

daß praktisch keine Reduktion eintritt; das Äquivalentgewicht der bei der Verseifung entstehenden Säure war nur unbedeutend höher geworden: der hydrierte Ester enthielt 0.20 bzw. 0.17 Doppelbindungen pro Mol, die Äquivalentgewichte waren 317 bzw. 340 (Ölsäure-ester 312).

Andere Fettsäure-ester haben wir nicht untersucht, da sich besonders auf festen Substanzen alsbald eine Haut bildet, die stark rekombinierend wirkt; durch die Rekombinations-Wärme verdampft allmählich die feste Substanz, wie es z. B. an den Paraffinen  $C_{31}$  und  $C_{62}$  beobachtet wurde.

Es wurden auch einige orientierende Versuche mit Olivenöl ausgeführt. Es ist schon bei 40-proz. Hydrierung und etwa 50° außerordentlich zähe, wird beim Abkühlen schmalzig; Geruch und Geschmack sind angenehm.

Hrn. Prof. Dr. Pummerer danken wir für die Unterstützung, die er unseren Arbeiten angedeihen ließ. Dem Nürnberger Sonderfonds für wissenschaftliche Arbeiten an der Universität Erlangen haben wir für die Bereitstellung von Mitteln zu danken, der eine von uns der Liebig-Stiftung für ein Stipendium. Hr. Dr. Meister hatte die Liebesswürdigkeit, die Verbrennungen für uns zu machen.

## 142. K. Hess und W. Philippoff: Über die Konzentrations-Abhängigkeit der Zähigkeit bei Cellulose-estern<sup>1)</sup>.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 4. März 1935.)

### 1) Einleitung.

In vorangehenden Untersuchungen ist durch osmotische Messungen auf Grund von Dampfspannungs-Bestimmungen festgestellt worden, daß die Molekülgröße von Acetyl-cellulose (Grenzdextrin-acetate<sup>2)</sup>, Fraktionen von technischem Cellit<sup>3)</sup>) in Eisessig-Lösung konzentrations-abhängig ist. Die Änderung der Molekülgröße erfolgt nicht stetig mit der Konzentration, sondern stufenweise, indem beim Verdünnen bei bestimmten, für jedes Präparat charakteristischen Konzentrations-Werten zeitlich verfolgbare Änderungen beobachtet werden, die jeweils zu Molekülen der halben Größe führen. Bei ein und demselben Präparat wird demzufolge bei Konzentrations-Änderung in genügend weitem Bereich eine polymere Reihe durchlaufen, deren Glieder im Verhältnis geradzahlig Vielfacher von 2 stehen. So wurden für die früher beschriebenen beiden Grenzdextrin-acetate<sup>4)</sup> und für die Cellit-Fraktionen mit abnehmender Konzentration nacheinander die Molekülgrößen  $(C_6)_{32}$ ,  $(C_6)_{16}$ ,  $(C_6)_8$ ,  $(C_6)_4$  und  $(C_6)_2$  beobachtet.

Um festzustellen, ob diese Erscheinung auch in anderen physikalischen Kostnanten zum Ausdruck kommt, wurde zunächst die Konzentrations-Abhängigkeit der Zähigkeit bestimmt, wobei in erster

<sup>1)</sup> Die vorliegende Untersuchung ist in ständiger Aussprache auch mit Hrn. Dr. Max Ulmann ausgeführt worden. Hess.

<sup>2)</sup> K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 2131 [1934].

<sup>3)</sup> M. Ulmann, B. **68**, 134 [1925].

<sup>4)</sup> K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 52 [1931]; K. Hess, C. Trogus u. K. Dziengel, A. **501**, 49 [1933].

Linie die Cellit-Fractionen herangezogen wurden, da diese eine wesentlich höhere Viscosität als die Grenzdextrin-acetate zeigen. In unmittelbarem Anschluß an die bisherigen osmometrischen Messungen wurden die Zähigkeits-Messungen in Eisessig-Lösung ausgeführt. Außerdem wurde Nitrocellulose-Amylacetat untersucht.

Da bei den osmometrischen Versuchen die in Frage stehenden Unstetigkeiten in sehr engen Konzentrations-Intervallen auftreten, war es notwendig, auch bei den Viscositäts-Messungen auf enge Konzentrations-Intervalle besonderen Wert zu legen. Trotz des großen bekannten Versuchsmaterials auf diesem Gebiet sind unseres Wissens bisher Messungen mit sehr engen Konzentrations-Intervallen noch nicht ausgeführt worden.

## 2) Messungen an Cellit in Eisessig.

In Fig. 1 ist das Ergebnis der Viscositäts-Messung für 4 Cellit-Fractionen (D 1 bis D 4) eines handels-üblichen Cellits (I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Dormagen, aus dem Jahre 1930) wiedergegeben, die von Hrn. M. Ulmann in der früher angegebenen Weise<sup>5)</sup> hergestellt worden waren. D 1 und D 2 entsprechen der früheren Gesamtfraction I, D 3 entspricht der Fraction II und D 4 der Fraction III<sup>6)</sup>.

Aus den Kurven der Fig. 1 geht unzweifelhaft hervor, daß  $\eta_{sp}$  sich mit der Konzentration nicht stetig ändert, sondern daß deutlich ausgebildete Knicke im Kurvenverlauf auftreten.

Trotzdem die Interpretation einer experimentellen Punktreihe durch einen Zug gewinkelter Geraden an sich gewagt ist, ist die Ausbildung der Knickpunkte in den untersuchten Fällen doch so ausgeprägt, daß diese Interpretation zumal im Hinblick auf die parallelen osmometrischen Messungen berechtigt erscheint.

