

27. Über hochpolymere Verbindungen.

135. Mitteilung¹⁾.Bemerkungen zu der Arbeit von *K. H. Meyer* und *A. van der Wyk*:
La viscosité des solutions d'hydrocarbures aliphatiques²⁾von *H. Staudinger*.

(23. XII. 35.)

Die hohe Viscosität von Lösungen hochmolekularer Stoffe ist im letzten Jahrzehnt hauptsächlich von Kolloidforschern vielfach mit einem micellaren Bau der Kolloidteilchen³⁾ in Zusammenhang gebracht worden. Sich an derartige Anschauungen anschliessend, führte *K. H. Meyer* z. B. folgendes aus⁴⁾: „Die hohe Viscosität dieser Lösungen (der Kautschuklösungen), z. B. in Benzol, lässt wohl darauf schliessen, dass in diesem Lösungsmittel sehr grosse, stark solvatisierte Micellen vorliegen.“ Demgegenüber konnte durch chemische Untersuchung in Verbindung mit Viscositätsmessungen im Freiburger Laboratorium nachgewiesen werden, dass die Kolloidteilchen in Lösungen von Kautschuk und Cellulose wie vieler synthetischer Hochmolekularer die Makromolekeln selbst sind und dass diese in Form von langgestreckten Fadenmolekeln vorliegen. Weiter ergab sich folgender einfache Zusammenhang⁵⁾ zwischen der spez. Viscosität⁶⁾ der Lösungen und dem Molekulargewicht der gelösten Stoffe⁷⁾:

$$\eta_{sp}(\text{gd-mol}) = K_m \cdot M \quad (1) \quad \text{oder} \quad \eta_{sp}(1,4\%) = y \cdot n \quad (2)$$

Nachdem bei Hemikolloiden dieser Zusammenhang aufgeklärt war, lag es nahe, auch an Lösungen von einfachen niedermolekularen Stoffen mit Fadenmolekeln dieses Gesetz zu prüfen, und es konnte auch dort die Gültigkeit dieser Beziehung an einem grossen Versuchsmaterial bestätigt werden⁸⁾.

¹⁾ 134. Mitteilung: *G. V. Schulz*, Z. physikal. Ch. [B] **32**, (1936), im Druck.

²⁾ *K. H. Meyer* und *A. van der Wyk*, Helv. **18**, 1067 (1935); *K. H. Meyer*, Z. El. Ch. **40**, 446 (1934).

³⁾ Vgl. z. B. *Mc. Bain*, J. phys. Chem. **30**, 239 (1926); Koll.-Z. **40**, 1 (1926).

⁴⁾ *K. H. Meyer* und *H. Mark*, B. **61**, 1945 (1928).

⁵⁾ *H. Staudinger* und *W. Heuer*, B. **63**, 222 (1930); *H. Staudinger*, Z. physikal. Ch. [A] **153**, 391 (1931); *H. Staudinger*, Helv. **15**, 213 (1932); ferner *H. Staudinger*: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — Verlag Springer, Berlin 1932; im folgenden als „Buch“ bezeichnet.

⁶⁾ Über die Einführung der „spez. Viscosität“ in Viscositätsberechnungen vgl. *H. Staudinger* und *W. Heuer*, B. **63**, 222 (1930); *H. Staudinger*, Koll.-Z. **51**, 71 (1930).

⁷⁾ Die erste Formel kann leicht in die zweite umgerechnet werden, vgl. Helv. **15**, 213 (1932); ferner Buch, S. 70.

⁸⁾ Buch, S. 60; ferner *H. Staudinger* und *R. Nodzu*, Viscositätsuntersuchungen an Paraffinlösungen, B. **63**, 721 (1930); *H. Staudinger* und *E. Ochiai*, Viscositätsmessungen an Lösungen von Fadenmolekülen, Z. physikal. Ch. [A] **158**, 35 (1932); *H. Staudinger* und *H. Freudenberg*, Über Viscositätsmessungen an *Zechmeister's* Oligosaccharidderivaten und über die Konstitution der Cellulose, A. **501**, 162 (1933); *H. Staudinger* und *R. Bauer*,

Im vorletzten Heft der *Helvetica chimica acta* beschäftigten sich nun *K. H. Meyer* und *A. van der Wyk* ebenfalls mit einigen Viscositätsmessungen von Lösungen niedermolekularer Stoffe und vor allem von Paraffinen¹⁾. Erfreulich ist dabei die Tatsache, dass sich *K. H. Meyer* heute in grundlegenden Fragen den im Freiburger Laboratorium vertretenen Anschauungen über die Lösungen Hochmolekularer angeschlossen hat. Er setzt nämlich in Abschnitt 3 seiner Arbeit auseinander, dass die Hochmolekularen Gemische von Polymer-homologen sind, eine Erkenntnis, die von uns schon seit zehn Jahren vertreten wird²⁾. Die Schwierigkeit der Untersuchung solcher polydispersen Systeme, auf die *K. H. Meyer* hinweist, wurde von uns mehrfach hervorgehoben³⁾. In seiner Arbeit unterwirft er aber die im Freiburger Laboratorium ausgeführten Viscositätsmessungen einer scharfen Kritik; er bezweifelt die Messgenauigkeit dieser Untersuchungen und bestreitet auch die Richtigkeit der oben aufgestellten Viscositätsformel, eine Behauptung, die insofern belangreich ist, als unsere Ergebnisse über die Molekulargewichtsbestimmung der Cellulose⁴⁾ und des Kautschuks auf Grund von Viscositätsmessungen hinfällig würden, falls diese zu Recht bestünde. Die Kritik unserer Arbeit ist aber unberechtigt; denn die Messungen *K. H. Meyer's* stehen mit den von uns erhaltenen Resultaten bei richtiger Auswertung in guter Übereinstimmung. Aus der Publikation von *K. H. Meyer* geht weiter hervor, dass er die frühere Literatur nur unzureichend zu kennen scheint, da er sie sehr unvollständig zitiert und so den Lesern der *Helvetica* ein unrichtiges Bild der Sachlage übermittelt. Um das Aufkommen irriger Vorstellungen zu vermeiden, sei folgendes gesagt.

Über Methodisches bei Viscositätsmessungen.

Die Autoren beschreiben ihre Messmethoden, die Reinigung der Substanzen und vor allem die Bereitung der Lösungen sehr ausführlich und werfen den Arbeiten des Freiburger Laboratoriums vor, dass keine zuverlässigen Angaben über die Arbeitsweise in der Literatur zu finden seien. Die Darstellung derselben, wie sie in einer früheren Arbeit⁵⁾ gegeben wird, ist aber völlig ausreichend, da die Messungen sehr einfach sind. Aus den genauen Zahlenangaben, wie sie in Tabelle 4 und 5 der zitierten Arbeiten enthalten sind⁶⁾, kann sich jeder interessierte Leser ein Urteil über die Genauigkeit unserer Messungen verschaffen. (Vgl. nachstehende Tabelle 1.) Daraus ersieht man, dass unsere Versuche in der Regel auf 1—3% übereinstimmen. Die Genauigkeit derselben ist also ungefähr dieselbe wie die der *K. H. Meyer'schen*, wenn man die Berechnungen der Tabelle 1 seiner Arbeit zu Grunde legt.

Viscositätsmessungen an Lösungen von höhermolekularen Paraffinderivaten mit verzweigter Kette, *Helv.* **16**, 418 (1933); *H. Staudinger* und *A. Steinhofer*, Viscositätsmessungen an Carotinoiden, *B.* **68**, 471 (1935); *H. Staudinger* und *A. Steinhofer*, Viscositätsmessungen an Lösungen von cyclischen Verbindungen, *A.* **517**, 54 (1935); *H. Staudinger* und *F. Staiger*, Viscositätsmessungen an Polyphenyläthern, *A.* **517**, 67 (1935); *H. Staudinger* und *F. Staiger*, Viscositätsmessungen an Paraffinen, *B.* **68**, 707 (1935); *H. Staudinger* und *H. Schwalenstöcker*, Bestimmung der Molekülgestalt durch Viscositätsmessungen, *B.* **68**, 727 (1935); vgl. auch den Vortrag auf der Bunsentagung in Bonn, *Z. El. Ch.* **40**, 434 (1934).

