

hydrodynamischen, statistischen Theorie, proportional dem Polymerisationsgrade.

In unserem Bilde wäre also die Temperaturabhängigkeit von  $\eta_{sp}$  zunächst auf die Schwarmbildung, d. h. auf die Größe  $K_{12}$ , zu schieben. Da jedes Fadenelement mit vielen Nachbarn in Wechselwirkung steht, kann  $K_{12}$  jedoch nicht so einfach wie früher, Gl. (5), gedeutet werden. Eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit infolge einer Änderung von  $C_{12}$  mit der Temperatur ist zu erwarten, wenn die Kräfte zwischen den einzelnen Gruppen des Fadenmoleküls unter sich von denen zwischen diesen Gruppen und den umgebenden Lösungsmittel-Molekülen wesentlich verschieden sind, so daß die statistische Form des Fadens, seine Knäuelung oder Faltung, von der Temperatur abhängig wird. Grundsätzlich kann dann  $\eta_{sp}$  mit der Temperatur sowohl zu- wie abnehmen. Soweit es sich bei überwiegenden innermolekularen

ren Kräften um eine mit  $T$  zunehmende Entknäuelung handelt, wird  $\eta_{sp}$  mit  $T$  größer werden.

Die theoretische Überlegung sowie die bei kleinen Molekülen beobachtete starke Temperaturabhängigkeit von  $[\eta]$  zeigen klar, daß ein Temperaturgang der Viskositätszahl bei Fadenmolekülen sowohl auf einer Änderung der Form wie auf einer solchen der molekularen Wechselwirkung beruhen kann. Den Einfluß der letzteren vermag die hydrodynamische Theorie nicht zu erfassen.

Da der Exponent im Viskositätsgesetz ausschließlich von der Form abhängt, während die  $K$ -Konstante noch von der molekularen Wechselwirkung  $m$  mitbestimmt wird, könnte man durch entsprechende systematische Messungen der Temperaturabhängigkeit von  $K_{12}$  und  $v$  näheren Aufschluß über die Form und die Schwarmbildung bzw. Solvatation erhalten.

## Über die spezifische Viskosität von Lösungen mit blättchenförmigen Molekülen und ihre Temperaturabhängigkeit

Von EDUARD KUSS und H. A. STUART

(Z. Naturforsch. 3a, 204—210 [1948]; eingegangen am 26. Januar 1948)

Für 29 blättchenförmige Moleküle (Benzolderivate) wird in verschiedenen Lösungsmitteln, vor allem Nitrobenzol und Xylol, die spezifische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die wichtigsten Ergebnisse sind eine überraschend große Temperaturabhängigkeit der Viskositätszahl  $[\eta]$ , das Auftreten von negativen  $[\eta]$ -Werten und die gelegentliche Zunahme von  $[\eta]$  mit  $T$ . Die Ergebnisse werden auf Grund einer molekularen Theorie der spezifischen Viskosität von Lösungen nach Stuart diskutiert und aus den Beobachtungen der spezifischen Viskosität die für diese maßgebenden Konstanten wie die Wechselwirkungsviskosität und die Wechselwirkungsviskosität ausgerechnet.

Bekanntlich sind aus der Viskosität von Lösungen und ihrer Abhängigkeit vom Molekulargewicht der gelösten Moleküle, vor allem bei solchen mit fadenförmiger Gestalt, sehr ins einzelne gehende Schlüsse auf die Form dieser Moleküle gezogen worden<sup>1</sup>. Auch diejenigen Folgerungen, die auf der hydrodynamischen Theorie der inneren Reibung beruhen, erschienen uns insofern nicht genügend gesichert, als nicht bekannt war, unter welchen Voraussetzungen und bis zu wel-

chen Grenzen herab die Kontinuumstheorie bei molekularen Lösungen angewandt werden darf. Wir faßten daher schon vor dem Kriege den Plan, an Molekülen bekannter und möglichst starrer Form die Zusammenhänge zwischen Struktur und Viskositätszahl möglichst systematisch zu untersuchen. Vor allem sollte auch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität gemessen werden, über die bisher nur wenige Beobachtungen vorliegen und deren Verlauf besonders aufschlußreich zu werden versprach.

Um die bei Fadenmolekülen wegen ihrer statistischen Form zusätzlich auftretende Schwierigkeit von vornherein zu vermeiden, wählten wir starre

<sup>1</sup> Vgl. z. B. H o u v i n k, Chemie u. Technologie der Kunststoffe; Leipzig 1942. 2. Aufl.; Sakurada, Naturwiss. 25, 523 [1937]; J. M. Burgers, Second report on viscosity and plasticity, Amsterdam 1938.



Moleküle blättchenförmiger Gestalt, die zwar oft sehr schwer löslich sind, aber den Vorzug besitzen, manchmal bereits in zwei Dimensionen groß gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels zu sein.

