

mit Petroläther gereinigt. Gelbe Krystalle, die starke Enol-Reaktion zeigen. Schmp. 210° unt. Zers. Ausbeute 12%.

3.013 mg Sbst.: 5.286 mg CO₂, 1.118 mg H₂O.

C₈H₈O₆. Ber. C 48.00, H 4.03. Gef. C 47.81, H 4.15.

Recyclisierung der Penta-oxo-decansäure: 0.2 g der Säure werden in 10 ccm Methanol gelöst; in die Lösung wird bis zur Sättigung unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 1-stdg. Stehen wird mit 60 ccm Wasser verdünnt und mit viel Äther 5-mal ausgeschüttelt. Der getrocknete und im Vakuum vom Äther befreite Auszug hinterläßt Krystalle, die mehrmals aus Chloroform umgelöst werden und mit Butandion- γ -pyron-carbonsäure übereinstimmen.

145. H. Staudinger und F. Staiger: Über hochpolymere Verbindungen, 111. Mitteil.¹⁾: Viscositäts-Messungen an Paraffinen.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Br.]

(Eingegangen am 13. März 1935.)

I. Einleitung.

Die einfachen Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge von Faden-Molekülen sind hauptsächlich für die Molekulargewichts-Bestimmung von hochpolymeren Stoffen von Bedeutung²⁾. Es ist interessant, daß diese Zusammenhänge zuerst dort festgestellt wurden, um dann später bei niedermolekularen Stoffen bestätigt zu werden. Bei letzteren wurde die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes:

$$\eta_{sp} (1.4\%) = y \cdot n$$

(y = Viscosität eines Kettenatoms; n = Kettengliederzahl) von Nodzu³⁾ und Kern⁴⁾ an Paraffinen und von Ochiai⁵⁾ an Säuren und Estern nachgewiesen. Diese Beziehung gilt nur für Kohlenwasserstoffe und homöopolare C-, H- und O-haltige organische Verbindungen, deren Moleküle Stabform haben.

Da der y -Wert, also die Viscosität eines Kettenatoms in 1.4-proz. Lösung, von der Natur des Lösungsmittels abhängt, wurden nochmals exakte Bestimmungen dieses Wertes in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen, eine Untersuchung, die bei der Bedeutung dieser Viscositäts-Beziehung für die Molekulargewichts-Bestimmung der Hochmolekularen erforderlich war, hauptsächlich da bei hochmolekularen Produkten die Unterschiede in der spez. Viscosität ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln besonders hervortreten⁶⁾. Weiter schienen uns

¹⁾ 107.—110. Mitteil. erscheinen gleichzeitig in den Annalen. 106. Mitteil.: B. 68, 474 [1935].

²⁾ vergl. Buch von H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert. ³⁾ H. Staudinger u. R. Nodzu, B. 63, 721 [1930].

⁴⁾ H. Staudinger u. W. Kern, B. 66, 373 [1933].

⁵⁾ H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 35 [1931]; H. Staudinger u. R. C. Bauer †, Helv. chim. Acta 16, 418 [1933].

⁶⁾ vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 171, 129 [1934].

daher Viscositäts-Messungen in Lösungsmittel-Gemischen notwendig; dies veranlaßte nachstehende Arbeit, in der die spez. Viscosität von niedermolekularen Paraffinen unter verschiedenen Bedingungen studiert wird.

II. Methodisches⁷⁾.

Zu den Viscositäts-Messungen wurden die zu untersuchenden, sorgfältig gereinigten Substanzen in reinen, frisch destillierten Lösungsmitteln in geeichten 10-ccm-Kölbchen bei 20° gelöst, und von diesen durch ein Jenaer Glasfilter filtrierten Lösungen genau 3 ccm mit einer Pipette in die untere große Kugel eines Ostwaldschen Viscosimeters eingefüllt. Als Thermostat für das Viscosimeter diente ein großes Dewar-Gefäß von 2 l Inhalt. Die Messungen wurden bei 20°, 40° und 60° vorgenommen bei einer Temperaturkonstanz von mindestens $\frac{1}{10}^{\circ}$. Die obere Kugel des Ostwaldschen Viscosimeters hatte genau 1 ccm Inhalt, die untere 10 ccm, damit beim Ausfließen der Lösung aus der oberen Kugel in die untere die Niveau-Differenz möglichst wenig bemerkbar war. Die Länge der Capillare des benutzten Viscosimeters betrug 9.5 cm, ihr Halbmesser 0.17 mm. Die Capillaren-Weite wurde dabei so gewählt, daß die Durchflußdauer des Lösungsmittels 120—200 Sek. betrug. Die Durchflußzeit der Lösung soll mindestens 10 Sek. mehr betragen als die des Lösungsmittels. Die Durchflußdauer wurde anfangs mit Stoppuhren bestimmt, die $\frac{1}{10}$ Sek. abstoppen ließen, später mit Uhren, die ein Abstoppen von $\frac{1}{100}$ Sek. gestatteten. Jede Messung wurde etwa 5-mal wiederholt und der Mittelwert genommen. Das Viscosimeter war natürlich vor Luft-Feuchtigkeit geschützt. Zu jeder Messung wurde die Lösung aus der unteren Kugel mit trockener Luft, bei sauerstoffempfindlichen Substanzen mit trockenem Stickstoff, in die Höhe gedrückt. Nach unseren Erfahrungen sind bei genauem Arbeiten die Differenzen zwischen mehreren Messungen etwa $\frac{2}{10}$ Sek.; dieses bedeutet einen Meßfehler von ungefähr 2%, wenn die Differenz der Ausflußzeit zwischen Lösung und Lösungsmittel 10 Sek. beträgt. Arbeitet man in höherer Konzentration, so ist die Differenz der Ausflußzeiten von Lösung und Lösungsmittel größer, und die Fehler sind entsprechend geringer.

Der Hauptfehler bei den Viscositäts-Messungen unterläuft beim Abstoppen. Er könnte durch Vergrößerung der Ausflußzeit verringert werden, aber dieses bringt andere Nachteile mit sich. Die Ausflußzeit wird vergrößert durch Verwendung von längeren oder engeren Capillaren; dann ist die Reinigung der Apparate erschwert. Weiter kann das Ausfluß-Volumen vergrößert werden; das erfordert dann größere Substanzmengen, die häufig nicht zur Verfügung stehen. Es schien uns darum eher angebracht, mit relativ kurzen Ausflußzeiten, 2—3 Min., zu arbeiten, und die Messungen durch neue Einwägen zu kontrollieren, als bei relativ langen Ausflußzeiten nur wenige Messungen vornehmen zu können. Um an einem Beispiel die Genauigkeit unserer Messungen zu zeigen, seien die Ausflußzeiten von Tetrachlorkohlenstoff bei drei verschiedenen Messungen angeführt, wobei die Ausflußzeit jedesmal durch 5 Abstoppungen bestimmt wurde.

⁷⁾ Nachdem schon eine größere Reihe Viscositäts-Untersuchungen veröffentlicht sind und auch in der Folgezeit weiteres Material publiziert wird, scheint es uns notwendig, an einer Stelle unsere Arbeitsweise etwas genauer zu beschreiben.

Tabelle 1.

148.6''	148.8''	148.7''
148.5''	148.9''	148.6''
148.4''	148.7''	148.6''
148.7''	148.7''	148.8''
148.7''	148.8''	148.8''
<u>t₁ 148.6''</u>	<u>148.8''</u>	<u>148.7''</u>

Das Mittel von t₁ für CCl₄ = 148.7''.