¹⁾ *K. H. Meyer* und *A. van der Wyk*, *Helv.* **18**, 1067 (1935); *K. H. Meyer*, *Z. El. Ch.* **40**, 446 (1934).

²⁾ *H. Staudinger*, *B.* **59**, 3019 (1926).

³⁾ *Buch*, S. 64, 169; *W. Kern*, *B.* **68**, 1439 (1935).

⁴⁾ Vgl. *H. Staudinger*, *Naturwiss.* **22**, 797 (1934).

⁵⁾ *H. Staudinger* und *F. Staiger*, Viscositätsmessungen an Paraffinen, *B.* **68**, 707 (1935).

⁶⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *F. Staiger*, *B.* **68**, 712 und 713 (1935).

Tabelle 1.

Viscosität von Kohlenwasserstoffen mit normalen und verzweigten Molekülen in CCl_4 bei 20° ; $t_1 = 148,7 \text{ sec.}^1)$.

Substanz	Mol.-Gew.	n	Konz. %	t_2 *)	η_r *)	η_{sp} (1,4%)	$y \times 10^{+3}$	$k_{\text{äqu}} \times 10^{+4}$
<i>n</i> -Heptakosan	380	27	2,8	163,6	1,0804	0,0402	1,49	1,06
				163,8	1,0816	0,0408	1,51	1,07
				163,5	1,0787	0,0394	1,47	1,04
<i>n</i> -Hentriakontan	436	31	1,4	163,6	1,0804	0,0402	1,49	1,06
				157,1	1,0480	0,0480	1,53	1,10
				156,9	1,0467	0,0467	1,51	1,07
16-Äthyl-hentriakontan	464	31	2,8	156,8	1,0461	0,0461	1,50	1,05
				156,9	1,0467	0,0467	1,51	1,07
				165,2	1,0930	0,0465	1,51	1,08
16-Äthyliden-hentriakontan	462	31	2,8	165,0	1,0918	0,0459	1,49	1,06
				165,1	1,0924	0,0462	1,50	1,06
				165,1	1,0924	0,0462	1,50	1,06
<i>n</i> -Pentatriakontan	492	35	Zu schwer lösl.	—	—	—	—	—
				167,0	1,1052	0,0526	1,50	1,07
				167,0	1,1052	0,0526	1,50	1,07
18-Äthyl-pentatriakontan	520	35	2,8	167,0	1,1052	0,0526	1,50	1,07
				167,0	1,1052	0,0526	1,50	1,07
				167,0	1,1052	0,0526	1,50	1,07
18-Äthyliden-pentatriakontan	518	35	2,8	167,2	1,1054	0,0527	1,51	1,08
				166,9	1,1038	0,0519	1,48	1,04
				167,0	1,1050	0,0525	1,50	1,07
				167,1	1,1052	0,0526	1,50	1,07
				167,0	1,1050	0,0525	1,50	1,07
				167,0	1,1050	0,0525	1,50	1,07

*) t_1 = Ausfluss des Lösungsmittels in sec. t_2 = Ausflusszeit der Lösung in sec. d_1 = spez. Gew. des Lösungsmittels. d_2 = spez. Gew. der Lösung: $\eta_r = t_2 \times d_2 / t_1 \times d_1$.

Trotzdem kommt *K. H. Meyer* im zweiten Absatz seiner Arbeit zu folgenden Behauptungen²⁾: „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 obiger Aussage macht er noch folgende weitere Ausführungen: „Les résultats consignés dans le tableau 9 p. e. montrent que cette estimation n'est pas exagérée: les valeurs observées de " η_{sp} (1,4%)“ pour $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ varient

¹⁾ Wenn, wie in obiger Tabelle, mehrere Werte für η_{sp} resp. η_r angegeben werden, so bezieht sich jede Zahl auf einen neuen Versuch mit einer neuen Einwaage.

²⁾ *K. H. Meyer*, *Helv.* **18**, 1075 (1935).

entre 634 et 679×10^{-4} . On peut donc affirmer que les chiffres donnés sont affectés d'une incertitude env. 15 fois plus grande que n'en font foi les tableaux de la publication citée. " Dem Leser, der nicht die Originalliteratur nachsieht, entgeht dabei, dass auf die geringe Genauigkeit gerade dieser Messungen hingewiesen wurde. Es wurde nämlich von uns ausgeführt¹⁾: „Bei 50° liessen sich 0,7-proz. Lösungen herstellen, die dann bei 60° gemessen wurden. Da die Lösungen bei dieser Temperatur filtriert, pipettiert und eingefüllt werden mussten, vergrösserte sich natürlich der Messfehler.“

Die Viscositätsmessungen *K. H. Meyer's* unterscheiden sich von den unsrigen dadurch, dass im Freiburger Laboratorium bei Untersuchung von niedermolekularen und hemikolloiden Stoffen mit dem *Ostwald'schen* Viscosimeter gearbeitet wurde, während *K. H. Meyer* das *Ubbelohde'sche* Viscosimeter benutzte²⁾. Bei der Untersuchung niederviscoser Lösungen niedermolekularer Stoffe hat letzteres den Nachteil, dass ausserordentlich feine Kapillaren gewählt werden müssen, falls man nicht mit zu kurzen Ausflusszeiten arbeiten will; denn die zu messende Flüssigkeit wird beim Arbeiten mit dem *Ubbelohde'schen* Viscosimeter unter Überdruck durch die Kapillaren durchgepresst. Da bei Viscositätsmessungen Ungenauigkeiten beim Abstoppen der Zeit eine wesentliche Fehlerquelle ausmachen, worauf wir schon früher aufmerksam gemacht haben, so dürfen die Ausflusszeiten nicht zu kurz sein und sollen bei genauen Messungen mindestens 2 Minuten betragen. In den Arbeiten des Freiburger Laboratoriums wird weiter häufig darauf hingewiesen, dass das Viscositätsgesetz nur für ganz niederviscose Lösungen gültig ist³⁾; darum führt man Viscositätsmessungen in Konzentrationen aus, die η_r -Werte von 1,05—1,30 liefern. Wie aus unseren früheren Zahlenangaben hervorgeht, muss die Ausflusszeit der Lösung von der des Lösungsmittels mindestens um 10 Sekunden differieren, da sonst die Stoppfehler bei Bestimmung der η_r -Werte zu gross sind.

Was die Reinigung und Filtration der Lösungen betrifft, so haben wir dieselbe seit jeher in derselben Weise vorgenommen wie *K. H. Meyer*, einmal mittels kleiner Jenaer Glasnutschen, die in der Regel direkt über dem Viscosimeter angebracht wurden. Dass dieselben sich dazu sehr gut eignen, wurde in der früheren Publikation kurz angegeben⁴⁾. Auf die Bedeutung der Reinigung der Stoffe wurde ebenfalls von uns hingewiesen, obwohl gerade diese Frage keiner weiteren Ausführungen bedarf⁵⁾. Ebenso selbstverständlich ist es, dass wir sämtliche verwendeten Lösungsmittel einer genauen Reinigung unter wiederholter Destillation unterwarfen, doch sei hier auf nähere Angaben verzichtet.

Was endlich die Herstellung der Lösung betrifft, so wurde bei allen Messungen in gleicher Weise verfahren. Es wurde angegeben, wieviel Gramm Substanz in einem Liter resp. 100 cm³ Lösung gelöst sind. Denn es soll die Viscositätserhöhung, also die spez. Viscosität untersucht werden, die eine gewisse Menge Substanz in einem bestimmten Volumen Lösung hervorruft. Um die Herstellung der Lösung genauer zu beschreiben, sei mitgeteilt, dass eine bestimmte Menge Substanz abgewogen⁶⁾ und in geeichten Messkölbchen, deren Inhalt nochmals durch Auswägen mit Quecksilber nachgeprüft wurde, auf 10 resp. 25 cm³ aufgefüllt wurde. Der Hals der Messkolben wurde

¹⁾ *H. Staudinger* und *F. Staiger*, B. **68**, 716 (1935).

