

**35. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 132. Mitteil.<sup>1)</sup>: Bemerkungen zu der Arbeit von K. H. Meyer und A. van der Wyck: Die Viscosität von Lösungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]  
(Eingegangen am 17. Dezember 1935.)

Die unter obigem Titel erschienene Arbeit von K. H. Meyer und A. van der Wyck<sup>2)</sup> findet im Chemischen Zentralblatt<sup>3)</sup> eine Besprechung, die vielleicht noch mehr als die Originalarbeit geeignet ist, bei dem nicht orientierten Leser den Eindruck hervorzurufen, als seien die im Freiburger Laboratorium seit Jahren ausgeführten zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet unrichtig und durch die „Präzisionsmessungen“ K. H. Meyers überholt: denn dort ist zu lesen: „Nach Staudinger soll die spezif. Viscosität für verdünnte Lösungen in einer Reihe der Konzentration und der Länge des Moleküls proportional sein; doch fehlen Präzisionsbestimmungen.“

Es wird dann weiter ausgeführt, daß man nach der K. H. Meyerschen Versuchsanordnung auf 0.04% genau arbeiten kann. Aus dem Referat geht aber nicht hervor, daß diese Genauigkeit nur bei der Bestimmung der relativen Viscosität erreicht wird. Die Genauigkeit der Bestimmungen der spezifischen Viscosität beträgt dann 1—2%, ist also nicht wesentlich größer<sup>4)</sup>, in manchen Fällen die gleiche, wie bei den Untersuchungen des Freiburger Laboratoriums, wie z. B. ein Blick auf Tabelle 4 und 5 der Arbeit von F. Staiger dardut<sup>5)</sup> und wie der nachstehende Vergleich der beiderseitigen Messungs-Ergebnisse zeigt.

Zur ersten Erschließung dieses ganzen Gebietes ist übrigens eine übertriebene Genauigkeit bei der Bestimmung dieser Werte, die sich durch häufiges Wiederholen der einzelnen Messungen und eine Mittelung leicht erreichen läßt, nicht nötig, da eine Beurteilung der Meßergebnisse wegen der Größe der Effekte bei dieser Genauigkeit durchaus möglich ist. Es ist vielmehr vorteilhafter, durch Untersuchung zahlreicher Verbindungs-Klassen einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der Viscositäts-Methode zu erhalten, also an einem großen Material die Zusammenhänge zwischen der spezif. Viscosität der Lösung und der Größe und Gestalt der gelösten Moleküle zu überprüfen<sup>6)</sup>. Bei kryoskopischen, ebullioskopischen, vor allem aber bei osmotischen Messungen ist die Meßgenauigkeit bekanntlich auch nicht größer; trotzdem sind durch diese Untersuchungen wertvolle Ergebnisse erzielt worden.

---

1) 131. Mitteil.: E. Sauter, erscheint gleichzeitig in der Ztschr. Krystallogr. Mineral.; 130. Mitteil. vergl. H. Staudinger, B. 68, 2357 [1935].

2) K. H. Meyer u. A. van der Wyck, *Helv. chim. Acta* 18, 1067 [1935].

3) C. 1935 II, 3644.

4) K. H. Meyer benutzt zu seinen Untersuchungen das Ubbelohdesche Viscosimeter, während wir das Ostwaldsche verwenden. Zur Untersuchung derartiger Lösungen, die keine Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz aufweisen, ist letzteres völlig ausreichend und das Arbeiten damit ist genauer, als mit dem Ubbelohdeschen Viscosimeter, da weitere Capillaren als bei diesem verwendet werden können.

5) H. Staudinger u. F. Staiger, B. 68, 712 [1935].

6) vergl. die Zusammenstellung Ztschr. Elektrochem. 40, 434 [1934].

