

273. Kurt Hess und Bruno Rabinowitsch: Zur Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität von Cellulose-Lösungen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Bln.-Dahlem.]

(Eingegangen am 8. August 1932.)

Um eine experimentelle Grundlage für eine Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht von Lösungen zu gewinnen, haben H. Staudinger und R. Nodzu¹⁾ in einer bemerkenswerten Arbeit höhermolekulare Paraffine bekannter Konstitution herangezogen und an ihnen die Beziehung $\eta_{sp} = K_m \cdot cM$ bestätigt gefunden (η_{sp} = spezif. Viscosität = $\eta_{Lösung} - \eta_{Lösungsmittel}$ / $\eta_{Lösungsmittel}$; c = Konzentration; M = Molekulargewicht; K_m = Konstante). H. Staudinger und E. Ochiai²⁾ haben später die wichtige Ergänzung hinzugefügt, daß diese empirische Beziehung temperatur-unabhängig ist.

Eine theoretische Berechnung der Viscosität von Suspensionen ist bisher nur unter der Annahme durchgeführt worden, daß die suspendierten Teilchen groß gegen die Moleküle des Suspensionsmittels sind. In diesem Fall kann man das Suspensionsmittel als Kontinuum ansehen und seine Bewegung nach hydrodynamischen Methoden berechnen³⁾. Es liegt im Wesen einer solchen Theorie, daß ihre Ergebnisse von der Temperatur explicite nicht abhängen. Ferner ist bei der Berechnung vorausgesetzt, daß die Suspension eine ideal verdünnte Lösung ist, d. h., daß die suspendierten Teilchen einander nicht beeinflussen. Für den Fall, daß die Teilchen die Form extrem langgestreckter Ellipsoide haben, hat diese von R. Eisenschitz⁴⁾ durchgeführte Theorie (im Einklang mit Staudingers experimentellem Befund) die Proportionalität von spezif. Viscosität und Molekulargewicht geliefert. Eine weitere Bestätigung der Theorie liegt in der experimentell nachgewiesenen Temperatur-Unabhängigkeit der spezif. Viscosität. Die Theorie scheint daher Staudingers Befund im wesentlichen zu erfassen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich, daß die Staudingersche Formel nur dann begründet ist, wenn 1) die Suspension die Eigenschaft einer ideal verdünnten Lösung hat und wenn 2) die spezif. Viscosität temperatur-unabhängig ist.

In zahlreichen Abhandlungen hat H. Staudinger die in Frage stehende Beziehung auf weniger übersichtliche Systeme (Cellulose- und Kautschuk-Lösungen⁵⁾) übertragen. Die Berechtigung einer derartigen Übertragung hängt von der Frage ab, wie weit die bei den Paraffinen als zutreffend erkannten Voraussetzungen auch für diese Systeme gelten. Bei dem zurzeit noch unsicheren Gültigkeitsbereich der Staudingerschen Gleichung hat eine Extrapolation derselben auf Systeme mit unbekanntem Feinbau zunächst nur dann

¹⁾ B. 63, 721 [1930].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 36 [1932]; hier konnten auch etwas größere Werte für die Durchflußzeiten im Ostwaldschen Viscosimeter abgelesen werden, als in der Abhandlung von Staudinger u. Nodzu, die wie folgt angegeben worden sind: 26.10, 26.28, 26.575, 27.10 Sek.

³⁾ A. Einstein, Ann. Physik 19, 289 [1905], 84, 591 [1911].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 78 [1931].

⁵⁾ vergl. auch H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose [1932].

Wahrscheinlichkeit, wenn sie eine temperatur-unabhängige Molekülgröße liefert, wenn also die spezif. Viscosität temperatur-unabhängig ist.

Es ist daher sehr wichtig, auch bei den kolloiden Lösungen die Temperatur-Unabhängigkeit der aufgestellten Beziehung zu bestätigen.

An Lösungen von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak sind derartige Versuche von H. Staudinger selbst durchgeführt worden. „Mißt man die spezif. Viscosität einer Lösung von Cellulose in Schweizers Reagens bei verschiedenen Temperaturen, so ändert sich dieselbe nicht wesentlich, wenn die Messungen rasch ausgeführt werden“⁸⁾. Späteren Mitteilungen von Staudinger⁹⁾ muß man entnehmen, daß er bereits auch über Erfahrungen an Lösungen von Poly-styrol und Cellulose-acetat verfügt, die der Annahme einer Temperatur-Unabhängigkeit widersprechen. Aus einer Untersuchung von K. H. Meyer und H. Mark¹⁰⁾ geht schließlich hervor, daß Cellit-Lösungen keineswegs eine von der Temperatur unabhängige spezif. Viscosität zeigen. Das Messungs-Ergebnis dieser Forscher ist bei den letzten Arbeiten Staudingers ebenso unberücksichtigt geblieben wie seine eigenen, z. B. Tabelle 340, S. 472 seines Buches zu entnehmenden Befunde.