²⁾ Buch, S. 188 ff. Nur Lösungen von Eukolloiden, die Abweichungen vom *Hagen-Poiseuille'schen* Gesetz zeigen, wurden im *Ubbelohde'schen* Viscosimeter untersucht.

³⁾ Buch, S. 58 ff.

⁴⁾ Vgl. B. **68**, 708 (1935). Um Trübungen der Lösungen festzustellen, wie dies hauptsächlich bei solchen von Hochmolekularen wichtig ist, benutzen wir neuerdings in Freiburg vielfach das *Zeiss-Nephelometer*.

⁵⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *F. Staiger*, B. **68**, 711 (1935).

⁶⁾ Da bei der Untersuchung von eukolloiden Stoffen die Einwägen sehr gering sind und häufig nur wenige Milligramm betragen pro 10 cm³ Lösung, da sehr niederviscose Lösungen untersucht werden, wurde das Abwägen auf einer *Kuhlmann-* oder *Sartorius-*Mikrowage vorgenommen.

selbstverständlich möglichst eng gewählt, um Fehler beim Auffüllen des Lösungsmittels zu verringern¹⁾.

Bei polymer-homologen Stoffen wird eine Lösung, die eine Grundmolekel eines Stoffes im Liter Lösung gelöst enthält, als grundmolar bezeichnet²⁾. Bei homologen Paraffinkohlenwasserstoffen ist eine CH₂-Gruppe die Grundmolekel; eine Lösung, die 14 g im Liter gelöst enthält, ist also eine grundmolare und wurde abgekürzt als eine 1,4-proz. bezeichnet. Ebenso wurde bei Untersuchungen von höhermolekularen Äthern, Estern und Säuren verfahren, da der Unterschied zwischen dem Kettenlängenanteil eines Sauerstoffatoms und einer CH₂-Gruppe bei diesen Messungen vorläufig vernachlässigt werden kann³⁾.

Die Definition der Konzentration ist also in sämtlichen Arbeiten des Freiburger Laboratoriums die gleiche und nicht etwa in verschiedenen Arbeiten verschieden, also nicht „trop vague“, wie die Autoren angeben. Zur Stützung dieses Ausspruches führen sie folgendes an⁴⁾: „maintenant⁵⁾ (dans le tableau 13) il utilise le poids du corps dissous rapporté au volume du dissolvant ce qu'il indique également par le signe, %“. L'indétermination qui en résulte peut dépasser 50%“. Es wird wohl nicht jeder Leser eines solchen Aufsatzes Zeit finden, die von den Autoren zitierte Arbeit und darin die Tabelle 13 nachzulesen, darum sei hier die Tabelle 13 angeführt.

Tabelle 13.

Löslichkeit von Hentriacontan bei 20°

100 cm³ Benzol enthalten 1,270 g Hentriacontan in der gesättigten Lösung = 1,27%
 100 cm³ Cyclohexan enthalten 2,950 g Hentriacontan in der gesättigten Lösung = 2,95%

Der Leser ersieht also, dass es sich hier nicht um Viscositätsmessungen, sondern um eine Löslichkeitsbestimmung handelt. Aber auch hier ist die Konzentration in der gleichen Weise angegeben wie oben, wo wir angeführt haben, wieviel g Substanz in 100 cm³ Lösung gelöst sind.

Dagegen hat *K. H. Meyer* in den zwei Arbeiten, die bis jetzt von ihm über Viscositätsbestimmungen vorliegen, die Konzentration der Lösung in verschiedener Weise angegeben. In der ersten Arbeit⁶⁾ gibt er an, wieviel g in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst sind; in der zweiten Arbeit⁷⁾ wird angegeben, wieviel g Substanz in 100 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst sind. *K. H. Meyer* bezeichnet nun weiter in den Tabellen 3, 5a und 5b so berechnete Lösungen als 0,886-proz.; dieses ist unrichtig, denn in 100,886 g sind 0,886 g Substanz gelöst, eine solche Lösung ist also eine 0,878-proz. Bei Untersuchung von Lösungen will man aber das Verhalten der gelösten Substanz kennen lernen, die in einem bestimmten Volumen, also z. B. in einem Liter Lösung enthalten ist. Es kommt also nicht auf das Gewicht des Lösungsmittels an, sondern nur auf das Volumen der gesamten Lösung. Deshalb wird eine Lösung, die a g in 100 cm³ Lösung gelöst enthält, als eine a-proz. bezeichnet.

¹⁾ Dieses Auffüllen der Kölbchen hat sehr genau zu erfolgen, weil sonst die Bestimmung des spez. Gewichts der Lösung fehlerhaft wird.

²⁾ Buch, S. 56.

³⁾ *H. Staudinger* und *E. Ochiai*, Z. physikal. Ch. [A] **158**, 35 (1932). Bei dieser Arbeit nahmen wir an, dass der Viscositätsbetrag für ein Sauerstoffatom etwas anders sei als für eine CH₂-Gruppe. Schliesslich überzeugten wir uns, dass der Viscositätsbetrag für ein Sauerstoffatom sehr nahe dem einer CH₂-Gruppe ist und deshalb wird der Sauerstoff einfach als Kettenglied wie eine CH₂-Gruppe gezählt.

⁴⁾ *K. H. Meyer*, Helv. **18**, 1076 (1935).

⁵⁾ B. **63**, 715 (1935).

⁶⁾ *K. H. Meyer*, Z. El. Ch. **40**, 446 (1934).

⁷⁾ *K. H. Meyer*, Helv. **18**, 1067 (1935).

Über Viscositätsmessungen an Lösungen von niedermolekularen Paraffinen.

Die ersten Untersuchungen über die spez. Viscosität von Lösungen niedermolekularer Paraffine wurden in den Arbeiten von *H. Staudinger* und *R. Nodzu*¹⁾ und *H. Staudinger* und *E. Ochiai*²⁾ beschrieben. Durch diese Messungen ergab sich die gleiche $K_{\text{äqn}}$ -Konstante bei Paraffinen wie bei hemikolloiden Kohlenwasserstoffen. Diese und ähnliche Ergebnisse führten zur Aufstellung des Viscositätsgesetzes, also der Auffindung des Zusammenhanges, dass die spez. Viscosität der Lösungen von Verbindungen mit Fadendmolekeln proportional mit der Kettenlänge derselben anwächst³⁾. Ohne auf diese gesamten Arbeiten einzugehen, halten *K. H. Meyer* und *A. van der Wyk* auf Grund ihrer Messungen vor allem an normalen Paraffinen von der Zusammensetzung $C_{17}H_{36}$ bis $C_{34}H_{70}$ dieses Viscositätsgesetz für unrichtig, denn sie finden, dass bei diesen die spez. Viscosität nicht proportional der Kettenlänge ansteigt, sondern dass sie sich nach folgender Formel berechnen lässt:

$$\eta_{sp} \times 10^5 = 195,6 \times n - 1421$$

Die in der Arbeit untersuchten Lösungen entsprechen ungefähr 1,4-proz. Für diese wurde von uns an einem sehr ausgedehnten Versuchsmaterial einheitlicher niedermolekularer wie hemikolloider Stoffe folgende Beziehung gefunden:

$$\eta_{sp} (1,4\%) = 1,5 \times 10^{-3} \times n \text{ (für Tetrachlorkohlenstoff)}$$

oder $\eta_{sp} (1,4\%) \times 10^5 = 150 \times n$

Die neue abgeänderte Formel von *K. H. Meyer* unterscheidet sich von der unsrigen dadurch, dass der γ -Wert höher eingesetzt und dafür ein Korrekturglied angebracht wird. Wie schon früher mehrfach dargelegt, gilt das Viscositätsgesetz⁴⁾ nur in Fällen, in denen die absolute Viscosität des gelösten Stoffes sehr viel grösser ist wie die des Lösungsmittels. Dieses trifft aber für die von *K. H. Meyer* untersuchte Reihe der Paraffinkohlenwasserstoffe nicht zu, sondern die absolute Viscosität des niedersten Gliedes, des Heptadecans, ist nur 5mal höher als die des Lösungsmittels, des Tetrachlorkohlenstoffs.

