

## Hochdruckeigenschaften und ihre Aussagen über die Molekülstruktur

Von *Eduard Kuss*<sup>[\*]</sup>

Für die Auswertung und Interpretation von Meßergebnissen bei hohem Druck ist die Dichte die wichtigste Größe, da für das Verhalten der Moleküle in jedem Fall die gegenseitigen Abstände und die davon abhängigen zwischenmolekularen Kräfte maßgebend sind.

In der Zustandsgleichung für komprimierte Gase ergibt sich der zweite Virialkoeffizient *B* aus der potentiellen Energie *U* zwischen zwei Molekülen in Abhängigkeit von ihrem Abstand *r*. Entsprechendes gilt für die höheren Virialkoeffizienten *C*, *D*, *E* ..., wenn man die gleichzeitige Wechselwirkung von 3, 4, 5 ... Molekülen berücksichtigt. Die mathematischen Schwierigkeiten werden dann allerdings so groß, daß z. B. der sechste Virialkoeffizient nicht mehr als *U(r)*, sondern nur noch für harte Kugeln ohne Anziehungskräfte berechnet werden kann.

Eine theoretische Erfassung komprimierter Flüssigkeiten ist noch nicht möglich, da bei den hohen Packungsdichten der Moleküle auch hohe Virialkoeffizienten wie der siebente und achte berechnet werden müßten, die Nahordnungsstruktur der Flüssigkeit bekannt sein müßte, und schon bei niedrigen Koeffizienten wegen mathematischer Schwierigkeiten nur kugelsymmetrische Potentialansätze verwendet werden können, d. h. die geometrische Struktur des Moleküls nicht berücksichtigt wird.

Um Zusammenhänge zwischen Molekülstrukturen und ihrem Verhalten bei hohem Druck nachzuweisen, wurden in einem Hochdruck-Piezometer homologe Reihen und

Isomere untersucht. Die Kompressibilität und die Konstante *B* der Zustandsgleichung von *Tait* hängen stark von der Kettenlänge des Moleküls ab, werden jedoch nur relativ wenig von Seitengruppen im Molekül beeinflusst<sup>[1]</sup>.

Dagegen hängt die mit Hochdruck-Kapillar- und Kugelfallviskosimetern gemessene Druckabhängigkeit der Viskosität weitgehend von der Zahl und der Stellung von Seitengruppen im Molekül ab, was an isomeren Hexanen und Heptanen nachgewiesen wurde<sup>[2]</sup>. Zur Erfassung des Verhaltens wurde ein „molekularer Verzweigungsgrad“ definiert, dessen Zahlenwert ein unmittelbares Maß für die Stellung der Seitengruppen ist. Aufgrund der so erhaltenen Richtlinien konnten Substanzen synthetisiert werden, deren Viskosität bei 2000 at um mehr als 6 Zehnerpotenzen größer ist als bei Atmosphärendruck<sup>[3]</sup>.

Bei dem Kerr-Effekt kommt es aufgrund der Anisotropie der Polarisierbarkeit auch bei unpolaren Molekülen zu einem Eindrehen in die Richtung des elektrischen Feldes. Die hierdurch verursachte Doppelbrechung erzeugt einen Unterschied in den Brechungsindizes der beiden Lichtkomponenten in der neunten Dezimale. Im Zusammenhang mit der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie ermöglicht die Druckabhängigkeit der Kerr-Konstante Rückschlüsse auf die Rotationsbehinderung auch unpolarer Moleküle und auf die durch die Flüssigkeitsstruktur bedingte Anisotropie des inneren Feldes. Dabei zeigte sich beim Benzol eine starke Anomalie<sup>[4]</sup>, die vermutlich durch eine Beeinflussung der  $\pi$ -Elektronenwolke verursacht wird.

[Vortrag in Hamburg am 11. Februar 1972] [VB 341]

[\*] Prof. Dr. E. Kuss  
Institut für Erdölforschung  
3 Hannover, Am kleinen Felde 30

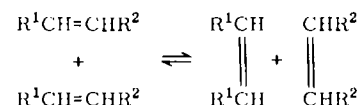
- [1] E. Kuss u. M. Taslimi, Chem.-Ing.-Techn. 42, 1073 (1970).
- [2] E. Kuss u. P. Pollmann, Z. Phys. Chem. N. F. 68, 205 (1969).
- [3] E. Kuss, Chem.-Ing.-Techn. 37, 465 (1965).
- [4] E. Kuss u. H. H. Heydemann, Z. Phys. Chem. N. F. 43, 97 (1964).

## RUNDSCHAU

Mit der Deformation von Polyäthylen befaßt sich *R. S. Stein*. Polyäthylen ist ein typisches semi-kristallines Polymer, das in idealisierter Form aus fehlerfreien Kristalliten besteht, die in eine gummiartige Phase eingebettet sind. Die mechanischen Eigenschaften des Polymers hängen nicht nur vom Kristallitgehalt ab, sondern auch von Einzelheiten der Kettentopologie und -morphologie sowie von Fehlern der Kristallite. Eine vollständige Theorie der Deformationsvorgänge steht noch aus. Die Vorgänge sind von der Dehnungsgeschwindigkeit abhängig, da die Umordnung der Kristallite eine endliche Zeit erfordert. Die Änderungen während der Dehnung können u. a. mikroskopisch sowie durch Lichtstreuungs- und Röntgen-Beugungsexperimente verfolgt werden. [Deformation Mechanisms of Polyethylene. Accounts Chem. Res. 5, 121–127 (1972); 37 Zitate]

[Rd 513 - L]

Über metathetische Reaktionen von Olefinen berichtet *N. Calderon*. Es handelt sich dabei um katalytisch induzierte Umordnungen von Bindungen nach folgendem Schema:



Versuche mit 2-Penten und 6-Dodecen führten zur erwarteten statistischen Verteilung und bewiesen, daß die Umordnung durch Transalkylierung zustandekommt. Auch die katalytische Bildung von Macrocyclen aus Olefinen sowie katalytische *cis-trans*-Isomerisierungen sind metathetische Reaktionen. [Olefin Metathesis. Accounts Chem. Res. 5, 127–132 (1972); 41 Zitate]

[Rd 514 - L]