angeführten Viscositäts-Messungen Neues zeigen sollen, vor allem, da zwei dieser Messungen an hochviscosen Gellösungen ausgeführt sind. In meinen Arbeiten finden sich hunderte von Viscositäts-Messungen unter den verschiedensten Bedingungen, und es ist ausgeführt, wie man bei jedem Stoff im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen daraus Rückschlüsse auf den Bau der Kolloidteilchen ziehen kann.“

Was das sonstige Beweismaterial der Autoren gegen die von mir gefundenen Viscositäts-Gesetze betrifft, so ist es im Grunde zwecklos, mit Autoren zu diskutieren, die experimentell begründete Auffassungen nicht

⁹⁾ F. L. Pyman u. L. A. Raval, Journ. chem. Soc. London 117, 1430 [1920].

¹⁰⁾ O. Wallach, A. 214, 298 [1882].

¹¹⁾ M. Busch u. H. Stöve, B. 49, 1063 [1916].

¹⁾ 71. Mitteil.: E. Sauter, Röntgenometrische Untersuchungen an hochmolekularen Poly-oxymethylenen, Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 417 [1932].

²⁾ K. Hess u. B. Rabinowitsch, B. 65, 1408, Absatz 2 [1932].

³⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, 1932), S. 170 u. 472.

⁴⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. 64, 2002 [1931].

⁵⁾ H. Staudinger, B. 64, 2723, Absatz 2 [1931].

beachten. So ist in der Arbeit von H. Freudenberger⁶⁾ die Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität von Acetyl-cellulosen-Lösungen genau untersucht, und es ist gezeigt worden, daß sie bei höher- und niedermolekularen Acetyl-cellulosen praktisch gleich ist; daraus ergibt sich der Schluß, daß Viscositäts-Messungen an Lösungen der verschiedenen Acetyl-cellulosen bei gleicher Temperatur miteinander verglichen werden können. Aber auf diesen Befund gehen die Autoren nicht ein, obwohl ihnen die Arbeit bekannt ist.

Die Viscositäts-Anomalien, also die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, welche hauptsächlich konzentrierte Lösungen von Cellulose-acetaten zeigen, röhren nicht von einer Fremdhaut-Substanz her, wie K. Hess und seine Mitarbeiter annehmen⁷⁾, sondern diese Viscositäts-Anomalien hängen mit der Länge der gelösten Faden-Moleküle zusammen. Sie treten um so stärker in Erscheinung, je länger die gelösten Moleküle sind. Sie sind weiter in hochviscosen Lösungen, also im Gebiet der Gellösung, viel stärker, als in den niederviscosen Sollösungen. In Sollösungen von Cellulose-acetaten sind sie so gering, daß sie nicht beachtet zu werden brauchen; dafür ist in meinen Arbeiten Beweismaterial gegeben⁸⁾. Aber dieses wird von K. Hess weder beachtet noch widerlegt. So ist es irreführend, wenn K. Hess und B. Rabinowitsch ihre Arbeit folgendermaßen abschließen⁹⁾: „Auf jeden Fall beweist das verschiedenartige Verhalten dieser Lösungen gegenüber dem der bekannten Paraffine, daß die offenbar dort geltende Beziehung nicht auf Cellulose-Lösungen übertragbar ist. Das Ergebnis steht in völliger Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen¹⁰⁾, auf die hier nochmals ausdrücklich hingewiesen sei.“ In den angeführten früheren Arbeiten führen Hess und seine Mitarbeiter die Viscositäts-Anomalien an Cellulose-Lösungen auf eine Fremdhaut-Substanz zurück, und sie behaupten, daß die Veränderungen der Cellulose beim Behandeln mit Schwefelsäure und anderen Reagenzien auf einem zunehmenden Reinigungsprozeß beruhen, der zu einer Entfernung dieser störenden Hautsubstanz führt. So begründen sie, daß die Viscosität der Lösung beim Reinigen sinkt und die Viscositäts-Anomalien allmählich aufhören. Nach meiner Auffassung dagegen werden beim Zusatz von Reagenzien die langen Cellulose-Moleküle gespalten, und zwar tritt mit Schwefelsäure oder Salzsäure eine hydrolytische Spaltung ein, beim Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Chlordioxyd usw., ein oxydativer Abbau. Cellulosen mit den kürzeren, abgebauten Molekülen, nach Hess gereinigte Cellulosen, geben deshalb weniger viscose Lösungen als

⁶⁾ vergl. 67. Mitteilung über hochpolymere organ. Verbindungen von H. Staudinger u. H. Freudenberger in: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, 1932), S. 447.