Aus den erhaltenen Ausflußzeiten wurde unter Berücksichtigung der Dichten von Lösungsmitteln und Lösung, welche letztere ebenfalls bestimmt wurde, die relative Viscosität der Lösung berechnet nach der bekannten Formel:

$$\eta_r = t_2 \times d_2 / t_1 \times d_1,$$

wobei t₁ Ausflußzeit und d₁ die Dichte des Lösungsmittels, t₂ und d₂ Ausflußzeit und Dichte der Lösung sind. Aus Messungen an relativ verdünnten Lösungen, in denen, wie schon oft ausgeführt, η_{sp}/c konstant ist, wurde dann die spez. Viscosität in 1.4-proz. Lösung berechnet.

III. Ausgangsmaterial.

Für die folgenden Viscositäts-Untersuchungen wurden nicht nur wie bei der früheren Untersuchung³⁾ normale Paraffine verwendet, weil höhermolekulare Vertreter mit 30 und mehr Kohlenstoffatomen schon sehr schwer löslich sind. Es wurde schon verschiedentlich darauf hingewiesen, daß die Löslichkeit von normalen Paraffinen durch Einführen von Seitenketten stark erhöht wird⁸⁾. Deshalb wurden außer normalen Paraffinen vor allem auch substituierte Paraffine zu den Viscositäts-Messungen verwendet, die, wie umstehende Tabelle zeigt, sehr viel leichter löslich sind als die normalen und deshalb in einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln in verschiedener Konzentration gemessen werden können.

Ein Vergleich der Kohlenwasserstoffe der Tabelle 2 zeigt, daß in allen Fällen durch die Substitution einer Seitenkette die Löslichkeit erhöht und gleichzeitig der Schmelzpunkt stark gesenkt wird.

Merkwürdig ist der relativ hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit der Ketone, des Palmitons und des Stearons, im Vergleich zu der von Kohlenwasserstoffen gleicher Kettengliederzahl. Die Ketogruppe wirkt also nicht wie eine Seitenkette schmelzpunkts-erniedrigend.

Die größere Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten kann man einmal auf letztere als auf eine Unregelmäßigkeit im Bau des Stabmoleküls zurückführen, weiter auch darauf, daß eine Methylgruppe stärker solvatisiert wird⁹⁾ als eine Methylengruppe. Durch letztere Annahme wird auch verständlich, daß die Löslichkeit der Paraffine mit zunehmender Kettenlänge stark abnimmt, da der Anteil der endständigen Methylgruppen in dem Gesamtmolekül mit zunehmender Kettenlänge immer geringer wird.

⁸⁾ vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* **15**, 226 [1932] H. Staudinger u. W. Kern, *B.* **66**, 373 [1933]; H. Staudinger, *Kautschuk* **1934** S. 157/170/192; Buch, S. 34.

⁹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **171**, 129 [1934].

Tabelle 2.
Löslichkeit und Schmelzpunkte von Paraffinen und Ketonen.

Substanz	Kettengliederzahl <i>n</i>	Schmp.	Sdp.	Löslichkeit in				
				CCl ₄	C ₆ H ₆	Di-oxan	Essig-ester	Py-ridin
Stearon	35	89°	270°, 0.1 mm	s. l.	s. l.	unl.	unl.	unl.
<i>n</i> -Pentatriakontan	35	73°	—	s. l.	s. l.	unl.	unl.	unl.
18-Äthyl-pentatriakontan	35	39°	—	l. l.	l. l.	l. l.	l.	l.
18-Äthyliden-pentatriakontan	35	21.5°	265° 0.1 mm	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.	l.
Palmiton	31	83°	250° 0.1 mm	l.	l.	s. l.	s. l.	unl.
<i>n</i> -Hentriakontan	31	68.5°	—	s. l.	s. l.	unl.	unl.	unl.
16-Äthyl-hentriakontan ..	31	32°	—	l. l.	l. l.	l. l.	l.	l.
16-Äthyliden-pentatriakontan	31	10°	250° 0.15 mm	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.	l.
Myriston	27	78.5°	238° 0.1 mm	l.	l.	s. l.	s. l.	unl.
<i>n</i> -Heptakosan	27	60.5°	—	l.	l.	s. l.	s. l.	unl.

l. l. = leicht löslich; l. = löslich; s. l. = schwer löslich; unl. = unlöslich.

Nachstehendes Kurvenbild veranschaulicht den prozentualen Anteil der endständigen Methylgruppe bei normalen Paraffinen verschiedener

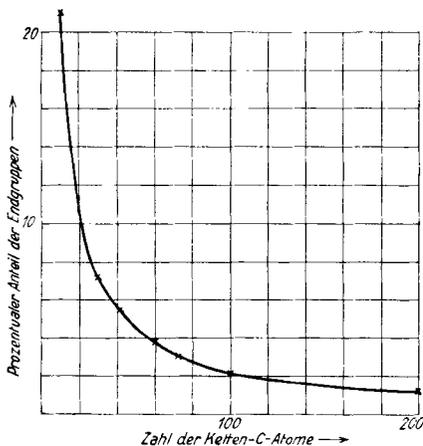


Fig. 1: Prozentualer Anteil der Endgruppen bei normalen Paraffinen verschiedener Kettenglieder-Zahl.

Kettengliederzahl. Die Löslichkeit der normalen Paraffine, über die allerdings keine genauen Untersuchungen vorliegen, in einem Lösungsmittel, z. B. Benzol, dürfte in ähnlicher Weise mit steigender Kettengliederzahl abnehmen.

Die in der Tabelle 2 genannten Verbindungen wurden aus reiner Stearin-, Palmitin- resp. Myristinsäure hergestellt. Diese Säuren wurden nach dem Verfahren von Grün¹⁰⁾ durch Erhitzen mit Eisenpulver in die Ketone übergeführt und dann mit Zink und Salzsäure in die normalen Kohlenwasserstoffe verwandelt. Zur Herstellung der Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten wurden die Ketone mit einem großen Überschuß von Grignard-schem Reagens zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen tertiären Alkohole wurden zu Äthylidenverbindungen dehydratisiert, wie deren Oxydation zu dem ur-

sprünglichen Keton zeigt. Die Äthylidenverbindungen wurden dann wieder katalytisch zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen hydriert.

¹⁰⁾ vergl. Grün, Schicht A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 296677, Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **13**, 117 [1915].

Bei der Darstellung aller dieser Produkte ist hauptsächlich auf die Reinheit und Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials geachtet worden¹¹⁾. Die genannten Säuren, und zwar die reinsten Präparate nach Merck, wurden 4–5-mal im Hochvakuum destilliert und jedesmal ein großer Teil des Vor- und Nachlaufs verworfen; denn auch die reinsten käuflichen Säuren sind immer noch mit den Homologen verunreinigt.

IV. Viscositäts-Messungen.

1) Viscositäts-Messungen in verschiedenen Konzentrationen.

Nach zahlreichen Erfahrungen sind die η_{sp}/c -Werte bei Lösungen von Stoffen mit kugelförmigen Teilchen in einem sehr weiten Konzentrationsbereich konstant. Bei Lösungen von Stoffen mit stabförmigen Teilchen nimmt dagegen in höherer Konzentration die Viscosität nicht mehr proportional derselben zu, sondern viel rascher, da sich die fadenförmigen Moleküle gegenseitig behindern. Die Konstanz der η_{sp}/c -Werte gilt bei Lösungen von solchen Stoffen nur im Gebiet der verdünnten Sol-Lösung. Bei einem Paraffin-Kohlenwasserstoff, wie dem 16-Äthyl-hentriakontan mit 31 Kettengliedern, ist die Grenzkonzentration, also der Übergang von Sol- in Gel-Lösung, ungefähr in 20-proz. Lösung. Daher wurde in geringeren Konzentrationen gearbeitet. Die η_{sp}/c -Werte des 16-Äthyl-hentriakontans sind bis zu 5-proz. Lösungen konstant¹²⁾.