Die Messungen selbst mußten bei Ausbruch des Krieges über vier Jahre ausgesetzt werden und konnten erst 1944 zu einem ersten Abschluß gebracht werden. Die Fortsetzung ist geplant, sobald uns weitere geeignete Präparate und die erforderlichen Hilfsmittel wieder zur Verfügung stehen.

### Experimenteller Teil

**Viskositätsmessung:** Wegen der geringen Löslichkeit der untersuchten Substanzen lagen die Meßwerte für die spezifische Viskosität meist in der Größenordnung von 1%. Da bei einer Meßgenauigkeit von  $\frac{1}{2}\%$  in den  $\eta$ -Messungen und einer spezifischen Viskosität von 0,01 die  $\eta_{sp}$ - und  $[\eta]$ -Werte bereits mit einem Fehler von 10% behaftet sein können, mußte mit den vorhandenen Mitteln eine möglichst große Genauigkeit angestrebt werden<sup>2</sup>. Zur Verwendung kam deshalb ein Ubbelohde-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau. An seine Schenkel wurden Vorgefäße geblasen, die zur Hälfte ebenfalls mit der Lösung gefüllt wurden und eine Konzentrationsänderung der Lösung im Viskosimeter durch Verdampfen verhindern sollten. Die ganze Anordnung befand sich in einem großen Dewargefäß mit Sichtstreifen. Zur genauen Temperierung auf 0,01° wurde in dieses eine Glasspirale eingehängt, die ihrerseits wieder an einen Ultrathermostaten nach Höppler angeschlossen war. Als Heizflüssigkeit diente Dekalin. Wegen der bei 100° schon recht lästigen Dämpfe war die ganze Anordnung unter einem Abzuge aufgebaut.

**Dichtebestimmung:** Die Dichte der Lösungen wurde normalerweise bei 20°, die des Lösungsmittels bei 20°, 50°, 80° und 100° mit Pyknometern bestimmt.

Besondere Schwierigkeiten bietet bekanntlich die Bestimmung der Volumenkonzentration, die für die Berechnung der Viskositätszahl  $[\eta]$  im Sinne der hydrodynamischen Theorie bekannt sein muß. Bei größeren Teilchen kann man die Volumenkonzentration unbedenklich mittels der Beziehung  $c_v = c_g \cdot \varrho_f / \varrho_f$  bestimmen, wo  $\varrho_f$  die Dichte der gelösten Substanz im festen Zustande bedeutet. Wo Literaturwerte fehlten, haben wir die Dichte der als Kristallpulver vorliegenden Substanzen mit dem Koppsschen Apparate bestimmt, Genauigkeit 4%. Die Benutzung dieser

<sup>2</sup> Eine von dem einen von uns, E. Kuß, entworfene Spezialapparatur kam aus kriegsbedingten Gründen nicht mehr zur Ausführung.

Werte ist bei molekularen Lösungen recht problematisch, schon weil die Dichte im Kristall wesentlich von der durch die Substituenten bestimmten gegenseitigen Anordnung abhängt, so z. B. bei den Chlorderivaten des Diphenyls. Richtiger wäre die Benutzung der Dichte der geschmolzenen Substanzen, die allerdings bei den vorliegenden Blättchenmolekülen nur selten bekannt ist. Soweit hier Messungen vorliegen, liegen die Relativwerte schon besser. Eine wesentliche Verbesserung, vor allem beim Vergleich der  $[\eta]$ -Werte untereinander, ergibt sich, wenn man das Eigenvolumen der gelösten Moleküle direkt mit Hilfe des von dem einen von uns angegebenen<sup>3,4</sup> Molekülmodells, das die Raumerfüllung oder die Wirkungssphäre richtig wiedergibt, berechnet. Die rückwärts auf diese Weise abgeleiteten Dichten werden dann bei ähnlich gebauten Molekülen dem Molekulargewicht proportional, und manche Unzulänglichkeit, z. B. beim Vergleich von Verbindungen mit Cl- und CH<sub>3</sub>-Gruppen, fällt weg.

Die so bestimmten, untereinander ausgeglichenen und auf die Dichte im geschmolzenen Zustand abgestimmten Dichten  $\varrho_1$  haben wir der Berechnung von  $c_{sp}$  zugrunde gelegt. Sie sind in den Tab. 2—4 zusammen mit den  $\eta_{sp}$ -Werten aufgeführt.

Für die in den Tab. 8, 9 und 10 zusammengestellten Konstanten der neuen Theorie braucht dagegen nur die Gewichtskonzentration und die Dichte der Lösungen bekannt zu sein. Da uns ein Teil der gemessenen Lösungsdichten verlorengegangen waren, haben wir die  $c_g$ -Werte hierfür aus der additiven Mischungsregel:  $c_g / \varrho_1 + (1 - c_g) / \varrho_0 = 1 / \varrho_1$  aus den  $\varrho_1$ -Werten neu berechnet.

