

III. Es wurden weitere kristallisierte Abscheidungsformen der neuen Stärkefraktion aus anderen Lösungsmittelgemischen, insbesondere aus wässrigem, normalem Butylalkohol und wässrigem Isobutylalkohol gefunden, durch Mikrophotographien belegt und ein neues Röntgendiagramm der Stärke festgestellt.

IV. Beim Ausfrieren der neuen Stärkefraktion aus konzentrierter, wässriger Lösung wird

eine ausgesprochen fadenförmige, weitgehend amorphe Abscheidungsform dieser Stärke erhalten.

* * *

Für verständnisvolle und geschickte Mitarbeit bei diesen Untersuchungen sei auch hier dem technischen Angestellten der Reichsanstalt, W. Schicht, bestens gedankt.

Aus dem Laboratorium N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij.

Die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit kolloider Systeme in organischen Lösungsmitteln.

Von H. Eilers (Amsterdam, Holland).

(Eingegangen am 12. September 1942)

I. Einführung.

In einem kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz wurde vom Verfasser (1) eine zusammen mit Herrn Prof. Dr. W. J. D. van Dijck ausgearbeitete Gleichung für den Zusammenhang von relativer Viskosität und Konzentration bei Emulsionen mit frei beweglichen, rigiden, nicht-solvatierten, runden Teilchen vorgeschlagen, und zwar:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2,5 C_v}{2(1 - 1,35 C_v)}\right)^2 \quad [1]$$

$$= \left(\frac{1 - 0,1 C_v}{1 - 1,35 C_v}\right)^2. \quad [1a]$$

η_r = relative Viskosität;

C_v = Volumen der kugelförmigen Teilchen als Teil der Emulsion berechnet.

Diese Gleichung genügt sowohl der Forderung, daß sie bei sehr niedrigen Konzentrationen in die bekannte Einsteinsche Gleichung (2)

$$\eta_r = 1 + 2,5 C_v$$

übergeht, wie der, daß bei geschlossener Kugelstapelung ($C_v = 0,74$) die Viskosität unendlich wird.

Die Einsteinsche Gleichung ist bekanntlich entstanden aus der Entwicklung:

$$\eta_r = \frac{1 + 0,5 C_v}{1 - 2 C_v} = 1 + 2,5 C_v + 5 C_v^2 + 10 C_v^3 \dots$$

durch Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung.

Entwicklung der Gleichung [1] ergibt:

$$\eta_r = 1 + 2,5 C_v + 4,94 C_v^2 + 8,78 C_v^3 \dots$$

Diese Gleichung schließt sich also auch der weniger vereinfachten Form des Einsteinschen Grundgesetzes ziemlich nahe an.

Bei mehreren hochmolekularen organischen Substanzen ist das aus der Viskosität berechnete Volumen der dispersen Phase größer als das aus dem eingewogenen Gewicht und dem spezifischen Gewicht in trockenem Zustande berechnete; im folgenden wird C_v das Volumen in trockenem Zustande andeuten, während das Verhältnis beider Volumina, die Voluminosität bei gegebener Konzentration, mit V angegeben werden wird.

Gleichung [1] wird dann:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2,5 VC_v}{2(1 - 1,35 VC_v)}\right)^2 = \left(\frac{1 - 0,1 VC_v}{1 - 1,35 VC_v}\right)^2. \quad [2]$$

Tabelle I enthält die Zahlenwerte für η_r als Funktion von VC_v , die aus Gleichung [2] berechnet werden können.

Tabelle I.

Zusammenhang von η_r und VC_v nach Gl. [2].

VC_v	η_r	VC_v	η_r
0,01	1,0256	0,34	3,18
0,02	1,052	0,36	3,52
0,03	1,080	0,38	3,90
0,04	1,109	0,40	4,35
0,05	1,139	0,42	4,91
0,06	1,170	0,44	5,53
0,07	1,203	0,46	6,32
0,08	1,237	0,48	7,32
0,09	1,272	0,50	8,54
0,10	1,310	0,52	10,01
0,12	1,390	0,54	12,46
0,14	1,476	0,56	14,98
0,16	1,575	0,58	18,84
0,18	1,682	0,60	24,47
0,20	1,802	0,62	33,06
0,22	1,932	0,64	47,33
0,24	2,08	0,66	73,27
0,26	2,25	0,68	128
0,28	2,44	0,70	287
0,30	2,66	0,72	1102
0,32	2,91	0,74	855600

