

**20. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen,
86. Mitteil.¹⁾: Über die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes.**

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. Brsg.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1933.)

Wie in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen wurde²⁾, sind Viscositäts-Messungen an verdünnten Lösungen von Stoffen mit Faden-Molekülen ein einfaches Mittel, um die Kettenlänge letzterer zu bestimmen. So ergibt sich eine neue Methode der Molekulargewichts-Bestimmung solcher Stoffe, der deshalb eine besondere Bedeutung zukommt, weil bei den Naturprodukten derartige Verbindungen häufig vorkommen. Durch diese Methode konnte das Molekulargewicht von Cellulose³⁾, Kautschuk⁴⁾ usw. bestimmt werden. Die Kenntnis desselben ist von Bedeutung, weil die merkwürdigen physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe, also ihre Zähigkeit, ihre Elastizität, ihre Quellbarkeit und die kolloide Natur ihrer Lösungen, Funktionen der Kettenlänge ihrer Moleküle sind⁵⁾.

Die anderen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts haben gerade bei Hochmolekularen nicht dieselbe Leistungsfähigkeit, wie die Viscositäts-Methode. Nach der kryoskopischen Methode können nur die Molekulargewichte von Hemi-kolloiden bestimmt werden⁶⁾. Die bei Eu-kolloiden häufig benutzte osmotische Methode gibt sehr geringe Effekte, wenn in verdünnter Lösung, in Sol-Lösung gearbeitet wird⁷⁾. In höherkonzentrierter Lösung, in der die Effekte größer sind, sind die Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht einer gelösten Substanz und dem osmotischen Druck der Lösung nicht mehr so einfach⁸⁾, wie in verdünnter Lösung. Die Diffusions-Methode ist infolge der faden-förmigen Gestalt der Teilchen ebenfalls nicht anwendbar⁹⁾: die bisher beobachteten Zusammenhänge zwischen Diffusions-Geschwindigkeit und Teilchen-Größe gelten nur bei Stoffen mit kugel-förmigen Teilchen.

Die Ermittlung der Kettenlänge von Verbindungen durch Bestimmung einer charakteristischen Endgruppe der Moleküle¹⁰⁾ schaltet bei sehr hochmolekularen Verbindungen ebenfalls aus, weil mit zunehmendem Molekulargewicht diese Gruppe einen immer geringeren Anteil am Gesamt-Molekül hat und daher quantitativ schwer zu erfassen ist. So bleibt noch die Svedbergsche Methode des Ultra-zentrifugierens, die zur Kontrolle der durch Viscositäts-Messungen bestimmten Molekulargewichte Bedeutung hat¹¹⁾. Aber die Durchführung solcher Versuche ist an eine schwer zugängliche Apparatur gebunden. Viscositäts-Bestimmungen sind dagegen in jedem Laboratorium mit einfachen Mitteln durchzuführen, und es kommt

¹⁾ 85. Mitteilung voranstehend.

²⁾ vergl. z. B. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932). Im folgenden als „Buch“ zitiert. Dort findet sich auch eine Literatur-Übersicht.

³⁾ vergl. Buch, S. 483.

⁴⁾ vergl. Buch, S. 401.

⁵⁾ vergl. z. B. Buch, S. 121 und 138.

⁶⁾ vergl. Buch, S. 43.

⁷⁾ vergl. Buch, S. 101.

⁸⁾ vergl. z. B. Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **49**, 60 [1929].

⁹⁾ vergl. E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4319 [1933].

¹⁰⁾ vergl. Buch, S. 47.

¹¹⁾ vergl. die gleichzeitig erscheinende 87. Mitteilung von R. Signer u. H. Gross in *Helv. chim. Acta* **17**, Januar-Heft [1934].

darum gerade dieser Methode eine entscheidende Bedeutung bei der Untersuchung der Hochpolymeren zu.

Diese große Bedeutung des Viscosimeters für die Kolloidchemie hat schon Graham richtig erkannt; er nannte es das Kolloidoskop. Später traten aber infolge irriger Auffassungen Viscositäts-Untersuchungen bei der Erforschung der Lösungen Hochmolekularer in den Hintergrund¹²⁾. Erst bei der Untersuchung synthetischer Hochpolymerer wurden die einfachen Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht¹³⁾ und die Viscositäts-Gesetze¹⁴⁾ gefunden.

Wenn man aber die Literatur der letztvergangenen Jahre durchsieht, so findet man vielfach eine skeptische Beurteilung¹⁵⁾ der Viscositäts-Methode. Diese ablehnende Haltung vieler Autoren ist verständlich, denn in vielen kolloiden Lösungen ist die Viscosität nicht eine einfache Funktion der Kettenlänge der gelösten Moleküle. Dies ist hauptsächlich bei heteropolaren Molekülkolloiden der Fall¹⁶⁾, also z. B. bei Eiweiß-Lösungen, deren Viscosität weitgehend durch Schwarmbildung der Makro-moleküle verursacht wird, so daß man hier nicht ohne weiteres einfache Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge voraussetzen kann.