**Herstellung der Lösungen:** Es wurde meist mit 1—2-proz. Lösungen gearbeitet, die auf folgende Weise hergestellt wurden. Eine bestimmte Menge der zu lösenden Substanz wurde auf  $\frac{1}{10}$  mg genau eingewogen und auf ein Schottisches Glasfilter G 3 gebracht. Dieses saß mit Hilfe von Außenschliffen, an die die Substanz nicht herankommen konnte, auf einem staubfrei gemachten Standkolben. Dann wurde der Filteraufsatz mit dem in einzelnen Fällen erwärmten Lösungsmittel gefüllt und nach längerer Einwirkung die Lösung durchfiltriert. Der Vorgang wurde so oft wiederholt, bis keine Spur von Substanz mehr auf dem Filter vorhanden war. Zur Sicherheit wurde dann noch mehrfach nachgespült und die Gesamtmenge der entstandenen Lösung schließlich durch

<sup>3</sup>) H. A. Stuart, Z. physik. Chem., Abt. B, **27**, 350 [1935]; **36**, 155 [1937].

<sup>4</sup>) H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934.

Substanz	Temperatur	$\varrho_0$	$\eta_0$
Nitrobenzol	20	1,2024	1,989
	50	1,1721	1,228
	100	1,1220	0,699
Xylol . . .	20	0,8700 <sub>3</sub>	0,680
	50	0,8409 <sub>9</sub>	0,476
Benzol . . .	20	0,8790 <sub>6</sub>	0,637
Chloroform	20	1,4795	0,549
Dioxan . . .	20	1,0327	1,275

Tab. 1. Viskosität und Dichte der reinen Lösungsmittel.

Wägung des Kolbens bestimmt. Damit war die Gewichtskonzentration bekannt und die Lösung gleichzeitig staubfrei gemacht. Zum Schutz gegen Verdunstung beim Aufbewahren wurde der verschlossene Kolben noch mit einer zweiten Schliffkappe gesichert.

Genauigkeit der Messungen: Die Fehler in der Dichte betragen höchstens 0,1 %. Die durch Temperaturschwankungen bedingten Änderungen der Viskosität waren noch kleiner, so daß nur die Beobachtungsfehler der Zeitmessung eine Rolle spielen. Die Unsicherheit der Zeitmessung beträgt höchstens 0,04 sec; sie liegt im allgemeinen bei 0,02 sec, was bei einer Durchflußzeit von im Mittel 100 sec einen Fehler von 0,2 % bedeutet.

Reinigung der Substanzen: Die Substanzen waren uns größtenteils von der I.G. Leverkusen zur Verfügung gestellt worden. Einige Präparate waren von Schering-Kahlbaum bzw. Schuchard bezogen worden. Ein Teil der Präparate wurde durch Umkristallisieren und Filtrieren nachgereinigt.

Als Lösungsmittel wurden verwandt: Dioxan, Nitrobenzol, Benzol, Xylol und Chloroform, das letztere nur für Messungen bei Zimmertemperatur. Von diesen als reinst bezogenen Lösungsmitteln wurden Benzol, Dioxan und Chloroform nachgereinigt.

### Beobachtungsergebnisse

Die Viskositäten  $\eta_0$  und Dichten  $\varrho_0$  der reinen Lösungsmittel zeigt Tab. 1. Tab. 2 u. 3 enthalten die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität  $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$  — immer bezogen auf eine Gewichtskonzentration von 2% — für Lösungen in Nitrobenzol und Xylol. In Tab. 4 finden sich die spezifischen Viskositäten für diejenigen Substanzen, die in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurden, wiederum bezogen auf  $c_g = 0,02$ . Die von der Durchflußzeit abhängigen absoluten Fehler sind jeweils unten aufgeführt, sie gelten für alle in der darüber stehenden Spalte enthaltenen Werte.