In seiner Publikation stellt K. H. Meyer eine neue Formel für die Beziehungen zwischen der spezif. Viscosität und dem Molekulargewicht der Paraffin-Kohlenwasserstoffe  $C_{17}H_{36}$  bis  $C_{34}H_{70}$  auf, die sich übrigens von der vom Verf. aufgestellten nur durch ein Korrekturglied unterscheidet. Gelegentlich der Bunsen-Tagung in Bonn 1934 hat er schon durch sogenannte „Präzisionsmessungen“ an den gleichen Kohlenwasserstoffen die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes widerlegen wollen<sup>7)</sup>. Es wurde ihm aber damals in der Diskussion<sup>8)</sup> und auch in einer weiteren Entgegnung<sup>9)</sup> nachgewiesen, daß nicht alle von ihm untersuchten Kohlenwasserstoffe zur Prüfung des Viscositäts-Gesetzes geeignet sind; denn dieses kann nur bei solchen homöopolaren Verbindungen geprüft werden, deren absolute Viscosität im Vergleich zu der des Lösungsmittels sehr hoch ist<sup>10)</sup>. Dieses trifft aber bei den niedrigen Gliedern der von K. H. Meyer untersuchten Paraffine nicht zu. Auf diese Einwände geht K. H. Meyer nicht ein und berücksichtigt auch nicht die gesamten früheren Resultate, z. B. auf dem Gebiet der Hemikolloide, durch die die Beziehungen zwischen spezif. Viscosität und Kettenlänge aufgefunden wurden<sup>11)</sup> und die die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes schon auf einem sehr großen Gebiet zeigten. Da ein solches Vorgehen von dem sonst in der Wissenschaft üblichen abweicht, so ist eine Diskussion mit ihm im Grunde überflüssig, und diese Entgegnung verfolgt besonders den Zweck, irreführende Schlußfolgerungen, wie sie vor allem aus dem Zentralblatt-Referat gezogen werden können, zu verhindern.

Dort wird nämlich weiter ausgeführt: „Die Bestimmungen der Verfasser sind mit früheren (also denen des Freiburger Laboratoriums) schwer vergleichbar, weil es sich hier um Präzisionsbestimmungen handelt.“ Mit diesen Worten wird den Messungen K. H. Meyers eine besondere Bedeutung zugewiesen und über die Messungen des hiesigen Laboratoriums abgeurteilt. K. H. Meyer ist bereits früher mit dem Anspruch hervorgetreten<sup>12)</sup>, durch seine „Präzisionsbestimmungen“ an Lösungen von Paraffin-Kohlenwasserstoffen die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes widerlegt zu haben. Vergleicht man aber seine ersten „Präzisionsmessungen“ mit den neuerdings veröffentlichten, so erkennt man, daß letztere bis zu 8% von den früheren abweichen. Die früheren „Präzisionsmessungen“ hatten also nicht den Anspruch auf eine besondere Genauigkeit. Die neueren Messungen K. H. Meyers stehen dabei mit den Ergebnissen des Freiburger Laboratoriums in guter Übereinstimmung, wenn man das Viscositäts-Gesetz richtig, also nur auf die höchstmolekularen Kohlenwasserstoffe, anwendet; vergl. folgende Tabelle und die nachfolgenden Zahlenangaben:

<sup>7)</sup> K. H. Meyer, *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 446 [1934].

<sup>8)</sup> H. Staudinger, *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 448 [1934].

<sup>9)</sup> H. Staudinger u. F. Staiger, *B.* **68**, 717 [1935].

<sup>10)</sup> vergl. H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose* (Verlag J. Springer, Berlin 1932), (im folgenden als „Buch“ zitiert), S. 59 letzter Absatz.

<sup>11)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, *B.* **63**, 222 [1930]; H. Staudinger, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **153**, 391 [1931]; H. Staudinger, *B.* **65**, 267 [1932]; H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **15**, 213 [1932]; Buch S. 56ff. 62; H. Staudinger, *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 434 [1934].

<sup>12)</sup> K. H. Meyer, *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 446 [1934].

Tabelle.

Vergleich der früheren (Spalte III) mit den neuen (Spalte IV) „Präzisionsmessungen“  
K. H. Meyers an normalen Paraffinen in Tetrachlorkohlenstoff.

