

dieser Versuch in saurer und alkalischer Lösung gemacht. Als Oxydationsprodukt wurde Benzoesäure aufgefunden, nicht aber Phenyl-bernsteinsäure.

Beim Einleiten von Ozon in eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung des Polymeren erhält man ein Reaktionsprodukt, das etwa 72% Kohlenstoff enthält. Berechnet für  $C_{10}H_{10}O_2 = 74\%$  Kohlenstoff. Beim Zerlegen dieses Produktes mit Wasser konnte ebenfalls keine Phenyl-bernsteinsäure nachgewiesen werden.

Das Produkt ist ungesättigt gegenüber Brom, nimmt aber nicht quantitativ Brom auf. Neben der Addition tritt auch Substitution ein. Das Reaktionsprodukt enthält 25% Brom, während ein Anlagerungsprodukt 53% Brom enthalten müßte. Ebenso entsteht beim Behandeln mit Bromwasserstoff nicht das gesuchte Anlagerungsprodukt, sondern ein viel brom-ärmeres, das etwa 15% Brom enthält, statt berechnet 37.87%. Durch Cyclisierungsprozesse hat das primäre Poly-phenylbutadien einen Teil seiner Doppelbindungen eingebüßt.

## 102. H. Staudinger und R. Nodzu: Über hochpolymere Verbindungen, 36. Mittel.<sup>1)</sup>: Viscositäts-Untersuchungen an Paraffin-Lösungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Bei der chemischen Erforschung der Molekül-kolloide<sup>2)</sup> spielen Viscositäts-Messungen eine große Rolle. Die ersten Untersuchungen an synthetischen Polymeren zeigten<sup>3)</sup>, daß bei gleich konzentrierten Lösungen von Produkten verschiedenen Durchschnitts-Molekulargewichts die Viscosität mit steigendem Molekulargewicht steigt. W. Biltz<sup>4)</sup> hat ebenfalls schon vor längeren Jahren darauf hingewiesen, daß bei der Stärke und bei den Dextrinen Beziehungen zwischen dem nach der osmotischen Methode bestimmten Molekulargewicht und der Viscosität gleich konzentrierter Lösungen bestehen. Hier sind aber infolge der Unsicherheit der Konstitution der polymeren Kohlehydrate die Verhältnisse besonders kompliziert.

Um Klarheit zu erreichen, wie ein solcher Zusammenhang zwischen Viscosität und Durchschnitts-Molekulargewicht beschaffen ist, untersuchten wir den einfachsten Fall, nämlich verdünnte Lösungen von höhermolekularen Paraffinen, da in diesen sicher Moleküle und keine Micellen oder Aggregationen vorhanden sind. Wir studierten diese Verhältnisse an Fraktionen eines Gemisches höhermolekularer Grenz-Kohlenwasserstoffe und außerdem an einigen, uns zur Verfügung stehenden, einheitlichen Vertretern

<sup>1)</sup> 35. Mittel. voranstehend.

<sup>2)</sup> vergl. 30. Mittel. über Hochpolymere, B. 62, 2933 [1929].

<sup>3)</sup> vergl. B. 59, 3019 [1926].

<sup>4)</sup> W. Biltz, B. 46, 1533 [1913]; Ztschr. physikal. Chem. 83, 703 [1913]. Auf weitere Arbeiten auf diesem Gebiet von Baker, Berl, Duclaux wird an anderer Stelle eingegangen.

dieser Reihe, und zwar am Dotriacontan, Pentatriacontan und Hexacontan<sup>5)</sup>.

Zur Gewinnung der einzelnen Paraffin-Fractionen zerlegten wir 200 g Paraffin vom Schmp. 58—64° durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum bei 0.1 mm in folgende Fractionen:

Tabelle I

Fraktion	Sdp. <sub>0.1</sub>	Schmp.	Ausbeute
I .....	150—180°	48—50°	60 g
II .....	180—210°	54—62°	67 g
III .....	210—220°	63—71°	42 g
IV .....	>270°	73—78°	30 g

Von sämtlichen Fractionen wurde das Durchschnitts-molekulargewicht nach der Siedepunkts-Methode in Benzol bestimmt<sup>6)</sup>.

Tabelle II (Lösungsmittel: 17.60 g Benzol).