Das Viscositäts-Gesetz¹⁷⁾:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = \gamma \cdot n \dots\dots\dots (I)$$

gilt vor allem¹⁸⁾ für Lösungen homöopolarer Stoffe in homöopolaren Lösungsmitteln, also z. B. für Lösungen von Kautschuk in Benzol oder von Celluloseestern in organischen Lösungsmitteln. Daß aber gerade hier die Viscositäts-Gesetze bisher nicht erkannt wurden, liegt an der besonderen Empfindlichkeit der untersuchten Objekte¹⁸⁾. Drum waren die Versuche mit beständigen synthetischen Polymeren bedeutungsvoll, weil an diesen der Nachweis geführt werden konnte, daß die Kolloidteilchen in ihren Lösungen mit den Molekülen identisch sind, und daß die Viscosität mit der Stabform der Moleküle und ihrer Länge zusammenhängt.

Man muß diese Sachlage im Auge behalten, hauptsächlich auch sich daran erinnern, daß früher ganz andere Auffassungen über die Natur einer kolloiden Lösung bestanden, nämlich, daß man die Viscositäts-Erschei-

¹²⁾ Man beachte z. B. die Beurteilung der Viscositäts-Phänomene der Cellulose-Lösungen in den Büchern von K. Hess, *Chemie der Cellulose* (Leipzig 1928) und P. Karrer, *Einführung in die Chemie der polymeren Kohlehydrate* (Leipzig 1925), während H. Ost den Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht in seinen Cellulose-Arbeiten richtig erkannt hat.

¹³⁾ H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926].

¹⁴⁾ H. Staudinger, B. **65**, 267 [1932].

¹⁵⁾ vergl. z. B. die Behandlung dieser Methode in einer Reihe neu erschienener Bücher, z. B. D. Krüger, *Über Cellulose-acetate* (Verlag Th. Steinkopff, Dresden 1933), S. 46, 47, 57, 60; weiter W. Pauli u. Valkó, *Kolloidchemie der Eiweißkörper* (Verlag Th. Steinkopff, Dresden), 2. Aufl. 1933, S. 248; vor allem H. Mark, *Chemie und Physik der Cellulose* (Verlag J. Springer, Berlin 1932); H. Freundlich, *Capillarchemie* (4. Aufl., Leipzig 1932), II. Band, S. 539, u. a.

¹⁶⁾ vergl. dazu die Arbeit von H. Staudinger u. E. Trommsdorff über Polyacrylsäure, Buch, S. 333; ferner A. **502**, 201 [1933]. Es werden dort die Bedingungen angegeben, unter denen bei heteropolaren Molekülkolloiden das Viscositäts-Gesetz gilt.

¹⁷⁾ Buch, S. 61; γ ist der Viscositäts-Betrag für ein Kettenglied in 1.4-proz. Lösung; n ist die Zahl der Kettenglieder.

¹⁸⁾ vergl. Buch, S. 52.

nungen mit Micell-Bildung¹⁹⁾ und einer besonders hohen Solvation dieser Micellen in Zusammenhang brachte, um die ablehnende Haltung vieler Autoren zu verstehen. Neue Einwände gründen sich einmal auf theoretische Betrachtungen²⁰⁾. Darauf braucht nicht näher eingegangen zu werden, da das Viscositäts-Gesetz experimentell bewiesen ist. Es existieren aber auch experimentelle Arbeiten, welche das Viscositäts-Gesetz scheinbar widerlegen; im besonderen handelt es sich um zwei Arbeiten²¹⁾: einmal um die von E. H. Büchner und P. J. P. Samwell²²⁾ und weiter um die von E. O. Kraemer und F. J. van Natta²³⁾. Diese verdienen natürlich Beachtung und sollen im folgenden besprochen werden, hauptsächlich weil sie sehr häufig zitiert werden, um die Unbrauchbarkeit von Viscositäts-Messungen zur Bestimmung des Molekulargewichts speziell des Kautschuks und der Cellulose zu demonstrieren²⁴⁾.

1. Untersuchungen von Büchner und Samwell.

Diese Autoren führen osmotische Bestimmungen und Viscositäts-Messungen an Lösungen technischer Cellulose-acetate mit 53 resp. 55 % Essigsäure-Gehalt aus. Sie finden dabei scheinbar keine Bestätigung des Viscositäts-Gesetzes und schließen ihre Arbeit mit folgenden Worten: „Die landläufige Meinung, daß ein hohes Molekulargewicht eines Stoffes eine große Viscosität seiner Lösungen mit sich bringe, kann also im allgemeinen nicht richtig sein. Offenbar gibt es noch andere Faktoren, die auf die innere Reibung der Lösungen Einfluß ausüben“.