Es hat sich weiter gezeigt, daß die Interpolations-Geraden, die zur Darstellung der Resultate von allen 4 Fractionen verwendet wurden, ganz bestimmte Neigungen haben, die untereinander für alle Fractionen dieselbe Gesetzmäßigkeit aufweisen. Wie bei den osmometrischen Messungen eine sprunghafte Änderung von  $P/c$  (bzw. Molekülgröße) mit Änderung der Konzentration in Potenzen von 2 auftritt, können entsprechend Tabelle 1 bei den Viscositäts-Messungen die Neigungswinkel  $\Delta\eta_{sp}/\Delta c$  innerhalb der

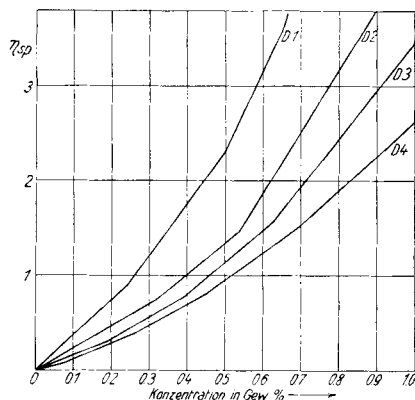


Fig. 1. Abhängigkeit von  $\eta_{sp}$  von der Konzentration bei den Cellit-Fractionen D 1 bis D 4 (schematisch).

<sup>5)</sup> M. Ulmann, B. 68, 144 [1935].

<sup>6)</sup> Um Verwechslungen zu vermeiden, wählen wir die obige Neuzeichnung der Fractionen, zumal bisher parallele osmometrische und viscosimetrische Messungen an ein und demselben Präparat noch nicht durchgeführt wurden.

Tabelle 1: Zusammenstellung der ermittelten Werte für  $\Delta\gamma_{sp}/\Delta c$  bei D1, D2,

n als Exponent von $\sqrt[2]{}$	x von ( $C_6$ ) <sub>x</sub>	Berechnete mittlere Neigungen		$\Delta\gamma_{sp}/\Delta c$		
		Viscosi- meter 1	Viscosi- meter 2	D 1		
				1*** 1****	2	3
0	1*	0.058	0.064	—	—	—
1	2	0.082	0.090	—	—	—
2	4	0.116	0.128	0.120	—	—
3	8	0.164	0.180	—	0.185	0.185
4	16	0.232	0.256	0.234	0.278	—
5	32	0.328	0.360	—	—	—
6	40**	—	0.405	—	0.425	0.405
7	64	0.464	0.512	0.440	—	—
8	128	—	0.720	—	0.696	—

\* Bei den osmotrischen Messungen nimmt dieser Wert eine Sonderstellung ein. Nach Tabelle 5 ist er aber viscosimetrisch einwandfrei festgestellt.

\*\* Obgleich dieser Wert nicht zu der aufgestellten Quadratwurzel-Beziehung paßt, ist er auch bei Wiederholung des Versuches beobachtet worden.

\*\*\* Nummer der Versuchsreihe.

\*\*\*\* Nummer des verwendeten Viscosimeters.

Versuchs-Genauigkeit stets als Produkt aus einer Konstanten und  $\sqrt[2]{n}$  dargestellt werden, wobei n ganzzahlig 0 bis 8 sein kann:

$$\Delta\gamma_{sp}/\Delta c = k \sqrt[2]{n} \quad ?).$$

Setzt man voraus, daß aus Bestimmungen der Dampfspannungs-Erniedrigung auf Grund isothermer Destillation tatsächlich Molekulargewichte errechnet werden dürfen, so entspricht die Änderung des Molekulargewichtes um das Zweifache einer Änderung  $\Delta\gamma_{sp}/\Delta c$  um das  $\sqrt[2]{2}$  fache.

Temperatur-Einfluß<sup>8)</sup>: Da man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß der festgestellte Molekül-Zerfall durch steigende Temperaturen begünstigt wird, wurden genaue Messungen der Temperatur-Abhängigkeit der Zähigkeit in dem bisher für die osmotrischen Bestimmungen noch nicht benutzten breiten Temperatur-Bereich von 20—100° durchgeführt.

Um sicher zu sein, daß der durch die Temperatur-Verschiebung erwartete, in der Viscosität zum Ausdruck kommende Molekül-Zerfall bei der Messung beobachtet wird, wurde für den Temperatur-Versuch zunächst eine Konzentration (0.55% von Präparat D 1) gewählt, die bei etwas höherer Konzentration als die für einen Knickpunkt der Viscositäts-Konzentrations-Kurve (D 1 in Fig. 1) bzw. als die für den Sprung in der osmotischen Druck-Konzentrations-Kurve liegt.

<sup>7)</sup> Die in Tabelle 1 (vergl. auch Tabelle 3, 4 und 5) durchgeführte Bestimmung der Neigung  $\Delta\gamma_{sp}/\Delta c$  entspricht der linearen Interpolierung in den Kurven der Fig. 1, 3, 4 und 7. Diese Bestimmung kann selbst verständlich nach bekannten Verfahren noch wesentlich unabhängiger von zufälligen Beobachtungs-Fehlern durchgeführt werden, worauf aber im Hinblick auf die Eindeutigkeit der Ergebnisse vorläufig verzichtet wurde.

