

Tribenzyl-äthyl-germanium, $(C_6H_5.CH_2)_3Ge.C_2H_5$. Zu einer Grignard-Lösung, die aus 15.6 g Äthyljodid, 300 ccm Äther und 2.3 g Magnesium-Spänen bereitet war, wurde eine Lösung von 4.2 g Tribenzyl-germaniumbromid in 50 ccm Äther zugefügt, wobei Reaktion eintrat. Nach 2-stdg. Kochen wurde mit verd. Salzsäure zerlegt und die abgehobene Äther-Schicht getrocknet und destilliert. Das so erhaltene Tribenzyl-äthyl-germanium wurde im Hochvakuum destilliert. Farblose Krystalle vom Schmp. $56-57^0$. Leicht löslich in Methanol.

4.728 mg Sbst.: 12.710 mg CO_2 , 2.920 mg H_2O . — 0.2204 g Sbst.: 0.0611 g GeO_2 . — 0.1680 g Sbst.: 0.0469 g GeO_2 .

$C_{23}H_{26}Ge$ (374.80). Ber. C 73.64, H 6.99, Ge 19.37.

Gef. „ 73.35, „ 6.91, „ 19.24, 19.38.

Hexabenzyl-digerman, $(C_6H_5.CH_2)_3Ge.Ge(CH_2.C_6H_5)_3$. 2.1 g Tribenzyl-germaniumbromid wurden in 100 ccm Xylol mit 0.15 g Natriumbromid 12 Stdn. unter Rückfluß in lebhaftem Sieden erhalten. Es schied sich Natriumbromid ab, von dem heiß abfiltriert wurde. Aus der erkalteten Xylol-Lösung schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle von Hexabenzyl-digerman ab, die aus Eisessig mehrmals umgelöst wurden. Farblose Krystalle vom Schmp. $183-184^0$.

4.494 mg Sbst.: 12.100 mg CO_2 , 2.520 mg H_2O . — 0.1356 g Sbst.: 0.0417 g GeO_2 .

$C_{42}H_{42}Ge_2$ (691.53). Ber. C 72.88, H 6.12, Ge 21.00.

Gef. „ 73.43, „ 6.28; „ 21.34.

199. I. Sakurada: Vergleich der Viscositäts-Eigenschaften von synthetischen und natürlichen hochpolymeren Verbindungen.

[Aus d. Institute of Physical and Chemical Research, Abteil. G. Kita, Kyoto, Japan.]

(Eingegangen am 27. April 1934.)

Vor kurzem wurde von dem Verfasser eine rechnerische Methode veröffentlicht, durch die man die Viscositäts-Daten in zwei Komponenten zerlegen kann¹⁾; die eine ist der Form- und Ladungs-Faktor a und die andere das spezifische Volumen φ . Der Form- und Ladungs-Faktor ist abhängig von der Form und Ladung des Kolloidteilchens und beträgt für ladungsfreie und kugelförmige Teilchen 2.5, während das spezifische Volumen ein Volumen in ccm bedeutet, das 1 g trockne Substanz in der Lösung besitzt.

Zwischen der spezifischen Viscosität η_{sp} , Konzentration c (g Substanz in 100 ccm Lösung) und den beiden Konstanten a und φ besteht die folgende Beziehung:

$$\frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{100}{a \cdot \varphi} - \frac{1}{a} c. \quad (1)$$

Trägt man c/η_{sp} als Ordinate und c als Abszisse auf, so muß die Kurve eine Gerade darstellen. Die Neigung der Geraden ist $1/a$, der Punkt, in dem die Gerade die Ordinate schneidet, entspricht dem Wert $100/a \cdot \varphi$.

Das Verfahren wurde bereits früher für einige Lösungen praktisch angewendet. Im folgenden werden mit Hilfe der beiden Faktoren die Viscositäts-Eigenschaften von synthetischen und natürlichen hochmolekularen Verbindungen verglichen.

¹⁾ I. Sakurada, Kolloid-Ztschr. **64**, 195 [1933]; I. Sakurada u. T. Nakashima, Kolloid-Ztschr. **65**, 62 [1934].

a) Synthetische hochmolekulare Verbindungen.

