

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 nachprüfen<sup>1)</sup>. 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 sind<sup>2)</sup>.

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  $\eta_{sp}$  zwischen 405 und  $430 \times 10^{-4}$  variiert<sup>3)</sup>. Viel grösser sind die Unterschiede zwischen den Werten verschiedener Mitarbeiter: *Staudinger* und *Nodzu*<sup>4)</sup> finden für  $C_{32}H_{86}$ :  $\eta_{sp}$  (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  $\eta_{sp}$  (1,4%) =  $543 \times 10^{-4}$  ergibt. *Staudinger* und *Staiger*<sup>5)</sup> aber finden  $467 \times 10^{-4}$ . Für Laurinsäure in  $CCl_4$  finden *Staudinger* und *Ochiai*  $\eta_{sp}$  (1,4%) = 0,043<sup>6)</sup>; *St.* und *Schwalenstöcker*<sup>7)</sup> 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.

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

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

<sup>3)</sup> *B.* **68**, 713 (1935).

<sup>4)</sup> *B.* **63**, 723 (1930).

<sup>5)</sup> Siehe vorangehende Mitt.

<sup>6)</sup> *Z. physikal. Ch. [A]* **158**, 47 (1932).

<sup>7)</sup> *B.* **68**, 729 (1935).

2. Definition der Konzentration. Man hat nach den Ausführungen *Staudinger's* darauf zu achten, dass das Zeichen % bei ihm nicht „Prozent“ (Volum- oder Gewichtsprozent) bedeutet, sondern „g Substanz in 100 cm<sup>3</sup> Lösung“. Der Satz: „100 cm<sup>3</sup> Benzol enthalten 1,270 g Hentriakontan in der ges. Lösung = 1,27%“ besagt klar, dass hier % bedeuten soll: „g in 100 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel“, was aber nach der voranstehenden Mitteilung nicht so gemeint ist.

Bei den Messungen bei höherer Temperatur (60°) fehlt die Angabe, ob „1,4%“ sich auf die Messtemperatur bezieht oder auf 20°. Die hierdurch bedingte Ungenauigkeit in der Definition der Konzentration beträgt ca. 5%.

3. Genauigkeit der Zitate. *Staudinger* gibt an, dass wir auseinandersetzen, „dass die Hochmolekularen Gemische von Polymer-homologen sind“. Davon steht in unserer Arbeit überhaupt nichts, es wird nur gesagt, dass wir synthetische Produkte den durch Fraktionierung erhaltenen vorziehen. *Staudinger* dagegen verwendet entgegen seinen neuen Vorschriften über die Reinheit der zu verwendenden Substanzen Paraffinfraktionen als gelöste Substanzen<sup>1)</sup>, Erdölfractionen als Lösungsmittel<sup>2)</sup>.

Die Angabe *Staudinger's*, dass die Konzentration in unseren beiden Arbeiten verschieden angegeben ist, ist unrichtig. In der ersten Mitteilung<sup>3)</sup> S. 447 unten steht unmissverständlich, dass wir „Lösungen von 0,886%“ benutzten. Auch in der zweiten Mitteilung haben wir 0,886-proz. (gewichtsprözentige) Lösungen benutzt und dies im Abs. 5 in einer jede andere Deutung ausschliessenden Weise gesagt<sup>4)</sup>. Diese Lösungen entsprechen bei 20° angenähert der Bedingung der „Grundmolarität“, 14 g Paraffin in 1 Liter Lösung. Die von *Staudinger* an seine unrichtigen Zitate geknüpften Bemerkungen sind hinfällig, seine Umrechnungen unserer Werte ebenfalls.

Unrichtig zitiert werden auch eigene Ergebnisse *Staudinger's*. Bei *Staudinger* und *Leupold*<sup>5)</sup> heisst es, dass die „spez. Viskosität eines Glucoserestes von Glucose-acetat bis zum Cellotetraose-acetat<sup>6)</sup> in regelmässiger Weise abnimmt und dem bei hochmol. Cellulose-acetaten gefundenen Endwert zustrebt“ (Abnahme von 0,028 bis 0,014). In der voranstehenden Mitteilung aber steht, dass bei den Oligosaccharidderivaten *Zechmeister's* gefunden wurde, dass die Viskosität pro Glucoserest annähernd gleich 0,014 ist.

4. Giltigkeit des Viskositätsgesetzes:  $\eta_{sp} \text{ (gr. mol)} = K_m \cdot M$ . *Staudinger* wirft uns vor, dass wir die Richtigkeit der Viskositätsformel bestreiten, dass wir aber die frühere Literatur nur unzureichend zu kennen scheinen, sie unvollständig zitieren und so den Lesern ein unrichtiges Bild der Sachlage übermitteln. Wir vervollständigen daher das Bild durch eine kurze kritische Inhaltsübersicht aller von *Staudinger* in voranstehender Mitteilung zitierter Arbeiten, aus denen das „Gesetz“ hervorgehen soll.