Tabelle 3.

Spezifische Viscosität und Konzentration von 16-Äthyl-hentriakontan in CCl_4 bei 20°, $n = 31$, $t_1 = 150.1$ sec.

Konzentration in %	t_2 sec	τ_r	$\eta_{sp} 1.4 \%$	$\eta \cdot 10^{+3}$
1.4	158.4	1.0467	0.0467	1.51
	158.3	1.0461	0.0461	1.50
2.1	162.2	1.0680	0.0453	1.46
	162.1	1.0675	0.0450	1.46
2.8	166.8	1.0924	0.0462	1.50
	167.0	1.0936	0.0468	1.51
4.2	175.5	1.1366	0.0455	1.48
	175.6	1.1372	0.0458	1.48
5.6	185.1	1.1900	0.0475	1.52
	185.0	1.1893	0.0473	1.52
8.4	*) 206.1	1.2964	0.0493	1.59
	*) 206.2	1.2974	0.0495	1.59

*) $t_1 = 150.5$ sec.

In einer 8.4-proz. Lösung machen sich die Störungen der Faden-Moleküle schon etwas bemerkbar. Deshalb haben wir hier schon einen geringen Anstieg der $\eta_{sp}(1.4\%_0)$ -Werte. Dieses wurde auch in anderen Fällen bei ähnlich gebauten Verbindungen beobachtet.

¹¹⁾ Von der Reinigung der Fettsäuren über die entsprechenden Äthylester nach A. I. Wilkie, Journ. Soc. chem. Ind. **46**, 471 [1927], wurde abgesehen; ebenso durch Umkrystallisieren nach J. C. Smith, Journ. chem. Soc. London **1931**, 802.

¹²⁾ K. H. Meyer, Ztschr. Elektrochem. **40**, 446 [1934], gibt einen Gang dieser η_{sp}/c -Werte an, der aber innerhalb der Versuchsfehler liegt und von uns auch an zahlreichen anderen Beispielen nicht beobachtet wurde.

2) Spez. Viscosität von Paraffinen mit normalen und verzweigten Ketten.

Die folgenden Tabellen 4 und 5 enthalten die Angaben der Viscositätsmessungen an einer Reihe Kohlenwasserstoffe in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 20°. In den Tabellen wurden die Ausflußzeiten der Lösungen von mehreren Messungen und ebenso die Ausflußzeit des Lösungsmittels und die daraus unter Berücksichtigung der spez. Gewichte erhaltene relative Viscosität¹³⁾ angegeben. Da bei diesen Kohlenwasserstoffen bekantter

Tabelle 4.

Viscosität von Kohlenwasserstoffen mit normalen und verzweigten Molekülen in CCl₄ bei 20°; $t_1 = 148.7$ sec.*).

Substanz	Mol.-Gew.	n	Konz. %	t ₂ sec *)	η_r *)	$\eta_{sp}(1.4\%)$	$\frac{\eta}{\gamma} \times 10^{+3}$	$\frac{k_{äqu}}{\gamma} \times 10^{+4}$
<i>n</i> -Heptakosan	380	27	2.8	163.6	1.0804	0.0402	1.49	1.06
				163.8	1.0816	0.0408	1.51	1.07
				163.5	1.0787	0.0394	1.47	1.04
				163.6	1.0804	0.0402	1.49	1.06
<i>n</i> -Hentriakontan . . .	436	31	1.4	157.1	1.0480	0.0480	1.53	1.10
				156.9	1.0467	0.0467	1.51	1.07
				156.8	1.0461	0.0461	1.50	1.05
				156.9	1.0467	0.0467	1.51	1.07
16-Äthyl-hentriakontan	464	31	2.8	165.2	1.0930	0.0465	1.51	1.08
				165.0	1.0918	0.0459	1.49	1.06
				165.1	1.0924	0.0462	1.50	1.06
				165.1	1.0924	0.0462	1.50	1.06
16-Äthyliden-hentriakontan	462	31	2.8	164.9	1.0912	0.0456	1.49	1.05
				164.9	1.0912	0.0456	1.49	1.05
				164.9	1.0912	0.0456	1.49	1.05
<i>n</i> -Pentatriakontan . . .	492	35	sehr schwer lösl.	—	—	—	—	—
18-Äthyl-pentatriakontan	520	35	2.8	167.0	1.1052	0.0526	1.50	1.07
				167.0	1.1052	0.0526	1.50	1.07
				167.0	1.1052	0.0526	1.50	1.07
18-Äthyliden-pentatriakontan	518	35	2.8	167.2	1.1054	0.0527	1.51	1.08
				166.9	1.1038	0.0519	1.48	1.04
				167.0	1.1050	0.0525	1.50	1.07
				167.1	1.1052	0.0526	1.50	1.07
				167.0	1.1050	0.0525	1.50	1.07
				167.0	1.1050	0.0525	1.50	1.07

*) t_1 = Ausflußzeit des Lösungsmittels in sec. t_2 = Ausflußzeit der Lösung in sec. d_1 = spez. Gew. des Lösungsmittels. d_2 = spez. Gew. der Lösung: $\eta_r = t_2 \times d_2 / t_1 \times d_1$.

¹³⁾ Es wurde davon abgesehen, die spez. Gewichte der Lösung in den Tabellen anzugeben. In den weiteren Tabellen dieser Arbeit wird von der Angabe aller einzelnen Messungen abgesehen, und es werden nur die gefundenen $\eta_{sp}(1.4\%)$ -Werte angeführt.

Konstitution die Kettengliederzahl n bekannt ist, so ergibt sich aus den η_{sp} (1.4%)-Werten ohne weiteres der γ -Wert, also die spez. Viscosität eines Kettengliedes. Diese wurde in Tetrachlorkohlenstoff übereinstimmend mit anderen Messungen zu 1.5×10^{-3} gefunden. In Benzol finden wir bei diesen Kohlenwasserstoffen im Durchschnitt 1.36×10^{-3} . Bei Fettsäure-estern wurde der γ -Wert in Benzol zu 1.3×10^{-3} erhalten, der auch in einer größeren Reihe anderer Arbeiten immer wieder angewandt wurde. Da die Differenz dieser γ -Werte in Benzol der früheren und jetzigen Messungen nicht erheblich ist, sehen wir davon ab, diesen Wert zu ändern und nehmen bei den folgenden Arbeiten den Wert 1.3×10^{-3} an¹⁴⁾.

Tabelle 5.

Viscosität von Kohlenwasserstoffen mit normalen und verzweigten Molekülen in Benzol bei 20°; $t_1 = 180.2$ sec.