| Kohlenwasserstoff                     | Absolute Viscosität ber. <sup>13)</sup> | $\eta_{sp}(1.4\%)$ frühere Messung <sup>14)</sup> | $\eta_{sp}(1.4\%)$ neue Messung <sup>14)</sup> | Ber. $\eta_{sp}(1.4\%) = n \cdot y$<br>$y = 1.5 \times 10^{-3}$ |                       |              |
|---------------------------------------|---|---|--|---|-----------------------|--------------|
| C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> ..... | 0.040                                   | —   | 0.0192   | 0.0255  | Vis-                  |              |
| C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> ..... | 0.045                                   | 0.0228  | 0.0210   | 0.0270  |                       | cositäts-    |
| C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> ..... | 0.050                                   | —   | 0.0229   | 0.0285  | Gesetz                |              |
| C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> ..... | 0.056                                   | 0.0264  | —  | 0.0300  |                       | nicht        |
| C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> ..... | 0.067                                   | 0.0315  | 0.0292   | 0.0330  | gültig <sup>15)</sup> |              |
| C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> ..... | 0.094                                   | 0.0373  | 0.0377   | 0.0390  |                       | Viscositäts- |
| C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> ..... | 0.125                                   | 0.0430  | 0.0454   | 0.0450  | Gesetz                |              |
| C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> ..... | 0.161                                   | —   | 0.0525 <sup>16)</sup>                          | 0.0510  | gültig                |              |
| CCl <sub>4</sub> .....                | 0.00975                                 | —   | —  | —   |                       |              |

Von F. Staiger wurden nicht die obigen Kohlenwasserstoffe, sondern neben Paraffinen mit verzweigten Ketten folgende zwei normale Paraffine untersucht<sup>17)</sup>:

|                                 |     | $\eta_{sp}(1.4\%)$ gef. | $\eta_{sp}(1.4\%)$ ber. |
|---------------------------------|-----|-------------------------|-------------------------|
| C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> | I   | 0.0402                  | —                       |
|                                 | II  | 0.0408                  | 0.0405                  |
|                                 | III | 0.0394                  | —                       |
| C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> | I   | 0.0480                  | —                       |
|                                 | II  | 0.0467                  | 0.0465                  |
|                                 | III | 0.0461                  | —                       |

Beim 16-Äthyl-hentriakontan, C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>, liegen dagegen Messungen von K. H. Meyer und von F. Staiger vor, die sowohl untereinander wie auch mit dem berechneten Wert auf 1—3% übereinstimmen.

|  |            |
|--|------------|
| $\eta_{sp}(1.4\%)$ nach K. H. Meyer <sup>18)</sup> , umgerechnet . | 0.0452     |
| $\eta_{sp}(1.4\%)$ nach F. Staiger <sup>19)</sup> .....            | I 0.0465   |
|  | II 0.0459  |
|  | III 0.0462 |
| $\eta_{sp}(1.4\%)$ berechnet = $1.5 \times 10^{-3} \times 31 =$    | 0.0465     |

<sup>13)</sup> Ber. nach der Formel von H. Kauffmann, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution (Verlag F. Enke, Stuttgart 1920).

<sup>14)</sup>  $\eta_{sp}(1.4\%)$  bedeutet die spez. Viscosität einer Lösung, die 1.4 g in 100 cm Lösung gelöst enthält. Da K. H. Meyer die Konzentration seiner Lösungen anders, und zwar in beiden Arbeiten verschieden angibt, mußten seine Werte umgerechnet werden.

<sup>15)</sup> Die absolute Viscosität des Tetrachlorkohlenstoffs beträgt 0.00975. Bei der Annahme, daß die absolute Viscosität des gelösten Stoffes mindestens 10-mal größer sein muß als die des Lösungsmittels, damit die Viscositäts-Gesetze gültig sein können, ist erst von C<sub>24</sub>H<sub>50</sub> ab Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten zu erwarten.

<sup>16)</sup> Dieser Kohlenwasserstoff ist sehr schwer löslich. Die Messungen wurden von K. H. Meyer in sehr verdünnter Lösung ausgeführt, der  $\eta_{sp}(1.4\%)$ -Wert ist extrapoliert.

<sup>17)</sup> vergl. H. Staudinger u. F. Staiger, B. 68, 712, Tabelle 4 [1935].

<sup>18)</sup> vergl. K. H. Meyer u. A. van der Wyck, Helv. chim. Acta 18, 1073, Tab. 3.

<sup>19)</sup> vergl. H. Staudinger u. F. Staiger, B. 68, 712, Tabelle 4 [1935].

Die angeführten Beispiele genügen, um zu zeigen, daß die Meßgenauigkeit unserer Versuche nicht wesentlich von der der K. H. Meyerschen verschieden ist, obwohl wir diese nicht wie letzterer als Präzisionsmessungen bezeichnet haben.