In diesem Aufsatz wird diese Gleichung für das Studium von Literaturdaten von Lösungen hochmolekularer organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln angewendet. Bei einigen derartigen Lösungen fanden frühere Forscher, z. B. Bredée und de Booy (3, 4), Houwink und Klaassens (5) eine konstante Voluminosität, bei anderen Lösungen traten jedoch Komplikationen auf, die ursprünglich Abweichungen der Kugelform zugeschrieben wurden, jetzt aber von den genannten Forschern (6) auf wirkliche Veränderungen in der Voluminosität der Teilchen-

knäuel mit der Konzentration des gelösten Stoffes zurückgeführt werden.

II. Viskosität von Kunstharzlösungen mit konstantem Wert der Voluminosität.

Als Beispiele der ersten Gruppe von Stoffen nehmen wir die von Klaassens und Houwink (7) studierten und auch von Bredée und de Booy (3) erwähnten Lösungen von Phenolformaldehydharz (siehe Tabelle II) und Trikresolformaldehydharz in Azeton (siehe Tabelle III).

Tabelle II. Lösungen in Azeton von Phenolformaldehydharzen (während verschiedener Zeiten polymerisiert bei 100° C).

Konzentrat. g/100 ccm	Polymerisationszeit 20 Min. (Spez. Gew. 1,105)			Polymerisationszeit 60 Min. (Spez. Gew. 1,156)			Polymerisationszeit 90 Min. (Spez. Gew. 1,172)		
	η_r	VC_v	V	η_r	VC_v	V	η_r	VC_v	V
1	1,021	0,008	(0,88)	1,026	0,0102	(1,16)	1,031	0,012	(1,4)
2	1,049	0,019	1,05	1,059	0,022	1,27	1,072	0,027	1,6
3	1,074	0,028	1,03	1,095	0,035	1,35	1,114	0,042	1,64
5	1,125	0,046	1,02	1,157	0,057	1,36	1,204	0,070	1,64
7,5	1,200	0,069	1,02	1,266	0,088	1,36	1,341	0,108	1,69
10	1,278	0,092	1,02	1,383	0,118	1,36	1,480	0,141	1,65
20	1,719	0,186	1,03	2,066	0,237	1,37	2,436	0,280	1,64
30	2,381	0,275	1,02	3,252	0,344	1,32	4,290	0,397	1,56
40	3,408	0,354	0,98	5,328	0,432	1,25	—	—	—
durchschnittlich			1,02				1,33		
durchschnittliche Abweichung			1 Proz.				3 Proz.		

Tabelle III. Lösungen in Azeton von Kresolformaldehydharzen.

Konzentrat. g/100 ccm	Tri-kresolformaldehydharz Zeit: 90 Min. Spez. Gew. 1,144			p-Kresolformaldehydharz Zeit: 100 Min. Spez. Gew. 1,145			o-Kresolformaldehydharz Zeit: 360 Min. Spez. Gew. 1,138		
	η_r	VC_v	V	η_r	VC_v	V	η_r	VC_v	V
1	1,031	0,012	(1,4)	1,026	0,010	(1,1)	1,026	0,010	(1,1)
2	1,064	0,024	1,37	1,050	0,019	1,09	1,048	0,019	1,09
3	1,097	0,036	1,37	1,071	0,027	1,03	1,071	0,027	1,03
5	1,175	0,062	1,42	1,139	0,050	1,14	1,130	0,047	1,07
7,5	1,293	0,096	1,46	1,218	0,074	1,13	1,207	0,071	1,09
10	1,412	0,125	1,43	1,307	0,099	1,13	1,289	0,094	1,07
20	2,181	0,252	1,44	1,752	0,191	1,10	1,756	0,192	1,10
30	3,650	0,368	1,40	2,610	0,295	1,12	2,517	0,288	1,10
40	6,538	0,464	1,33	4,042	0,386	1,11	3,778	0,373	1,05
durchschnittlich			1,40				1,11		
durchschnittliche Abweichung			2,5 Proz.				1,5 Proz.		