Ganz allgemein ist zu diesen Ausführungen zu sagen, daß es sich bei diesen Untersuchungen um technische Produkte handelt, die Gemische

¹⁹⁾ vergl. z. B. K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1945 [1928]. Vergl. weiter die Ausführungen von Wo. Ostwald über die Viscosität von Kautschuk-Lösungen, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (Verlag Th. Steinkopff, 1927), S. 266.

²⁰⁾ vergl. z. B. die Ausführungen von G. V. Schulz, Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 441 [1932]. In dieser Arbeit ist dem Autor leider ein Rechenfehler unterlaufen, da er angenommen hat, die Konzentration c bedeute die 1-proz. Konzentration, während wir unter c immer die Konzentration einer grundmolaren Lösung verstanden haben. Dadurch werden auch die weiteren Schlußfolgerungen des Autors hinfällig. Zu den theoretischen Arbeiten von W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 427 [1932], vergl. R. Signer u. H. Gross, Ztschr. physikal. Chem. **165**, 182 [1933]. Weiter W. Haller, Kolloid-Ztschr. **56**, 257 [1931].

²¹⁾ vergl. auch Jean Grard, Journ. Chim. Phys. **29**, 287 [1932].

²²⁾ Proceed. Acad. Amsterdam **33**, 749 [1930]; Transact. Faraday Soc. **29**, 32 [1933]. ²³⁾ Journ. physical Chem. **36**, 3175 [1932].

²⁴⁾ vergl. z. B. die Ausführungen von H. Mark auf der Versammlung der Faraday Society in Manchester 1932: Colloid Aspects of Textile etc., Transact. Faraday Soc. **1932**, 40. Vergl. ferner E. Guth u. H. Mark, Die Viscosität von Lösungen etc. in den Ergebn. exakt. Naturwiss. **12**, 134 u. 135 [1933]. Ferner K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 82 [1933]; M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 420 [1931]; D. Krüger, Cellulose-Chemie **14**, 120 [1933] usw. Dagegen fanden die experimentell wenig begründeten Angaben über die Länge der Cellulose-Moleküle auf Grund röntgenographischer Messungen weitgehend in die Literatur Eingang. Hierbei wurde anfangs von K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 609 [1928], angegeben, daß die Cellulose-Moleküle aus 30–50 Glucose-Resten bestehen; später wurde ihre Länge auf 50–80 Glucose-Einheiten geschätzt: Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 136 [1929]. Diese Angaben werden auch heute noch zitiert, obwohl sie widerlegt sind, vergl. H. Staudinger, Ztschr. physikal. Chem. (A) **153**, 415 [1931].

von Polymer-homologen darstellen. Bei solchen Gemischen treten häufig die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht nicht deutlich hervor. Es wurde schon an den verschiedensten Stellen²⁵⁾ darauf hingewiesen, daß niedermolekulare Anteile in Gemischen von Polymer-homologen die nach der kryoskopischen und osmotischen Methode ermittelten Molekulargewichte stark herunderdrücken. Geringe Mengen hochmolekularer Anteile bewirken dagegen eine Erhöhung der Viscosität der Lösung. Es wurde daher häufig bei unseren Untersuchungen festgestellt, daß Gemische von Polymer-homologen vom gleichen kryoskopischen Durchschnitts-Molekulargewicht verschiedene Viscositäten aufweisen.

Günstige Resultate an solchen hochmolekularen Stoffen können nur dann erhalten werden, wenn nach sorgfältiger Fraktionierung Produkte möglichst einheitlicher Zusammensetzung zur Untersuchung gelangen. Auch darauf wurde wiederholt hingewiesen. Über eine solche, oft sehr langwierige Reinigung der Präparate machen aber die Autoren keine Angaben, und es ist deshalb zu vermuten, daß die technischen Produkte direkt gemessen wurden. Schon deshalb ist der Schluß der Autoren auf die Ungültigkeit der Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht verfrüht.

Im folgenden sollen die Messungen von Büchner und Samwell daraufhin geprüft werden, ob die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht, die sich bei Acetyl-cellulosen und bei anderen Verbindungen finden, auch hier zutreffen, ob also die aus den Versuchen der Autoren sich ergebenden K_m -Konstanten untereinander übereinstimmen, und ob weiter diese Konstante den gleichen Wert hat, wie die früher ermittelte²⁶⁾. Dazu müssen aber erst Umrechnungen an den vorliegenden Messungen vorgenommen werden; denn die Autoren machen den weiteren Fehler, daß sie ihre Viscositäts-Messungen an relativ hochviscosen (1-proz.) Aceton-Lösungen ausführen. So liegen die erhaltenen η_r -Werte z. T. über der Grenzviscosität²⁷⁾ der Cellulose-acetate, welche 2.5 beträgt. Die Autoren machten ihre Messungen zum Teil also an Gel-Lösungen, in denen keine einfachen Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht bestehen, da dort die Viscosität nicht mehr proportional mit der Konzentration zunimmt, sondern weit stärker ansteigt. Zu Berechnungen sind nur Messungen an niederviscosen Sol-Lösungen zu gebrauchen, in denen die Moleküle frei beweglich sind, also an Lösungen, die eine spez. Viscosität von 0.1—0.3 haben. In diesem Konzentrations-Bereich ist η_{sp} konstant. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich der einfache Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht, der in der Formel:

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot M \dots \dots \dots (2)$$

seinen Ausdruck findet. Im Gebiet der konzentrierten Sol-Lösungen und verdünnten Gel-Lösungen gilt dagegen die Formel von Arrhenius:

$$\log \eta_r/c = K_c \dots \dots \dots (3)$$

Die Versuche der Autoren sind weiter bei 40° vorgenommen und deshalb nicht direkt mit unseren Messungen vergleichbar. Man kann aber aus

²⁵⁾ vergl. z. B. *Helv. chim. Acta* **12**, 942 [1929]; H. Staudinger u. H. Freudenberger, *B.* **63**, 2335 [1930]; H. Staudinger u. W. Heuer, *B.* **63**, 223 [1930]; Buch, S. 169.

²⁶⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, Buch, S. 466.

²⁷⁾ Buch, S. 134.

ihren Viscositäts-Bestimmungen nach folgenden Rechenverfahren die spezifische Viscosität verdünnter Sol-Lösungen ermitteln. Die Viscosität von Acetyl-cellulose-Lösungen ist temperatur-abhängig²⁸⁾. In verdünnter Sol-Lösung nimmt die spezifische Viscosität beim Erwärmen von 20° auf 40° ungefähr um 10 % ab. In Gel-Lösungen ist die Temperatur-Abhängigkeit größer. Es ist also die relative Viscosität der untersuchten Aceton-Lösungen bei 20° ungefähr um 15 % höher, als die von den Autoren bestimmte relative Viscosität bei 40°²⁹⁾. Aus der so errechneten relativen Viscosität der 1-proz. Aceton-Lösungen bei 20° läßt sich die relative Viscosität von 0.1-proz. Aceton-Lösungen nach der Arrheniusschen Beziehung (3) errechnen. So kann man die spezifische Viscosität in sehr verdünnten Sol-Lösungen ermitteln und dadurch auch die spezifische Viscosität einer grundmolaren Lösung feststellen.

Die von den Autoren verwandten technischen Acetate enthalten $2\frac{1}{2}$ Acetylgruppen pro Glucose-Rest. Das Grundmolekulargewicht dieser Acetate ist also nicht 288, wie das der Triacetate, sondern 267. Aus der spezifischen Viscosität der verd. Lösungen wird nun der η_{sp}/c -Wert, also die spezifische Viscosität einer 26.7-proz. Lösung ermittelt. Mittels der osmotisch bestimmten Molekulargewichte werden dann weiter die K_m -Konstanten berechnet; vergl. Tabelle 1.

Tabelle 1.

K_m -Konstanten von Cellulose-acetaten mit 55 % Acetylgehalt (Gd.-Mol.-Gew. 267) in Aceton.

Mol- gewicht osmotisch bestimmt	beobacht.	berechn.	ber.	η_{sp} in 0.1-proz. Lösung	$\eta_{sp}/c =$ η_{sp} (26.7 %)	$K_m =$ $\eta_{sp}/c \cdot M$	
	η_r in 1-proz. Aceton- Lösung bei 40°	η_r in 1-proz. Aceton- Lösung bei 20°	η_r in 0.1-proz. Aceton- Lösung bei 20°				
33500	2.28	2.62	1.101	0.101	27.0	8.0×10^{-4}	} 10^{-4} Mittel: 10.25×10^{-4}
33900	2.50	2.88	1.112	0.110	29.4	8.7×10^{-4}	
35200	3.29	3.78	1.142	0.142	37.9	10.8×10^{-4}	
38800	3.50	4.03	1.149	0.149	39.8	10.3×10^{-4}	
35700	3.59	4.13	1.152	0.152	40.6	11.4×10^{-4}	
42500	3.61	4.15	1.153	0.153	40.8	9.6×10^{-4}	
42900	3.71	4.27	1.156	0.156	41.6	9.7×10^{-4}	
44600	3.89	4.47	1.162	0.162	43.2	9.7×10^{-4}	
45400	4.23	4.86	1.171	0.171	45.7	10.1×10^{-4}	
44600	4.29	4.93	1.173	0.173	46.2	10.35×10^{-4}	
36200	5.01	5.76	1.191	0.191	51.0	14.1×10^{-4}	

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß von den 11 Bestimmungen der Autoren 8 Bestimmungen recht gut miteinander übereinstimmen. Der Durchschnitt dieser Konstanten ist 10.25×10^{-4} . Die gleiche Konstante wurde früher nach den verschiedenen Verfahren für Acetyl-cellulose in *m*-Kresol

²⁸⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, Buch, S. 472.