Substanz	Mol.-Gew.	n	Konz. %	t ₂ sec	η_r	η_{sp} (1.4 %)	$\gamma \times 10^3$	$\frac{k_{äqu}}{\times 10^{+4}}$
<i>n</i> -Heptakosan	380	27	2.8	193.5	1.0738	0.0369	1.37	0.97
				193.6	1.0745	0.0372	1.38	0.96
				193.4	1.0731	0.0365	1.36	0.96
				193.5	1.0738	0.0369	1.37	0.97
<i>n</i> -Hentriakontan . . .	436	31	1.4	—	—	0.0421*)	1.36	0.97
16-Äthyl-hentriakontan	464	31	1.4	187.9	1.0427	0.0427	1.38	0.96
				187.9	1.0427	0.0427	1.38	0.96
				187.9	1.0427	0.0427	1.38	0.96
16-Äthyliden-hentriakontan	462	31	1.4	187.8	1.0430	0.0430	1.38	0.97
				187.6	1.0405	0.0405	1.34	0.95
				187.7	1.0420	0.0420	1.36	0.96
				187.7	1.0420	0.0420	1.36	0.96
<i>n</i> -Pentatriakontan . . .	492	35	1.4	—	—	0.0476*)	1.36	0.97
18-Äthyl-pentatriakontan	520	35	1.4	188.4	1.0458	0.0458	1.35	0.97
				188.6	1.0466	0.0466	1.34	0.96
				188.7	1.0472	0.0472	1.36	0.98
				188.6	1.0467	0.0467	1.35	0.96
18-Äthyliden-pentatriakontan	518	35	1.4	188.7	1.0472	0.0472	1.36	0.96
				188.7	1.0472	0.0472	1.36	0.96
				188.7	1.0472	0.0472	1.36	0.96

*) Dieser Wert wurde aus Messungen bei 25°, 30°, 40° und 60° extrapoliert.

¹⁴⁾ vergl. Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934]. Auch die experimentell bestimmten Konstanten für die Molekulargewichts-Bestimmungen nach der kryoskopischen Methode stimmen häufig nicht sehr gut überein, nur ist hier der Vorteil, daß sich diese noch nach anderer Methode berechnen und so nachkontrollieren lassen. Dieses ist bei den für Viscositäts-Messungen notwendigen Konstanten bisher nicht möglich.

Bei polymer-homologen Kohlenwasserstoffen, z. B. bei Kautschuk und Hydro-kautschuk, wurde zur Bestimmung des Molekulargewichts früher sehr häufig die Formel:

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

benutzt. Zwischen den K_m -Konstanten von verschiedenen polymeren Kohlenwasserstoffen besteht die allgemeine Beziehung, daß K_m , durch die Ketten-gliederzahl des Grundmoleküls dividiert, eine für alle Verbindungen mit Faden-Molekülen gültige Konstante gibt, die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante. Es besteht also die Beziehung:

$$\eta_{sp(\text{äqu})} = K_{\text{äqu}} \times M.$$

Bei normalen Paraffinen ist die K_m -Konstante gleich der $K_{\text{äqu}}$ -Konstante¹⁵⁾.

Aus den Viscositäts-Messungen an Kohlenwasserstoffen mit verzweigten Molekülen läßt sich die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante nach folgender Überlegung berechnen: Der η -Wert ist die spez. Viscosität eines Ketten-Gliedes, also einer CH_2 -Gruppe in 1.4-proz. Lösung. Die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante ist dagegen bei Paraffinen die spez. Viscosität in 1.4-proz. Lösung bei dem Molekulargewicht 1. Aus den η -Werten ergibt sich also die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante durch Division mit 14. Diese $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten sind ebenfalls in den Tabellen 4 und 5 angeführt. Für Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen ist die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante im Durchschnitt 1.06×10^{-4} , für Benzol-Lösungen 0.96×10^{-4} . Aus dem η -Wert 1.3×10^{-3} für Benzol ergibt sich eine $K_{\text{äqu}}$ -Konstante von 0.93×10^{-4} , die in anderen Arbeiten verwendet wird; die durch Viscositäts-Untersuchungen bei hemikolloiden Kohlenwasserstoffen erhaltene $K_{\text{äqu}}$ -Konstante ist 0.83×10^{-4} . Es ergibt sich, daß die aus den Viscositäts-Untersuchungen bei Hochmolekularen gefundene $K_{\text{äqu}}$ -Konstante in Benzol in guter Übereinstimmung mit der bei niedermolekularen Kohlenwasserstoffen erhaltenen steht.

3) Viscositäts-Messungen bei verschiedenen Temperaturen.

Zahlreiche Versuche zeigen, daß die spez. Viscosität bei 60° etwa 10% bis höchstens 20% geringer ist als bei 20°, und zwar ist die Temperatur-Abhängigkeit¹⁶⁾ bei 40° und 60° bei sauerstoff-haltigen Verbindungen und Acetyl-cellulosen etwas größer als bei Kohlenwasserstoffen¹⁷⁾. Es wurde auch bei obigen Kohlenwasserstoffen durch Viscositäts-Messungen bei 20°, 40° und 60° die Temperatur-Abhängigkeit bestimmt. Die folgenden Tabellen zeigen, daß die Viscosität beim Erwärmen gleichmäßig abnimmt und bei 60° ungefähr um 6—15% geringer ist als bei 20°. In Tetrachlorkohlenstoff ist die Temperatur-Abhängigkeit etwas größer als in Benzol, eine Erfahrung, die wir an zahlreichen Beispielen machten. Eine Erklärung für die Verschiedenheit der Temperatur-Abhängigkeit in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff läßt sich heute noch nicht geben; wir können hier nur diese Tatsache registrieren.

¹⁵⁾ Buch, S. 67.

¹⁶⁾ Buch, S. 85 u. 171.

¹⁷⁾ Buch, S. 472.

Tabelle 6.
Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität von Paraffinen in CCl_4 .

Substanz	n	$\eta_{sp} (1.4\%)$			$\gamma \times 10^3$			$\eta_{sp} 40^\circ$	$\eta_{sp} 60^\circ$	$\eta_{sp} 60^\circ$
		20°	40°	60°	20°	40°	60°	$\eta_{sp} 20^\circ$	$\eta_{sp} 40^\circ$	$\eta_{sp} 20^\circ$
<i>n</i> -Heptakosan ..	27	0.0402	0.0385	0.0346	1.49	1.43	1.28	0.95	0.90	0.86
<i>n</i> -Hentriakontan	31	0.0467	0.0450	0.0406	1.51	1.45	1.31	0.96	0.90	0.87
16-Äthyl-hentriakontan	31	0.0462	0.0423	0.0393	1.50	1.36	1.27	0.95	0.92	0.85
16 - Äthyliden - hentriakontan	31	0.0456	0.0430	0.0389	1.49	1.38	1.25	0.94	0.90	0.85
<i>n</i> - Pentatriakontan	35	—	0.0504	0.0467	—	1.44	1.33	—	0.92	—
18 - Äthyl-pentatriakontan ...	35	0.0526	0.0496	0.0462	1.50	1.42	1.32	0.94	0.93	0.87
18 - Äthyliden-pentatriakontan	35	0.0526	0.0486	0.0451	1.50	1.38	1.29	0.92	0.92	0.85

Tabelle 7.
Viscosität und Temperatur-Abhängigkeit von Paraffinen in Benzol.