<sup>8)</sup> vergl. dazu K. Hess u. B. Rabinowitsch, B. **65**, 1407, 1856 [1932].

D3 und D4 im Vergleich mit den berechneten mittleren Neigungen.

beobachtet

D 2			D 3		D 4		
1	2	3	1	2	1	2	3
1	1	1	1	1	1	1	2
—	—	—	—	—	—	0.067	0.062
0.115	0.125	0.110	0.094	0.080	0.084	0.091	0.090
—	0.145	0.158	0.144	—	0.155	0.177	0.180
0.224	—	—	0.248	0.244	0.238	—	—
0.322	0.350	0.323	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

In Fig. 2, obere Kurve, ist das Meßergebnis wiedergegeben. Es geht zunächst daraus hervor, daß auch im Laufe der Temperatur-Änderung deutlich ausgeprägte Knicke auftreten, nach denen in bestimmten Temperatur-Bereichen konstante Temperatur-Koeffizienten der Viscosität ( $\Delta\eta_{sp}/\Delta t$ ) vorliegen.

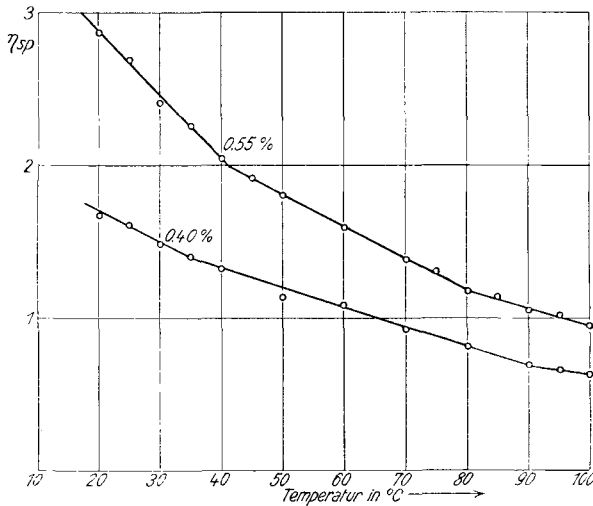


Fig. 2. Temperatur-Abhängigkeit von  $\eta_{sp}$  für Cellit-Fraktion I a in Eisessig (vergl. auch Tabelle 7).

Ferner wurde durch Verdünnen der gemessenen Lösung auf 0.40% eine Lösung hergestellt, deren Konzentration sicher unterhalb des in Frage stehenden Knickpunktes der  $\eta_{sp}$ , c-Kurve für D 1 in Fig. 1 liegt. Die Bestimmung der Zähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur dieser Lösung ist in der unteren Kurve der Fig. 2 wiedergegeben. Es geht daraus hervor, daß nach der Verdünnung erwartungsgemäß der höhere Temperatur-Koeffizient (der der größeren Molekülarart entspricht) nicht mehr beobachtet wird,

während die beiden anderen Temperatur-Koeffizienten der vorangehenden Meßreihe auch nach der Verdünnung unverändert auftreten. Außerdem beobachtet man entsprechend dieser Kurve bei 90—100° noch einen weiteren kleineren Temperatur-Koeffizienten.

In Tabelle 2 sind die ermittelten Temperatur-Koeffizienten ( $\Delta\eta_{sp}/\Delta t$ ) für die beiden Lösungen zusammengestellt. Es ergibt sich, daß auch die Temperatur-Koeffizienten untereinander in einer gesetzmäßigen Beziehung (Spalte 4 der Tabelle 2) stehen.

Tabelle 2: Temperatur-Koeffizienten ( $\Delta\eta_{sp}^{(0)}$ ) für D 1 in Eisessig.

0.55-proz. Lösung	0.40-proz. Lösung	Mittel- wert	Ver- hältnis
0.20 <sub>7</sub>	—	0.20	$\sqrt{32}$
0.10 <sub>6</sub>	0.09 <sub>6</sub>	0.10	$\sqrt{8}$
0.07 <sub>1</sub>	0.06 <sub>6</sub>	0.07	$\sqrt{4}$
—	0.03 <sub>6</sub>	0.03 <sub>6</sub>	1

Nach diesen Versuchen besteht also eine Temperatur-Beeinflussung des Molekül-Zerfalls in dem Sinne, daß bei steigender Temperatur die größeren Moleküle vollkommen reversibel in kleinere zerfallen.

### 3. Messungen an Trinitro-cellulose in Amylacetat.

Die beschriebenen Erscheinungen sind nicht auf das System Cellit-Eisessig beschränkt, sondern finden sich auch in anderen Fällen wieder. Wir sind mit der systematischen Ausarbeitung noch beschäftigt und geben im folgenden nur ein Beispiel für das Verhalten von Trinitro-cellulose in Amylacetat wieder, aus dem hervorgeht, daß die Erscheinungen für Cellulose-ester-Lösungen anscheinend eine allgemeinere Bedeutung besitzen. Die Meßergebnisse sind in Fig. 3 wiedergegeben. Danach tritt bei dem verwendeten Nitro-cellulose-Präparat  $\Delta\eta_{sp}/\Delta c$  in Verhältnissen 1:  $\sqrt{2}$ :  $\sqrt{6}$  auf<sup>9)</sup>. Es ist bemerkenswert, daß in diesem System die für den vermuteten Molekül-Zerfall notwendige Konzentration um etwa eine Größenordnung niedriger ist, als bei Cellit-Fraktion D 1 in Eisessig.