²⁹⁾ Die Autoren übersehen die Temperatur-Abhängigkeit dieser Lösungen; darum sind ihre Bemerkungen, die sie an die Veränderung der Viscosität bei Temperatur-Erhöhung knüpfen, hinfällig. Man kann natürlich nur Viscositäts-Messungen, die bei gleicher Temperatur vorgenommen worden sind, miteinander vergleichen.

festgestellt³⁰⁾. Diese Konstanten stimmen auch weiter mit der aus den Viscositäts-Gesetzen errechneten K_m -Konstante 10.4×10^{-4} auf das beste überein³¹⁾, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

K_m -Konstanten der Acetyl-cellulosen nach verschiedenen Methoden der Molekulargewichts-Bestimmung.

Produkt	Molekular- gewicht	Poly- merisat.- Grad	Molekular- gewichts- Bestimmungs- methode	K_m bei 20°
Niedermolekular. Acetyl-cellulose	1000—3000	3—10	kryoskopisch	11.6×10^{-4}
desgl.	desgl.	desgl.	jodometrisch ³²⁾	10.3×10^{-4}
„Biosan - acetate“ von Hess ³³⁾	3320	ca. 12	kryoskopisch	12.6×10^{-4}
desgl.	desgl.	ca. 12	jodometrisch	10.9×10^{-4}
Höhermolekular. Acetate...	3000—15000	10—15	jodometrisch	10.3×10^{-4}
Hochmolekular. Acetat	23000—74000	80—250	osmotisch nach Herzog ³⁴⁾	9.1×10^{-4}
desgl.	35000—45000	120—155	osmotisch nach BÜCHNER	10.25×10^{-4}
Monolauryl-tetraacetyl-glucose	—	—	—	10.0×10^{-4}
Monostearyl-tetraacetyl-glucose	—	—	—	9.4×10^{-4}
Berechneter Wert aus Viscositäts-Gesetzen				10.4×10^{-4}

Die Untersuchungen von BÜCHNER und SAMWELL sind also nicht etwa eine Widerlegung der Viscositäts-Gesetze, sondern sie sind eine neue Bestätigung derselben.

II. Untersuchungen von E. O. KRAEMER und F. J. VAN NATTA.

Zur Prüfung des Viscositäts-Gesetzes haben E. O. KRAEMER und F. J. VAN NATTA Viscositäts-Untersuchungen an polymeren Oxy-decansäuren ausgeführt, deren Molekulargewicht durch Titration und bei den höchstmolekularen Produkten auch durch die Ultrazentrifuge kontrolliert wurde. Das Ergebnis ihrer Arbeit fassen sie folgendermaßen zusammen³⁵⁾:

„Careful measurements of the viscosities of solutions of polymeric hydroxydecanoic acids with molecular weights from 780 to 25200 inclusive show that a simple relationship exists between viscosity and molecular weight over a wide range of the latter, in qualitative agreement with observations of STAUDINGER for numerous polymeric series. The quantitative expression of the relationship, however, requires a modification of

³⁰⁾ H. STAUDINGER u. H. FREUDENBERGER, Buch, S. 466. Dabei ist es für diesen Fall nicht von Bedeutung, daß die Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen wurden; denn Viscositäts-Messungen in *m*-Kresol und Aceton ergaben ungefähr dieselben Werte.

³¹⁾ Buch, S. 74; H. STAUDINGER u. H. FREUDENBERGER, A. **501**, 168 [1933].

³²⁾ M. BERGMANN u. H. MACHEMER, B. **63**, 316 [1930].

³³⁾ H. STAUDINGER u. H. FREUDENBERGER, B. **66**, 76 [1933].

³⁴⁾ Cellulose-Chemie **13**, 25 [1932].

³⁵⁾ E. O. KRAEMER u. F. J. VAN NATTA, Journ. physical Chem. **36**, 3186 [1932].

the Staudinger equation. In the range of high molecular weights (above 15000) the simple relationship breaks down for the polymeric ω -hydroxydecanoic acids. In the light of these results, Staudinger's values for the molecular weights of rubber, cellulose, and other very high polymers are unreliable."

Es ist bereits an anderer Stelle³⁶⁾ bewiesen worden, daß das Viscositäts-Gesetz in einem sehr beträchtlichen Umfange brauchbar ist; denn die Umrechnung von einer Reihe osmotischer Bestimmungen und Viscositäts-Bestimmungen von höhermolekularen Cellulose-acetaten³⁷⁾ ergab fast dieselbe K_m -Konstante³⁸⁾ sowohl bei den hochmolekularen wie auch bei den hemikolloiden Produkten, wie ein Vergleich der Tabellen 2 und 3 zeigt.

Tabelle 3.

K_m -Konstanten von hochmolekularen Cellulose-acetaten mit etwa 52 % Essigsäure-Gehalt (Grund-molekulargewicht = 255).