Substanz	n	$\eta_{sp} (1.4\%)$			$\gamma \cdot 10^3$			$\eta_{sp} 40^\circ$	$\eta_{sp} 60^\circ$	$\eta_{sp} 60^\circ$
		20°	40°	60°	20°	40°	60°	$\eta_{sp} 20^\circ$	$\eta_{sp} 40^\circ$	$\eta_{sp} 20^\circ$
<i>n</i> -Heptakosan ..	27	0.0369	0.0353	0.0346	1.37	1.31	1.28	0.95	0.98	0.93
<i>n</i> -Hentriakontan	31	0.0421*)	0.0400	0.0386	1.36	1.29	1.26	0.95	0.96	0.91
16-Äthyl-hentriakontan	31	0.0427	0.0413	0.0401	1.38	1.33	1.29	0.96	0.97	0.93
16 - Äthyliden - hentriakontan	31	0.0420	0.0407	0.0394	1.36	1.31	1.27	0.96	0.96	0.93
<i>n</i> - Pentatriakontan	35	0.0476*)	0.0450	0.0447	1.36	1.29	1.28	0.94	0.98	0.93
18 - Äthyl-pentatriakontan ...	35	0.0467	0.0450	0.0440	1.35	1.29	1.26	0.96	0.98	0.94
18 - Äthyliden - pentatriakontan	35	0.0472	0.0463	0.0447	1.36	1.32	1.28	0.97	0.96	0.94

*) Dieser Wert wurde aus Messungen bei 25°, 30°, 40° und 60° extrapoliert.

4) Viscositäts-Messungen an Lösungen von *n*-Hexakontan.

Um zu sehen, ob auch bei höhermolekularen Kohlenwasserstoffen die gleichen Zusammenhänge zwischen der spez. Viscosität und Kettenlänge bestehen wie bei den oben beschriebenen Paraffinen, wurde das normale Hexakontan untersucht¹⁸⁾. Wegen der geringen Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff wurden Viscositäts-Messungen in Chlor-benzol vorgenommen, das etwas besser löst, aber auch nur bei höherer

¹⁸⁾ Für die Überlassung dieses Präparates danken wir der Direktion der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen, bestens.

Temperatur. Bei 50° ließen sich 0.7-proz. Lösungen herstellen, die dann bei 60° gemessen wurden. Da die Lösungen bei dieser Temperatur filtriert, pipettiert und eingefüllt werden mußten, vergrößerte sich natürlich der Meßfehler. Der γ -Wert in Chlor-benzol wurde zuerst an einigen der oben angeführten Paraffine bestimmt; bei 60° ist $\gamma = 1.07 \times 10^{-3}$.

Tabelle 8.
 γ -Wert in Chlor-benzol bei 60°.

Substanz	n	Konzentration %	γ_{sp} (1.4 %)	$\gamma \times 10^3$
n-Hentriakontan	31	2.8	0.0335	1.08
16-Äthyl-hentriakontan	31	1.4	0.0331	1.07
n-Pentatriakontan	35	1.4	0.0371	1.06

Berechnet man nun aus den Viscositäts-Messungen von Hexakontan den γ -Wert, so erhält man, wie folgende Tabelle 9 zeigt, annähernd denselben Wert.

Tabelle 9.
 n-Hexakontan in Chlor-benzol bei 60°. Mol.-Gew. 842.

Konzentration %	γ_r	γ_{sp} (1.4 %)	Mol.-Gew. aus γ_{sp} (1.4 %) berechnet	gefunden $\gamma \times 10^3$
0.7	1.0317	0.0634	828	1.05
0.7	1.0332	0.0664	868	1.10
0.495	1.0240	0.0679	887	1.13
	Mittel	0.0659	861	1.09

Benutzt man den γ -Wert aus Tabelle 8, um daraus die Kettengliederzahl des Hexakontans zu ermitteln, so ergeben sich durch Multiplikation dieser Kettengliederzahl mit 14, dem Äquivalentgewicht des Hexakontans, die Molekulargewichte der Tabelle 9, die in guter Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht dieses Kohlenwasserstoffes stehen.

5) Viscositäts-Messungen an aliphatischen Ketonen¹⁹⁾.

Die früheren Viscositäts-Messungen an aliphatischen Ketonen wurden nochmals wiederholt, um zu sehen, ob hier die gleichen Zusammenhänge zwischen spez. Viscosität und Kettenlänge bestehen wie bei den Kohlenwasserstoffen, und ob die Ketogruppe einen Einfluß auf die spez. Viscosität ausübt, der durch ein Inkrement charakterisiert werden müßte. Wegen der geringen Löslichkeit konnte das Stearon nicht gemessen werden, sondern nur das Palmiton und Myriston. Wie die folgende Tabelle 10 zeigt, werden in Benzol-

Tabelle 10.
 Viscosität von Ketonen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Substanz	n	γ_{sp} (1.4 %)				$\gamma \times 10^3$			
		20°		60°		20°		60°	
		CCl ₄	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₆ H ₆
Myriston	27	0.0419	0.0372	0.0363	0.0342	1.55	1.37	1.34	1.27
Palmiton	31	0.0486	—	0.0396	0.0403	1.56	—	1.27	1.30

¹⁹⁾ vergl. H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) **158**, 50 [1931].

und Tetrachlorkohlenstoff-Lösung annähernd dieselben η -Werte gefunden wie bei den Kohlenwasserstoffen.

6) Viscositäts-Messungen an einer homologen Reihe von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

Die einfachen Beziehungen zwischen spez. Viscosität und Kettenlänge können natürlich nur dann gefunden werden, wenn die absolute Viscosität des gelösten Stoffes im Verhältnis zu der absoluten Viscosität des Lösungsmittels unendlich groß ist. Möglicherweise ist auch die Gestalt der Lösungsmittel-Moleküle von Einfluß. Wir haben schon von Anbeginn unserer Untersuchungen vor allem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bevorzugt. K. H. Meyer²⁰⁾ hat nun diese Viscositäts-Untersuchungen an Paraffinen nachgeprüft und kommt zu dem Ergebnis, daß die $K_m = K_{\text{äqu}}$ -Konstante einen Gang hat, was ihn zu irrümlichen Schlußfolgerungen über die Brauchbarkeit der Viscositäts-Untersuchungen zur Bestimmung von Molekulargewichten von Hochmolekularen verleitet²¹⁾. Die K. H. Meyerschen Resultate sind in der Tabelle 11 nochmals angeführt. Der von ihm beobachtete Gang der $K_{\text{äqu}}$ -Konstante widerlegt nun nicht etwa die Bedeutung des Viscositäts-Gesetzes, sondern derselbe ist zu erwarten, wenn man folgendes beachtet: Bei der von ihm untersuchten homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe ist die absolute Viscosität des niedersten Gliedes, also des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{38}$, des Octadekans, schätzungsweise nur 5-mal größer als die des Lösungsmittels Tetrachlorkohlenstoff. Erst das höchste Glied, das Triakontan, hat eine schätzungsweise 10-mal höhere Viscosität als das Lösungsmittel, so daß erst dort die obige Forderung des Viscositäts-Gesetzes erfüllt wird.

Tabelle 11.

Spezifische und absolute Viscosität von normalen Paraffinen in 1.4-proz. CCl_4 -Lösung bei 20° von K. H. Meyer*).

Substanz	Mol.-Gew.	η_0 berechnet	η_{sp} (1.4%) gefunden	$K_{\text{äqu}} \times 10^4$
Lösungsmittel CCl_4	154	0.00975	—	—
$C_{18}H_{38}$	254	0.045	0.0224	0.88
$C_{20}H_{42}$	283	0.055	0.0259	0.92
$C_{22}H_{46}$	310	0.067	0.0292	0.94
$C_{26}H_{54}$	366	0.094	0.0364	1.00
$C_{30}H_{62}$	422	0.13	0.0442	1.05
$C_{35}H_{72}$ **)	492	0.17	0.0526	1.07

*) vergl. Zeitschr. Elektrochem. **40**, 448 [1934].