### 4. Zur Frage der Reproduzierbarkeit der Viscositäts-Messungen.

In Fig. 4 ist das Meßergebnis von 3 parallelen Versuchsreihen (1, 2 und 3) für die Cellit-Fraktion D<sub>2</sub> wiedergegeben, bei denen aus jeweils getrennt angesetzten Stammlösungen von 1% ausgegangen wurde. Bei den Konzentrationen oberhalb 0.3% beobachtet man bei den Verdünnungs-Versuchen starke Streuungen für die Viscosität in dem Sinne, daß — wie besonders aus Versuch 1 und 3 hervorgeht<sup>10)</sup> — die Viscositäts-Kurven parallel verschoben erscheinen (gleiche Neigungswinkel entsprechend  $(C_6)_{32}$ ). Unterhalb

<sup>9)</sup> Dieses Verhältnis würde daraufhin deuten, daß sich in diesen Lösungen die Molekülgrößen wie 1:2:6 verhalten.

<sup>10)</sup> Die Versuchsreihe 2 zeigt bei höheren Konzentrationen aus unbekanntem Gründen starke Streuungen. Wir haben sie der Vollständigkeit halber mit angeführt.

0.3% laufen die Kurven in eine einzige mit der Neigung entsprechend  $(C_6)_4$  zusammen.

Wie aus Fig. 4 hervorgeht, liegen in dem Gebiet des Zusammenlaufs

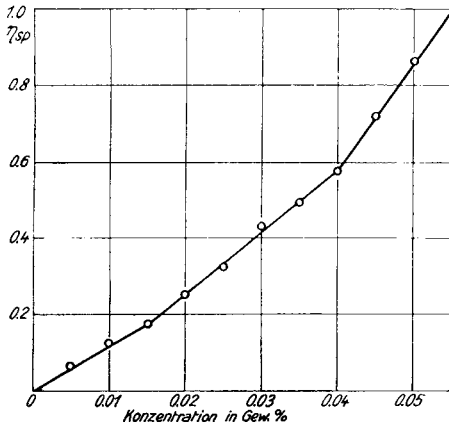


Fig. 3. Abhängigkeit von  $\eta_{sp}$  von der Konzentration bei Trinitro-ramie in Amylacetat (vergl. auch Fig. 6).

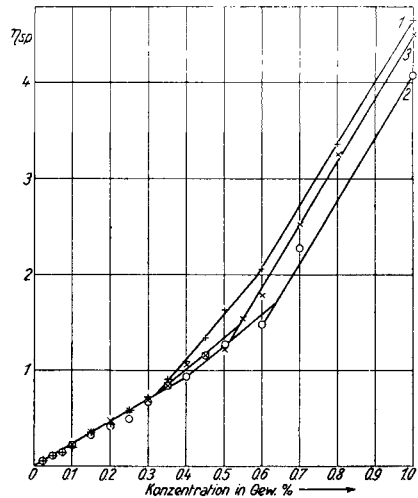


Fig. 4. Reproduzierbarkeit  $\eta_{sp}/c$ -Kurve bei Cellit-Fraktion D 2.

der Kurven (also zwischen 0.3 und 0.6%) besonders unübersichtliche Verhältnisse vor. Bei Versuchsreihe 2 und 3 tritt die Neigung entsprechend  $(C_6)_8$  auf, während bei Versuchsreihe 1 nur eine Neigung entsprechend  $(C_6)_{16}$  festzustellen ist. Wie aus Tabelle 1 (S. 690/1) hervorgeht, sind ähnliche Beobachtungen auch bei den anderen Cellit-Fractionen gemacht worden, indem z. B. bei Fraktion D 1 in analog durchgeführten Parallelversuchen in einem Versuch als kleinste Neigung  $(C_6)_4$  und in zwei anderen Versuchen kleinste Neigungen entsprechend  $(C_6)_8$  gemessen wurden.

Bei gleichen Lösungen, die aus ein und derselben Stammlösung durch Verdünnen auf dieselbe Konzentration erhalten wurden, haben wir die beschriebenen Streuungen nicht beobachtet (vergl. Tabelle 3 und 4). Es ist daher für die Versuchsführung notwendig, daß alle Lösungen einer Versuchsreihe durch Verdünnen ein und derselben Stammlösung und nicht etwa jede Konzentration einzeln durch Zusammenwägen hergestellt werden.

### 5. Folgerungen.

Aus den gemessenen Kurven geht hervor, daß, wie schon von verschiedenen Seiten wiederholt festgestellt worden ist, bei kleinen Konzentrationen, oft unterhalb 0.1%, die Zähigkeit  $\eta_{sp}$  proportional der Konzentration bzw.  $\eta_{sp}/c$  konstant wird. Bekanntlich ist dieser Zusammenhang von verschiedenen Autoren (Einstein, Jeffery, Eisenschitz, W. Kuhn) theoretisch begründet worden. Wie aber die  $\eta_{sp}, c$ -Kurve bei einer mit der Konzentration veränderlichen Molekülgröße verläuft, ist theoretisch noch nicht erfaßt worden. Der Verlauf der Kurve oberhalb der ersten Änderung des Molekulargewichtes ist dementsprechend noch

nicht vorauszusagen. Wenn die mit weiter zunehmender Konzentration auf Grund osmotischer Messungen einwandfrei ermittelten, sprungweise auftretenden Molekulargrößen (im Verhältnis  $2^n$ ) in einem linearen Zusammenhang mit der Zähigkeit ständen, wären im Verlauf der  $\eta_{sp}$ , c-Kurve nicht, wie beobachtet, Knicke, sondern Sprünge mit jeweils linearer Extrapolierung durch den Nullpunkt zu erwarten, wobei die entsprechenden Neigungen im Verhältnis von  $2^n$  zueinander stehen sollten. Da diese Erwartung nicht zutrifft, muß angenommen werden, daß die Zähigkeit selbst und die Molekülgröße bei diesen Substanzen nicht in diesem einfachen Verhältnis zueinander stehen<sup>11)</sup>.