Die mit Hilfe von Gleichung [2] für die Voluminosität dieser Harze in azetonischer Lösung berechneten Werte sind konstant¹⁾.

Die Teilchen verhalten sich, jedenfalls bis zur obersten untersuchten Konzentration: $VC_v = 0,45$, als rigide Kügelchen, mehr oder weniger mit den Teilchen einer Emulsion eines

¹⁾ V -Werte von Lösungen mit $C_v < \text{etwa } 0,01$ wurden nicht benutzt, da sie zu ungenau sind.

viskosen Bitumens in Wasser zu vergleichen, oder mit den eines Schwefelsols nach Odén, das auch dieser Beziehung folgt ($V = 1,74$). Bei diesen Systemen ist das spezifisch rheologische Volumen nur wenig größer als 1.

III. Viskosität von Polystyrollösungen.

Da es also jetzt wahrscheinlich gemacht ist, daß die Gleichung [2] einerseits den Anforder-

Tabelle IV. Polystyrole (Spezifisches Gewicht 1,058) mit verschiedenem Molekulargewicht, gelöst in Tetralin; Viskositätsmessungen bei 20° C.

Molekulargewicht	$C_v \cdot 10^3$	η_r	$V_{C_v} C_v$	V_{C_v}	V_{C_v} (ber.)	V_0	Q_0	b
600	9,8	1,031	0,012	(1,2)	1,40	1,40	0,40	ca. 1,15
	23,6	1,088	0,033	1,40	1,39			
	47,2	1,184	0,064	1,35	1,37			
	74,0	1,294	0,096	1,30	1,36			
	98,0	1,395	0,122	1,25	1,36			
	147	1,784	0,197	1,34	1,33			
	197	2,265	0,261	1,32	1,31			
Durchschnittliche Abweichung:					2 Proz.			
2550	9,8	1,074	0,028	2,9	2,80	2,85	1,85	1,01
	23,6	1,187	0,065	2,75	2,74			
	47,2	1,396	0,122	2,59	2,64			
	74,0	1,675	0,178	2,41	2,53			
	98,0	2,010	0,230	2,34	2,44			
	147	3,020	0,325	2,21	2,26			
	197	4,710	0,413	2,10	2,10			
Durchschnittliche Abweichung:					2 Proz.			
5200	9,8	1,101	0,037	3,8	4,1	4,25	3,25	0,92
	23,6	1,276	0,091	3,85	3,94			
	47,2	1,675	0,178	3,78	3,61			
	74,0	2,149	0,249	3,37	3,36			
	98,0	2,783	0,309	3,15	3,15			
	147	4,803	0,416	2,83	2,79			
	197	8,083	0,492	2,50	2,50			
Durchschnittliche Abweichung:					2 Proz.			
23000	4,9	1,21	0,072	14,7	14,2	15,5	14,5	0,81
	9,8	1,43	0,130	13,2	13,2			
	24,6	2,28	0,264	10,7	10,6			
	49,2	4,37	0,400	8,1	8,2			
	73,8	7,71	0,487	6,6	6,6			
	98,4	12,6	0,541	5,5	5,6			
	147	28,9	0,612	4,15	4,3			
Durchschnittliche Abweichung:					2 Proz.			
120000 (Geschwindigkeitsgefälle 1000)	1,0	1,22	0,074	74	74	82	81	0,76
	2,4	1,56	0,157	65	64			
	4,7	2,23	0,258	55	54			
	7,1	2,97	0,324	46	46			
	9,8	4,00	0,383	39	40			
	24,6	13,5	0,543	22	24			
	Durchschnittliche Abweichung:							
280000 (Geschwindigkeitsgefälle 1000)	0,1	1,04	0,016	(160)	—	198	197	0,72
	0,24	1,12	0,044	184	186			
	0,47	1,24	0,083	176	176			
	0,71	1,40	0,123	175	165			
	0,95	1,55	0,155	163	155			
	2,35	2,52	0,288	123	122			
	4,7	4,65	0,411	87	85			
	7,1	7,5	0,483	68	66			
	9,5	10,2	0,522	55	55			
Durchschnittliche Abweichung:					2 Proz.			
440000 (Geschwindigkeitsgefälle 1000)	0,1	1,06	0,023	230	—	304	303	0,66
	0,24	1,18	0,063	262	276			
	0,47	1,37	0,116	247	248			
	0,71	1,60	0,165	232	227			
	0,95	1,85	0,207	218	211			
	2,35	3,3	0,347	146	146			
	4,7	6,0	0,452	96	96			
	7,1	9,8	0,517	73	71			
	9,5	12,5	0,540	57	57			
Durchschnittliche Abweichung:					2 Proz.			