Gelöster Stoff	$\varrho_1$	Die spezifischen Viskositäten $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ bei			
		20°	50°	80°	100°
1,3,5-Trichlor-benzol . . . . .	1,5	0,0207	-0,0052	—	-0,0053
1,3,5-Trinitro-benzol . . . . .	1,6	0,0403	0,0438	—	0,0235
1,3,5-Trimethyl-benzol . . . . .	0,9	-0,0259	-0,0236	—	-0,0298
1,3,5-Tribiphenyl-benzol . . . .	1,1	—	0,074	—	0,0560
Tri- $\beta$ -naphthyl-benzol . . . . .	1,15	0,082	0,0652	—	0,0501
Diphenyl . . . . .	1,0	0,0095	0,0073	—	0,0030
2-Chlor-diphenyl . . . . .	1,2	0,0121	0,0007	—	-0,0051
4-Chlor-diphenyl . . . . .	1,2	0,0145	0,0087	—	0,00257
4,4-Dichlor-diphenyl . . . . .	1,4	0,0201	0,0143	—	0,01065
2,6-Dichlor-naphthalin . . . . .	1,4	0,0241	0,0138	—	0,00715
2,6-Dimethyl-naphthalin . . . .	1,0	-0,0128	-0,0179	—	(-0,0116)
Anthracen . . . . .	1,1	0,0336	0,021	—	0,0084
9,10-Dichlor-anthracen . . . . .	1,4	—	0,0131	0,007	0,0055
9,10-Dimethyl-anthracen . . . .	1,1	0,0257	0,0214	—	0,0095
Phenanthren . . . . .	1,15	0,0196	0,0154	0,0129	0,010
Benzophenanthren . . . . .	1,2	0,0336	0,0269	—	0,0157
Pyren . . . . .	1,2	0,0311	0,0284	—	0,0143
Perylen . . . . .	1,2	0,0825	0,058	—	0,0401
Chrysene . . . . .	1,2	—	0,031	0,0297	0,0243
Coronen . . . . .	1,2	—	—	0,0317	0,0243
Fehler . . . . .		$\pm 0,0005$	$\pm 0,0008$		$\pm 0,0013$

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der spezif. Viskositäten von Lösungen in Nitrobenzol (alles bezogen auf  $c_g = 0,02$ ).

Gelöster Stoff	$\varrho_1$	Die spezifischen Viskositäten bei	
		20°	50°
p-Dichlorbenzol . . . . .	1,3	0,0098	0,0127
Hexachlorbenzol . . . . .	1,9	0,0184	0,0148
Hexamethylbenzol . . . . .	0,9	0,0103	0,0080
1,3,5-Triphenyl-benzol . . . . .	1,0	0,0425	0,041
Diphenyl . . . . .	1,0	0,0264	0,0228
Anthracen . . . . .	1,1	0,0336	0,0320
$\beta$ -Methyl-naphthalin . . . . .	1,0	0,020	0,0154
Acenaphthen . . . . .	1,0	0,0248	0,0205
Phenanthren . . . . .	1,15	0,0311	0,0292 (40°)
Benzophenanthren . . . . .	1,2	0,0368	0,0340
Dodekahydro-triphenylen . . . . .	1,2	0,0333	0,0303
Pyren . . . . .	1,2	0,0245	0,0179
Fehler . . . . .		$\pm 0,0013$	$\pm 0,0019$

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der spezif. Viskositäten von Lösungen in Xylo (alles bezogen auf  $c_g = 0,02$ ).

Gelöster Stoff	$\varrho_1$	Die spezifischen Viskositäten $\cdot 10^4$ in				
		Xylo	Benzol	$\text{CHCl}_3$	Dioxan	Nitrobenzol
p-Dichlorbenzol . . . . .	1,3	98	96	—	42	—
Hexachlorbenzol . . . . .	1,9	184	96	211	—	—
Hexamethylbenzol . . . . .	0,9	103	224	509	98	—
Hexaphenylbenzol . . . . .	1,1	—	—	922	—	—
Naphthalin . . . . .	1,2	197	154	327	126	—
$\beta$ -Methyl-naphthalin . . . . .	1,0	200	264	—	140	—
Acenaphthen . . . . .	1,0	248	252	—	262	—
Anthracen . . . . .	1,1	336	—	—	—	336
Diphenyl . . . . .	1,0	264	239	—	215	95
Phenanthren . . . . .	1,15	311	292	—	332	196
Benzophenanthren . . . . .	1,2	368	352	—	362	336
Dodekahydro-triphenylen . . . . .	1,2	333	285	—	—	—
Pyren . . . . .	1,2	245	338	—	400	311
Fehler . . . . .		$\pm 13$	$\pm 15$	$\pm 17$	$\pm 8$	$\pm 5$

Tab. 4. Spezif. Viskositäten von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln ( $t = 20^\circ \text{ C}$ ) (alles bezogen auf  $c_g = 0,02$ ).

In den Tab. 5—7 stehen die Viskositätszahlen  $[\eta]$ , die durch die Gleichung<sup>5</sup>

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c_v} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \frac{1}{c_v}; \quad c_v = c_g \frac{\varrho_l}{\varrho_1} \quad (1)$$

definiert sind,  $\varrho_l$  die Dichte des gelösten Stoffes.