Die gefundene Gesetzmäßigkeit zwischen  $\Delta\eta_{sp}/\Delta c$  und dem osmotischen Druck bzw. der Molekülgröße:

$$\Delta\eta_{sp}/\Delta c = k \sqrt{2^n}$$

steht in einer bemerkenswerten Übereinstimmung mit der Beziehung zwischen Molekülgröße und Zähigkeit, die unlängst W. Kuhn<sup>12)</sup> auf Grund seiner Vorstellung von geknäuelten Molekülen theoretisch abgeleitet hat. Nach W. Kuhn ist das in der Lösung von geknäuelten Molekülen eingenommene Volumen proportional  $\sqrt{L}$  ( $L$  = Kettenlänge) bzw. proportional  $\sqrt{M}$  ( $M$  = Molekulargewicht), was nach der vorliegenden Untersuchung für die erste Stufe ( $\eta_{sp}$  als Funktion von  $c$  linear durch den Nullpunkt gehend) Gültigkeit haben könnte. Ob aber diese Übereinstimmung von tiefergehender Bedeutung ist, läßt sich zunächst noch nicht übersehen.

Wie unübersichtlich die Beziehung zwischen Zähigkeit und Molekülgröße tatsächlich ist, ging bereits aus früheren Untersuchungen hervor, nach denen Cellobiose-acetat, Grendextrin-acetat und die Cellit-Frakt'ionen bei gleicher Konzentration (etwa 0.1%) gleiche Molekulargewichte (bezogen auf  $(C_6)$ ) zeigen, während sich  $\eta_{sp}$  etwa wie 1 : 10 : 100 verhält (1-proz. Lösungen)<sup>13)</sup>. Es besteht kein Zweifel, daß nur eine weitere Vertiefung des Versuchsmaterials unter Heranziehung noch anderer physikalischer Konstanten den noch ungeklärten Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Molekülgröße bei diesen Stoffen zu entschleiern vermag.

Wir betrachten daher die durchgeführten Messungen nur als einen ersten Schritt für die Aufgabe, die osmometrischen Messungen in Zusammenhang mit anderen physikalischen Konstanten zu bringen, und legen zunächst nur Wert auf die Feststellung, daß sich die auffallenden osmometrischen Unstetigkeiten im Verlauf der  $\eta_{sp}$ , c-Kurve wiederfinden.

Auf Grund der vorliegenden Erfahrungen dürfte es sich auch in anderen Fällen empfehlen, bei Viscositäts-Untersuchungen in ähnlicher Weise vorzugehen (Wahl kleiner Konzentrations-Intervalle, Herstellung der Lösungen aus einer Stammlösung).

<sup>11)</sup> Aus den beschriebenen Kurven könnte gefolgert werden, daß  $\eta_{sp}$  bei einer beliebigen Konzentration  $c$  eher den Charakter einer Integralfunktion hat, die sämtliche im Laufe der Konzentrations-Änderung vorausgegangenen Molekül-Änderungen umfaßt. Der einer derartigen Beziehung zugrunde liegende Mechanismus ist aber vorläufig noch gänzlich unklar. <sup>12)</sup> W. Kuhn, Kolloid-Ztschr. **68**, 2 [1934].

<sup>13)</sup> I. Sakurada u. K. Hess, B. **64**, 1181 [1931]; K. Hess u. B. Rabinowitsch, B. **65**, 1409 [1932], sowie bisher unveröffentlichte Messungen von I. Sakurada aus dem Jahre 1931.

Es sei schließlich noch bemerkt, daß die gewählte Darstellung der  $\eta_{sp}$ ,  $c$ -Kurve sehr nahe zu der oft benutzten empirischen Formel von Arrhenius:

$$\eta_{rel} = e^{kc}$$

steht, wobei  $c$  Konzentration,  $k$  eine charakteristische Konstante bedeutet. Der oben ermittelte Zug der gewinkelten Geraden umschmiegte diese Exponentialkurve.

## 6. Versuchs-Ausführung.

Alle Lösungen wurden durch Wägung hergestellt, wobei der Einfluß von Luft-Feuchtigkeit möglichst ausgeschlossen wurde. Die gewünschten Konzentrationen wurden durch Verdünnung einer 1-proz. Stammlösung mit Lösungsmittel hergestellt. Die Überführung der Lösungen in das Viscosimeter erfolgte unter Zwischenschalten eines kleinen Batist-Filters durch Überdrücken mit trockener Luft in bekannter Weise unmittelbar aus der Vorrats-Flasche.

Das benutzte Viscosimeter entsprach dem in den früheren Untersuchungen von Hess und Messmer<sup>14)</sup> und erwies sich nach Anbringung einiger kleiner Verbesserungen als sehr zweckmäßig. Da die Vorrichtung bisher noch nicht beschrieben ist, geben wir sie in Fig. 5 wieder. Es wurden zwei derartige Viscosimeter verwendet. Bei Viscosimeter 1 betrug die mittlere Schubspannung etwa 40 dyn/cm<sup>2</sup>, die Laufzeit für Eisessig 19.4'', bei Viscosimeter 2 etwa 20 dyn/cm<sup>2</sup>, die Laufzeit 204''.