Molekular- gewicht der Acetate aus osmotischen Messungen	Poly- merisat.- Grad	η_{sp} der Cellulose- acetate in Methyl- glykol bei 20° in 0.25-proz. Lösung = 0.0087-gd.-mol. Lösg.	$\eta_{sp}/c =$ $\eta_{sp} (25.5\%)$	$K_m =$ $\eta_{sp}/c \cdot M$
74000	290	0.61	62.2	8.4×10^{-4}
55300	217	0.50	51.0	9.2×10^{-4}
37600	148	0.35	35.7	9.5×10^{-4}
22650	89	0.21	21.4	9.4×10^{-4}

Die Anwendbarkeit des Viscositäts-Gesetzes ist dadurch in einem großen Bereich gesichert, nämlich bei Molekülen von 10–20 Å Länge bis zu Molekülen von einer Länge von 1450 Å. Bei diesem großen Gültigkeits-Bereich³⁹⁾ ist

³⁶⁾ vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberger, Buch, S. 465. Die dortige Berechnung der K_m -Konstante muß etwas geändert werden, denn es wurden von R. O. Herzog u. A. Deripasko nicht Cellulose-triacetate untersucht, die ein Grund-molekulargewicht von 288 haben, sondern es wurden Messungen mit Acetaten ausgeführt, die einen Essigsäure-Gehalt von ca. 52 % besitzen. Diese enthalten pro Grundmolekül annähernd $2\frac{1}{4}$ Acetylreste. Das Grund-molekulargewicht ist also etwa 255. Eine grundmolare Lösung ist also nicht eine 28.8-proz., sondern 25.5-proz. Lösung.

³⁷⁾ R. O. Herzog u. A. Deripasko, Cellulose-Chemie **13**, 25 [1932].

³⁸⁾ Die K_m -Konstante ist bei den eu-kolloiden etwas geringer als bei den hemikolloiden Cellulose-acetaten. Dies kann mit den Schwierigkeiten der osmotischen Bestimmung zusammenhängen oder mit der Uneinheitlichkeit des Materials. Aber vielleicht rührt es auch daher, daß bei den sehr hochmolekularen Produkten Korrekturen am Viscositäts-Gesetz anzubringen sind, und zwar derartig, daß die aus den Viscositäts-Messungen errechneten Molekulargewichte noch zu erhöhen sind. Dies hängt damit zusammen, daß Lösungen dieser hochmolekularen Produkte Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zeigen, vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 210. Wenn für die Berechnung des Molekulargewichts der hochmolekularen Produkte tatsächlich eine etwas kleinere K_m -Konstante in Betracht kommt, dann sind die Molekulargewichte, die mit der alten K_m -Konstante 10.5×10^{-4} berechnet sind, etwas zu klein. Die Molekulargewichte der höchstmolekularen Acetyl-cellulosen und Cellulosen, Buch, S. 472 u. 494, sind also eher zu gering als zu hoch angegeben. Natürlich wird an der Klassifikation der Cellulosen nach steigendem Molekulargewicht auf Grund der Viscositäts-Messungen dadurch nichts geändert; vergl. Buch, S. 210.

³⁹⁾ vergl. dazu folgende Ausführungen von K. Hess in A. **498**, 77 [1932]: „Auf dem Gebiet der Viscositäts-Messungen verlor die von Staudinger aufgestellte Regel über eine Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht durch Beschränkung auf immer kleinere Meßbereiche stark an Wert.“

natürlich eine Extrapolation zur Bestimmung des Molekulargewichts der Cellulose zulässig, deren Moleküle eine Länge von 4000–5000 Å haben.

Zu den scheinbar entgegenstehenden Beobachtungen von Kraemer und van Natta kann nun heute Stellung genommen werden, nachdem in der letzten Zeit noch weiteres experimentelles Material über deren Versuche erschienen ist⁴⁰⁾. Danach ist die Schlußfolgerung, die die Autoren aus ihren Messungen ziehen, unrichtig. Diese Bestimmungen geben vielmehr einen weiteren Beweis für die Brauchbarkeit des Viscositäts-Gesetzes, nur sind die Versuchs-Ergebnisse anders zu berechnen, als es die Autoren getan haben.

Aus den von den Autoren bestimmten Molekulargewichten der polymeren Säuren läßt sich deren Polymerisationsgrad und weiter die Zahl der Kettenglieder ermitteln. Diese Säuren haben die Zusammensetzung: $\text{HO}-[[\text{CH}_2]_9.\text{CO.O}]_x-\text{H}$. Das Grund-molekulargewicht dieser polymeren Säuren ist 170; ein Grund-molekül enthält dabei 11 Kettenglieder; also ist das Ketten-Äquivalentgewicht⁴¹⁾ dieser Säuren = 15.45. Dividiert man die gefundenen Molekulargewichte durch dieses Ketten-Äquivalentgewicht, so erhält man die Zahl der Kettenglieder im Molekül.