Bei der großen Bedeutung, die einer Anwendbarkeit der Staudingerschen Beziehung zwischen η_{sp} und M zukommt, schien es uns notwendig, Acetyl-cellulose nochmals in bezug auf die Abhängigkeit ihrer spezif. Viscosität von der Temperatur eingehend zu untersuchen und im besonderen auch solche Präparate heranzuziehen, die im Gegensatz zum Cellit in einem weiten Schubspannungsgebiet dem Hagen - Poiseuilleschen Gesetz gehorchen.

Als Ausgangsmaterialien dienten Cellit (L-Cellit der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Dormagen), sowie das unlängst beschriebene Cellodextrin-acetat²⁾, als Lösungsmittel Aceton. Konzentrationen 0.16—1%, Temperaturen 0—50°. Wir verwendeten wieder mit gutem Erfolg die von B. Rabinowitsch¹¹⁾ angegebene Druckapparatur, sowie das Viscosimeter von Ostwald-Auerbach¹²⁾. Beide Apparaturen waren in einen Thermostaten eingebaut, der eine Konstanthaltung der Temperatur auf $\pm 0.2^\circ$ ermöglichte.

Aus Fig. 1 geht eindeutig hervor, daß z. B. bei 0.5- und 1-proz. Lösungen der Acetate ein Temperatur-Einfluß vorhanden ist. Die im Logarithmen-Raster gezeichneten Geraden haben bei jedem Schubspannungswert P (Abszisse) einen entsprechenden Ordinatenwert für das Geschwindigkeitsgefälle ψ , der bei diesem speziellen Schubspannungswert umgekehrt proportional dem η -Wert ist¹³⁾. Um $\eta_{\text{Lösung}}/\eta_{\text{Lösungsmittel}}$ zu bilden, muß man daher nur die beiden jeweiligen Ordinatenwerte voneinander abziehen. In den Diagrammen ist dieser Abstand der Kurven (in Richtung der Ordinaten) eingetragen. Soll der Ausdruck $\eta_{\text{Lösung}}/\eta_{\text{Lösungsmittel}} - 1$ konstant sein, so muß auch der graphisch ablesbare Ausdruck $\eta_{\text{Lösung}}/\eta_{\text{Lösungsmittel}}$ bei den ver-

⁸⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3142 [1930], und Buch S. 481 [1932].

⁹⁾ H. Staudinger, Buch S. 170 u. 472 [1932].

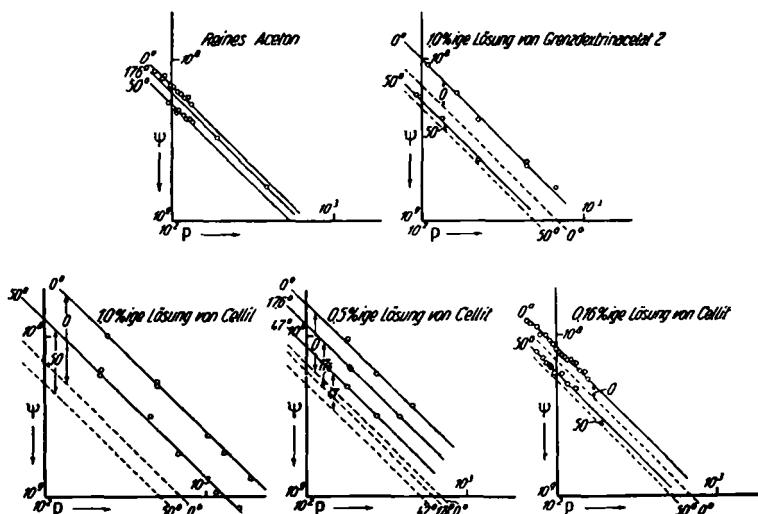
¹⁰⁾ B. 64, 2002 [1931].

¹¹⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. 491, 91f. [1931]. Es wurde ein Präparat herangezogen, das noch nicht die Grenzwert-Eigenschaften besaß, sondern noch geringe Mengen reduzierender Abbauprodukte enthielt, und das denen zufolge in Aceton löslich war. ¹²⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 1 [1929].

¹³⁾ Wo. Ostwald u. R. Auerbach, Kolloid-Ztschr. 41, 56 [1927].

¹⁴⁾ Zu dieser Darstellung vergl. R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, B. 64, 2525 [1931].

schiedenen untersuchten Temperaturen konstant sein. Die Figuren zeigen schon bei oberflächlicher Betrachtung, daß dies nicht der Fall ist.