Gelöster Stoff	20°	50°	80°	100°
1,3,5-Trichlor-benzol . . . . .	1,28	-0,33	—	-0,35
1,3,5-Trinitro-benzol . . . . .	2,70	3,00	—	1,68
1,3,5-Trimethyl-benzol . . . . .	-0,97	-0,91	—	-1,0
1,3,5-Tribiphenyl-benzol . . . . .	—	3,50	—	2,75
Tri- $\beta$ -naphthyl-benzol . . . . .	3,95	3,20	—	2,58
Diphenyl . . . . .	0,40	0,31	—	0,13
2-Chlor-diphenyl . . . . .	0,60	0,035	—	-0,27
4-Chlor-diphenyl . . . . .	0,72	0,45	—	0,14
4,4-Dichlor-diphenyl . . . . .	1,18	0,86	—	0,67
2,6-Dichlor-naphthalin . . . . .	1,40	0,83	—	0,45
2,6-Dimethyl-naphthalin . . . . .	-0,53	-0,76	—	-0,52
Anthracen . . . . .	1,55	0,99	—	0,41
9,10-Dichlor-anthracen . . . . .	—	0,78	0,45	0,35
9,10-Dimethyl-anthracen . . . . .	1,18	1,00	—	0,64
Phenanthren . . . . .	0,95	0,76	0,65	0,51
Benzophenanthren . . . . .	1,68	1,39	—	0,84
Pyren . . . . .	1,55	1,21	—	0,77
Perylen . . . . .	4,12	2,98	—	2,10
Chrysen . . . . .	—	1,59	1,55	1,30
Coronen . . . . .	—	—	1,68	1,30

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit von  $[\eta]$  für Blättchenmoleküle, gelöst in Nitrobenzol.

Gelöster Stoff	20°	50°
p-Dichlorbenzol . . . . .	0,73	0,98
Hexachlorbenzol . . . . .	2,0	1,67
Hexamethylbenzol . . . . .	0,53	0,48
1,3,5-Triphenyl-benzol . . . . .	2,45	2,43
Diphenyl . . . . .	1,52	1,36
Anthracen . . . . .	2,13	2,08
$\beta$ -Methyl-naphthalin . . . . .	1,15	0,92
Acenaphthen . . . . .	1,42	1,22
Phenanthren . . . . .	2,05	1,97 (40°)
Benzophenanthren . . . . .	2,54	2,38
Dodekahydro-triphenylen . . . . .	2,30	2,16
Pyren . . . . .	1,68	1,27

Tab. 6. Temperaturabhängigkeit von  $(\eta)$  für Blättchenmoleküle, gelöst in Xylo.

Die geschätzten  $\varrho_1$ -Werte (vgl. dazu die Ausführungen im Abschnitt „Dichtebestimmung“) sind in den Tab. 2—4 mitaufgeführt. Zur Ergänzung des Beobachtungsmaterials haben wir in der Tab. 7 noch einige Messungen anderer Autoren aufgenommen.

<sup>5</sup> Da wir bei den hier untersuchten geringen Konzentrationen sicher im linearen Gebiete sind, kann  $[\eta]$  als von der Konzentration unabhängig gleich  $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{sp}} / c_v$  gesetzt werden.

Gelöster Stoff	Xylol	Benzol	$\text{CHCl}_3$	Tetrachlor-kohlenstoff	Dioxan	Nitrobenzol
<i>p</i> -Dichlorbenzol . . . . .	0,73	0,71	—	— 0,01 <sup>6</sup>	0,27	—
<i>o</i> -Dichlorbenzol . . . . .	—	0,5	—	0,17 <sup>6</sup>	—	—
Hexachlorbenzol . . . . .	2,0	1,02	1,35	—	—	—
Hexamethylbenzol . . . . .	0,53	1,14	1,54	—	0,43	—
Hexaphenylbenzol . . . . .	—	—	3,40	—	—	—
Tri- <i>a</i> -naphthyl-benzol . . .	—	—	—	—	4,06 <sup>7</sup>	—
Naphthalin . . . . .	1,36	1,05	1,32	0,7 <sup>6</sup>	0,73	—
$\alpha$ -Methyl-naphthalin . . . .	1,15	1,50	—	—	0,68	—
Monobromnaphthalin . . . .	—	1,35 <sup>6</sup>	—	1,1 <sup>6</sup>	—	—
Acenaphthen . . . . .	1,42	1,43	—	—	1,27	—
Anthracen . . . . .	2,13	—	—	—	—	1,55
Diphenyl . . . . .	1,52	1,36	—	—	1,04	0,40
Phenanthren . . . . .	2,05	1,91	—	—	1,86	0,95
Benzophenanthren . . . . .	2,54	2,40	—	—	2,11	1,68
Dodekahydro-triphenylen . .	2,30	1,95	—	—	—	—
Pyren . . . . .	1,68	2,30	—	—	2,33	1,55
Dekalin . . . . .	—	0,44 <sup>6</sup>	—	0,56 <sup>6</sup>	—	—
Hexamethylentetramin . . . .	—	—	3,9	—	—	—
Triphenylchlormethan . . . .	—	—	—	2,6 <sup>8</sup>	—	—

Tab. 7.  $[\eta]$  für Blättchenmoleküle in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ( $t = 20^\circ \text{C}$ ).