*Staudinger* und *Heuer*<sup>7)</sup> geben Messungen des Mol-gew. und der Viskosität an Polystyrolfraktionen an, aus denen die Konstanz von  $K_m = \eta_{sp}/M$  sich ergeben soll.  $K_m$  schwankt aber zwischen 0,17 und  $0,23 \times 10^{-3}$ , bei „unreinen“ Fraktionen zwischen 0,17 und  $0,42 \times 10^{-3}$ . Im Buch<sup>8)</sup> S. 180 finden wir „genauere“ Messungen, aus denen gefolgert wird, dass Konstanz von  $K_m$  erst oberhalb des Molekulargewichts 5000 eintritt. Damit werden also die Ergebnisse von *Staudinger* und *Heuer*, die die Konstanz auch unterhalb dieses Molekulargewichts behauptet hatten, zurückgenommen. Die Tabellen Buch S. 180 und 181 zeigen aber, dass vom Molekulargewicht 438 bis zum Molekulargewicht 13000 die

<sup>1)</sup> B. 63, 722 (1930); B. 68, 725 (1935).

<sup>2)</sup> Vgl. vorstehende Arbeit.

<sup>3)</sup> Z. El. Ch. 40, 446 (1934). In der Überschr. d. Tabelle auf S. 448 oben fehlt ein Komma zwischen „Liter“ und „CCl<sub>4</sub>“.

<sup>4)</sup> Nirgends wird in der 2. Arbeit angegeben, wieviel g Substanz in 100 g CCl<sub>4</sub> gelöst sind.

<sup>5)</sup> B. 67, 480 (1934).

<sup>6)</sup> *Zechmeister's* Oligosaccharidderivate.

<sup>7)</sup> B. 63, 222 (1930).

<sup>8)</sup> *Staudinger*, „Die hochmolekularen org. Verb.“, Berlin. Springer (1932).

$K_m$ -Konstante von  $7,0 \times 10^{-4}$  bis  $1,7 \times 10^{-4}$  abnimmt. Daher werden Annahmen über den Einfluss endständiger Phenylgruppen gemacht, die sich auch bei Produkten mit Molekulargewichten bis zu 5000 geltend machen sollen. Die nach Einführung eines Korrektionsgliedes erhaltene „Konstante“

$$y = \frac{\frac{\eta_{sp}}{c} - x}{a}$$

variiert (bei Tetralin<sup>1)</sup>) zwischen 0,25 und 1,9.

H. Staudinger<sup>2)</sup> gibt kein neues Material, sondern basiert auf den Arbeiten mit Nodzu und Heuer.

H. Staudinger<sup>3)</sup> enthält ein Referat über die anderen hier besprochenen Arbeiten.

Staudinger und Nodzu<sup>4)</sup> untersuchten durch Fraktionierung erhaltene Paraffine sowie  $C_{32}H_{66}$  und  $C_{35}H_{72}$ . Die erhaltenen Werte und Gesetzmässigkeiten konnten durch uns nicht bestätigt werden<sup>5)</sup>.

Buch S. 60. Die die Paraffine charakterisierende Kurve S. 63 ist durch einen einzigen Messpunkt belegt und daher wohl ein Unikum.

Staudinger und Ochiai<sup>6)</sup>. Messungen an homologen Säuren und Alkoholen, bei denen jedoch die Assoziation die Verhältnisse kompliziert, ferner an Estern etc. Die Beziehung  $\eta_{sp} = K_m \cdot M$  gilt für die untersuchten Stoffe nicht, weswegen Korrektions-terme eingeführt werden.

Staudinger und H. Freudenberg<sup>7)</sup>, Messungen an Glucose-penta-acetat und einigen Oligosaccharid-acetaten. Hierbei ist  $\eta_{sp}/M$  nicht konstant, sondern sinkt bis zum höchsten Gliede ab. (Vgl. die Kurve S. 168.)

Staudinger und Bauer<sup>8)</sup> behandeln Paraffinderivate mit verzweigter Kette, geben keine Messungen an homologen Reihen und kein Material zum Beweise des „Viskositäts-gesetzes“.

Staudinger und Steinhof<sup>9)</sup>. Messungen an Carotinoiden, deren Viskosität aus drei Sorten von Incrementen berechnet wird.

Staudinger, Steinhof und Staiger<sup>10)</sup>. Messungen an cyclischen Verbindungen, die Spezialannahmen erfordern. Um die Abweichungen vom „Gesetz“ in der Reihe Diphenylmethan bis zum 1,9-Diphenylnonan zu erklären, wird ein konstant sein sollendes „Increment“ für die Phenylgruppe eingeführt. Das „konstante“ Increment variiert von 0,0023 bis 0,0040, also fast um 100%. Es folgen Messungen an Polyphenyläthern und Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, aus denen „Incremente“ berechnet werden. Das „Increment“ für eine konjugierte Doppelbindung in Benzol variiert von 0,0020 bis 0,0033 (S. 62), das der Phenylgruppe in  $CHCl_3$  zwischen 0,6 und  $3,0 \times 10^{-3}$  (S. 69).