***) $C_{35}H_{72}$ wurde von uns untersucht.

²⁰⁾ K. H. Meyer, Ztschr. Elektrochem. **40**, 448 [1934]. In dieser Arbeit bezieht sich der Autor auf eine Arbeit von Nodzu, B. **63**, 721 [1930], und übersieht, daß seither eine große Zahl von Viscositäts-Untersuchungen an niedermolekularen Stoffen veröffentlicht ist; vergl. H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A), **158**, 35 [1931]; H. Staudinger u. W. Kern, B. **66**, 373 [1933]; H. Staudinger u. R. C. Bauer †, Helv. chim. Acta **16**, 418 [1933].

²¹⁾ Zu diesen Irrtümern über die Bedeutung der Viscositäts-Untersuchungen, die sich vielfach in die Literatur eingeschlichen haben, vergl. B. **67**, 92 [1934].

Tabelle 12.

Lösungsmittel η_0	Substanz	γ_{sp} (1.4%)			$\gamma \cdot 10^3$			$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
		20°	40°	60°	20°	40°	60°	
Dioxan 0.0126	16-Äthyl-hentriakontan	0.0353	0.0317	0.0292	1.14	1.02	0.94	0.82
	18-Äthyl-pentatriakontan	0.0420	0.0377	0.0355	1.20	1.08	1.01	0.84
CCl ₄ 0.00975	16-Äthyl-hentriakontan	0.0462	0.0423	0.0393	1.50	1.36	1.27	0.85
	18-Äthyl-pentatriakontan	0.0526	0.0496	0.0462	1.50	1.41	1.32	0.87
Pyridin 0.00974	16-Äthyl-hentriakontan	0.0306	0.0293	0.0293	0.98	0.94	0.94	0.95
	18-Äthyliden-pentatriakontan	0.0373	0.0348	0.0348	1.05	0.99	0.99	0.93
Cyclohexan 0.0096	16-Äthyl-hentriakontan	0.0458	0.0429	0.0399	1.48	1.38	1.28	0.82
	18-Äthyl-pentatriakontan	0.0517	0.0481	0.0448	1.47	1.37	1.28	0.86
Chlor-benzol 0.00803	n-Hentriakontan	—	0.0354	0.0335	—	1.14	1.08	—
	n-Pentatriakontan	—	0.0387	0.0371	—	1.10	1.06	—
Benzol 0.00653	18-Äthyl-pentatriakontan	0.0466	0.0450	0.0440	1.34	1.29	1.26	0.94
	18-Äthyliden-pentatriakontan	0.0472	0.0463	0.0447	1.36	1.32	1.28	0.94
Chloroform 0.00577	16-Äthyl-hentriakontan	0.0456	0.0413	0.0374	1.47	1.33	1.20	0.82
	18-Äthyl-pentatriakontan	0.0511	0.0479	0.0446	1.46	1.36	1.27	0.87
Essigester 0.00454	16-Äthyl-hentriakontan	0.0418	0.0379	0.0369	1.35	1.21	1.19	0.88
	18-Äthyliden-pentatriakontan	0.0468	0.0435	0.0406	1.34	1.23	1.16	0.86
Methyl-äthylketon 0.00428	16-Äthyl-hentriakontan	0.0419	0.0373	0.0325	1.35	1.20	1.05	0.77
	18-Äthyliden-pentatriakontan	0.0469	0.0422	0.0381	1.34	1.21	1.08	0.81

Tabelle 13.

Löslichkeit von Hentriakontan bei 20° (vergl. Tabelle 5).

100 ccm Benzol enthalten 1.270 g Hentriakontan in d. gesättigt. Lösg. = 1.27%.

100 ccm Cyclohexan „ 2.950 g Hentriakontan „ „ „ „ = 2.95%.

Lösungsmittels noch eine Rolle spielt. So kann z. B. der geringe γ -Wert beim Dioxan dadurch bedingt sein, daß dieses schon eine recht hohe absolute Viscosität besitzt.

Für einige Lösungsmittel, wie Dioxan und Pyridin, können wegen der hohen absoluten Viscosität der Lösungsmittel noch keine sicheren γ -Werte

angegeben werden, wohl aber für Benzol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Essigester und Methyl-äthyl-keton. In Tabelle 14 sind nochmals die γ -Werte und die daraus errechneten $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten, die für die weiteren Arbeiten gebraucht werden, zusammengestellt.

Tabelle 14.

γ -Werte in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln für Paraffine.

Lösungsmittel	$\gamma \times 10^3$	$K_{\text{äqu}} \times 10^4$
Benzol	1.3	0.93
Cyclohexan	1.5	1.07
Tetrachlorkohlenstoff	1.5	1.07
Chloroform	1.5	1.07
Essigester	1.3	0.93
Methyl-äthyl-keton	1.3	0.93

Diese gelten für Paraffine und Derivate. Für ungesättigte Verbindungen sind die γ -Werte in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff die gleichen, nicht aber für Cyclohexan und wahrscheinlich auch für Methyl-äthyl-keton und Essigester. Die Lösungsmittel, die sich für Viscositäts-Messungen am besten eignen, sind Benzol und Tetrachlorkohlenstoff^{25a)}, weil dort unabhängig von der Konstitution die γ -Werte die gleichen sind. Diese wurden auch am meisten zu Viscositäts-Messungen benutzt.

8) Viscositäts-Messungen in Lösungsmittel-Gemischen.

Um die Beziehungen zwischen Solvataion und Viscosität weiter kennen zu lernen, wurde die Viscosität von den Paraffin-Kohlenwasserstoffen auch in Lösungsmittel-Gemischen untersucht. Es wurde dabei ein Gemisch von Benzol und Äthanol angewandt, da letzteres die Paraffin-Kohlenwasserstoffe kaum löst, also sehr wenig solvatisiert. Bei steigendem Äthanol-Zusatz zu Benzol sollte also die spez. Viscosität einer 1.4-proz. Lösung und damit der γ -Wert abnehmen. Dieses ist in der Tat der Fall. So geben die Versuche der Tabelle 15 ein genaues Beispiel für die beim Polystyrol²⁶⁾ gemachten Erfahrungen über den Zusammenhang von Viscosität und Solvataion. Interessant ist, daß die Temperatur-Abhängigkeit auch bei Alkohol-Zusatz sich nicht ändert; dies ist ein Zeichen, daß auch bei Äthanol-Zusatz zu Benzol keine Assoziation des gelösten Stoffes eintritt.

Tabelle 15.

Viscosität von 16-Äthyl-hentriakontan in Mischungen von Benzol und Äthanol.

Lösungsmittel	$\gamma_{\text{sp}} (1.4\%)$			$\gamma \times 10^3$			$\gamma_{\text{sp}} 60^\circ$ $\gamma_{\text{sp}} 20^\circ$
	20°	40°	60°	20°	40°	60°	
100 % Benzol	0.0427	0.0413	0.0401	1.38	1.33	1.29	0.94
95 % Benzol + 5 % Äthanol....	0.0422	0.0410	0.0400	1.36	1.32	1.28	0.95
90 % Benzol + 10 % Äthanol....	0.0410	0.0406	0.0398	1.32	1.30	1.27	0.96
80 % Benzol + 20 % Äthanol....	0.0405	0.0393	0.0388	1.30	1.26	1.25	0.96
70 % Benzol + 30 % Äthanol....	0.0395	0.0379	0.0376	1.27	1.22	1.20	0.95
60 % Benzol + 40 % Äthanol....	0.0384	0.0368	0.0362	1.25	1.20	1.16	0.94
50 % Benzol + 50 % Äthanol....	0.0365	0.0360	0.0355	1.20	1.16	1.14	0.97

^{25a)} Wahrscheinlich ist auch die Kugelgestalt der Moleküle dieser Lösungsmittel günstig.