### Diskussion der Beobachtungen

Aus den Tab. 5—7 erkennen wir als wichtigste Ergebnisse:

1. Eine überraschend große Temperaturabhängigkeit der Viskositätszahlen  $[\eta]$ , vor allem in Nitrobenzollösungen.
2. Das Auftreten von negativen  $[\eta]$ -Werten (Trimethyl-benzol, Dimethyl-naphthalin).
3. Eine gelegentliche Zunahme von  $[\eta]$  mit der Temperatur (Trinitro-benzol, *p*-Dichlor-benzol).
4. Die starke Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Lösungsmittel (Chlorbenzole und Diphenyl). Dabei findet man bei „guten“ Lösungsmitteln keineswegs immer ein größeres  $[\eta]$ . Ebenso wenig gehen große Temperaturabhängigkeit und starke Veränderlichkeit mit dem Lösungsmittel parallel.
5. Die große Veränderlichkeit der  $[\eta]$ -Werte von Molekül zu Molekül. So finden wir in Nitrobenzol bei Zimmertemperatur Werte von 0,4 bis 4,1, dazu noch negative Werte bis herab zu — 0,97.
6. Das Fehlen eines eindeutigen Zusammenhangs zwischen  $[\eta]$  und der Größe und Form der gelösten Moleküle.

Da es unmöglich ist, dieses überraschend verschiedenartige Verhalten der Viskositätszahl und

<sup>6</sup> Snoek, Physik. Z. 35, 911 [1934].

<sup>7</sup> H. Mukatis, Diss. Dresden, 1941.

ihre scheinbaren Anomalien mit Hilfe der Kontinuumstheorie der Viskosität zu deuten, haben wir unsere Messungen mit Hilfe der von uns<sup>8</sup> in der voranstehenden Arbeit A I entwickelten molekularen Theorie der spezifischen Viskosität von Lösungen mit kleinen Molekülen ausgewertet. In dieser Theorie bestimmt die Wechselwirkung zwischen unmittelbaren Nachbarn den Impulsaustausch und damit auch die spezifische Viskosität.

Wir stellen nun in den Tab. 8 und 9 die nach Gl. (10) in A I berechneten *Wechselwirkungsviskositäten*  $\eta_{12}$  sowie die aus der Temperaturabhängigkeit von  $\eta_{12}$  nach Gl. (16) abgeleiteten *Wechselwirkungsenergien*  $E_{12}$  zusammen. Die Berechnung der letzteren setzt allerdings Konstanz der Impulsgrößen  $C_{12}$  voraus (s. A I). Zur Berechnung von  $\eta_{12}$  braucht man nur die Gewichtskonzentration zu kennen. An Stelle von  $\varrho_i$  benutzten wir entsprechend den Gln. (11) bis (13) die Größe  $\Delta\varrho/\Delta c$ .

Um aus der Temperaturabhängigkeit von  $\eta_{12}$  die Wechselwirkungsenergie  $E_{12}$  berechnen zu können, muß der Temperaturgang der Größe  $V/(V-b)$  bekannt sein, der wegen der Unsicherheit von  $V-b$  nur angähert angegeben werden kann.

<sup>8</sup> Staudinger u. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1691 [1935].

<sup>9</sup> H. A. Stuart, Z. Naturforschg. 3a, 196 [1948].

Molekül	Wechselwirkungsviskositäten $\eta_{12} \cdot 10^2$ für $T =$			Wechselwirkungsenergie $E_{12}$ in cal/Mol für		Impulsgröße $C_{12}$	
	293°	323°	373°	$b = 91,4$	$b = 95$	$b = 91,4$	$b = 95$
1.3.5-Trichlor-benzol . . . . .	2,7	0,85	0,5	(1300–3000)	(800–2500)	0,2–4,0	0,3–6,0
1.3.5-Trinitro-benzol . . . . .	3,4	2,2	0,9	(2000)	(1500)	2,3	3,4
1.3.5-Trimethyl-benzol . . . . .	1,5	1,0	0,5	(1600)	(1100)	1,1	1,6
Tribiphenylbenzol . . . . .	—	3,6	1,7	2000	1500	10,3	15,4
Tri- $\beta$ -naphthyl-benzol . . . . .	6,2	3,3	1,6	2100	1600	7,3	10,9
Diphenyl . . . . .	2,8	1,7	0,9	1650	1150	2,5	3,7
2-Chlor-diphenyl . . . . .	2,6	1,2	0,6	(2450)	(1950)	0,7	1,0
4-Chlor-diphenyl . . . . .	2,7	1,5	0,7	2000	1500	1,6	2,4
4.4-Dichlor-diphenyl . . . . .	2,7	1,5	0,8	1800	1300	2,5	3,7
2.6-Dichlor-naphthalin . . . . .	2,9	1,5	0,7	(2200)	(1700)	1,2	1,8
2.6-Dimethyl-naphthalin . . . . .	1,7	0,9	0,6	(1300)	(800)	2,8	4,2
Anthracen . . . . .	3,9	2,0	0,9	2400	1900	1,1	1,6
9.10-Dichlor-anthracen . . . . .	—	1,4	0,65	2100	1600	1,7	3,0
9.10-Dimethyl-anthracen . . . . .	3,5	2,0	0,9	2000	1500	2,2	3,3
Phenanthren . . . . .	3,1	1,8	0,9	1800	1300	2,3	3,4
Benzophenanthren . . . . .	3,7	2,1	1,0	2050	1550	2,3	3,4
Pyren . . . . .	3,6	2,0	1,0	2000	1500	2,2	3,3
Perylen . . . . .	6,1	3,0	1,4	2500	2000	2,0	3,0
Chrysen . . . . .	—	2,2	1,1	1800	1300	3,6	5,4
Coronen . . . . .	—	—	1,1	2500	2000	1,8	2,7
Nitrobenzol . . . . .	$\eta_2 = 2,0$	1,2	0,7	1300	830	2,4	3,6