Poly-styrol: Es wird zunächst das von Staudinger und Mitarbeitern am eingehendsten untersuchte Poly-styrol behandelt. Es wurde schon gezeigt, daß bei niedermolekularen Poly-styrolen, deren Molekulargewicht kryoskopisch bestimmbar ist, der Form- und Ladungs-Faktor a mit dem Molekulargewicht stetig zunimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Teilchen-Form sich mit dem Molekulargewicht verändert, z. B. länger wird. In der vorliegenden Mitteilung wird die Berechnung auf Hemi- und Eu-polystyrole (nach Staudinger) ausgedehnt. Die Viscositäts-Daten wurden hauptsächlich dem Staudingerschen Buch²⁾ entnommen. Bei der graphischen Ermittlung von a und φ wurde statt der Konzentration c (g/100 ccm) die „Grundmolarität“ c_m , d. h. Zahl „Grundmol“ im Liter benutzt, so daß man als φ -Wert nicht das spezifische Volumen, sondern das grundmolekulare Volumen φ_m erhält, d. h. das Volumen von 1 Mol Grundmolekül in der Lösung; die Größe a ist natürlich bei der Veränderung der Einheit der Konzentration unverändert. Die Berechnungs-Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Um die Verwendbarkeit und Genauigkeit dieser Berechnung zu zeigen, sind einige Beispiele der $c_m/\eta_{sp}, c_m$ -Funktion in Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt. In den Tabellen bedeutet

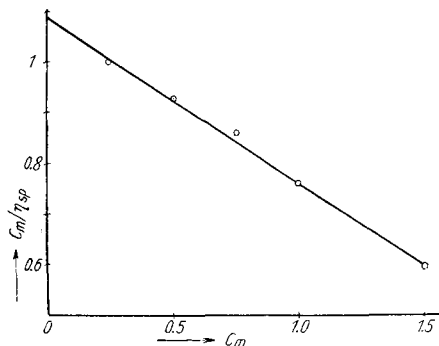


Fig. 1.

$c_m / \eta_{sp}, c_m$ — Funktion des Poly-styrols vom Molekulargewicht (nach Staudinger) 3400 bei 20°.

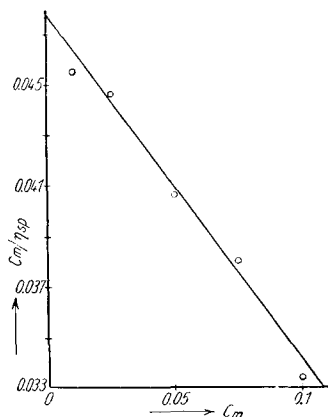


Fig. 2.

$c_m / \eta_{sp}, c_m$ — Funktion des Poly-styrols vom Molekulargewicht (nach Staudinger) 120000 bei 20°.

$(\eta_{sp}/c_m)_{\lim c_m=0}$ bzw. $(\eta_{sp}/c)_{\lim c \rightarrow 0}$ den für die Konzentration 0 extrapolierten Wert η_{sp}/c_m bzw. η_{sp}/c , der unserer Meinung nach das beste Kennzeichen der Viscosität ist. $(\eta_{sp}/c_m)_{\lim c_m=0}$ kann mit dem η_{sp}/c -Wert von Staudinger, den er für die Berechnung des Molekulargewichts benutzt, praktisch gleichgesetzt werden.

²⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin, 1932).

Tabelle 1: Viscositäts-Eigenschaften der Poly-styrole, deren Molekulargewicht kryoskopisch bestimmbar ist, in Tetralin bei 20 und 60°.

Molekulargewicht		600	1750	2350	2560	3000	5200
$(\eta_{sp}/c_m) \lim_{c_m=0} \dots$	20°	0.33	0.61	0.66	0.69	0.78	1.02
	60°	0.22	0.455	0.51	0.545	0.655	0.875
$(\eta_{sp}/c) \lim_{c=0} \dots$	20°	0.032	0.059	0.064	0.066	0.075	0.098
	60°	0.021	0.044	0.049	0.0525	0.063	0.084
a.....	20°	1.16	1.87	2.18	2.18	2.32	2.53
	60°	1.01	1.61	1.96	2.00	2.32	2.44
φ_m	20°	264	326	304	316	336	400
	60°	220	284	262	273	284	361
φ	20°	2.54	3.13	2.92	3.04	3.22	3.84
	60°	2.12	2.73	2.52	2.62	2.72	3.47

Tabelle 2: Viscositäts-Eigenschaften der Hemi-polystyrole in Tetralin bei 20°.