Fraktion	g Sbst.	$\Delta T$	M	Mittel
I .....	0.3830	0.170	329.0	336
	0.6225	0.268	339.1	
	0.8006	0.342	340.9	
II .....	0.3062	0.101	442.7	435
	0.5562	0.190	427.5	
III .....	0.3095	0.087	519.5	521
	0.5960	0.167	522.3	
IV .....	0.3519	0.068	755.7	744
	0.5716	0.114	732.2	
n-Dotriacontan	0.3136	0.105	436.2	443
	0.5605	0.182	449.6	
Berechnet für C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>				450.5

Von den Fractionen 1—4 wurde dann im Ostwaldschen Viscosimeter die Ausflußzeit einer 1.4-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt, worin diese Kohlenwasserstoffe leichter löslich sind als in Benzol, weiter auch die einer gleichkonzentrierten Lösung von Dotriacontan und Pentatriacontan. Die Löslichkeit der Fraction 5, ebenso die des Hexacontans war zu gering, und es ließen sich von diesen Substanzen keine 1.4-proz. Lösungen mehr herstellen. Diese Konzentration der Lösung wurde gewählt, weil eine solche Lösung grundmolar in bezug auf die CH<sub>2</sub>-Gruppe ist und die Paraffine als Polymethylene mit 2 Wasserstoffen als Endgruppen betrachtet werden können.

<sup>5)</sup> Die beiden ersten Präparate verdanken wir dem Entgegenkommen von Hru. Prof. Dr. A. Grün, Grenzach, das letzte dem der Direktion der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, und wir möchten auch an dieser Stelle für die Unterstützung unserer Untersuchungen unsern wärmsten Dank aussprechen.

<sup>6)</sup> Leider konnte das Molekulargewicht nach der Gefrierpunkts-Methode in Benzol nicht bestimmt werden, da diese Kohlenwasserstoffe zu wenig löslich sind. Ein Vergleich solcher Bestimmungen mit den Molekulargewichts-Bestimmungen von Hemi-kolloiden wäre von Interesse gewesen.

Wie die untenstehende Tabelle III zeigt, steigt die Ausflußzeit von gleich konzentrierten Lösungen dieser Paraffine mit steigendem Molekulargewicht. Der Nachweis, daß ein solcher Zusammenhang zwischen Viscosität einer Lösung und Molekulargewicht des gelösten Stoffes sicher besteht, war für die weiteren Untersuchungen von entscheidender Bedeutung; denn bei den Arbeiten zur Aufklärung der Konstitution der Molekül-Kolloide wurde die Viscosität zur Beurteilung der Molekülgröße ganz wesentlich herangezogen<sup>7)</sup>. Dieses Verfahren ist auf Grund der hier geschilderten, schon vor längerer Zeit ausgeführten Versuche berechtigt<sup>8)</sup>. Dabei ist hier besonders wertvoll, daß man auch über den Bau der Moleküle im festen Zustand Bescheid weiß. Im kristallisierten Paraffin sind die langen Moleküle parallel gelagert. Da die höhermolekularen Paraffine bisher nur kristallisiert erhalten wurden, muß man annehmen, daß diese Moleküle die Tendenz haben, immer in Form von langgestreckten Fäden aufzutreten, und diese Fäden müssen auch in Lösungen vorliegen. Wenn z. B. die großen Moleküle, entsprechend früheren Auffassungen, in Lösung in Spiralen oder geknäulten Gebilden vorhanden wären, so wäre diese leichte Krystallisation nicht verständlich<sup>9)</sup>.

Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde<sup>10)</sup>, ändert sich die spezifische Viscosität bei Faden-Molekülen proportional dem Molekulargewicht; es besteht also der Zusammenhang:

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$$

Daß dieses Gesetz für die Paraffin-Lösungen gültig ist, zeigt, daß auch hier, wie bei den Poly-styrolen, die Konstante, die sich auf Grund dieser Gleichung berechnen läßt, nur wenig schwankt. Dieses Gesetz bewährt sich also in diesem einfachsten, wie auch in zahlreichen andern Fällen<sup>11)</sup>. So ist Sicherheit dafür gegeben, daß man jetzt auf Grund von Viscositäts-Bestimmungen das Molekulargewicht eines in Lösung befindlichen Molekül-Kolloids berechnen kann, natürlich nur dann, wenn es sich um Faden-Moleküle und weiter um Moleküle rein homöopolarer Produkte, bei denen keine koordinativen Bindungen zwischen den Molekülen sekundär erfolgen, handelt.

Tabelle III.

Fraktion	Schmp.	Mol.-Gew.	Ausflußzeit in Sek. <sup>12)</sup> (CCl <sub>4</sub> = 25.1)	Relat. Viscosität $\eta_r$	Spezif. Viscosität $\eta_{sp}$	$K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} \cdot 10^3$
I	48—50°	336	26.10	1.039	0.039	0.11
II	54—62°	435	26.28	1.046	0.046	0.10
III	63—71°	521	26.575	1.058	0.058	0.11
IV	73—78°	744	27.10	1.079	0.079	0.10
Dotriacontan ..	70—71°	450	26.54	1.056	0.056	0.12
Pentatriacontan	73—74°	492	26.60	1.059	0.059	0.11

<sup>7)</sup> B. 59, 3019 [1926], 62, 2893 [1929].