Die absoluten Viscositäten der von *K. H. Meyer* untersuchten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe sind allerdings nicht bekannt, lassen sich aber nach einer von *H. Kauffmann*⁵⁾ aufgestellten Formel, die die Beziehung zwischen absoluter Viscosität und Molekulargewicht angibt, abschätzen; danach ist $\eta_{\text{abs}} = 7 \times 10^{-7} \times M^2$. Die so berechneten Werte sind in der untenstehenden Tabelle 2 Spalte 3 eingetragen. Es ist also selbstverständlich, dass bei den niedersten Gliedern nicht die gleiche Beziehung zwischen Viscosität und Kettenlänge gefunden werden kann, wie bei den langkettigen Kohlenwasserstoffen, deren absolute Viscosität sehr hoch ist. Zur Beurteilung der Gültigkeit des Viscositätsgesetzes sind deshalb nur die Viscositätsmessungen an höchstmolekularen Gliedern der von *K. H. Meyer* untersuchten Paraffinkohlenwasserstoffe brauchbar. Da *K. H. Meyer* die Konzentration der Lösungen in seinen beiden zitierten Arbeiten verschieden angibt, so sind die Resultate unter sich nicht direkt vergleichbar. Deshalb wurden aus den von ihm erhaltenen Resultaten die spez. Viscositäten einer 1,4-proz. Lösung berechnet und wie die Tabelle 2 angibt, stimmen die Werte der beiden „Präzisions“-Messreihen *K. H. Meyer*'s nicht völlig überein, sondern differieren bei $C_{18}H_{38}$ um 8%. Für die höchstmolekularen Kohlenwasserstoffe stehen — hauptsächlich der für $C_{30}H_{62}$ von ihm erhaltene Wert — in guter Übereinstimmung mit dem nach der Formel (2) berechneten.

1) *H. Staudinger* und *R. Nodzu*, B. **63**, 721 (1930).

2) *H. Staudinger* und *E. Ochiai*, Z. physikal. Ch. [A] **158**, 35 (1932).

3) *H. Staudinger*, Helv. **15**, 213 (1932). B. **65**, 267 (1932); Buch, S. 56, 69.

4) Buch, S. 59.

5) *H. Kauffmann*, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 203. Chemie in Einzeldarstellungen, Band X. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart (1920).

Tabelle 2.

		Messungen K. H. Meyer's in Z. El. Ch. 40 , 446 (1934)			Messungen K. H. Meyer's in Helv. 18 , 1067 (1935).		
Kohlenwasserstoff	Mol.-Gew.	Absolute Viscosität	η_{sp} (1,4 g in 100 cm ³ CCl ₄) ¹⁾ gemessen	Daraus berechnet: η_{sp} (1,4% in 100 cm ³ Lösung	η_{sp} (0,886 g in 100 g CCl ₄) = η_{sp} (1,387 g in 100 cm ³ Lösung)	Daraus berechnet η_{sp} (1,4%) = 1,4 g in 100 cm ³ Lösung	η_{sp} (1,4%) berechnet nach η_{sp} (1,4%) = $y \cdot n$ $y = 1,5 \times 10^{-3}$
C ₁₇ H ₃₆	240,3	0,040	—	—	0,0190	0,0192	0,0255
C ₁₈ H ₃₈	254,3	0,045	0,0224	0,0228	0,0208	0,0210	0,0270
C ₁₉ H ₄₀	268,3	0,050	—	—	0,0227	0,0229	0,0285
C ₂₀ H ₄₂	283	0,056	0,0259	0,0264	—	—	0,0300
C ₂₂ H ₄₆	310,3	0,067	0,0292	0,0297	0,0289	0,0292	0,0330
C ₂₆ H ₅₄	366,4	0,094	0,0364	0,0370	0,0373	0,0377	0,0390
C ₃₀ H ₆₂	422,5	0,124	0,0442	0,0450	0,0449	0,0454	0,0450
C ₃₄ H ₇₀	478,5	0,161	—	—	0,0520*)	0,0525	0,0510

*) Der Kohlenwasserstoff C₃₄H₇₀ konnte nur in verdünnter Lösung gemessen werden; der Wert ist extrapoliert.

Auf die Tatsache, dass die K. H. Meyer'schen Untersuchungen an Paraffinen das Viscositätsgesetz (2) nicht widerlegen können, wurde schon in einer früheren Arbeit hingewiesen²⁾, ohne dass K. H. Meyer auf diese Einwände in der jetzigen Arbeit eingegangen wäre. Darum sei zur weiteren Erläuterung dieses Gedankenganges folgendes ausgeführt.

Wenn K. H. Meyer bei der Untersuchung der homologen Reihe noch weitere Glieder normaler Paraffine untersucht hätte, so sollte er nach seiner Gleichung bei dem Paraffin C₇H₁₆ das Resultat erhalten, dass dessen spez. Viscosität annähernd 0 sei, die absolute Viscosität des Lösungsmittels müsste dann mit anderen Worten dieselbe sein wie die des gelösten Stoffes. Tatsächlich hat das Undecan ungefähr die gleiche Viscosität wie Tetrachlorkohlenstoff, wie folgende Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

Vergleich der absoluten Viscosität von Kohlenwasserstoffen mit der von Tetrachlorkohlenstoff.

Substanz	absolute Viscosität
CCl ₄	0,00975
C ₇ H ₁₆	0,00416
C ₈ H ₁₈	0,00542
C ₉ H ₂₀	0,00619
C ₁₀ H ₂₂	0,00775
C ₁₁ H ₂₄	0,00947
C ₁₆ H ₃₄	0,03591

¹⁾ Die Lösung enthält 1,375 g Substanz in 100 cm³ Lösung. Spez. Gewicht der Paraffine im Durchschnitt: D = 0,78. CCl₄D₄²⁰ = 1,594.

²⁾ H. Staudinger und F. Staiger, B. **68**, 707 (1935).

Hätte er dann die folgenden höheren Glieder der Paraffine untersucht, so würde er bei diesen eine spez. Viscositätserhöhung beobachtet haben, die umso grösser ist, je grösser die Differenz der absoluten Viscosität des gelösten Stoffes von der des Lösungsmittels ist. Die von *K. H. Meyer* aufgestellte Beziehung gibt daher nichts anderes wieder, als den Zusammenhang zwischen der spez. Viscosität und der Molekelgrösse bei einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, bei denen die absolute Viscosität der niedrigen Glieder im Vergleich zu der des Lösungsmittels nicht genügend hoch ist, und zeigt das gesetzmässige Ansteigen der spez. Viscosität mit Zunahme der absoluten Viscosität der Kohlenwasserstoffe und der Kettenlänge derselben. Die von *K. H. Meyer* aufgestellte Formel hat deshalb nur für ein sehr beschränktes Gebiet Gültigkeit.

Die Abhängigkeit der spez. Viscosität vom Verhältnis der absoluten Viscosität des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels wurde im Freiburger Laboratorium durch eine Untersuchung von *E. O. Leupold* schon früher bewiesen. Es wurde dort Squalen in Paraffinen von verschiedener Viscosität, also in Erdölfractionen von verschiedenem Siedepunkt, gelöst und gezeigt, dass die spez. Viscosität einer 1,4-proz. Squalenlösung mit Zunahme der absoluten Viscosität der Erdölfraction abnimmt. Vgl. folgende graphische Darstellung¹⁾.