⁷⁾ K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. 64, 421 [1931]; I. Sakurada, B. 68, 2034 [1930]; I. Sakurada u. K. Hess, B. 64, 1174 [1931]; K. Hess u. I. Sakurada, B. 64, 1183 [1931].

⁸⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 68, 2325 [1930]; vergl. auch H. Staudinger u. H. Freudenberger, l. c., S. 470.

⁹⁾ K. Hess u. B. Rabinowitsch, B. 65, 1411 [1932].

¹⁰⁾ K. Hess, Kolloid-Ztschr. 58, 69 [1930]; K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. 64, 421 [1931]; I. Sakurada, B. 68, 2034 [1930]; I. Sakurada u. K. Hess, B. 64, 1174 [1931]; K. Hess u. I. Sakurada, B. 64, 1183 [1931]; R. Eisen-schitz u. B. Rabinowitsch, B. 64, 2522 [1931].

die native Cellulose; mit zunehmendem Abbau verschwinden die Viscositäts-Anomalien. Wenn eine Diskussion mit K. Hess fruchtbar sein sollte, so müßte er nachweisen, daß diese meine Auffassung, die sich mit allen Erfahrungen an synthetischen hochmolekularen Substanzen deckt, nicht zu Recht bestehe, und er müßte endlich daran gehen, die merkwürdige Hautsubstanz, auf die er die Viscositäts-Phänomene zurückführt, zu isolieren^{11).}

348. D. Vorländer und Josef Fischer: Die mechanische Doppelbrechung der Öle im Zusammenhang mit molekularer Gestalt und Assoziation (3. Abhandl.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1932.)

Die früheren Versuche¹⁾ ergaben grundsätzliche Unterschiede zwischen mechanisch anisotropen Flüssigkeiten und krystallinen Flüssigkeiten, ferner zwischen erzwungen anisotropen, einheitlichen Ölen (bzw. deren homogenen Mischungen) und kolloiden Lösungen (bzw. inhomogenen Mischungen).

Man kann eine amorphe Flüssigkeit, Schmelze oder Lösung, durch mechanische Belastung (Zug, Druck oder Strömung) zwar anisotrop gestalten, aber niemals in eine krystalline, optisch anisotrope Flüssigkeit verwandeln. Hier gibt es auch keinen Zwischenzustand zwischen Amorphie und Krystallinität. Den mechanisch doppelbrechenden Lacken und Gläsern fehlt die Diskontinuität, die den Übergang krystallinisch → amorph kennzeichnet. Eine gewisse Ähnlichkeit zwischen krystallinen und mechanisch anisotropen, einheitlichen Ölen zeigt sich insofern, als diese letzteren Öle während der mechanischen Beanspruchung in Richtung des Zuges optisch positiven Charakter der Doppelbrechung annehmen, und ebenso sind alle bisher bekannten optisch inaktiven, krystallinen Öle und weichen, festen Krystalle organischer Verbindungen optisch positiv doppelbrechend bei einachsiger Aufrichtung^{2).} Bei beiden, den mechanisch anisotropen Ölen und den krystallinen inaktiven Ölen muß man die positive Doppelbrechung zurückführen auf eine Parallelisierung von Elementarteilchen in Richtung einer Achse. Die mechanische Doppelbrechung der Öle und die Stabilität der krystallinen Öle werden demnach durch einachsige Gestaltung der Moleküle begünstigt. Hierbei wird der dauernd assoziative Zusammenhalt der Moleküle innerhalb der krystallinen Flüssigkeiten durch eine besonders straffe, lineare Gestalt der Moleküle und durch eine stark ordnende Kraftfeld-Äußerung zwischen ihnen möglich sein³⁾, während die mechanisch anisotropen

¹¹⁾ vergl. 24. Mitteilung über Cellulose von K. Hess u. Mitarbeitern: F. Micheel u. W. Reich, A. 450, 59 [1926]: Über den Nachweis einer Fremdstoff in Cellulose-Fasern.

¹⁾ Vorländer u. R. Walter, Ztschr. physikal. Chem. 118, 1 [1925]; Vorländer u. U. Kirchner, ebenda (A) 152, 47 [1931].

²⁾ Vorländer u. W. Selke, Ztschr. physikal. Chem. 129, 435 [1927]. Die Bestätigung der einzigen, literatur-ständigen Ausnahme beim Lanolin und Adeps lanae anhydricus vergl. Ztschr. Krystallogr. Mineral. 79, 88 [1931].

³⁾ Vorländer, B. 40, 1970 [1907], 41, 2035 [1908]. Zusammenfassung: Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten (Leipzig 1924); Ztschr. Krystallogr. Mineral. 79, 61, 274 [1931].