Molekulargewicht nach Staudinger	3400	6000	6300	9900	12000
$(\eta_{sp}/c_m) \lim_{c_m=0} \dots$	0.915	1.43	1.69	2.78	3.88
$(\eta_{sp}/c) \lim_{c=0} \dots$	0.088	0.137	0.163	0.267	0.372
a	3.08	3.73	3.93	5.06	5.35
φ_m	298	384	431	549	725
η	2.87	3.7	4.15	5.28	6.96

Tabelle 3: Viscositäts-Eigenschaften der Zwischenglieder und Eu-polystyrole in Tetralin bei 20° und 60° bei den Geschwindigkeits-Gefälle von 1000.

Molekulargewicht nach Staudinger		23000	120000	190000*	280000	440000**
$(\eta_{sp}/c_m) \lim_{c_m=0} \dots$	20°	3.96	21.00	33.60	51.00	76.00
	60°	3.61	19.00	36.20	51.70	81.30
$(\eta_{sp}/c) \lim_{c=0} \dots$	20°	0.38	2.02	3.22	4.90	7.30
	60°	0.347	1.82	3.48	4.97	7.81
a.....	20°	4.86	7.3	4.58	8.56	10.1
	60°	4.48	5.95	5.19	7.05	8.95
φ_m	20°	810	2860	7330	5950	7510
	60°	806	3200	7000	7350	9100
φ	20°	7.8	27.5	70.5	57.1	72.1
	60°	7.8	30.8	67.2	70.5	87.5

* Bestimmung bei dem Geschwindigkeits-Gefälle von 500.

**) Hier ist die Berechnung weniger genau.

Aus den Tabellen geht hervor, daß sowohl der Form- und Ladungs-Faktor, als auch das spezifische Volumen mit der Viscosität der Lösung und dem Molekulargewicht im Sinne von Staudinger zunehmen. Da bei derartigen organophilen Kolloiden der Einfluß der elektrischen Ladung nicht in stärkerem Maße in Frage kommen kann, ist sicher, daß die Form des Kolloid-Teilchens sich mit der Viscosität stetig verändert. Es ist daher

möglich, daß die Poly-styrole molekular gelöst und die Teilchen fadenförmig³⁾ sind. Bei niedermolekularen Poly-styrolen ist die Zunahme des spezifischen Volumens mit der Viscosität gering. Das spezifische Volumen nimmt aber bei höheren Homologen fast linear mit der Viscosität zu. Obwohl das Molekularvolumen viel kleiner ist als dem Staudingerschen Wirkungsbereich des Faden-Moleküls entspricht, ist es immerhin ziemlich groß und beträgt bei dem höchst-viscosen Präparat etwa 7510 (vergl. Tabelle 4). Aus dieser Berechnung geht hervor, daß der sog. Wirkungsbereich der Moleküle im Sinne von Staudinger für die Viscosität der Kolloidlösung bedeutungslos ist.

Tabelle 4: Das Gesamtvolumen des Kolloid-Teilchens und der Wirkungsbereich der 0.1-grundmolaren Lösung einiger Poly-styrole in Prozenten des Gesamtvolumens der Lösung.

Molekulargewicht nach Staudinger	$(\eta_{sp}/c_m)_{\lim c_m \rightarrow 0}$	Molekular- volumen φ_m	Gesamtvolumen des Kolloid- teilchens in %	Wirkungs- Bereich aller Moleküle in %
5200	1.02	400	4	25
23000	3.96	810	8.1	100
120000	21.00	2860	28.6	550
440000	76.00	7510	75.1	2000

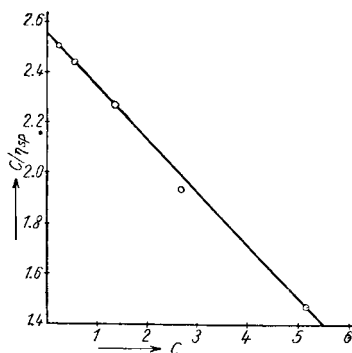


Fig. 3:

c/η_{sp} , c — Funktion der polymeren ω -Oxy-decansäure vom Molekulargewicht 5670 bei 50°.

gewicht zu. Dies stimmt mit der Annahme sehr gut überein, daß die Substanzen molekular gelöst sind.