²⁶⁾ vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 129 [1934]

Untersucht man nun die Viscosität im Gemisch von Essigester und Äthanol, so erhält man, wie Tabelle 16 zeigt, ein merkwürdiges, scheinbar abweichendes Ergebnis. Durch einen geringen Äthanol-Zusatz wird die Viscosität einer Essigester-Lösung herabgesetzt, um bei steigendem Äthanol-Zusatz wieder zuzunehmen. Möglicherweise treten hier Bindungen zwischen Essigester und Alkohol ein unter Bildung von Ortho-estern, die den Kohlenwasserstoff besser solvatisieren als der Essigester.

Tabelle 16.

Viscosität von 16-Äthyl-hentriakontan in verschiedenen Mischungen von Essigester und Äthanol.

Lösungsmittel	η_{sp} (1.4 %)			$y \times 10^3$			$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
	20°	40°	60°	20°	40°	60°	
100 % Essigester, wasser- und äthanol-frei	0.0418	0.0379	0.0369	1.35	1.21	1.19	0.88
90 % Essigester + 10 % Äthanol	0.0369	0.0344	0.0317	1.18	1.11	1.02	0.85
80 % Essigester + 20 % Äthanol	0.0429	0.0379	0.0337	1.38	1.22	1.09	0.78
70 % Essigester + 30 % Äthanol	0.0446	0.0381	0.0363	1.43	1.23	1.17	0.81
60 % Essigester + 40 % Äthanol	0.0500	0.0399	0.0376	1.61	1.29	1.20	0.75
50 % Essigester + 50 % Äthanol	—	0.0455	0.0426	—	1.47	1.37	—

Doch müssen in diesem Gebiet noch weitere Untersuchungen gemacht werden²⁷⁾. Gerade bei reaktionsfähigen Lösungsmitteln wie Essigester, die nur schwer völlig rein zu halten sind²⁸⁾, beeinflussen Zusätze die Viscosität sehr erheblich²⁹⁾. Ein geringer Wasser-Zusatz erniedrigt z. B. die Viscosität, während gewöhnlicher wasser- und alkohol-haltiger Essigester zufällig denselben y -Wert zeigt, wie das sorgfältig gereinigte Lösungsmittel (s. Tabelle 17).

Tabelle 17.

Viscosität von Paraffinen in verschiedenen Essigestern.

Lösungsmittel	Substanz	η_{sp} (1.4 %)			$y \times 10^3$		
		20°	40°	60°	20°	40°	60°
Essigester, wasser- und alkohol-frei	16-Äthyl-hentriakontan	0.0418	0.0379	0.0369	1.35	1.21	1.19
	16-Äthyliden-hentriakontan	0.0468	0.0435	0.0406	1.34	1.23	1.16
Essigester, wasser-haltig	16-Äthyl-hentriakontan	0.0323	0.0320	0.0316	1.04	1.03	1.0
gewöhnlicher Essigester, destilliert	16-Äthyl-hentriakontan	0.0426	0.0407	0.0405	1.37	1.31	1.30
	16-Äthyliden-hentriakontan	0.0486	0.0454	0.0450	1.36	1.30	1.29

²⁷⁾ Hauptsächlich soll hier auch die Beziehung zwischen Viscosität und Löslichkeit genauer erforscht werden.

²⁸⁾ Wir reinigten Essigester, den wir mit Chlorcalcium vorgetrocknet hatten, durch mehrmaliges Behandeln mit Phosphorpentoxyd in der Kälte, bis dieses nicht mehr angegriffen wurde.

²⁹⁾ vergl. H. Suida, Zusatz von Wasser zu Lösungen von Äthyl-cellulose in Benzol, Cellulose-Chem. 12, 310 [1931].

Auch in Methyl-äthyl-eton-Lösung wird die spez. Viscosität durch Wasser-Zusatz beeinflußt (s. Tabelle 18).

Tabelle 18.

Viscosität von 16-Äthyl-hentriakontan in Methyl-äthyl-eton wasser-frei und mit 4⁰/₁₀₀ Wasser bei 20°.

Lösungsmittel	η_{sp} (1.4 %)	$\eta \times 10^3$
Methyl-äthyl-eton, wasser-frei	0.0419	1.35
Methyl-äthyl-eton + 4 ⁰ / ₁₀₀ Wasser	0.0405	1.30

V. Molekulargewichts-Bestimmungen von Hart-paraffinen durch Viscositäts-Messungen.

Nachdem wir in den vorigen Abschnitten die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes an niedermolekularen, reinen, einheitlichen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen haben, untersuchten wir die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht auch an einem Hart-paraffin, das aus einem Gemisch von Homologen besteht; denn bei solchen Gemischen sind häufig die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht nicht mehr übersichtlich, wenn es sehr uneinheitlich zusammengesetzt ist, da niedermolekulare Anteile bei der kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung den Wert für das Durchschnitts-Molekulargewicht stark herabdrücken. Hochmolekulare Anteile, die das kryoskopische Molekulargewicht weniger beeinflussen, erhöhen dagegen stark die Viscosität der Lösung³⁰⁾. Da bei Hochmolekularen immer nur Gemische von Homologen und nie reine Stoffe vorliegen, war es uns von Interesse, die Viscositäts-Untersuchungen auf ein Gemisch von einfachen normalen Kohlenwasserstoffen auszudehnen, wie sie in jedem Hart-paraffin vorliegen.

Wir verwendeten ein Hart-paraffin vom Schmp. etwa 105⁰³¹⁾. Bei diesem Produkt wurden wie bei allen folgenden Fraktionen Viscositäts-Bestimmungen bei 60⁰ in Chlor-benzol vorgenommen und weiter das Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode in Naphthalin und Campher nach Rast bestimmt. Das Durchschnitts-Molekulargewicht dieses Hart-paraffins wurde nach den verschiedenen Methoden übereinstimmend gefunden. Dann wurde dieses Hart-paraffin mehrmals durch Fraktionieren aus Chlor-benzol in leichter und schwerer lösliche Anteile getrennt. Der schwerstlösliche Anteil (Fraktion II in Tabelle 19) vom Schmp. etwa 109⁰ gibt nach der kryoskopischen Methode ein niedrigeres Molekulargewicht als nach der viscosimetrischen. In diesem Anteil sind durch das Fraktionieren hauptsächlich die hochmolekularen Anteile enthalten, die die Viscosität beträchtlich erhöhen, während die niedermolekularen Anteile das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht herabdrücken.

Bei der Destillation dieser Fraktion II werden die allerhöchsten Anteile, die die Viscosität erhöhen, entfernt; darum stimmen nachher die viscosimetrisch ermittelten Molekulargewichte mit den kryoskopisch ermittelten überein (III). Auch bei dem Vorlauf der Destillation vom Schmp. etwa 94⁰ (IV) werden übereinstimmende viscosimetrische und kryoskopische Molekular-

³⁰⁾ vergl. Buch, S. 64.

³¹⁾ Für die liebenswürdige Überlassung dieses Produktes danken wir der Direktion der I.-C. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen bestens.

gewichte gefunden; ebenso stimmen bei den leichter löslichen Anteilen nach dem Umkrystallisieren aus Chlor-benzol, also nach Abtrennung der Fraktion II, die viscosimetrisch bestimmten Molekulargewichte mit den kryoskopisch bestimmten überein. Die Resultate sind in der Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19.