Staudinger und Staiger<sup>11)</sup>. Messungen an verzweigten Ketten, nur an zwei unverzweigten Paraffinen; keinerlei Beweis des „Gesetzes“.

Staudinger und Schwalenstöcker<sup>12)</sup>. Zur Berechnung der Molekelgestalt von Säureanhydriden und Estern wird vorausgesetzt, dass die Viskosität nur von der Molekel-länge abhängt und sich aus ihr berechnen lässt<sup>13)</sup>. Abweichungen werden mit „Verkürzung“ der Molekel „erklärt“.

Aus den Mitteilungen geht nur hervor, dass in homologen Reihen die Viskosität dem Teilchengewicht symbat verläuft, entsprechend den viel älteren Befunden von

<sup>1)</sup> Buch, Tabelle 75.

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. [A] **153**, 391 (1931).

<sup>3)</sup> Helv. **15**, 213 (1932).

<sup>4)</sup> B. **63**, 721 (1930).

<sup>5)</sup> Helv. **18**, 1075 (1935).

<sup>6)</sup> Z. physikal. Ch. [A] **158**, 35 (1931).

<sup>13)</sup> Wir konnten die diesbezüglichen Angaben Staudinger's nicht bestätigen, Helv. **18**, 1076 (1935).

<sup>7)</sup> A. **501**, 162 (1933).

<sup>8)</sup> Helv. **16**, 418 (1933).

<sup>9)</sup> B. **68**, 471 (1935).

<sup>10)</sup> A. **517**, 54 und 87 (1935).

<sup>11)</sup> B. **68**, 707 (1935).

<sup>12)</sup> B. **68**, 727 (1935).

*Biltz* und anderen. Wenn wir es auch für möglich halten, dass einmal in einem begrenzten Bereich die Beziehung  $\eta_{sp}/M = K$  gültig gefunden wird, so liegen in den oben besprochenen Arbeiten keinerlei experimentelle Unterlagen für die Gültigkeit dieser Beziehung vor, geschweige denn ein „überwältigendes Material“.

In Bezug auf die Folgerungen, die sich daraus für die Molekulargewichtsbestimmung von Cellulose und Kautschuk mit Hilfe der Viskosität ergeben (Absatz 3 voriger Mitteilung), stimmen wir mit *Staudinger* vollkommen überein<sup>1)</sup>.

Genève, janvier 1936. Laboratoires de Chimie organique  
et inorganique de l'Université.

## 29. Zur Kenntnis der $\beta$ -Modifikation des Guttapercha-Kohlenwasserstoffs

von *Georg W. Pankow*.

(22. I. 36.)

*G. L. Clark*<sup>2)</sup> und später *H. Hopff* und *G. v. Susich*<sup>3)</sup> haben gezeigt, dass der Guttapercha-Kohlenwasserstoff in zwei Modifikationen auftritt. *E. A. Hauser* und *G. v. Susich*<sup>4)</sup> haben die Umwandlung der einen in die andere Modifikation genau untersucht und von beiden gute Röntgen-Faserdiagramme erhalten. Die Identitätsperiode in Dehnungsrichtung ergab sich für die  $\alpha$ -Modifikation zu 8,8 Å, für die  $\beta$ -Modifikation zu 4,8 Å.

Es wurde nun folgende auffallende Beobachtung gemacht: Im Faserdiagramm von gedehnter, gut orientierter Gutta- $\beta$  wurde neben den schon bekannten Interferenzen eine Interferenz unter sehr kleinem Abbeugungswinkel in Richtung parallel zur Faserachse festgestellt, die einem Netzebenenabstand von etwa 115 Å (also etwa der 24fachen Identitätsperiode) entspricht.

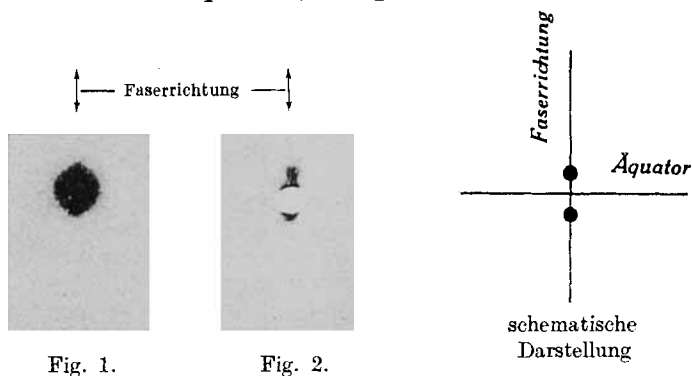


Fig. 1.

Fig. 2.

<sup>1)</sup> Die Redaktion erklärt hiermit die Diskussion dieses Gegenstands für geschlossen.

<sup>2)</sup> *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 1131 (1926).

<sup>3)</sup> *Kautschuk* **6**, 234 (1930).

<sup>4)</sup> *Kautschuk* **7**, 120 (1931).