Tab. 8. Charakteristische molekulare Viskositätskonstanten für Nitrobenzollösungen.

Aus dem Volumen des Feststoffes ergibt sich für Nitrobenzol  $b = 91,4$  und für Xylol  $b = 113$ . Durch Vergleich mit den von van Wijk und Seeder<sup>10</sup> aus Viskositätsmessungen bei konstanter Dichte für Benzol und einige Derivate abgeleiteten Werten erhält man dagegen für Nitrobenzol  $b = 95$  und für Xylol  $b = 105$ . Da Xylol nur mit dem letzten Werte positive  $E$ -Werte gibt, wurde dieser Wert der Berechnung zugrunde gelegt, während bei Nitrobenzol mit beiden Werten gerechnet wurde. Diese Variation von  $b$  bedeutet in den  $E_{12}$ -Werten eine konstante Differenz von genau 470 cal/Mol und in  $C_{12}$  einen konstanten Faktor von der Größe 1,48. Die eingeklammerten  $E$ -Werte sind wegen eines unregelmäßigen oder anomalen Temperaturganges, wie z. B. beim 3.5-Trichlorbenzol, nicht sicher. Wegen des größeren Temperaturintervall es sind die Werte in Nitrobenzollösungen im allgemeinen zuverlässiger als für Xylollösungen. Die  $C_{12}$ -Zahlen sind stets aus den Messungen bei der tiefsten Beobachtungstemperatur berechnet.

Aus den aufgeföhrten Zahlenwerten erkennen wir, daß mit Ausnahme einiger Methylverbindun-

gen in Nitrobenzol  $\eta_{12}$  bei Zimmertemperatur stets größer als  $\eta_2$  ist. Die bei diesen auftretenden negativen  $\eta_{sp}$ -Werte beruhen offenbar auf der geringen Wechselwirkung mit der Umgebung. Der Vorzeichenwechsel von  $\eta_{sp}$  beim 2-Chlor-diphenyl be-

Molekül	Wechselwirkungsvisk. $\eta_{12} \cdot 10^2$ für $T =$		Wechselwirkungsenergie $E_{12}$ in cal/Mol		Impulsgröße $C_{12}$
	293°	323°	$b = 105$	$b = 105$	
p-Dichlorbenzol . . . . .	0,63	0,47	250	11,8	
Hexachlorbenzol . . . . .	0,62	0,39	1250	4,1	
Hexamethylbenzol . . . . .	0,83	0,55	900	5,7	
1.3.5-Triphenyl-benzol . . . . .	1,3	0,9	800	19,5	
Diphenyl . . . . .	1,04	0,7	1000	7,1	
Anthracen . . . . .	1,1	0,76	750	10,5	
$\beta$ -Methyl-naphthalin . . . . .	0,93	0,59	1300	2,8	
Acenaphthen . . . . .	1,0	0,65	1200	4,0	
Phenanthren . . . . .	1,05	0,77	(1000)	7,0	
Benzophenanthren . . . . .	1,1	0,75	900	1,1	
Dodekahydro-triphenylen	1,1	0,76	900	11,5	
Pyren . . . . .	0,9	0,55	1450	3,0	
Xylol . . . . .	$\eta_2 = 0,68$	$\eta_2 = 0,47$	670	4,5	

Tab. 9. Charakteristische molekulare Viskositätskonstanten für Xylollösungen.

<sup>10</sup> van Wijk u. Seeder, Physica 6, 129 [1939]; 7, 45 [1940].