Nach dem Viscositäts-Gesetz ist: $\eta_{\text{sp}}(1.4\%) = y \cdot n$. Der y-Wert ist in Tetrachlorkohlenstoff⁴²⁾ $= 1.5 \times 10^{-3}$. Für Tetrachlor-äthan-Lösungen liegen bisher wenige Bestimmungen vor. Nach diesen hat y hier ungefähr denselben Betrag, wie in Tetrachlorkohlenstoff. Berechnet man aus den Messungen von Kraemer und van Natta den y-Wert, so hat er bei den vier höchstmolekularen Produkten im Durchschnitt⁴³⁾ den Betrag von 1.43×10^{-3} , also einen Wert, der durchaus mit dem oben genannten verglichen werden kann. Bei dem Produkt mit dem Molekulargewicht 780, also einem niedermolekularen Stoff, hat der y-Wert den doppelten Betrag. Bei den Produkten 2 und 3 ergeben sich dazwischenliegende Werte.

Tabelle 4.

Berechnung der y-Werte in Tetrachlor-äthan aus den Messungen von Kraemer und van Natta.

Molekular- gewicht	%-Gehalt d. Lösg.	$\eta_r^*)$	daraus $\eta_{\text{sp}}(1.4\%)$	$n = \frac{\text{Mol.-Gew.}}{15.45}$	$y = \frac{\eta_{\text{sp}}(1.4\%)}{n}$
780	0.4106	1.0449	0.153	50	3.06×10^{-3}
1710	0.4004	1.0663	0.232	110	2.09×10^{-3}
5670	0.272	1.1172	0.603	367	1.64×10^{-3}
9330	0.07997	1.0495	0.866	600	1.44×10^{-3}
16900	0.07021	1.0770	1.535	1090	1.41×10^{-3}
20600	0.05108	1.0670	1.836	1330	1.38×10^{-3}
25200	0.02647	1.0452	2.391	1630	1.47×10^{-3}

*) Dabei werden nur die in niederer Konzentration ermittelten η_r -Werte benutzt.

Der doppelte Wert für y bei der relativ niedermolekularen Säure läßt sich einfach erklären. Die Moleküle dieser Säure sind in Lösung nicht als einfache

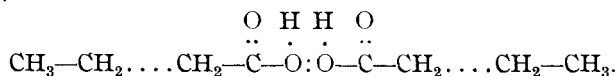
⁴⁰⁾ W. H. Carothers u. F. J. van Natta, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4714 [1933]; E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4319 [1933].

⁴¹⁾ Buch, S. 67.

⁴²⁾ H. Staudinger u. W. Kern, B. **66**, 373 [1933].

⁴³⁾ Die Schwankungen rühren hier, wie in allen analogen Fällen, davon her, daß nicht reine Produkte vorliegen, sondern Gemische.

Faden-Moleküle vorhanden, sondern es sind je zwei einfache Säure-Moleküle zu einem Faden-Molekül doppelter Länge durch koordinative Bindungen der COOH-Gruppen vereinigt. Die gleichen Erfahrungen wurden schon früher bei Fettsäuren gemacht, z. B. bei der Palmitinsäure und Stearinsäure, die den doppelten γ -Wert lieferten, als er sich für das einfache Molekül berechnet⁴⁴⁾. Diese koordinativen Doppelmoleküle der Säuren sind also folgendermaßen zu formulieren:



Es ist anzunehmen, daß diese koordinativen Moleküle mit steigender Molekül-Länge immer unbeständiger werden, denn die Kräfte, durch die zwei Säure-Moleküle in dem koordinativen Molekül zusammengehalten werden, sind sehr gering. Bei sehr langen Molekülen sind also die koordinativen Kräfte nicht genügend stark, um zu einer stabilen Bindung zweier Faden-Moleküle zu führen. Man kann annehmen, daß diese langen starren Stab-Moleküle an einer schwachen Stelle, wie es eine koordinative Bindung ist, zerbrechlich sind, gerade so wie lange Stäbe mit einer dünnen Stelle an derselben zerbrechen, und zwar umso leichter, je länger diese Stäbe sind.

Bei den hochmolekularen Säuren, die eine Molekül-Länge von über 600 Å haben, sind deshalb nur einfache, normale Moleküle in Lösung vorhanden; so ergibt sich hier der richtige γ -Wert. Bei den Molekülen mittlerer Größe befinden sich in Lösung Gemische von einfachen und Doppelmolekülen. Daher ergeben sich hier mittlere γ -Werte. Deshalb kann gerade an diesem Beispiel eine einfache Proportionalität zwischen Viskosität und normalem Molekulargewicht, wie sie von den Autoren erwartet wurde, sich nicht ergeben. Aber unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Säuren zur Bildung von koordinativen Molekülen neigen, stehen die von Kraemer und van Natta angeführten Resultate in gutem Einklang mit unseren Ergebnissen.