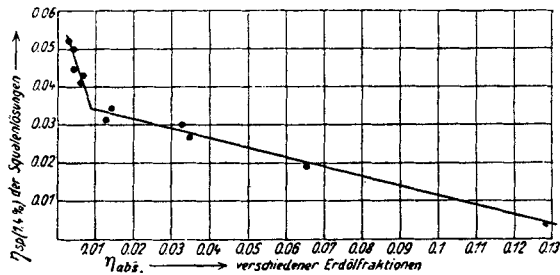


Fig. 1.

Spez. Viscosität von 1,4-proz. Squalenlösungen in Erdölfractionen verschiedener absoluter Viscosität.

Es wäre nun wichtig, genauere Kenntnis darüber zu haben, um welchen Betrag die absolute Viscosität des gelösten Stoffes von der des Lösungsmittels sich unterscheiden muss, damit das Viscositätsgesetz gültig ist. Darüber kann man sich durch folgende Annahme eine Vorstellung bilden. Nach dem *Einstein'schen* Gesetz ist die spez. Viscosität einer 1-proz. Lösung $0,0025^2$), vorausgesetzt, dass die gelösten Teilchen Kugelform haben und dass die Grösse derselben im Vergleich zu der des Lösungsmittels sehr gross ist. Für eine 1,4-proz. Lösung ist also nach dem *Einstein'schen* Gesetz die spez. Viscosität $0,037^3$). Man kann nun annehmen, dass 1,4-proz. Lösungen mit Fadenmolekeln mindestens diesen Wert von $0,037$ zeigen müssen, damit das Viscositätsgesetz für Fadenmolekeln gültig ist; denn dann ist die Viscosität der Teilchen des gelösten Stoffes im Verhältnis zu der des Lösungsmittels sehr gross. Bei einer Tetrachlorkohlenstofflösung ist dieses bei $n = 25$ der Fall, also erst vom Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{52}$ wäre danach eine Gültigkeit des Viscositätsgesetzes zu erwarten.

¹⁾ *H. Staudinger*, Z. El. Ch. **40**, 437 (1934).

²⁾ *A. Einstein*, Ann. Physik **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911). Vgl. *H. Staudinger* und *E. Husemann*, B. **68**, 1691 (1935).

³⁾ Bei den Viscositätsmessungen wurden gewichtsprozentige Lösungen untersucht; das *Einstein'sche* Gesetz gilt dagegen für volumenprozentige Lösungen, doch sind die Unterschiede nicht beträchtlich und können bei den vorläufigen Berechnungen ausser Acht gelassen werden.

Über die Viscosität von Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette.

Viscositätsuntersuchungen an hemikolloiden Kohlenwasserstoffen verbunden mit Molekulargewichtsbestimmungen hatten zu dem Ergebnis geführt, dass Verbindungen mit Fadenmolekeln unabhängig vom speziellen Bau derselben bei gleicher Kettenlänge gleiche Viscosität zeigen. Die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante der verschiedenen Kohlenwasserstoffe, also die Konstante für ein Kettenäquivalentgewicht, ist für alle Kohlenwasserstoffe die gleiche, wie folgende Tabelle zeigt¹⁾.

Tabelle 4.
 $K_{\text{äqu}}$ -Konstante für polymere Kohlenwasserstoffe.

	Grund- mole- keln	%-Ge- halt der 1 gd- mol- Lösung	K_m	Zahl der Ketten- C-Atome in der Grund- molekel	%-Gehalt der ketten- äquiva- lenten Lösung	$K_{\text{äqu}}$
Paraffine	CH ₂	1,4	$0,8 \times 10^{-4}$	1	1,4	$0,8 \times 10^{-4}$
Polyprene	C ₅ H ₈	6,8	3×10^{-4}	4	1,7	$0,75 \times 10^{-4}$
Polyprane	C ₅ H ₁₀	7,0	3×10^{-4}	4	1,75	$0,75 \times 10^{-4}$
Polyisobutylene	C ₄ H ₈	5,6	$1,75 \times 10^{-4}$	2	2,8	$0,88 \times 10^{-4}$
Polystyrole . . .	C ₈ H ₈	10,4	$1,8 \times 10^{-4}$	2	5,2	$0,9 \times 10^{-4}$
Polyindene . . .	C ₉ H ₈	11,6	$1,8 \times 10^{-4}$	2	5,8	$0,9 \times 10^{-4}$
Durchschnitt:						$0,83 \times 10^{-4}$

Danach spielt der Durchmesser, also das Gewicht der Molekeln keine Rolle. Gleichkonzentrierte Lösungen mit Molekeln gleicher Länge, aber verschiedenen Durchmessers zeigen also die gleiche spez. Viscosität, obwohl die Zahl der gelösten Molekeln sehr verschieden ist. In bezug auf den Durchmesser der Molekeln gilt also gewissermassen das *Einstein'sche* Gesetz, wonach die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen unabhängig von der Grösse der Teilchen ist.

Um dieses Gesetz an niedermolekularen einheitlichen Stoffen zu beweisen, wurden von *E. O. Leupold* Versuche mit Squalen und Squalenderivaten ausgeführt. Dabei ergab sich, dass alle diese Produkte ungefähr die gleichen η_{sp} (1,4%)-Werte zeigen, die mit dem Wert des Tetracosans²⁾ übereinstimmen. (Vgl. Tabelle 5.)

Tabelle 5.
 η_{sp} (1,4%)-Werte bei 20°.

Lösungsmittel	Squa- len	Hydro- squalen	Squa- len- hydro- chlorid	Squa- len- hydro- bromid	berech- net
Äthylacetat	0,037	0,038	—	—	—
Benzol	0,032	0,032	—	—	0,0312
Schwefelkohlenstoff . .	0,036	0,036	0,036	0,029	—
Dioxan	0,030	0,033	0,040	0,030	—
Tetrachlorkohlenstoff . .	0,041	0,039	0,044	0,038	0,036
Tetrachloräthan	0,033	0,033	0,037	0,038	—
Dichloräthylen sym., cis.	0,039	0,041	0,038	0,030	—

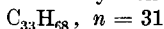
¹⁾ *H. Staudinger*, *Helv.* **15**, 213 (1932); *H. Staudinger*, *B.* **65**, 267 (1932); *H. Staudinger*, *Z. El. Ch.* **40**, 434 (1934); *Buch*, S. 70.

²⁾ *H. Staudinger*, *Z. El. Ch.* **40**, 437 (1934).

Für die Viscosität von Lösungen mit Fadenmolekeln ist nicht nur die Länge derselben massgebend, sondern auch ihre besonderen Solvatationsverhältnisse, die von Lösungsmittel zu Lösungsmittel wechseln. So wurde schon vor längerer Zeit angegeben, dass der η -Wert, also die spez. Viscosität eines Kettenkohlenstoffatoms $1,3 \times 10^{-3}$ für Benzollösung und $1,5 \times 10^{-3}$ für Tetrachlorkohlenstoff beträgt. Wenn eine Fadenmolekel mit Seitenketten substituiert ist, so können die Solvatationsverhältnisse der Seitenkette andere sein als die der Hauptkette, und darum ist bei Fadenmolekeln mit Seitenketten eine nicht so gute Übereinstimmung der nach Gleichung (2) berechneten Werte mit den gefundenen zu erwarten; dies ist z. B. beim Squalen der Fall. Weiter wurde eine Reihe von synthetischen Paraffinen mit verzweigter Kette untersucht, vor allem weil derartige Kohlenwasserstoffe leichter als die normalen Paraffine löslich sind¹⁾. Unsere Messungen an Äthyl-hentriacontan sind von *K. H. Meyer* wiederholt worden, der, ohne dies bemerkt zu haben, wie die folgende Tabelle 6 zeigt, die gleichen Resultate erhalten hat.

Tabelle 6.

Viscositätsmessungen von Äthyl-hentriacontan in CCl_4 .