Stoff	Xylool				Nitrobenzol				Xylool	Nitrobenzol
	$E_{12}$	$C_{12}$	$\eta_{12} \cdot 10^2$	[ $\eta$ ]	$E_{12}$	$C_{12}$	$\eta_{12} \cdot 10^2$	[ $\eta$ ]	Verhältnis der $\eta_{12}$ -Werte f. 323° u. 293°	
Diphenyl . . . . .	1000	7,1	1,04	1,5	1650	2,5	2,8	0,4	1,50	1,69
Anthracen . . . . .	750	10,5	1,1	2,1	2400	1,1	3,9	1,5	1,45	1,94
Phenanthren . . . . .	1000	7,0	1,05	2,0	1800	2,3	3,1	0,95	1,6	1,75
Benzophenanthren	900	11,0	1,1	2,5	2050	2,3	3,7	1,7	1,49	1,78
Pyren . . . . .	1450	3,0	0,9	1,7	2000	2,2	3,6	1,55	1,6	1,82
Xylool . . . . .	670	4,5	$\eta_2 = 0,68$	—	1300	2,4	$\eta_2 = 2,0$	—	—	—
Nitrobenzol . . . . .										

Tab. 10. Charakteristische Viskositätskonstanten.

ruht offenbar auf dem verhältnismäßig großen  $E_{12}$ -Wert. Der anomale Temperaturgang beim *p*-Dichlorbenzol liegt noch innerhalb der Meßfehler und soll daher nicht diskutiert werden<sup>11</sup>. Je größer  $E_{12}$  ist, desto stärker ist die Neigung zur Schwarmbildung; wir finden sie bevorzugt bei Chlorderivaten und den kondensierten Ringen, wie Anthracen, Perylen, Coronen usw. Ein Vergleich der Moleküle des letzteren Typus untereinander läßt allerdings keinen einfachen Zusammenhang der Größen  $\eta_{12}$ ,  $E_{12}$  und  $C_{12}$  mit der Struktur erkennen. Mit dem Auftreten von Molekülverbindungen muß gerechnet werden<sup>12</sup>. Außerdem ist zu beachten, daß Nitrobenzol als Lösungsmittel wegen des unsymmetrischen molekularen Kraftfeldes den Voraussetzungen der Berechnung von  $E_{12}$  und  $C_{12}$  nur qualitativ genügt (vgl. A I).

Große  $C_{12}$ -Werte finden wir bei den besonders großen Molekülen Dodekahydrotriphenylen, Triphenylbenzol, Tri- $\beta$ -naphthylbenzol und Tribiphenylbenzol, die z.Tl. wegen sperrigen Baues auch Lösungsmittelmoleküle immobilisieren werden.

In Tab. 10 stellen wir die  $E_{12}$ -,  $C_{12}$ -,  $\eta_{12}$ - und [ $\eta$ ]-Werte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zusammen. Wir sehen einmal die durchweg stärkere Temperaturabhängigkeit von  $\eta_{12}$  in Nitrobenzol, die zu größeren  $E_{12}$ -Werten führt und damit die stärkere Neigung zur Assoziation erweist. Vergleicht man einmal die  $\eta_{12}$ - und dann die [ $\eta$ ]-

<sup>11</sup> Bei kleinen Werten von  $\eta_{sp}$  werden die Meßfehler sehr groß.

<sup>12</sup> Vgl. G. Briegleb, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur“, Stuttgart 1937.

Werte jeweils unter sich, so erkennt man, wie bei ähnlich gebauten Molekülen die  $\eta_{12}$ -Werte ziemlich konstant sind, während die [ $\eta$ ]-Größen stark und unregelmäßig schwanken. Die ersten sind in Nitrobenzol einheitlich etwa 3-mal so groß als in Xylool. Auch die Temperaturabhängigkeit von  $\eta_{12}$  ist viel regelmäßiger als die von [ $\eta$ ]. Eine befriedigende Diskussion der [ $\eta$ ]-Werte und ihrer Temperaturabhängigkeit erscheint dagegen überhaupt unmöglich. In all dem kommt die molekulartheoretisch sinnvolle Bedeutung der Konstante  $\eta_{12}$  und ihre Überlegenheit gegenüber der Größe [ $\eta$ ], in die außerdem noch die stets unsichere Volumenkonzentration eingeht, klar zum Ausdruck. Man sollte daher bei einer molekularstrukturellen Deutung von Viskositätsmessungen vor allem die Wechselwirkungsviskosität und ihre Temperaturabhängigkeit diskutieren.

Die Auswahl der Substanzen und Lösungsmittel erfolgte nach den in der Einleitung genannten Gesichtspunkten, die durch die Ergebnisse selbst und die durch sie angeregte neue molekulare Betrachtungsweise inzwischen z. Tl. überholt sind. Wir beabsichtigen, soweit die äußeren Möglichkeiten es zulassen, die Untersuchungen auf Substanzen zu erweitern, die sich als Modellsysteme zum Studium der Assoziation besser eignen und weiter auswerten lassen.

Die Mehrzahl der Messungen hat Frau I. Küß mit großer Sorgfalt durchgeführt, wofür wir ihr auch an dieser Stelle herzlich danken möchten. Weiter gilt unser Dank Hrn. Prof. Baye r, Leverkusen, der uns die erforderlichen Präparate zur Verfügung stellte.