Polymere ω -Oxy-decansäure.

Als zweites Beispiel wurden das spezifische Volumen und der Form- und Ladungs-Faktor von ω -Oxy-decansäure berechnet. Die Viscositäts-Daten stammen aus der Untersuchung von E. O. Kraemer und F. J. van Natta⁴⁾. Diese Substanz ist besonders geeignet für eine derartige Untersuchung, weil durch Endgruppen-Bestimmung das Molekulargewicht ziemlich genau ermittelt ist. Fig. 3 zeigt in einem Beispiel die Anwendbarkeit der Gleichung (1). In Tabelle 5 sind die Berechnungsergebnisse angegeben. Danach nehmen auch bei der polymeren ω -Oxy-decansäure a und φ mit dem Molekulargewicht zu.

Dies stimmt mit der Annahme sehr gut überein, daß die Substanzen molekular gelöst sind.

³⁾ Die Teilchen sind wahrscheinlich nicht langgestreckt, wie Staudinger annimmt, sondern gekräuselt oder spiralg aufgerollt, weil der gefundene Form- und Ladungs-Faktor viel kleiner ist als er sich aus der Theorie von R. Eizenschitz (Ztschr. physikal. Chem. (A) **163**, 133 [1933]) und W. Kuhn (Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 1427 [1933]) ergibt. W. Kuhn ist auch durch Untersuchung der Doppelbrechung zur ähnlichen Folgerung gekommen.

⁴⁾ E. O. Kraemer u. F. J. van Natta, Journ. physical Chem. **36**, 3186 [1932].

Tabelle 5: Viscositäts-Eigenschaften der polymeren ω -Oxy-decansäure in Tetrachlor-äthan bei 25° und 50°.

Molekulargewicht		780	1710	5670	9330	25200
$(\eta_{sp}/c) \lim_{c \rightarrow 0}$	25°	0.116	0.174	0.422	0.653	1.84
	50°	0.095	0.147	0.392	0.602	1.75
a	25°	2.44	3.93	4.52	5.48	7.95
	50°	2.85	3.68	4.78	5.07	9.1
η	25°	4.65	4.42	8.95	11.9	23.2
	50°	3.34	4.0	8.2	11.9	19.2

b) Natürliche hochmolekulare Verbindungen.

In den vorhergehenden Mitteilungen⁵⁾ wurde schon gezeigt, daß die Größe des Form- und Ladungs Faktors bei Nitro-cellulose-Präparaten mit ungleicher Viscosität, sowie bei verschiedenen Stärke-Arten unabhängig von der Viscosität ist und um den für das ladungs-freie und kugelförmige Teilchen charakteristischen Wert 2.5 schwankt. Daher haben wir angenommen, daß die Kolloid-Teilchen in solchen Lösungen fast ladungs-frei und kugelförmig sind. Um diese Beziehung noch näher zu studieren, wurde die Viscositäts-Messung von hoch- und von niedrig-nitrierten Nitro-cellulosen in 10 verschiedenen Flüssigkeiten durchgeführt. Wie demnächst^{5a)} ausführlich berichtet wird, schwankt der a-Wert zwischen 2.50 und 3.58. Der Wert weicht also nicht sehr stark von 2.5 ab⁶⁾.

Bei Kautschuk liegen die Verhältnisse ähnlich. Tabelle 6 zeigt die Viscositäts-Eigenschaften der für verschiedene Zeitdauer gewalzten Kautschuk-Präparate. Die Daten wurden der Arbeit von Fikentscher und Mark⁷⁾ entnommen. Es ist bemerkenswert, daß der a-Wert nur bei dem ungewalzten Kautschuk ziemlich klein ist und bei allen anderen Präparaten unabhängig von der Viscosität zwischen 3.22—3.89 liegt. Es geht hieraus hervor, daß die Kautschuk-Teilchen in der Lösung, unabhängig von der Walzdauer, annähernd gleichförmig sind.