Wegen der niedrigen Konzentrationen konnten bei der Bestimmung von  $\eta_{rel}$  die durch die Konzentrations-Verschiebung entstehenden Änderungen des spezifischen Gewichtes unberücksichtigt bleiben.

Die Temperatur-Konstanz (Viscosimeter im Thermostaten) betrug etwa  $\pm 0.1^\circ$ . Wie durch besondere Versuche ermittelt wurde, reicht diese Konstanz vollkommen aus. Die Zeit-Bestimmung erfolgte durch Abstoppen mit einer Stoppuhr mit Einteilung von 0.2''. Es wurden jeweils mindestens 6 Versuche für eine Lösung bzw. für eine Temperatur durchgeführt und deren Meßwerte unter Ausschluß des meist herausfallenden 1. Wertes (Temperatur-Einstellung) arithmetisch ermittelt.

Als Beispiel sei willkürlich die Messung der Ausflußzeit der 0.8-proz. Lösung von D 4 aus Tabelle 5 gewählt. Gemessene Zeiten: (580.2); 587.4; 586.0; 591.6; 585.0; 587.5. Mittelwert  $586.5 \pm 2.7''$ .

Die wahrscheinliche Gesamt-genauigkeit der Versuche beträgt mindestens 0.5% des Lösungsmittel-Wertes, was bei den großen beobachteten Effekten vollkommen ausreichend erscheint.

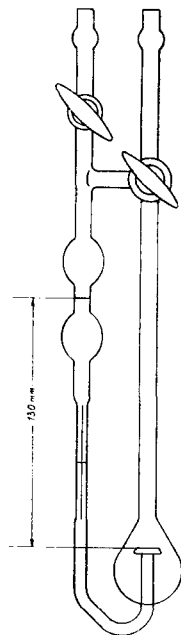


Fig. 5. Form des benutzten Viscosimeters für etwa 10 ccm Flüssigkeit;  $\phi = 0.7$  mm (bzw. 0.5 mm);  $l = 60$  mm.

<sup>14)</sup> K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. **444**, 326 [1925].



Prüfung auf Struktur-Viscosität: Um Störungen durch Struktur-Viscosität auszuschließen, wurde eine 1-proz. Dioxan-Lösung<sup>15)</sup> der höchstviscosen Fraktion D 1, bei der wegen der hohen Viscosität am ehesten Struktur-Viscosität zu erwarten war, in dem Überlauf-Viscosimeter nach Ostwald-Auerbach untersucht und in dem für die weiteren Messungen benutzten Schubspannungs-Bereich in Übereinstimmung mit der Erfahrung von Eisenschitz und Rabinowitsch<sup>16)</sup> normal befunden (vergl. Fig. 6), so daß die Verwendung eines gewöhnlichen Viscosimeters für die Bestimmung von  $\eta_{sp}$  bei den für die Untersuchung herangezogenen Präparaten berechtigt war.

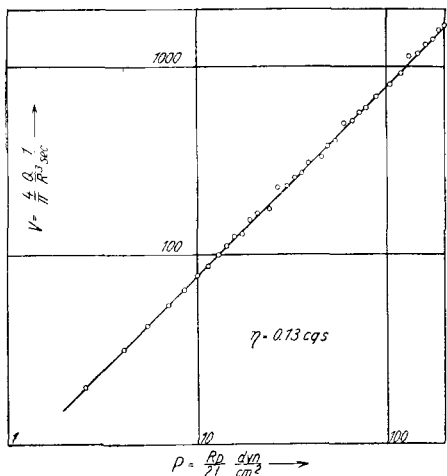


Fig. 6. Abhängigkeit von  $\eta$  von der Schubspannung bei Cellit-Fraktion D 1 (Überlauf-Viscosimeter nach Ostwald-Auerbach).

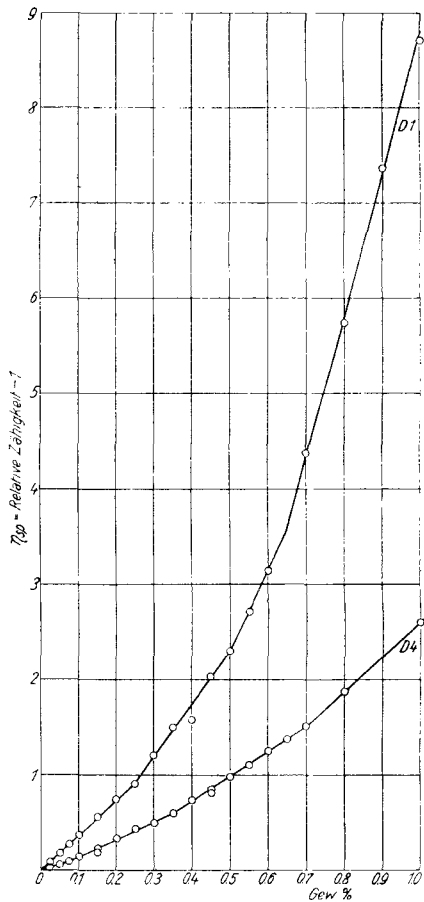


Fig. 7. Abhängigkeit von  $\eta_{sp}$  von der Konzentration bei Cellit-Fraktion D 1 und D 4 (Viscosimeter 2).