Molekulargewichte von Hart-paraffin-Fractionen und *n*-Hexakontan.

Fraktion	Substanz	Schmp.	in Campher nach Rast	in Naphthalin	aus η_{sp} (1.4%)
I	Unfraktioniertes Produkt	105°	919	1045	1200
II	Nach 4-mal. Umkrystallisieren schwerstlösl. Fraktion	109°	1000 1022 1074	1162 1124	1600
III	Fraktion II, destilliert	106°	1050 1150	1126 1198	1240
IV	Vorlauf bei der Destillation von Produkt II	94°	709	690 683	730
V	Aus den Mutterlaugen von Fraktion II	65°	786 805	842	850
VI	4. Umkrystallisation von Fraktion V	75°	760 829	1019 1037	1160
VII	<i>n</i> -C ₉₀ H ₁₂₂ , Mol.-Gew. 842	102°	850	849	861

Gerade diese Untersuchungen zeigen also, daß bei Gemischen von Homologen und Polymer-homologen nur dann die richtigen Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge gefunden werden, wenn solche Gemische möglichst einheitlich zusammengesetzt sind. Da man bei den hochmolekularen Produkten sowohl bei den Hemi- wie Meso- und Eu-kolloiden nicht mit reinen Stoffen, sondern mit Gemischen von Polymer-homologen arbeitet, so ist es auf Grund dieser Untersuchungen nicht erstaunlich, daß die K_m - oder $K_{\text{äqu}}$ -Konstante hier nicht mit derselben Genauigkeit wie bei niedermolekularen Stoffen bestimmt werden kann. So wurde durch Untersuchung von Hemi-kolloiden in Benzol die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante zu 0.83×10^{-4} erhalten, während durch Untersuchung reiner Substanzen sich 0.93×10^{-4} ergibt³²⁾.

Beschreibung der Versuche.

Stearon, Palmiton, Myriston.

Die Ketone wurden nach der Methode von Grün³³⁾ dargestellt. Die Ausbeute ist am besten beim Stearon und am ungünstigsten beim Myriston. Lauron konnte bei dieser Methode nicht in nennenswerter Ausbeute erhalten werden. Da genauere Vorschriften in der Literatur fehlen, machen wir über die Darstellung von Stearon folgende Angaben³⁴⁾: 100 g Stearinsäure

³²⁾ Buch S. 68.

³³⁾ A. Grün, Schicht A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 296677, Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **13**, 117 [1915].

³⁴⁾ Die genaueren Angaben hat uns liebenswürdigerweise Hr. Prof. Grün zur Verfügung gestellt, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

bestand aus einem Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Durch Reduktion mit Wasserstoff unter Druck wird dieses Gemisch vollständig hydriert und geht in den obigen Kohlenwasserstoff, Schmp. 39°, über.

Die Darstellung des Äthyliden-hentriakontans, Schmp. 10°, und des Äthyl-hentriakontans, Schmp. 32°, aus Palmiton erfolgt in derselben Weise.

Trennung des Gemisches von Hart-paraffinen.

Das Hart-paraffin vom Schmp. 105° ist in niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, auch beim Erwärmen nur wenig löslich. Reichlich löst es sich in siedendem Chlorbenzol. Durch Behandeln des unfraktionierten Produktes vom Schmp. etwa 105° (I) mit Chlorbenzol schmolzen die schwerstlöslichen Anteile bei 109° (II). Aus der Mutterlauge konnte die geringe Menge eines Paraffins vom Schmp. von etwa 65° (IV) erhalten werden, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei etwa 75° schmolz (V). Das Roh-paraffin wie auch die höchstschmelzende Fraktion vom Schmp. etwa 109°, die sich anomal verhalten, bestehen aus reinen Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 20.

Viscositäts-Messungen von Hart-paraffinen in Chlorbenzol bei 60°. $\eta = 1.07 \times 10^{-3}$.
 $n = \eta_{sp}(1.4\%)/\eta$, Mol.-Gew. = $n \times 14$.

Fraktion	Substanz	Schmp.	Konzentration in %	η_r	$\eta_{sp}(1.4\%)$	Mol.-Gew. aus $\eta_{sp}(1.4\%)$ berechnet
I	Unfraktioniertes Produkt	etwa 105°	0.7	1.0449	0.0898	1200
			0.7	1.0455	0.0910	
			0.7	1.0465	0.0930	
			0.481	1.0313	0.0911	
			0.490	1.0330	0.0942	
			0.492	1.0337	0.0959	
II	Nach 4-maligem Umkrystallisieren schwerstlösl. Anteil	etwa 109°	0.7	1.0616	0.1232	1600
			0.7	1.0626	0.1252	
			0.7	1.0670	0.1340	
			0.534	1.0464	0.1216	
			0.487	1.0400	0.1149	
			0.416	1.0368	0.1239	
III	Produkt II, destilliert	etwa 106°	0.584	1.0389	0.0932	1240
			0.649	1.0447	0.0963	
IV	Vorlauf bei der Destillation von Produkt II	etwa 94°	0.461	1.0182	0.0553	730
			0.555	1.0224	0.0565	
V	Aus den Mutterlauge von Produkt II	etwa 65°	0.7	1.0321	0.0642	850
			0.481	1.0224	0.0651	
			0.478	1.0224	0.0661	
VI	4. Umkrystallisation von Produkt V	etwa 75°	0.7	1.0449	0.0898	1160
			0.7	1.0466	0.0932	
			0.520	1.0310	0.0864	

Nach der Analyse ist sowohl das Rohprodukt, wie auch der hochsiedende Teil vom Schmp. etwa 109°, der abweichende Molekulargewichte gibt, reiner Kohlenwasserstoff. Das Rohprodukt enthält 85.47% C, 14.52% H, das Produkt vom Schmp. etwa 109° 85.96% C, 14.44% H.

Tabelle 21.
Molekulargewichts-Bestimmungen der Hart-paraffin-Fractionen.

Fraktion	Sbst.	Naphthalin	ΔT	Mol.-Gew.
I	0.1576 g	18.828 g	0.034°	1045
II	0.1420 g	17.718 g	0.047°	1162
	0.2217 g	18.914 g	0.072°	1124
III	0.1652 g	19.341 g	0.049°	1198
	0.1860 g	18.672 g	0.061°	1126
IV	0.2000 g	19.147 g	0.105°	690
	0.1821 g	18.273 g	0.101°	683
V	0.1256 g	19.779 g	0.052°	842
VI	0.1223 g	19.259 g	0.043°	1019
	0.1452 g	18.974 g	0.051°	1037
$C_{60}H_{122}$	0.1217 g	18.526 g	0.048°	849
Campher				
I	0.38 mg	3.92 mg	4.22°	919
	0.30 mg	3.80 mg	3.16°	1000
II	0.45 mg	3.92 mg	4.49°	1022
	0.42 mg	4.30 mg	3.63°	1074
III	23.4 mg	204.1 mg	3.9°	1150
	22.5 mg	214.6 mg	4.0°	1050
IV	18.1 mg	212.6 mg	4.8°	709
V	0.35 mg	3.81 mg	4.69°	786
	0.48 mg	5.01 mg	4.76°	805
VI	0.28 mg	3.67 mg	4.01°	760
	0.32 mg	4.40 mg	3.51°	829
$C_{60}H_{122}$	0.51 mg	4.85 mg	4.94°	850