Tabelle IV (Fortsetzung).

Molekulargewicht	$C_v \cdot 10^3$	η_r	$V_{C_v} C_v$	V_{C_v}	V_{C_v} (ber.)	V_0	Q_0	b
600000 (Geschwindigkeitsgefälle 1000)	0,1	1,09	0,033	320	347	400	399	0,65
	0,47	1,54	0,153	325	313			
	0,95	2,10	0,242	254	253			
	1,90	3,25	0,345	183	184			
	3,80	5,75	0,445	117	120			
Durchschnittliche Abweichung:					2 Proz.			

rungen, die für die Limitwerte bei Systemen mit kugeligen gleichgroßen Teilchen gestellt werden dürfen, genügt, andererseits das Viskositätsverhalten sowohl von Emulsionen wie von Lösungen hochmolekularer Stoffe mit konstantem rheologischem Volumen darzustellen vermag, halten wir es für sehr plausibel, daß auch bei denjenigen Lösungen, bei denen die Gleichungen von Bredée und de Booy's und Houwink und Klaassens nur durch Einführung von Exponenten, welche die Nichtigkeit oder die Verformbarkeit der Teilchen angeben, stimmen, für jede Konzentration geschrieben werden darf:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2,5 V_{C_v} C_v}{2(1 - 1,35 V_{C_v} C_v)} \right)^2 \quad [3]$$

in dem Sinne, daß bei diesen Stoffen V_{C_v} keine konstante, sondern eine variable Größe ist, die das rheologisch aktive Volumen der dispersen Phase in diesem Lösungsmittel bei dem entsprechenden C_v -Wert darstellt.

In Tabelle IV sind aus Staudingers Messungen an Lösungen in Tetralin von typischen Repräsentanten der hochmolekularen Stoffe mit Fadenmolekülen, den Polystyrolen (8), die Werte für V_{C_v} nach Gleichung [3] berechnet; sie wurden bestimmt, indem man in Tabelle I oder in einer dementsprechenden Graphik den mit der aufgegebenen Viskosität übereinstimmenden Wert V_{C_v} aufsucht und diesen durch den entsprechenden Wert für C_v (ausgedrückt in Volumen des trocknen Stoffes, gelöst pro Volumen Lösung) dividiert. Die Tabelle ergibt für jedes der untersuchten Systeme mit steigender Konzentration abnehmende Werte für V_{C_v} .

Bei näherer Prüfung stellte sich heraus, daß diese Werte für jedes Polymer in einem gradlinigen Zusammenhang mit der rheologischen Konzentration $V_{C_v} C_v$ stehen, eine Größe, die aus der Viskosität in Tabelle I abgelesen werden kann. Dieser Zusammenhang ist in Fig. 1 dargestellt.

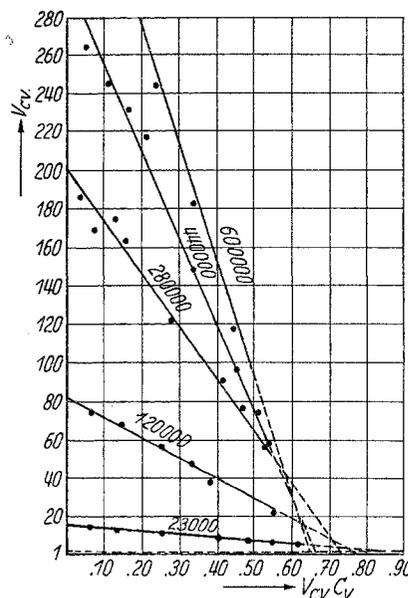


Fig. 1. Polystyrole mit verschiedenem Molekulargewicht, gelöst in Tetralin.*

Die Neigung der V -Linie, die die V_{C_v} -Werte bei variierendem Wert von $V_{C_v} C_v$ darstellt, kann also in dem Wert von V_0 , dem Wert von C_v bei unendlicher Verdünnung, und dem Teil, den diese Linie von der Abszissenachse abschneidet, ausgedrückt werden.