In Tabelle 3 sind Messungen und Auswertung für Fraktion D 1 und in Tabelle 4 dasselbe für Fraktion D 4 zusammengestellt (vergl. Fig. 7), wobei in beiden Fällen Viscosimeter 2 verwendet wurde. Die in den Tabellen 3 und 4 angegebenen Versuche sind wegen der langen Laufzeit des Viscosimeters besonders zuverlässig.

<sup>15)</sup> Die Messungen wurden in Dioxan ausgeführt, da sich dieses Lösungsmittel leichter handhaben läßt als Eisessig, bei dem die Lösungen unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit hergestellt werden müssen. Nach unseren Erfahrungen ist es berechtigt, in diesem Falle von den Ergebnissen bei Dioxan-Lösungen auf Eisessig-Lösungen zu schließen.

<sup>16)</sup> R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, B. 64, 2522 [1931].

Tabelle 3: Abhängigkeit von  $\eta_{sp}$  von der Konzentration für Cellit-Fraktion D1 in Eisessig bei 20.0°, Viscosimeter 2.

Konz. in %	Ausfluß-Zeiten in Sek.	$\eta_{sp}$	$\Delta\eta_{sp}$	$\Delta\eta_{sp}/\Delta c$ **)	Mittelwert	ber.
1.00	1982	8.72	1.37	0.685	} ..... 0.696	0.720
0.90	1705	7.35	1.62	0.810		
0.80	1372	5.73	1.36	0.680		
0.70	1095	4.37	1.22	0.610		
0.60	846	3.15	0.44	0.440		
0.55	757	2.71	0.41	0.410	} ..... 0.425	0.512
0.50	672	2.30	0.26	0.260		
0.45	621	2.04	0.46	0.460		
0.40	526	1.58	0.08	0.080		
0.35	509	1.50	0.30	0.300		
0.30	449	1.20	0.290	0.290	} ..... 0.278	0.256
0.25	390	0.910	0.150	0.150		
0.20	359	0.760	0.210	0.210		
0.15	317	0.550	0.165	0.165		
0.10	283	0.385	0.120	0.240		
0.075*)	251.5	—	—	—	} ..... 0.185	0.180
0.075	258	0.265	0.120	0.240		
0.050	234	0.145	0.045	0.090		
0.050*)	233	—	—	—		
0.025	224	0.100	0.100	0.200		
0.000	204	—	—	—		

\*) Wiederholung des vorangehenden Versuches mit neuer Lösung.

\*\*) Für alle Messungen an Cellit  $\Delta c = 0.05\%$ .Tabelle 4: Abhängigkeit von  $\eta_{sp}$  von der Konzentration für Cellit-Fraktion D4 in Eisessig bei 20.0°, Viscosimeter 2.

Konz. in %	Ausfluß-Zeiten in Sek.	$\eta_{sp}$	$\Delta\eta_{sp}$	$\Delta\eta_{sp}/\Delta c$	Mittelwert	ber.
1.0	735 ± 1	2.60	0.73	0.182	} ..... 0.181	0.180
0.8	586.5	1.87	0.36	0.180		
0.7	512	1.51	0.14	0.140		
0.65	484	1.370	0.125	0.125		
0.60	458	1.245	0.145	0.145		
0.55	429	1.100	0.125	0.125	} ..... 0.128 <sub>4</sub>	0.128
0.50	403	0.975	0.135	0.135		
0.45	376	0.840	0.105	0.105		
0.45*	369	0.810	—	—		
0.40	354	0.735	0.135	0.135		
0.35	327	0.600	0.100	0.100	} ..... 0.090	0.090
0.30	306	0.500	0.060	0.060		
0.30*	303	0.485	—	—		
0.25	294.6 ± 0.5	0.440	0.100	0.100		
0.25*	294.0	0.440	—	—		
0.20	274.0	0.340	0.110	0.110	} ..... 0.062	0.064
0.15	250.8	0.230	0.080	0.080		
0.15*	243.5	0.192	—	—		
0.10	235.0	0.150	0.058	0.116		
0.075	223.0	0.092	0.030	0.060		
0.050	217.0	0.062	0.031	0.062	} ..... 0.062	0.064
0.025	210.5	0.032	0.031	0.063		
0.000	204.0	0.000	—	—		

\*) Wiederholung des vorangehenden Versuches mit neuer Lösung.

In Tabelle 5 sind die entsprechenden Versuchs-Ergebnisse für Trinitro-cellulose in Amylacetat zusammengestellt, wobei Viscosimeter 1 verwendet wurde.

Tabelle 5: Abhängigkeit von  $\eta_{sp}$  von der Konzentration für Trinitro-cellulose<sup>17)</sup> in Amylacetat bei 20.0°, Viscosimeter 1.

Konz. in %	Ausfluß- Zeiten in Sek.	$\eta_{sp}$	$\Delta\eta_{sp}/\Delta c$ *)	Mittelwert ( $\pm 0.003$ )	ber.
0.050	32.8	0.860	0.140	} ..... 0.142	0.144
0.045	30.3	0.720	0.145		
0.040	27.7	0.575	0.080		
0.035	26.3	0.495	0.065	} ..... 0.080	0.083
0.030	25.2	0.430	0.105		
0.025	23.3	0.325	0.075		
0.020	22.0	0.250	0.075		
0.015	20.7	0.175	0.060		
0.010	19.8	0.125	0.063	} ..... 0.062	0.059
0.005	18.7	0.062	0.062		
0	17.6	—	—		

\*)  $\Delta c = 0.005\%$ .