Figur 1: Graphische Darstellung des Quotienten $\eta_{\text{Lösung}} / \eta_{\text{Lösungsmittel}}$ bei Lösungen von Acetyl-cellulose in Aceton. Die Kurven des Lösungsmittels sind gestrichelt.

Die rechnerisch ermittelten Werte für η_{sp} ergeben sich aus folgender Zusammenstellung.

η_{sp} von Cellit und Grenzdextrin-acetat 2 in Aceton bei verschiedener Konzentration und Temperatur.

	0°	17.6°	47.0°	50°
Cellit, 0.16 %	0.23	—	—	0.10
Cellit, 0.5 %	1.26	0.90	0.78	—
Cellit, 1 %	2.40	—	—	1.76
Grenzdextrin-acetat 2, 1 %	0.36	—	—	0.11 (0.14)

Die Meßergebnisse bei 0.16-proz. Cellit-Lösungen können nicht denselben Grad an Genauigkeit beanspruchen, wie die der 0.5- und 1.0-proz., da in diesem Konzentrationsgebiet der Viscositäts-Unterschied der entsprechenden Lösungen bereits nahe an die Grenze der Meßgenauigkeit kommt (vergl. Anmerk. 2 zu S. 1407). Trotzdem deuten die erhaltenen Werte darauf hin, daß auch in derartig verdünnten Lösungen eine Anomalie vorliegt.

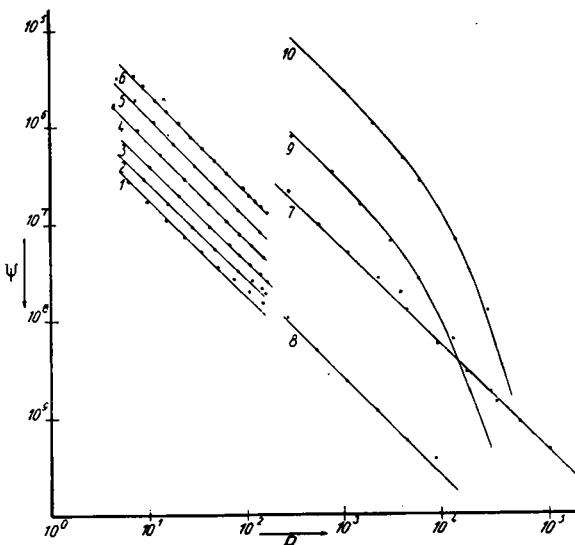
Das anomale Verhalten für das Grenzdextrin-acetat 2 ist um so auffälliger, als diese Substanz in ihrem Strömungsverhalten durchaus normal ist und auch bei den höchst-erreichbaren Schubspannungswerten keine Abweichung vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zeigt.

Grenzdextrin-acetat 2¹³⁾ wurde in Aceton- und Eisessig-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen in der früher beschriebenen Druckapparatur¹⁴⁾

¹³⁾ In diesem Falle wurde dasselbe Präparat wie oben verwendet.

¹⁴⁾ Die Apparatur wurde durch einen verchromten Ergänzungsteil für die Eisessig-Versuche etwas modifiziert.

untersucht und die Abhängigkeit der Ausflußmenge von der Schubspannung ermittelt (Fig. 2). Zum Vergleich wurden Cellit-Lösungen unter den gleichen Versuchs-Bedingungen herangezogen (Kurve 9 und 10 in Fig. 2). Diese zeigen entsprechend dem früheren Versuchs-Ergebnis¹⁵⁾ starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz.



Figur 2: Kurve 1: reiner Eisessig, 2: Grenzdextrin-acetat 2 in Eisessig 4.06 %, 3: desgl. 7.85 %, 4: desgl. 11.7 %, 5: desgl. 15.75 %, 6: desgl. 19.43 %, 7: desgl. 24.7 %, 8: Grenzdextrin-acetat 2 in Aceton 17.39 %, 9: Cellit in Aceton 7.2 %, 10: Cellit in Eisessig 7.0 %.

Schließlich wurde auch die Reversibilität der Viscositäts-Eigenschaften geprüft. Eine 0.5-proz. Cellit-Lösung in Aceton wurde 2 Stdn. auf 50° erwärmt und dann auf Raum-Temperatur abgekühlt. Die Viscosität der so vorbehandelten Lösung war innerhalb der Fehlergrenze gleich groß wie die der ursprünglichen Lösung. Das Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem einer Untersuchung von K. H. Meyer und H. Mark¹⁶⁾.