Da jedoch die Voluminosität der Substanz nie 0 werden kann, ist es besser, die Ordinatenwerte nicht auf V_0 , sondern auf die Volumenzunahme durch Lösung zu beziehen, eine Größe, die hier mit rheologischer Quellung (Q) angedeutet werden wird, ohne dabei eine Hypothese über die Ursache dieser Erscheinung zu machen. Es ist also: $Q_0 = V_0 - 1$. In den Figuren ist eine Hilfsachse, parallel zur Abszisse, auf die Höhe $V_0 - 1$ gezogen worden; die auf der Ordinate in bezug auf diese Achse abgelesenen Werte geben die Q -Werte.

Der durch die extrapolierte V -Linie von dieser Hilfsachse abgeschnittene Teil b stellt die

rheologische Konzentration $V_{C_v} C_v$ dar, bei der die Voluminosität gleich 1 wird, also keine rheologische Quellung mehr auftreten würde.

Die Viskosität von Lösungen hochmoleku-

larer Stoffe, deren Verhalten mit dem von Polystyrolen in Tetralin übereinstimmt, kann also durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2,5 V_{C_v} C_v}{2(1 - 1,35 V_{C_v} C_v)}\right)^2 = \left(1 + \frac{2,5 (Q_{C_v} + 1) C_v}{2(1 - 1,35 (Q_{C_v} + 1) C_v)}\right)^2$$

oder

$$\eta_r = \left(\frac{1 - 0,1 V_{C_v} C_v}{1 - 1,35 V_{C_v} C_v}\right)^2 = \left(\frac{1 - 0,1 (Q_{C_v} + 1) C_v}{1 - 1,35 (Q_{C_v} + 1) C_v}\right)^2 \quad [3]$$

in der:

$$V_{C_v} = \frac{b V_0}{b + (V_0 - 1) C_v} \quad [3a]$$

oder

$$Q_{C_v} = Q_0 \frac{b - C_v}{Q_0 C_v + b} \quad [3b]$$

Die Gleichung [2] für Teilchen mit konstantem Wert der Voluminosität ist der besondere Fall der Gleichung [3]: $b = \infty$.

In Tabelle IV sind auch die mit Gleichung [3a] berechneten Werte für V_{C_v} und die durch Extrapolation in Fig. 1 gefundenen Werte für V_0 , Q_0 und b aufgenommen. Die durchschnittliche Abweichung der experimentellen und berechneten Werte pro Serie für V_{C_v} beträgt höchstens 2 Proz., ein Wert, der auch bei den in den Tabellen II und III aufgenommenen Versuchen mit konstanter Voluminosität vorkam; Gleichung [3] gilt also für Werte von η_r von 1 bis wenigstens 30.

Die oben angegebene Beziehung zwischen der Voluminosität der gelösten Substanz und der Konzentration ist einfacher und klarer als die früher vorgeschlagene, durchaus wenn sie bildlich dargestellt wird, wie in Fig. 1—6. Von solchen älteren Vorschlägen nennen wir:

Bredée und de Booy's (3):

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2,5 V_0' C_v}{6}\right)^6,$$

worin

$$V_0 C_v = V_0' C_v (1 + V_0' C_v)^{a-1}.$$

V_0 = Voluminosität bei unendlicher Verdünnung;

V_0' = Voluminosität bei C_v ;

a = empirischer Gestrecktheitsfaktor (für Kugel = 1).

und Houwink und Klaassens (5, 6): für ein mittleres Konzentrationsgebiet würde

$$\eta_r = K_2 C_v^{\alpha_2}$$

sein, worin K_2 eine Konstante ist, deren Bedeu-

tung noch nicht ganz klar sei und α_2 ein Maßstab für den Widerstand der Knäuel gegen Zusammenpressen darstellt, der für runde starre Teilchen 1,18 beträgt. Im allgemeinen gilt:

$$\alpha_2 = f\left(\frac{dD^+ V_{0w^+}}{dC_v}\right),$$

D^+ = Dissipationsfaktor, angehend wieviel Energie beim Strömen in Wärme verwandelt wird; für ideale runde starre kuglige Teilchen ist $D^+ = 2,5$ bei unendlicher Verdünnung;

V_{0w^+} = wirkliche Voluminosität der Knäuel.