<sup>8)</sup> Diese Arbeiten wurden im Jahre 1926—1927 ausgeführt.

<sup>9)</sup> A. Müller u. G. Shearer, Journ. chem. Soc. London 123, 3156 (1923); vergl. auch J. Hengstenberg, „Röntgen-Untersuchungen an Paraffinen“, Ztschr. Krystallogr. 67, 583 [1928]; H. Staudinger u. R. Signer, „Über den Krystallbau hochmolekularer Stoffe“, Ztschr. Krystallogr. 70, 193 [1929]. Über die Auffassung von H. Fikentscher u. H. Mark, Kautschuk 1930, 1, nach der die Moleküle des Kautschuks zu einer Spirale angeordnet sind, wird an anderer Stelle zu sprechen sein.

<sup>10)</sup> vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. 63, 222 [1930].

<sup>11)</sup> z. B. bei Poly-äthylenoxyden, Poly-vinylacetaten und bei Kautschuk, vergl. nachstehende Mitteilung.

<sup>12)</sup> Mittelwerte von 4—5 Bestimmungen.

Die gleichen Untersuchungen sollen auch mit verschiedenen Paraffinöl-Fractionen vorgenommen werden. Die Viscosität dieser flüssigen Paraffinöle nimmt bekanntlich mit steigendem Molekulargewicht außerordentlich zu, da die zwischen-molekularen Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen beträchtlich wachsen. Die Untersuchungen an Paraffin-Kohlenwasserstoffen und Flüssigkeiten aus zahlreichen homologen Reihen, die aus Faden-Molekülen bestehen, ergaben, daß der Quotient der absoluten Viscosität einer Flüssigkeit durch das Quadrat des Molekulargewichtes annähernd konstant ist<sup>13)</sup>. Es gilt also in einer verdünnten Lösung die Gleichung I, während

$$\text{I. } K_m = \eta_{sp}/c \cdot M, \quad \text{II. } K_m = \eta_{abs}/M^2 \text{ }^{14)}$$

für die reine Flüssigkeit Gleichung II zutrifft, wie folgendes Beispiel zeigt<sup>15)</sup>:

$K = \frac{\eta_{abs}}{M^2} \cdot 10^7$	$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$	$C_8H_{18}$	$C_9H_{20}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{15}H_{32}$
	4.3	4.4	4.1	3.8	3.7	4.0	5.5	6.4

Der Übergang von einer ganz verdünnten Lösung, in der die Viscosität proportional dem Molekulargewicht wächst, zu der reinen Flüssigkeit selber, in der die Viscosität proportional dem Quadrat des Molekulargewichtes ansteigt, sollte sich gerade bei diesen flüssigen Paraffinölen untersuchen lassen. Mit steigender Konzentration wird die spezif. Viscosität nicht mehr proportional der Konzentration ansteigen, sondern viel stärker, da Assoziationen der Moleküle eintreten, bis endlich im reinen Zustand die maximale Viscosität erreicht ist. Diese Untersuchungen dürften zum Verständnis der Assoziationen in Lösungen von Hemi-kolloiden wesentlich beitragen<sup>16)</sup>.

### 103. H. Staudinger und H. F. Bondy: Über Isopren und Kautschuk, 17. Mittel.<sup>1)</sup>: Über die Fraktionierung der Balata.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Auf Grund von früheren Untersuchungen an synthetischen Stoffen sind die hochmolekularen Verbindungen nicht einheitlich, sondern sie bestehen aus einem Gemisch von Polymer-homologen<sup>2)</sup>. Die einzelnen Glieder einer polymer-homologen Reihe unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften außerordentlich wenig voneinander, und deshalb kann ein Gemisch von polymer-homologen Produkten, wie es bei der Polymerisation des Monomeren entsteht, in der Regel durch Lösungsmittel nicht in einheitliche Verbindungen zerlegt werden, sondern nur in Gemische von nieder- und höhermolekularen Produkten. Solche Trennungen

<sup>13)</sup> vergl. Gartenmeister, Ztschr. physikal. Chem. **6**, 540 [1890].

<sup>14)</sup>  $\eta_{abs}$  ist die absolute Viscosität.

<sup>15)</sup> vergl. H. Kaufmann, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Stuttgart 1920, S. 211.

<sup>16)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

<sup>1)</sup> 16. Mittel.: B. **62**, 2411 [1929].

<sup>2)</sup> vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926].