Tabelle 6: Viscositäts-Eigenschaften von bei verschiedener Zeitdauer gewalzten Kautschuk-Präparaten in Chlor-benzol.

Walzungs-Dauer in Min.	0	30	50	75	140	175	225
$(\eta_{sp}/c) \lim_{c \rightarrow 0}$	4.16	3.80	2.0	1.09	0.81	0.745	0.629
a	1.85	3.89	3.65	3.76	3.22	3.3	3.7
η	225	97.6	54.8	29.2	26.0	22.4	17

Vergleich der Viscositäts-Eigenschaften von synthetischen und natürlichen hochmolekularen Verbindungen.

Zum Vergleich der Viscositäts-Eigenschaften von synthetischen und natürlichen hochmolekularen Verbindungen ist in Fig. 4 die Beziehung

⁵⁾ l. c.^{5a)} Kolloid-Ztschr. (im Druck).

⁶⁾ Innerhalb einer Reihe von Cellulose-Derivaten, wie z. B. bei Fraktionen eines Acetyl-cellulose-Präparates oder bei Nitro-cellulose-Präparaten, die in Abhängigkeit von der Zeit mit Wasser unter Druck erhitzt worden sind, findet man mitunter einen mehr oder weniger regelmäßigen Gang des a-Wertes mit der Viscosität. Es wird hierüber demnächst von M. Taniguchi berichtet.

⁷⁾ H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929].

zwischen dem Form- und Ladungs-Faktor a und der Viscosität graphisch dargestellt (a ist Ordinate, $\log[(\eta_{sp}/c)_{\lim c=0} \times 100]$ Abzisse).

Aus der Figur geht hervor, daß bei synthetischen hochmolekularen Verbindungen, wie z. B. bei Poly-styrolen und polymeren ω -Oxy-decansäuren, die Größe a mit $\log[(\eta_{sp}/c)_{\lim c=0} \times 100]$ stetig und fast linear zunimmt,

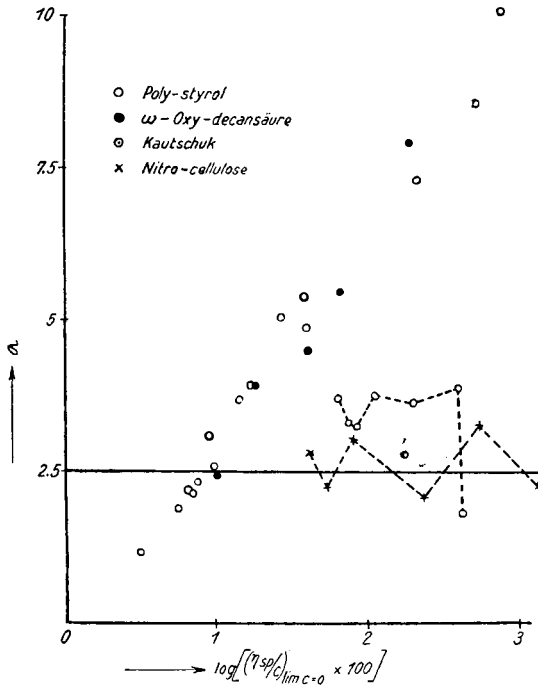


Fig. 4.

Beziehung zwischen der Viscosität $(\eta_{sp}/c)_{\lim c=0}$ und dem Form- und Ladungs-Faktor a .

während sie bei den Nitro-cellulosen und Kautschuk unabhängig von der Viscosität ist. Wenn, wie Staudinger annimmt, der Lösungs-Zustand von natürlichen und synthetischen Verbindungen gleich wäre und die Kolloid-Teilchen Faden-Moleküle darstellten, dann hätten auch Nitro-cellulose und Kautschuk je nach der Viscosität variierende Größen von a haben müssen. In dieser Beziehung kann ein grundlegender Unterschied der Viscositäts-Eigenschaften von synthetischen und natürlichen hochmolekularen Verbindungen nicht mehr von der Hand gewiesen werden. Es ergibt sich, daß die von Staudinger für die synthetischen hochmolekularen Verbindungen aufgefundene Viscositäts-Regel nicht auf organisierte Substanzen, wie Cellulose, Stärke und Kautschuk, übertragbar ist. Das Ergebnis steht in völliger Übereinstimmung mit