Staudinger (9) nimmt als charakteristische Größe für die hochmolekularen organischen Stoffe

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r - 1}{c}$$

an (c = Konzentration in Grundmolaritäten).

Diese Größe sollte bis zu einem gewissen Grenzwert der Konzentration, der für jedes System verschieden ist, konstant sein. In nahezu allen zur Beschreibung des Verlaufs der Viskositätskonzentrationskurve vorgeschlagenen Gleichungen nimmt η_{sp} von Anfang an stärker zu als die Konzentration; die Tatsache, daß $\frac{\eta_{sp}}{c}$ trotzdem manchmal anfänglich über eine gewisse Strecke mehr oder weniger konstant ist, ist darauf zurückzuführen, daß dann der Anstieg infolge zunehmender Konzentration durch die gleichzeitig auftretende Abnahme von V_{C_v} kompensiert wird.

Aus dieser Betrachtung folgt, daß der Grenzwert, bei dem $\frac{\eta_{sp}}{c}$ anfängt zuzunehmen, nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, von einer Änderung in der Art der Lösung (Sol-Gel-Übergang) abhängig ist, sondern nur das Wahrnehmbarwerden der Resultante zweier kontinuierlich auftretenden Erscheinungen darstellt.

Der Quotient $\frac{\eta_{sp}}{c}$ ist die Basis des Staudingerschen Viskositätsgesetzes:

$$K_m = \frac{\eta_{sp}}{cM}, \quad [4]$$

c = Konzentration in Grundmolaritäten pro Liter;
 M = Molekulargewicht;

in der der Faktor K_m einen konstanten Wert besitzen soll, unabhängig vom Molekulargewicht, nur bestimmt von der Art des Stoffes und gewissermaßen vom Lösungsmittel.

Neben K_m führte Staudinger (10) für die sehr hochmolekularen Produkte eine zweite Größe ein:

$$K_{cm} = \frac{cM}{\log \eta_r},$$

die ebenfalls eine Stoffkonstante sein soll.

In Tabelle V sind diese Größen für die Polystyrole aus Tabelle IV im Vergleich zu den aus Gleichung [3] abgeleiteten Größen $K_1 = V_0/M$ und $K = Q_0/M$ aufgenommen.

Tabelle V. Vergleich der Werte von $\frac{\eta_{sp}}{cM}$ und $\frac{Mc}{\log \eta_r}$ von Staudinger mit den nach Gleichung [3] gefundenen Werten von $K_1 = \frac{V_0}{M}$ und $K = \frac{Q_0}{M}$ bei Polystyrolen.

M	η_{sp}/c	$K_m = \eta_{sp}/cM$	$\frac{\log \eta_r}{c}$	$K_{cm} = \frac{cM}{\log \eta_r}$	V_0	$K_1 = V_0/M$	Q_0	$K = Q_0/M$
600	0,40	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,16	$3,7 \cdot 10^3$	1,40	$23 \cdot 10^{-4}$	0,40	$6,7 \cdot 10^{-4}$
2550	0,79	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,31	$8,2 \cdot 10^3$	2,85	$11 \cdot 10^{-4}$	1,85	$7,3 \cdot 10^{-4}$
5200	1,08	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,43	$12,0 \cdot 10^3$	4,25	$8,2 \cdot 10^{-4}$	3,25	$6,3 \cdot 10^{-4}$
23000	4,2	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1,7	$13,5 \cdot 10^3$	15,5	$6,7 \cdot 10^{-4}$	14,5	$6,3 \cdot 10^{-4}$
120000	22	$1,8 \cdot 10^{-4}$	8,6	$14 \cdot 10^3$	82	$6,8 \cdot 10^{-4}$	81	$6,6 \cdot 10^{-4}$
280000	40	$1,4 \cdot 10^{-4}$	20	$14 \cdot 10^3$	198	$7,1 \cdot 10^{-4}$	197	$7,0 \cdot 10^{-4}$
440000	60	$1,4 \cdot 10^{-4}$	28	$15,7 \cdot 10^3$	304	$6,9 \cdot 10^{-4}$	303	$6,9 \cdot 10^{-4}$
600000	90	$1,5 \cdot 10^{-4}$	38	$15,8 \cdot 10^3$	400	$6,7 \cdot 10^{-4}$	399	$6,6 \cdot 10^{-4}$
						Mittelwert		$6,7 \cdot 10^{-4}$
						Durchschnittliche Abweichung		2,5 Proz.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß weder die Werte von η_{sp}/cM und $\frac{cM}{\log \eta_r}$ noch die für V_0/M konstant sind; für η_{sp}/cM wird dies von Staudinger bis zu $M =$ etwa 5200 auch erwähnt.

