

370. K. Hess und B. Rabinowitsch: Bemerkungen zu H. Staudingers 72. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen¹⁾: Zur Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität von Cellulose-Lösungen.

(Eingegangen am 18. November 1932.)

1. Die von H. Staudinger an einfachen Kohlenwasserstoffen erprobte Beziehung $\eta_{sp} = K_m \cdot cM$ ist temperatur-unabhängig. Bei Anwendung der Gleichung auf Lösungen von Cellulose u. a. ergibt sich ein erheblicher Temperatur-Einfluß. Staudinger bemerkt dazu, daß diese Abhängigkeit ohne Einfluß auf die Anwendbarkeit seiner Gleichung ist, da „die Temperatur-Abhängigkeit bei höher- und niedermolekularen Acetyl-cellulosen praktisch gleich ist“. Abgesehen davon, daß es nicht ersichtlich ist, inwiefern diese Begründung die Anwendbarkeit der Gleichung auf die in Frage stehenden Systeme zu rechtfertigen vermag, müssen wir darauf hinweisen, daß Gleichheit des Temperatur-Einflusses bei „höher- und niedermolekularen Acetyl-cellulosen“ nach unsern Versuchen tatsächlich nicht besteht. Zwar stimmen die Beobachtungen Freudenbergers, auf die Staudinger hinweist, mit den unseren annähernd überein, soweit sie Cellit betreffen. Das besonders gut definierte²⁾ Grenzdextrin-acetat 2 (Biosan-acetat) aber, dem im Rahmen der Staudingerschen Auffassung auch eine Hauptvalenzkette von irgendwelcher Kettengliederzahl zukommen soll³⁾, verhält sich wesentlich anders. Für 1-proz. Cellit-Lösungen⁴⁾ finden wir für $\eta_{sp} 50^\circ / \eta_{sp} 0^\circ = 1.76/2.40 = 0.73$. Freudenberger findet für Cellit-Lösungen $\eta_{sp} 60^\circ / \eta_{sp} 20^\circ$ Werte zwischen 0.58 und 0.82 je nach der Konzentration. Für Grenzdextrin-acetat 2 dagegen ergibt sich unter vergleichbaren Verhältnissen (1-proz. Lösung) für $\eta_{sp} 50^\circ / \eta_{sp} 0^\circ = 0.11/0.36 = 0.31$ bzw. $0.14/0.36 = 0.39^4)$.

2. Staudinger hält die festgestellten Viscositäts-Anomalien⁵⁾ bei Cellulose-Lösungen deshalb für bedeutungslos, weil sie bei verdünnten Lösungen „so gering sind, daß sie nicht beachtet zu werden brauchen“. Ob die Viscositäts-Anomalien groß oder klein sind, spielt keine Rolle; aus ihrer Konzentrations-Abhängigkeit, die bis zu 0.5% untersucht ist⁶⁾ (also in einem von Staudinger als gültig angesehenen Gebiet), geht — wie schon mehrmals betont wurde — eindeutig hervor, daß hier keine verdünnten Lösungen vorliegen⁷⁾. Es ist nicht zulässig, eine Beziehung, die in verdünnten Lösungen erprobt wurde, auf Systeme zu extrapolieren, die nicht verdünnte Lösungen sind.

Mit diesen Hinweisen halten wir die Diskussion über die Anwendbarkeit der Staudingerschen Viscositäts-Regel für abgeschlossen.

¹⁾ B. 65, 1754 [1932].

²⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. 491, 52 [1931].

³⁾ H. Staudinger, Hochmolekulare Verbindungen Kautschuk und Cellulose S. 460.

⁴⁾ vergl. S. 1409 unserer Abhandlung (B. 65, 1407 [1932]).

⁵⁾ K. Hess, Kolloid-Ztschr. 53, 69 [1930]; K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. 64, 421 [1931]; I. Sakurada, B. 63, 2034 [1930]; I. Sakurada u. K. Hess, B. 64, 1174 [1931]; K. Hess u. I. Sakurada, B. 64, 1183 [1931]; vergl. ferner I. Sakurada u. S. Lee, Kolloid-Ztschr. 61, 50 [1932].

⁶⁾ Bei noch niedrigeren Konzentrationen wird die Meßgenauigkeit derartig gering, daß den Bestimmungen keine exakte Bedeutung mehr zugebilligt werden kann. Man vergl. dazu Anm. 2 zu S. 1407 unserer Abhandlung.

⁷⁾ R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, B. 64, 2522 [1931].