III. Über Modell-Beispiele.

In ihrer eben erschienenen Arbeit über die Poly-oxydecansäuren weisen Carothers und van Natta⁴⁵⁾ darauf hin, daß die Konstitution der von ihnen untersuchten polymeren Oxy-säuren besser aufgeklärt sei, als die der Poly-styrole, und daß erstere daher besser zum Studium der Hochmolekularen geeignet sind als letztere. Demgegenüber ist zu betonen, daß gerade die Poly-styrole als Modell-Beispiel für Kautschuk gewählt wurden, weil hier durch die Variation der Polymerisations-Bedingungen neben den hemi-kolloiden auch die höchstmolekularen Produkte erhalten werden können, also Produkte, die dieselben eu-kolloiden Eigenschaften haben wie der Kautschuk. Gerade an diesem Beispiel konnte darum die Natur der kolloiden Lösungen Hochmolekularer aufgeklärt werden. Die Kondensations-Polymeren, die von Carothers und seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren untersucht wurden, können das Gleiche nicht leisten, da bei den kondensierenden Polymerisations-Prozessen nur relativ niedermolekulare Produkte erhalten werden⁴⁶⁾.

⁴⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. **158**, 35 [1931]; ferner Buch, S. 63.

⁴⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4714 [1933].

⁴⁶⁾ vergl. Buch, S. 40.

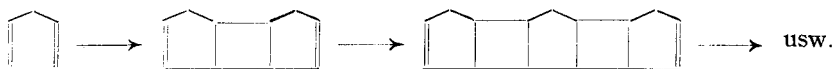
Die Zusammenhänge zwischen der Zähigkeit eines Produktes und dessen Molekülgröße, die die Autoren bei ihren Produkten beobachteten, sind schon viel früher gerade am Beispiel der Poly-styrole und anderer Produkte⁴⁷⁾ festgestellt worden. Hemi-kolloide Poly-styrole sind pulverige Produkte; mit wachsendem Molekulargewicht nimmt die Zähigkeit und Elastizität zu. Über diesen Zusammenhang zwischen Kettenlänge und wichtigen physikalischen Eigenschaften der hochmolekularen Stoffe, wie ihrer Zähigkeit, Härte, Elastizität, Quellbarkeit und der kolloiden Natur ihrer Lösungen, liegt bereits ein großes Erfahrungs-Material an den polymer-homologen Reihen sowohl der synthetischen Produkte wie auch der Naturprodukte Kautschuk und Cellulose vor⁴⁷⁾.

21. Josef Pirsch: Konstitutions-Ermittlung durch Bestimmung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung (Zur Konstitution der Polymeren des Cyclopentadiens).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1933.)

Die polymeren Produkte des Cyclopentadiens waren schon mehrmals Gegenstand eingehender Untersuchungen. Die von Krämer und Spilker¹⁾ aufgestellte Art der Bildung von Di-cyclopentadien wurde von H. Staudinger für die höheren Polymeren des Cyclopentadiens im gleichen Sinne weiterlaufend angenommen:



Dabei führten H. Staudinger und seine Mitarbeiter²⁾ die leichte Rückspaltung des Di-cyclopentadiens zum Monomeren auf das Vorhandensein eines Vierer-Ringes zurück, dem Äthylen-Bindungen benachbart sind, und suchten in der allyl-ähnlich gebauten Struktur die überaus leichte Aufspaltung des Vierer-Ringes zu erklären.

Auch H. Wieland und F. Bergel³⁾ gaben für die Dimerisierung von Cyclopentadien der beiderseitigen 1,2-Addition den Vorzug. Durch partielle Reduktion und folgende oxydative Aufspaltung der verbleibenden Lücken-Bindung, sowie andererseits durch oxydative Aufspaltung der leichter hydrierbaren Doppelbindung und nachträgliche Reduktion der zweiten Doppelbindung konnten aus Di-cyclopentadien zwei verschiedene Dicarbonsäuren erhalten werden, die H. Wieland als *cis-trans*-Isomere auffaßte. In weiterer Untersuchung haben F. Bergel und E. Widmann⁴⁾ nach der von W. Hückel und E. Goth⁵⁾ beschriebenen Methode der Umlagerung der Ester mit Natriumäthylat die eine Säure zum Teil in die diastereomere Säure über-

⁴⁷⁾ vergl. z. B. B. **62**, 252, 2922 [1929], **63**, 921 [1930]; Helv. chim. Acta **13**, 1331 [1930]; Kolloid-Ztschr. **60**, 296 [1932]; Buch, S. 123 usw.

¹⁾ Krämer u. Spilker, B. **29**, 558 [1896].

²⁾ Helv. chim. Acta **7**, 23 [1924]; A. **447**, 97, 110 [1926], **467**, 73 [1928].

³⁾ H. Wieland u. F. Bergel, A. **446**, 13 [1926].

⁴⁾ A. **467**, 76 [1928].

⁵⁾ B. **58**, 447 [1925].