Dieser Autor schreibt diese Erscheinung dem Einfluß der Endgruppen bei diesen verhältnismäßig niedrigmolekularen Verbindungen auf die Viskosität der Lösung zu, welcher Einfluß bei den höhermolekularen Verbindungen zu vernachlässigen wäre.

Tabelle V macht es jedoch wahrscheinlich, daß weder die relative Viskosität oder deren Vergrößerung, noch die Voluminosität, sondern die rheologische Quellung, d. h. die Vergrößerung des rheologischen aktiven Volumens in bezug auf das Volumen in trockenem Zustande eine unmittelbare Funktion des Molekulargewichts darstellt; die daraus berechnete Größe $K = Q_0/M$ ist praktisch konstant für Polystyrole, variierend im Molekulargewicht zwischen 600 und 600000;

für ähnliche Stoffe kann man also schreiben:

$$Q_0/M = K \quad [5]$$

und, substituierend in [3a]:

$$V_{c_v} = \frac{b(MK + 1)}{b + c_v MK}$$

Ausgehend von Staudingers Bild von gestreckten Kettenmolekülen wird von Bredée und van Bergen (11) und von Signer (12) auf Grund einer Betrachtung über das Volumen, das ein solches Material infolge der Umwälzungen wegen der Brownschen Bewegung einnimmt, erörtert, daß das in Anspruch genommene Volumen dem Quadrat der Teilchenlänge proportional sein solle. Wenn man jedoch diese Länge dem Molekulargewicht oder den von Burgers (13) auf Grund hydrodynamischer Gleichungen berechneten Werten proportional stellt, so bekommt man für $\frac{V_0}{L^2}$ oder $\frac{\eta_{sp}}{L^2}$ Werte, die bedeutend weniger konstant sind als die nach Staudinger und jedenfalls als Q_0/M .

Außer durch V_0 wird das Viskositätsverhalten dieser Lösungen charakterisiert durch die Größe b , die ein Maß bildet für den Widerstand, den der dispergierte Stoff scheinbar oder wirklich gegen Einschränkung des rheologisch aktiven Volumens bietet. Wie man sich dies denken soll, hängt von der Vorstellung ab, die man von der Ursache der großen Voluminosität des gelösten Stoffes hat.

Nach den Anschauungen von Houwink und Klaassens (5, 6) ist die hohe Viskosität der Lösungen der hochpolymeren Stoffe zwei Faktoren zuzuschreiben; die wirkliche Voluminosität V_{ow} , die entweder durch echte Solvatation oder durch Immobilisierung von in den Mizellenknäueln eingeschlossenem Lösungsmittel hervorgerufen wird, und D , die Energiedissipation durch die Bewegung der Mizellen in der Lösung, die durch die Form der Teilchen bedingt wird.

Wenn wir also eine solche Hypothese als richtig annehmen, so können wir uns die Mizellen als runde oder ellipsoidische schwammige Strukturen vorstellen, die große Mengen Flüssigkeiten einschließen; die Voluminosität könnte dann entstanden sein, indem Gruppen einer Mizelle sich gegenseitig abstoßen und möglichst weit auseinander gehen; in konzentrierter Lösung würden derartige Gruppen verschiedener Moleküle sich jedoch gegenseitig abstoßen, wodurch jede Molekülmizelle kompakter werden würde.