Messungen von *K. H. Meyer*:

η_{sp} (0,886 g in 100 g CCl_4) = 0,0450

daraus berechnet η_{sp} (1,4 g in 100 cm^3 Lösung.) = 0,0452

gefunden von *Staiger* I 0,0465

II 0,0459

III 0,0462

berechnet $n \times y$ 0,0465

Schliesslich hat *K. H. Meyer* noch das 16-Hexadecyl-hentriacontan gemessen und findet bei diesem Kohlenwasserstoff eine erhebliche Abweichung des berechneten von den gefundenen Werten.

η_{sp} (0,886 g in 100 g CCl_4) gemessen = 0,0548

η_{sp} (1,4 g in 100 cm^3 Lösung) = 0,0551

Berechnet $n \times y$ ($n = 31$) = 0,0465

In zahlreichen Fällen wurde ebenfalls von uns festgestellt, dass die Gleichung (2) zur Berechnung der Viscosität nicht anwendbar ist, falls eine Fadenmolekel vorliegt, die an einer Stelle durch einen grösseren Substituenten substituiert ist, denn solche Molekeln sind keine Fadenmolekeln mehr. So wurde z. B. bei dem 18-Phenyl-pentatriacontan ein η_{sp} (1,4%)-Wert von 0,059 statt von 0,053 gefunden²⁾. Ebenso haben die Glycerin-ester eine höhere Viscosität, als sich nach Formel (2) berechnet, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 7³⁾.

Viscositätsmessungen an Glycerin-estern.

	n	Lösungs- mittel	Konz. in %	η_{sp} (1,4%)		Differenz $\times 10^3$
				gef.	ber.	
Trilaurinat . . .	29	CCl_4	2,71	0,0475	0,0435	+ 4,0
			2,82	0,0485	0,0435	+ 5,0
			2,91	0,0470	0,0435	+ 3,5
Trimyristinat . .	33	CCl_4	2,99	0,0530	0,0495	+ 3,5
			3,18	0,0540	0,0495	+ 4,5
Tripalmitat . . .	37	CCl_4	1,46	0,0587	0,0555	+ 3,2
			2,10	0,0594	0,0555	+ 3,9

¹⁾ *H. Staudinger* und *F. Staiger*, B. **68**, 707 (1935); *H. Staudinger* und *E. O. Leupold*, Helv. **15**, 224 (1932).

²⁾ *H. Staudinger* und *W. Kern*, B. **66**, 375 (1933).

³⁾ *H. Staudinger* und *H. Schwalenstöcker*, B. **68**, 747 (1935).

Im Anschluss an diese Versuche wurden von uns folgende Ausführungen gemacht¹⁾: „Dass bei den Fetten die gefundene Viscosität höher ist als die berechnete, hängt damit zusammen, dass hier die langen Fadenmolekeln an einer Stelle durch eine grosse Seitenkette substituiert sind. . . Es werden also dann höhere Werte gefunden, als sich nach der Formel $\eta_{sp}(1,4\%) = y \times n$ berechnen. Wenn dagegen die seitenständigen Substituenten gleichmässig an der ganzen Molekel verteilt sind, wenn mit anderen Worten eine gleichmässige Verdickung der Molekel erfolgt, dann lässt sich die obige Formel wieder anwenden, wie es z. B. bei den Polystyrolen der Fall ist.“ Die von *K. H. Meyer* beim 16-Hexadecylhentriacontan erhaltenen Ergebnisse stimmen also mit den unsrigen auf diesem Gebiet überein.

Über den Einfluss von Doppelbindungen auf die Viscosität.

Man hatte früher mehrfach angenommen, dass Doppelbindungen in einer Molekel einen viscositätserhöhenden Einfluss ausüben müssten, ausgehend von der Vorstellung, dass ungesättigte Molekeln stärker solvatisiert würden als gesättigte. Im Gegensatz dazu hatte sich ergeben, dass Lösungen gesättigter und ungesättigter Verbindungen gleicher Kettenlänge bei gleicher Konzentration die gleiche spez. Viscosität haben. Dieses wurde zum erstenmal bei Viscositätsuntersuchungen an Kautschuk und Hydrokautschuk nachgewiesen²⁾. Dort wurde folgendes ausgeführt: „Da die K_m -Konstante in der Polyprenreihe den gleichen Wert wie in der Polyprenreihe besitzt, so kommt man zu einem interessanten Ergebnis, dass für die Viscosität der Lösungen von homöopolaren Molekelkolloiden wesentlich die Länge der Molekel eine Rolle spielt. Unterschiede im Bau der Molekel, die für das chemische Verhalten sehr wesentlich sind, also z. B. Äthylenlücken in der Kette, machen sich nicht bemerkbar. Nach früheren Vorstellungen hätte man erwarten können, dass die ungesättigten Polyprenketten stärker solvatisiert sind als die gesättigten Polypranketten, dass also Stoffe von gleichem Durchschnittsmolekulargewicht in der Polypren- und Polypranreihe verschieden viscose Lösungen geben sollten.“ Dieses Ergebnis wurde dann an anderen Beispielen niedermolekularer Verbindungen bestätigt; z. B. zeigen Ölsäure resp. Ölsäure-ester dieselbe spez. Viscosität wie Stearinsäure resp. Stearinsäure-ester. Endlich wurde nachgewiesen, dass Squalen und Perhydro-squalen gleiche spez. Viscosität aufweisen. Diese Messungen von Squalen und Perhydro-squalen hat *K. H. Meyer* wiederholt. Die von ihm erhaltenen Resultate stehen in günstiger Übereinstimmung mit den nach Formel (2) berechneten Werten, wie die folgende Tabelle zeigt³⁾.

Tabelle 8.

Squalen und Perhydro-squalen. $n = 24$.

Kohlenwasserstoff	η_{sp} (0,886 g in 100 g CCl_4 = 1,39% gemessen). Nach <i>K. H. Meyer</i>	daraus berechnet η_{sp} (1,4 g in 100 cm^3 Lösg. = $\eta_{sp}(1,4\%)$)	$\eta_{sp}(1,4\%)$ gemessen von <i>H. Mojen</i> ⁴⁾	$\eta_{sp}(1,4\%)$ gemessen von <i>E.O. Leupold</i> ⁵⁾	$\eta_{sp}(1,4\%)$ berechnet nach: $\eta_{sp}(1,4\%) = y \times n$ $n = 24$
Squalen . .	0,0379	0,0380	0,0400	0,041	0,0360
Perhydro-squalen .	0,0388	0,0389	0,0385	0,039	0,0360

¹⁾ *H. Staudinger* und *H. Schwalenstöcker*, B. **68**, 748 (1935), erster Absatz.

²⁾ *H. Staudinger* und *R. Nodzu*, Helv. **13**, 1352 (1930).

³⁾ Da die Unterschiede zwischen den Messungen etwas oberhalb der Fehlergrenze liegen, muss nachgeprüft werden, ob eventl. die Squalenpräparate etwas verschieden zusammengesetzt waren. Das von uns benutzte Squalen war uns in liebenswürdiger Weise von Herrn *J. M. Heilbron*, Manchester, zur Verfügung gestellt worden, während *K. H. Meyer* Präparate von Herrn *P. Karrer*, Zürich, untersuchte.

⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche.

⁵⁾ Z. El. Ch. **40**, 437 (1934).

Einfluss von Ringen als Kettenglieder auf die Viscosität.