Trotzdem solche Übereinstimmungen seiner Messungen mit den unsrigen K. H. Meyer nicht hätten entgehen sollen<sup>20)</sup>, unterzieht er die Arbeiten des Freiburger Laboratoriums einer heftigen Kritik und erweckt durch irreführende Zitate<sup>21)</sup> den Eindruck, als könnten bei diesen erhebliche Meßfehler unterlaufen sein<sup>22)</sup>.

Das Zentralblatt referiert weiter: „Ringschließung (Cycloheptadecan) erhöht die Viscosität, während Doppelbindungen (Perhydro-squalen und Squalen) einen geringen Einfluß auf  $K_n$  haben.“ Über Viscositäts-Messungen an den höhermolekularen Ringen Ruzickas liegt eine ausführliche Untersuchung des Freiburger Laboratoriums vor<sup>23)</sup>. Eingehend ist weiter der Einfluß von 6-Ringen auf die Viscosität studiert, da derartige Untersuchungen für die Berechnung der  $K_m$ -Konstante der Cellulose von Bedeutung sind<sup>24)</sup>. Besonders zahlreich sind die Viscositäts-Untersuchungen an Cellulosen und niedermolekularen Cellulose-Derivaten, bei denen schon seit langem festgestellt ist, daß Ringschluß die Viscosität erhöht<sup>25)</sup>. Die Feststellung, daß gesättigte und ungesättigte Verbindungen bei gleicher Kettenlänge gleiche spezif. Viscosität aufweisen, ist ebenfalls ein Ergebnis der hiesigen Arbeiten, das bereits 1930 aufgefunden<sup>26)</sup> und seitdem in zahlreichen Arbeiten bestätigt

<sup>20)</sup> Ein weiteres Beispiel aus dem Zentralblatt-Referat ist folgendes: „Dioleylthapsiat hat bei gleicher Konzentration in Lösung erheblich schwächere Viscosität als selbst  $C_{27}H_{56}$ , was Staudingers Ansichten widerspricht.“ Von K. H. Meyer wurde

$$\begin{array}{l} \text{gefunden } \eta_{sp}(1.4\%) = 0.0760 \\ \text{berechnet } \eta_{sp}(1.4\%) = 1.5 \times 10^{-3} \times 54 = 0.0810 \\ \text{für } C_{27}H_{56} \text{ berechnet } \eta_{sp}(1.4\%) = 1.5 \times 10^{-3} \times 27 = 0.045. \end{array}$$

Es stimmt also der von K. H. Meyer beobachtete  $\eta_{sp}$ -Wert auf 6% mit dem berechneten überein, weicht aber von dem für  $C_{27}H_{56}$  berechneten stark ab! Vergl. auch folgende 133. Mitteil.

<sup>21)</sup> Ein solches ist z. B. folgendes: „Une comparaison des quelques nouveaux chiffres de Staudinger et Staiger et de Staudinger et Kern avec les nôtres est aléatoire, car l'exactitude de ces mesures n'est pas assez grande.“ Zum Beleg führt er die Viscositäts-Messungen von F. Staiger an Hexakontan-Lösungen an, ohne anzugeben, daß in der Arbeit B. 68, 716 [1935] ausdrücklich auf die Ungenauigkeit gerade dieser Messungen aufmerksam gemacht wurde!!

<sup>22)</sup> vergl. *Helv. chim. Acta* 18, 1076 [1935], wo K. H. Meyer sagt: „L'indétermination qui en résulte peut dépasser 50%.“ Tabelle 13 der Staigerschen Arbeit, B. 68, 719 [1935], auf die sich das Zitat bezieht, hat dabei mit Viscositäts-Messungen nichts zu tun, sondern behandelt eine Löslichkeits-Bestimmung, was natürlich dem Leser, der nicht die Zeit hat die Original-Literatur nachzuschlagen, entgeht.

<sup>23)</sup> H. Staudinger u. R. C. Bauer f., *Helv. chim. Acta* 17, 864 [1934].

<sup>24)</sup> H. Staudinger u. A. Steinhof, *A.* 517, 54 [1934]; H. Staudinger u. F. Staiger, *A.* 517, 67 [1935].

<sup>25)</sup> Buch, S. 466. Ferner H. Staudinger u. H. Freudenberger, *A.* 501, 162 [1933]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, *B.* 67, 479 [1934].