Für eine Entscheidung der Frage, ob Cellulose-Lösungen die Voraussetzungen erfüllen, um aus Viscositäts-Messungen Schlüsse auf die Molekülgroße zu ziehen, stehen grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung: 1. Aus der Schubspannungs-Abhängigkeit läßt sich ersehen, ob eine Flüssigkeit elastische Eigenschaften besitzt. Die Konzentrations-Abhängigkeit der Elastizität (Abnehmen des Elastizitätsmoduls bei steigender Verdünnung¹⁷⁾) kann dann ein Kriterium für das Nicht-Vorliegen von verdünnten Lösungen liefern. Hat man es nicht mit verdünnten Lösungen zu tun, so läßt sich von vornherein sagen, daß die Staudingersche Beziehung nicht anwendbar ist, wie es unlängst für Cellit-Lösungen nachgewiesen wurde. Läßt sich dagegen eine Elastizität nicht nachweisen, so versagt diese Methode für den vorliegenden Zweck. — 2. Die Prüfung der Tempe-

¹⁵⁾ R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, l. c., S. 2522.

¹⁶⁾ l. c., S. 2002. ¹⁷⁾ R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, l. c., S. 2528.

ratur-Abhängigkeit der spezif. Viscosität ermöglicht einen direkten Vergleich mit dem Verhalten der Kohlenwasserstoffe, auf die sich die Staudingersche Theorie stützt.

Bei den Cellit-Lösungen hat die Methode der Temperatur-Abhängigkeit die Ergebnisse bestätigt, die nach der unter 1) angegebenen Methode gewonnen wurden. Bei den Lösungen von Grenzextrin-acetat 2 erweist sich die erste Methode als nicht anwendbar¹⁸⁾). Dagegen gestattet die Untersuchung der Temperatur-Abhängigkeit auch in diesem Fall, einen charakteristischen Unterschied gegenüber den Kohlenwasserstoffen festzustellen. Die zweite Methode erweist sich also gewissermaßen als empfindlicher als die erste.

Aus der nachgewiesenen Temperatur-Abhängigkeit bei Cellit und Dextrin-acetat 2 geht demnach eindeutig hervor, daß die Voraussetzungen der bei bekannten Paraffinen abgeleiteten Beziehung zwischen Molekulargewicht und spezif. Viscosität für diese beiden Substanzen nicht erfüllt sind. Die Ursachen für die Abweichungen sind unbekannt und für diese Untersuchung gleichgültig. Es ist möglich, daß Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz oder die Bildung von Sekundärteilchen für diese Abweichungen verantwortlich zu machen sind. Auf jeden Fall beweist das verschiedenartige Verhalten dieser Lösungen gegenüber dem der bekannten Paraffine, daß die offenbar dort geltende Beziehung nicht auf Cellulose-Lösungen übertragbar ist. Das Ergebnis steht in völliger Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen¹⁹⁾, auf die hier nochmals ausdrücklich hingewiesen sei.

274. E. Clar und L. Lombardi: Zur Konstitution des Phenanthrens, der sich von ihm ableitenden mehrkernigen Ringsysteme und eine neue Methode zur Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe (Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, 15. Mitteil.).

[Aus dem Istituto di Chimica, Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 2. August 1932.)

Nachdem die Kohlenwasserstoffe der Anthracen-Reihe und ihre Benzo-homologen einer eingehenden Konstitutions-Analyse mit Hilfe der Spektrographie und der Additionsreaktion mit Maleinsäure-anhydrid unterzogen wurden¹⁾), sollen nun im Vorliegenden die Phenanthrene und ihre Kombinationen mit Anthracenen in gleicher Weise untersucht werden.

Während die Extinktionskurve des Anthracens sich leicht auflösen läßt in die Banden, die von dem 9.10-Diyl-Zustande herrühren und die Benzolbande, die von den Seitenringen hervorgerufen wird, bietet die Extinktionskurve des Phenanthrens (Fig. 1) kein so klares Bild. Die Banden über 300 $\mu\mu$ kommen, ähnlich wie beim Anthracen, dem 9.10-Diyl-Zustand I zu. Entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit der 9- und 10-Stellungen

¹⁸⁾ Es sei nochmals hervorgehoben, daß der Nachweis eines linearen Reibungsgesetzes unter den gewöhnlichen Versuchs-Bedingungen nicht zu dem Schluß berechtigt, daß die Flüssigkeit auch dann ein lineares Reibungsgesetz zeigen würde, wenn es gelänge, sie unter Vermeidung von Turbulenz bei höherer Schubspannung zu untersuchen.

¹⁹⁾ 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]; R. Eisen-schitz u. B. Rabinowitsch, B. **64**, 2522 [1931]. ¹⁾ E. Clar, B. **65**, 503 [1932].