Bei der Untersuchung von Lösungen von Cellulose-acetaten wurde zum erstenmal festgestellt, dass ihre spez. Viscosität weit höher ist, als sich nach der Formel (1) berechnet. Deshalb wurde eine grosse Reihe niedermolekularer einheitlicher Produkte untersucht, und zwar einmal die Oligosaccharidderivate von *Zechmeister*¹⁾ und weiter Glucose- und Cellobiosederivate²⁾. In allen Fällen wurde dasselbe Ergebnis erhalten, nämlich dass die Viscosität pro Glucoserest annähernd gleich ist und für eine 1,4-proz. Lösung ca. 0,014 beträgt. Da ein Glucoserest 5 Kettenglieder hat, so sollte der η_{sp} (1,4%)-Wert 0,065 sein; der γ -Wert in *m*-Kresol beträgt wie in Benzol $1,3 \times 10^{-3}$. Damit war erkannt, dass Ringe einen viscositätserhöhenden Einfluss besitzen, und zwar dass dieser viscositätserhöhende Einfluss bei nieder- und hochmolekularen Cellulosederivaten ungefähr der gleiche ist. Dies lässt sich leicht daran erkennen, dass die K_m -Konstante von hoch- und niedermolekularen Cellulosederivaten die gleiche ist. Die Bestimmung der spez. Viscosität eines Glucoserestes in 1,4-proz. Lösung bei niedermolekularen einheitlichen Verbindungen erfolgt am besten direkt durch eine einfache Umrechnung der Messungen, wie sie in früheren Arbeiten angegeben ist³⁾. Bei höhermolekularen Produkten kann man aus der K_m -Konstante die Viscosität eines Glucoserestes sehr einfach durch folgende Umrechnung ermitteln. Für ein Cellulose-triacetat, dessen Grundmolekel 288 ist, gilt folgende Gleichung:

$$\eta_{sp} (28,8\%) = K_m \times M$$

Daraus folgt

$$\eta_{sp} (1,4\%) = K_m \times M \times \frac{1,4}{28,8}$$

Da nun $\frac{M}{288}$ gleich n , der Zahl der Kettenglieder ist, so ist

$$\eta_{sp} (1,4\%) = K_m \times 1,4 \times 10 \times n$$

Die Viscosität für einen Glucoserest in 1,4% Lösung ist also

$$\eta_{sp} (1,4\%) = K_m \times 14 \tag{3}$$

In folgender Tabelle 9 sind die K_m -Werte und weiter die η_{sp} (1,4%)-Werte für einen Glucoserest zusammengestellt, die sich aus den verschiedenen Untersuchungen ergeben haben. Dabei wurde eine Reihe früherer osmotischer Messungen an Cellulose-acetaten, bei denen auch gleichzeitig Viscositätsmessungen bekannt waren, umgerechnet und so die K_m -Konstante ermittelt.

Bei der Beurteilung der Zahlenwerte ist natürlich zu berücksichtigen, dass eine grosse Reihe von Untersuchungen an höhermolekularen Cellulose-acetaten mit schlecht fraktionierten Produkten vorgenommen worden sind und, wie schon eingangs auseinandergesetzt, ist natürlich in solchen Fällen nicht zu erwarten, dass dieselbe Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht gefunden wird, wie bei einheitlichen Stoffen⁴⁾.

Es wurden weiter Viscositätsuntersuchungen an einer grossen Reihe von aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen durchgeführt, die 6-Ringe als Kettenglieder besitzen. Auch dort wurde in allen Fällen festgestellt, dass die Viscosität für eine 1,4-proz. Lösung erheblich grösser ist als sich nach Formel (2) errechnet⁵⁾. Das Ringinkrement für Tetrachlorkohlenstofflösung beträgt 0,035—0,04. Benutzt man dieses

¹⁾ *H. Staudinger* und *H. Freudenberger*, A. **501**, 162 (1933); Buch, S. 467; *H. Staudinger* und *E. O. Leupold*, B. **67**, 479 (1934).

²⁾ *H. Staudinger* und *E. O. Leupold*, B. **67**, 479 (1934).

³⁾ *H. Staudinger* und *H. Freudenberger*, A. **501**, 162 (1933); Buch, S. 467; *H. Staudinger* und *E. O. Leupold*, B. **67**, 479 (1934).

⁴⁾ Buch, S. 169; *W. Kern*, B. **68**, 1439 (1935).

⁵⁾ *H. Staudinger* und *A. Steinhofer*, A. **517**, 54 (1935); *H. Staudinger* und *F. Staiger*, A. **517**, 67 (1935).

bei Benzol- und Cyclohexanderivaten gefundene Ringinkrement, um die K_m -Konstante für einen Glucoseresst zu errechnen, so erhält man für letztere $K_m = 7$ bis $7,5 \times 10^{-4}$, also einen ähnlichen Wert wie er oben bei Cellulosederivaten gefunden wurde.

Tabelle 9.

η_{sp} (1,4%)-Werte für einen Glucose-triacetatrest und K_m -Konstanten für verschiedene niedermolekulare Produkte und weiter von hemi- und mesokolloiden Cellulose-acetaten¹⁾.

	Mol. Gew.	K_m -Konstante	η_{sp} (1,4%) für eine Glucose-gruppe
Cellopentaose-acetat ²⁾ . .	1542	$10,3 \times 10^{-4}$	0,0144
Tetra-acetylglucose-laurat ³⁾		$10,0 \times 10^{-4}$	0,0140
Tetra-acetylglucose-stearat ³⁾		$9,4 \times 10^{-4}$	0,0131
Hepta-acetylcellobiose-nonylat ²⁾		$12,0 \times 10^{-4}$	0,0168
Hepta-acetylcellobiose-stearat ²⁾		$10,6 \times 10^{-4}$	0,0148
Hemikolloide Cellulose ⁴⁾ .	3000—15000	$10,3 \times 10^{-4}$	0,0144
Umrechnung der Versuche von R. O. Herzog und A. Deripasko ⁵⁾	23—74000	$8,4—9,5 \times 10^{-4}$	0,0117
Umrechnung der Versuche von Büchner und Samwell ⁶⁾	33—45000	$10,25 \times 10^{-4}$	0,0143
Messungen von Hertz ⁷⁾ . .	27—80000	$11,0 \times 10^{-4}$	0,0154
Messungen von Obogi und Broda ⁸⁾	20—100000	$9,8—6,9 \times 10^{-4}$	0,0138—0,0093

Schliesslich wurde noch die Viscosität einer Reihe von höhermolekularen Ringen geprüft, die uns entgegenkommender Weise von Herrn Prof. Ruzicka, Zürich, überlassen worden waren⁹⁾. Das Ergebnis ist dasselbe wie bei den 6-Ringen. In allen Fällen ist die spez. Viscosität für 1,4-proz. Lösungen sehr viel höher als sich nach der grössten Ketten-gliederzahl berechnet und es seien nochmals einige Ergebnisse der früheren Tabelle angeführt.

¹⁾ Vielfach wurden die früheren Untersuchungen nicht an Triacetaten ausgeführt, sondern an $2\frac{1}{2}$ -Acetaten mit geringerem Acetylgehalt. Bei diesen Produkten ist natürlich die Grundgleichung eine andere, aber die Umrechnung führt schliesslich auch zu obiger Formel (3).

²⁾ H. Staudinger und E. O. Leupold, B. 67, 479 (1934).

³⁾ Buch, S. 467.

⁴⁾ Buch, S. 466.

⁵⁾ Vgl. H. Staudinger, Buch, S. 465, ferner B. 67, 98 (1934).

⁶⁾ E. H. Büchner und P. Samwell, Faraday 29, 32 (1933). Die Autoren geben dort irrümlicherweise an, dass ihre Versuche mit dem Viscositätsgesetz in Widerspruch stehen, während die richtige Umrechnung dieser Messungen gerade eine gute Bestätigung für dieses liefert; vgl. H. Staudinger, B. 67, 96 (1934).

⁷⁾ Cellulose-Chem. 15, 95 (1934).

⁸⁾ Obogi und Broda, Koll. Z. 69, 172 (1934).

⁹⁾ H. Staudinger und R. C. Bauer, Helv. 17, 863 (1934).

Tabelle 10.

Spez. Viscositäten von Ruzicka'schen Ringen in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung bei 20°.