<sup>26)</sup> H. Staudinger u. R. Nodzu, *Helv. chim. Acta* 13, 1350 [1930].

wurde<sup>27)</sup>. Da K. H. Meyer nicht anführt<sup>28)</sup>, daß seine Ergebnisse eine Wiederholung und Bestätigung unserer früheren Arbeiten und Ergebnisse sind, so kann beim Lesen seiner Arbeit der Eindruck erweckt werden, als seien diese Resultate erst seinen neuen „Präzisionsmessungen“ zu verdanken.

Schließlich wird es als zweifelhaft hingestellt, ob eine Extrapolation des Viscositäts-Gesetzes erlaubt ist, obwohl schon früher an zahlreichen Untersuchungen von hemi- und meso-kolloiden Produkten der große Gültigkeits-Bereich des Viscositäts-Gesetzes nachgewiesen ist, und zwar erstreckt sich dieser nach den früheren Untersuchungen<sup>29)</sup> auf Verbindungen vom Molekulargewicht 400 bis zu solchen vom Molekulargewicht 80000. Nach den neuesten Arbeiten<sup>30)</sup> ist das Viscositäts-Gesetz auch bei Nitro-cellulosen mit einem Molekulargewicht 450000 noch gültig.

Was die Ausführungen von K. H. Meyer am Schluß seiner Arbeit über die Bedeutung von osmotischen Bestimmungen und Viscositäts-Messungen zur Erforschung der Hochmolekularen betrifft, so sei dazu folgendes gesagt: K. H. Meyer hat im Jahr 1928 in das neu sich entwickelnde Gebiet der Hochmolekularen durch Aufstellung seiner Micellartheorie manche Verwirrung gebracht. Er kam dabei zu der irrigen Auffassung eines micellaren Baues der Kolloidteilchen in Lösungen der Cellulose und des Kautschuks und zu der Vorstellung, daß durch osmotische Bestimmungen nicht Molekulargewichte, sondern deren Micellgrößen ermittelt würden<sup>31)</sup>. Dies führte ihn weiter zu Annahmen über die Länge der Hauptvalenzketten dieser Verbindungen, die sich inzwischen als falsch erwiesen haben.

Bei den Arbeiten des Freiburger Laboratoriums spielten Viscositäts-Messungen eine besondere Rolle, da hier von allem Anfang an die Viscositäts-Phänomene in den Lösungen Hochmolekularer nicht mit einem micellaren, sondern mit einem makro-molekularen Bau ihrer Kolloid-Teilchen in Zusammenhang gebracht wurden<sup>32)</sup>. Dadurch ergeben sich ganz andere Auffassungen über die Natur der lyophilen Kolloide, deren Verhalten durch die

<sup>27)</sup> H. Staudinger u. E. Ochiai, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **158**, 35 [1931]; Buch, S. 78; *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 437 [1934].

<sup>28)</sup> Auch in seiner ersten zusammenfassenden Publikation über den Bau der Hochmolekularen, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 935 [1928], zitierte K. H. Meyer keine unserer Arbeiten, obwohl er grundlegende Ergebnisse aus ihnen übernommen hatte. Dazu äußerte ich damals folgendes (vergl. *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 72 [1929]): „K. H. Meyer führt diese Ergebnisse nicht als Resultate meiner früheren Arbeiten an. Nachdem ich sie in zahlreichen Publikationen und Vorträgen seit Jahren mitgeteilt und vertreten habe, nehme ich an, daß er dies als bekannt voraussetzt.“

<sup>29)</sup> Buch, S. 465; H. Staudinger, *B.* **67**, 92 [1934]; H. Staudinger, *B.* **67**, 1242 [1934].

<sup>30)</sup> vergl. die nach dem Erscheinen der Publikation von K. H. Meyer erschienenen Veröffentlichungen: H. Staudinger u. H. Lohmann, *B.* **68**, 2313 [1935]; H. Staudinger u. G. V. Schulz, *B.* **68**, 2320 [1935].