den früheren Untersuchungen von K. Hess, I. Sakurada und Mitarbeitern⁸⁾. Mit Ausnahme der niedermolekularen Glieder verändert sich das spezifische Volumen in den beiden Fällen fast linear mit der Viscosität. Die Frage, ob das große spezifische Volumen von natürlichen und synthetischen hochmolekularen Verbindungen auf eine gleiche Ursache zurückzuführen ist, kann noch nicht entschieden werden. Auf jeden Fall ergibt sich, daß zwischen den Lösungen künstlicher Hochpolymerer und denen der hochmolekularen organischen Naturstoffe ein grundsätzlicher

⁸⁾ 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]; I. Sakurada u. S. Lee, Kolloid-Ztschr. **61**, 50 [1932]; vergl. ferner K. Hess u. B. Rabino-witsch, B. **65**, 1407, 1856, 1937.

Unterschied besteht, so daß die Heranziehung der künstlichen Hochpolymeren als Modell für den Aufbau der hochmolekularen Naturstoffe unzulässig ist. Diese Folgerung wird auch dann nicht erschüttert, wenn sich herausstellen sollte, daß die der vorausgehenden Ableitung zugrunde liegenden theoretischen Voraussetzungen nicht zutreffen.

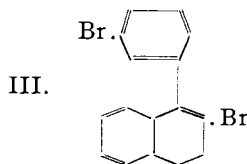
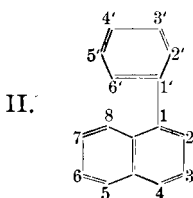
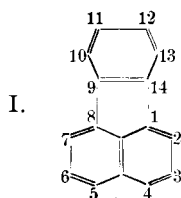
Hrn. Prof. G. Kita möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an meiner Arbeit herzlich danken.

200. Julius v. Braun und Ernst Anton: Fluoranthen und seine Derivate, V. Mitteil.¹⁾: Substitutions-Verhältnisse beim α -Phenyl-naphthalin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Mai 1934.)

Der Gang der Substitution beim Fluoranthen (I) ist, wie wir in letzter Zeit zeigen konnten, einem sehr einfachen Gesetz unterworfen²⁾: die Stellen



4 und 12 sind die empfindlichsten. Bei der Bromierung, Nitrierung und Sulfonierung wird vorwiegend 4, in viel kleinerem Ausmaße 12 substituiert, bei den unter dem Einfluß von AlCl_3 erfolgenden Substitutionen (Einwirkung von Benzoylchlorid, Oxalylchlorid, Phthalsäure-anhydrid) richtet sich dagegen der Hauptangriff auf 12 und nur untergeordnet auf 4³⁾. Es war unter diesen Umständen von Interesse zu prüfen, wie sich allen beim Fluoranthen geprüften Reagenzien gegenüber das α -Phenyl-naphthalin (II) verhalten würde, das sich vom Fluoranthen nur durch das Fehlen der die C-Atome 8 und 9 verknüpfenden Bindung unterscheidet, und aus dem sich im Steinkohlenteer das erstere vielleicht durch Dehydrierung bildet.

Die Verhältnisse sind bis jetzt nur lückenhaft geprüft worden: wie die von Weiß und Woydlich⁴⁾ zuerst ausgeführten, später von Vesely und Sturša⁵⁾ ergänzten Versuche gezeigt haben, wird α -Phenyl-naphthalin zum mindesten ganz vorwiegend in 4-Stellung mononitriert und auch monobromiert: denn aus der Nitroverbindung ließ sich über die Aminoverbindung die Bromverbindung gewinnen. Um eine vollständigere Parallele mit dem

¹⁾ IV. Mitteil.: A. 496, 172 [1932].

²⁾ siehe I) u. A. 488, 111 [1931].

³⁾ Demzufolge entstehen bei allen Disubstitutionen, wie wir demnächst zeigen werden, Fluoranthen-Derivate mit Substituenten, die vorwiegend in 4 und 12, bzw. 4 und 11 fixiert sind.

⁴⁾ Monatsh. Chem. 46, 453 [1925].

⁵⁾ C. 1933, II 3849; vergl. ferner Vesely u. Jakeš, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 954 [1923].