	Formel	Ring- kohlen- stoff- atome	Grösste Ketten- glieder- zahl	$\eta_{sp}(1,4\%)$ bei 20°	$\eta_{sp}(1,4\%)$ berechnet f. d. grösste Ketten- gliederzahl	Ring- inkre- ment
Cyclo-pentadecan	C ₁₅ H ₂₀	15	8	0,0168	0,0120	0,0048
Methyl-cyclo-pentadecan .	C ₁₆ H ₃₂	15	9	0,0196	0,0135	0,0061
Cyclo-triacontan	C ₃₀ H ₆₀	30	16	0,0421	0,0240	0,0181
Cyclo-triacontanon	C ₃₀ H ₅₈ O	30	17	0,0419	0,0255	0,0164
Cyclo-triacontandion(1,16)	C ₃₀ H ₅₆ O ₂	30	18	0,0441	0,0270	0,0171
1,16-Dimethyl-cyclo-tria- contan	C ₃₂ H ₆₄	30	18	0,0407	0,0270	0,0137
Cyclo-tetracontan	C ₃₄ H ₆₈	34	18	0,0450	0,0270	0,0180
Cyclo-tetracontanon	C ₃₄ H ₆₆ O	34	19	0,0439	0,0285	0,0154

Dabei ist zu berücksichtigen, dass für die spez. Viscosität der ersteren Glieder dieser Reihe zu niedrige Werte gefunden wurden, da auch dort wie bei niedermolekularen Paraffinen die absolute Viscosität der gelösten Produkte im Vergleich zum Lösungsmittel nicht genügend hoch ist.

Nach allen diesen Erfahrungen ist es nicht auffallend, dass K. H. Meyer für das Cyclo-heptadecan eine sehr viel höhere Viscosität findet als sich nach der Viscositätsformel errechnet. Er sagt in seiner Arbeit folgendes¹⁾: „Ces chiffres confirment donc dans le domaine des faibles concentrations, les conclusions de Karrer et Ferri: η_{sp} du cyclo-heptadécane est beaucoup plus grande que η_{sp} du composé isologue normal“. Zu diesen Ausführungen ist aber zu bemerken, dass zu den Schlussfolgerungen von Karrer und Ferri²⁾ in einer Entgegnung in den Helv. chim. acta Stellung genommen und deren Unhaltbarkeit nachgewiesen wurde³⁾, was K. H. Meyer nicht anführt.

Unverständlich bleibt weiter der Satz in der Arbeit von K. H. Meyer⁴⁾: „Quelques-uns de nos résultats sont en belle concordance numérique avec les mesures publiées récemment par Obogi et Broda“⁵⁾. Obogi und Broda bestätigen durch ihre Untersuchungen an Cellulose-acetaten nur nochmals, dass bei hemi- und mesokolloiden Acetylcellulosen die obige Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht gültig ist, wie auch aus den in der Tabelle angeführten Zahlen hervorgeht. Sie sind allerdings der Meinung, dass zur Molekulargewichtsbestimmung von sehr hochmolekularen Produkten die Viscositätsformel nicht ausreicht. Diese Auffassung der Autoren ist verständlich, denn konzentrierte Lösungen sehr hochmolekularer Produkte zeigen anormale Strömungsverhältnisse und deshalb konnte man annehmen, dass schon aus diesem Grund nicht mehr die einfachen Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht festgestellt werden können wie bei niedermolekularen Produkten, deren Lösungen normale Strömungsverhältnisse zeigen. Da aber für sehr verdünnte Lösungen auch der hochmolekularen Produkte diese Abweichungen kaum eine Rolle spielen, so konnte an einem grossen Versuchsmaterial⁶⁾ gezeigt werden, und zwar speziell an hochmolekularen Nitrocellulosen und Methylcellulosen, dass das Viscositätsgesetz (1) nicht nur für niedermolekulare, hemi- und

¹⁾ K. H. Meyer und A. van der Wyk, Helv. **18**, 1074 (1935).

²⁾ P. Karrer und C. Ferri, Helv. **17**, 358 (1934); H. Staudinger, Helv. **17**, 866 (1934).

³⁾ H. Staudinger, Helv. **17**, 866 (1934).

⁴⁾ K. H. Meyer und A. van der Wyk, Helv. **18**, 1076 (1935).

⁵⁾ Obogi und Broda, Koll.-Z. **69**, 173 (1934).

⁶⁾ H. Staudinger und G. V. Schulz, B. **68**, 2336 (1935).

mesokolloide Produkte gültig ist, sondern dass es auch noch für die höchstmolekularen Eukolloide bis zum Molekulargewicht 450000 Anwendung finden kann.

Die vorstehenden Ausführungen über die bisherigen Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen im Freiburger Laboratorium waren notwendig, um den Lesern der Zeitschrift ein richtiges Bild der Sachlage zu vermitteln, das die *K. H. Meyer'sche* Arbeit nicht zu geben im Stande ist, da sie die vorhandene Literatur nicht berücksichtigt.

Chem. Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

28. Entgegnung auf vorstehende Bemerkungen

von Kurt H. Meyer und A. van der Wyk.

(21. I. 36.)

1. Methodik und Genauigkeit der Resultate: Wir haben das *Ostwald'sche* Viskosimeter verworfen, weil bei ihm die Dichte jeder einzelnen Lösung sehr genau ermittelt werden muss, was bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln schwierig ist. Die Korrektur für die kinetische Energie ist schwer zu erfassen, wie auch die hydrostatische Korrektur. Da man die treibende Kraft nicht variieren kann, lässt sich die Richtigkeit der angebrachten Korrekturen nicht experimentell nachprüfen¹⁾. Man weiss nicht einmal, ob man sich mit genügender Annäherung im Gebiet laminarer Strömung befindet. Für Präzisionsmessungen ist es keinesfalls angängig, einfach anzunehmen, dass die Viskositäten proportional dem Produkt Dichte \times Durchflusszeit sind²⁾.

Wenn *Staudinger* auf die gute Übereinstimmung der im gleichen Viskosimeter erhaltenen Durchflusszeiten hinweist, so beweist das nur die Reproduzierbarkeit, die er mit der Genauigkeit der Bestimmung verwechselt. Mit einem ungenauen Viskosimeter wie mit einer ungenauen Wage erhält man reproduzierbare, aber ungenaue Resultate.

Übrigens finden sich auch in *Staudinger's* neuesten Arbeiten erhebliche Streuungen, und zwar nicht nur beim Hexacontan, sondern auch z. B. beim Äthyliden-hentriakontan, wo η_{sp} zwischen 405 und 430×10^{-4} variiert³⁾. Viel grösser sind die Unterschiede zwischen den Werten verschiedener Mitarbeiter: *Staudinger* und *Nodzu*⁴⁾ finden für $C_{32}H_{86}$: η_{sp} (1,4%) in $CCl_4 = 560 \times 10^{-4}$, woraus sich aus der von ihnen angegebenen K_m -Konstante für $C_{31}H_{84}$ der Wert η_{sp} (1,4%) = 543×10^{-4} ergibt. *Staudinger* und *Staiger*⁵⁾ aber finden 467×10^{-4} . Für Laurinsäure in CCl_4 finden *Staudinger* und *Ochiai* η_{sp} (1,4%) = 0,043⁶⁾; *St.* und *Schwalenstöcker*⁷⁾ finden 0,037. Die entsprechenden Werte für Myristinsäure sind 0,050 und 0,0435; für Palmitinsäure 0,055 und 0,051. Es ist also keine Rede davon, dass die *Staudinger'schen* Ergebnisse von der ungefähr „gleichen Genauigkeit“ sind wie die unseren; die Übereinstimmung einiger unkorrigierter Werte mit unseren korrigierten ist rein zufällig.

¹⁾ Vgl. *A. v. d. Wyk* und *K. H. Meyer*, *J. chim. Phys.* **32**, 557 (1935).

²⁾ Näheres siehe *Hatschek*: „Die Viskosität der Flüssigkeiten“, Dresden 1929, S. 26.

³⁾ *B.* **68**, 713 (1935).

⁴⁾ *B.* **63**, 723 (1930).

⁵⁾ Siehe vorangehende Mitt.

⁶⁾ *Z. physikal. Ch. [A]* **158**, 47 (1932).

⁷⁾ *B.* **68**, 729 (1935).