<sup>31)</sup> K. H. Meyer sagt in *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 946 [1928] darüber folgendes: „Denn ihre mittlere Größe (die der Hauptvalenzketten) läßt sich mit den osmotischen Methoden einer Molekulargewichts-Bestimmung nicht feststellen, vielmehr ergeben diese das Gewicht einer aus vielen Ketten gebildeten Micelle“; vergl. dazu auch den Diskussions-Bericht der Jahresversammlung der Faraday Society in Cambridge, in dem Januar-Heft der *Transact. Faraday Soc.* [1936].

<sup>32)</sup> vergl. H. Staudinger, *B.* **59**, 3019 [1926].

Größe und Gestalt ihrer Makromoleküle bedingt ist<sup>33)</sup>. Vor allem ermöglichen Viscositäts-Messungen eine einfache Bestimmung des Molekulargewichts von Kautschuk<sup>34)</sup> und Cellulose<sup>35)</sup>.

Wenn nun K. H. Meyer versucht, diese Ergebnisse des Freiburger Laboratoriums als ungeklärt und ungesichert hinzustellen, da es sich um keine Präzisionsmessungen handeln soll, so kann diesen erneuten<sup>36)</sup>, unbegründeten Ausführungen K. H. Meyers, die geeignet sind, in dem Gebiet der Hochmolekularen abermals Verwirrung zu stiften, nicht scharf genug entgegen getreten werden.

### 36. H. Staudinger und H. Moser: Über hochpolymere Verbindungen, 133. Mitteil.<sup>1)</sup>: Viscositäts-Untersuchungen an Lösungen von Glykolestern und Dicarbonsäure-estern.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]  
(Eingegangen am 17. Dezember 1935.)

#### I) Viscositäts-Messungen an langkettigen Glykolestern und Dicarbonsäureestern.

In einer größeren Reihe von Arbeiten wurde gezeigt, daß die spezif. Viscosität der Lösungen von Stoffen mit Faden-Molekülen mit ihrer Kettenglieder-Zahl in folgender einfacher Beziehung steht:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = y \cdot n \quad (1)$$

Dabei bedeutet  $\eta_{sp}(1.4\%)$  die spezif. Viscosität einer Lösung, die 1.4 g in 100 ccm Lösung gelöst enthält;  $n$  ist die Kettenglieder-Zahl,  $y$  eine Konstante, die für Benzol  $1.3 \times 10^{-3}$ , für Tetrachlorkohlenstoff  $1.5 \times 10^{-3}$  beträgt. Die Gültigkeit des Gesetzes wurde für einheitliche Verbindungen, wie Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Ester, Mono- und Dicarbonsäure-ester, Amine, Nitrile bewiesen<sup>2)</sup>; weiter wurde am Beispiel der Cellulose und Cellulose-Derivate gezeigt, daß dieses Gesetz auch für Hemi-, Meso- und Eu-kolloide Gültigkeit besitzt<sup>3)</sup>. Bei der Bedeutung dieser Beziehungen zwischen Viscosität und

<sup>33)</sup> vergl. Einteilung der Kolloide, B. 68, 1682 [1935].

<sup>34)</sup> Buch, S. 378; Chem.-Ztg. 58, 225 [1934], Kautschuk 1934, 157, 170, 192.

<sup>35)</sup> vergl. Buch, S. 483; ferner H. Staudinger, Naturwiss. 22, 797 [1934].

<sup>36)</sup> vergl. die früheren Diskussionen über die Berechtigung der Micellartheorie: K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928]; Naturwiss. 16, 781 [1928], 17, 255 [1929], B. 64, 1999 [1931] und die Entgegnungen H. Staudingers: Ztschr. angew. Chem. 42, 37, 67 [1929]; Naturwiss. 17, 141 [1929]. Über die Wandlungen der Micellartheorie K. H. Meyers, B. 64, 2721 [1931].

<sup>1)</sup> 132. Mitteil. voranstehend.

<sup>2)</sup> vergl. H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 35 [1931]; H. Staudinger u. W. Kern, B. 66, 373 [1933]; H. Staudinger u. R. Bauer, Helv. chim. Acta 16, 418 [1933]; H. Staudinger u. A. Steinhöfer, B. 68, 471 [1935]; H. Staudinger u. F. Staiger, A. 517, 67 [1935]; H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, B. 68, 727 [1935]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 221 [1932].

<sup>3)</sup> vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert; vergl. ferner B. 67, 92 [1934]; H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. 68, 2320 [1935]; H. Staudinger u. H. Lohmann, B. 68, 2313 [1935].