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Temperatur-Messungen, die an 0.55-proz. und 0.4-proz. Eisessig-Lösung von D 1 mit Viscosimeter 2 ausgeführt wurden, zusammengestellt.

Tabelle 6: Abhängigkeit von  $\eta_{sp}$  von der Temperatur bei Cellit-Fraktion D 1 in Eisessig. 0.55%, Viscosimeter 2.

Temp. °	Ausflußzeiten in Sek.				$\eta_{sp}$	$\Delta\eta_{sp}/\Delta t$ **) Mittelwert
	Eis- essig	Lösung				
		steig. t	fall. t	Mittel- wert		
20	204.0	780	800	790	2.87	} ... 0.20 <sub>7</sub>
25	188.5*	—	695	695	2.69	
30	176.7	600	606	603	2.41	
35	165.5*	—	540	540	2.26	
40	156.4	476	478	477	2.04	
45	148.5*	—	433	433	1.92	} ... 0.10 <sub>6</sub>
50	141.0	394	—	394	1.80	
60	127.4	329	330	330	1.59	
70	116.4	277	279	278	1.38	
75	112.0*	—	258	258	1.30	
80	107.4	233	—	233	1.17	} ... 0.07 <sub>1</sub>
85	103.0*	—	221	221	1.14	
90	98.0	200	203	201.5	1.055	
95	94.0*	—	190	190	1.020	
100	90.0	175	—	175	0.945	

\*) Interpolierte Punkte.

\*\*)  $\Delta t = 5.0^\circ$ .

<sup>17)</sup> Das bei der Untersuchung der Nitro-cellulose benutzte Präparat war aus Ramie mit einem Nitrier-Gemisch bestehend aus 1 Vol.-Teil  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.52$ ) und 1 Vol.-Teil  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1.82$ ) bei 0—3° mit einer Reaktionsdauer von 20 Stdn. dargestellt worden. Stabilisierung durch 2-mal 3-stdg. Kochen mit Methanol. Die verwendete Ramie war aus Ramie-Bast hergestellt worden (13.7% N) (Entfernung der Inkrusten durch 5-maliges, je 48 Stdn. langes Extrahieren mit 5-proz. Natronlauge bei Raum-Temperatur).

Tabelle 6 (Fortsetzung): 0.40-proz. Lösung

Temp. °	Ausflußzeiten in Sek.				$\eta_{sp}$	$\Delta\eta_{sp}/\Delta t$ ** Mittelwert
	Eis- essig	Lösung				
		steig. t	fall. t	Mittel- wert		
20	204.0	545	545	545	1.67	0.06
25	188.5*	495	490.0	492.5	1.61	0.13
30	176.7	438.5	—	438.5	1.48	0.08
35	165.5*	400	397.0	398	1.40	0.080
40	156.4	362.5	—	362.5	1.32	0.095
50	141.0	302.0	300.0	301	1.13	0.025
60	127.4	265.0	—	265	1.08	0.075
70	116.4	225.0	—	225	0.930	0.058
80	107.4	195.0	—	195	0.815	0.062
90	98.0	165.2	—	165.2	0.690	0.030
95	94.0*	156.0	—	156.0	0.660	0.030
100	90.0	146.4	—	146.4	0.630	—

\*) Interpolierte Punkte.

\*\*)  $\Delta t = 5.0^\circ$ .

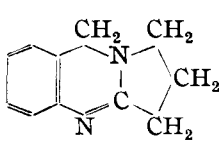
Es ist uns eine angenehme Pflicht, Fräulein Maria List für ihre ausgezeichnete Hilfe bei der Durchführung der Viscositäts-Messungen herzlich zu danken.

### 143. Ernst Späth, Friedrich Kuffner und Norbert Platzer: Synthese und Konstitution des Peganins (Vasicins).

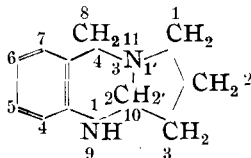
[Aus d. II. chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 18. März 1935.)

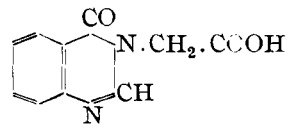
Ersetzt man im Peganin die Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff, so erhält man (über das Desoxy-chlor-peganin) eine bei 101—102° schmelzende Base, deren Konstitution I wir kürzlich durch Synthese mit Sicherheit festlegen konnten. Damit war auch das dem Alkaloid zugrundeliegende Ringsystem eindeutig ermittelt<sup>1)</sup>. Wenn man, um eine Nomenklatur der Peganin-Derivate zu ermöglichen, der tricyclischen Verbindung II den Namen Peganin zuerteilt, war das Peganin als ein Oxy-peganin-(9) zu bezeichnen, in welchem noch die Lage der Hydroxylgruppe bestimmt werden mußte. Eine teilweise Auswahl unter den Oxy-peganinen war durch die übrigen Abbau-Resultate gegeben, von denen die Identifizierung eines Produktes der Kaliumpermanganat-Oxydation von Peganin als [4-Oxo-3.4-dihydro-chinazoly-1-3]-essigsäure (III) am wichtigsten war<sup>2) 3)</sup>. Das Auftreten dieser



I.



II.



III.

[Pyrrolidino-1',2':3,2-(chinazolin-tetrahydrid-1.2.3.4)].

1) E. Späth, F. Kuffner u. N. Platzer, B. **68**, 407 [1935].2) E. Späth u. E. Nikawitz, B. **67**, 45 [1934].3) E. Späth u. F. Kuffner, B. **67**, 1494 [1934].