Bei der Besprechung des Verhaltens der Polystyrole in der Ultrazentrifuge gibt Signer (14) die folgenden möglichen Erklärungen für das Verhalten des dispergierten Stoffes:

1. Die Moleküle sind massive Ellipsoide mit $L/d =$ etwa 15.
2. Die Moleküle sind kuglige Knäuel, die zu $9/10$ des Volumens Lösungsmittel, zu $1/10$ Polystyrol enthalten; das Lösungsmittel im Knäuel wird bei der Sedimentation mitgeführt.
3. Die Moleküle sind stärker aufgelockerte Gebilde, die das Lösungsmittel bei der Sedimentation nicht mitbewegen.

Nach den beiden ersten Annahmen würde, nach Signer, sich eine Viskosität ergeben, die viel kleiner ist als die beobachtete; sie seien also auszuschließen.

Daneben wird eine andere Auffassung vertreten, nämlich daß die Moleküle sich als wahrscheinlich nur wenig gebogene fadenförmige Einheiten in der Lösung befinden sollten [Svedberg (15), Signer (16), Mark (17)]. Aus Betrachtungen über die van der Waalsschen Kräfte, die auf die verschiedenen Gruppen eines Poly-

styrolmoleküls wirken, schließt de Boer (18), daß die Phenylgruppen senkrecht auf der Aliphatachse des Moleküls und vorzugsweise abwechselnd an beiden Seiten dieser Kette stehen; infolge dieser Ordnung der stark polarisierbaren Phenylgruppen senkrecht auf der schwächer polarisierbaren Achse, zeigt die Lösung negative Strömungsdoppelbrechung. Die rheologische Voluminosität derartiger gestreckter Moleküle kann man sich durch 3 Faktoren verursacht denken, nämlich:

1. die eigene Voluminosität, dadurch entstanden, daß das zwischen den Seitenketten des Polystyrolmoleküls befindliche Lösungsmittel zum Volumen des Teilchens zu rechnen ist;
2. eventuelle Solvatation, dadurch verursacht, daß Moleküle des Lösungsmittels an das Teilchen gebunden werden, z. B. durch van der Waalssche Kräfte (20);
3. und schließlich die Tatsache, daß infolge der intensiven Brownschen Bewegung die Teilchen einen größeren Strömungswiderstand leisten, als aus ihrem Volumen als Kugel gedacht folgen würde [Burgers (13)].

Wenn man sich ein solches Bild der Struktur einer Polystyrollösung macht, ist der Einfluß der Erhöhung der Konzentration auf das rheologische Volumen der Teilchen zu suchen in:

1. Änderung der Teilchenform, z. B. Abnahme der Gestrecktheit der aliphatischen Kette und zunehmende Neigung zur Spiralform, eventuell verknüpft mit einem geringeren Winkel zwischen Haupt- und Seitenkettenachsen.
2. Abnahme der Solvatation.
3. Relative Abnahme des Volumens, das das gestreckte Teilchen infolge der Brownschen Bewegung in Anspruch nimmt.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Viskosität von Polystyrollösungen wurde von Staudinger und Heuer (19) studiert, ihre wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle VI benutzt, die in dieser Tabelle auch eingetragenen Werte der Viskosität der Lösungen in Tetralin wurden durch Interpolation aus den Werten der Tabelle V erhalten, sie wurden also nicht an denselben Präparaten bestimmt.

Die Werte für V_0 , b und K in Benzol und Toluol schließen sich denen in Tetralin gut an. In Methyläthylketon werden jedoch besonders für die hohen Polymere stark abweichende K -Werte gefunden; dabei ist jedoch zu bemerken,

Tabelle VI.
Polystyrole, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln. Viskositätsmessungen bei 20° C.

M	Tetralin*)			Benzol			Toluol			Methyläthylketon		
	V_0	b	$K \cdot 10^4$	V_0	b	$K \cdot 10^4$	V_0	b	$K \cdot 10^4$	V_0	b	$K \cdot 10^4$
2400	2,6	1,01	6,7	2,75	1,09	7,3	—	—	—	2,4	1,35	5,8
7500	6,0	0,87	6,7	5,7	0,85	6,3	—	—	—	4,5	0,96	6,0
28000	19,8	0,80	6,7	20,7	0,73	7,0	—	—	—	10,8	1,03	4,2
160000	108	0,75	6,7	—	—	—	111	0,79	6,9	—	—	—
450000	302	0,67	6,7	—	—	—	—	—	—	109	1,15(?)	2,4
			Durchschnittlich			6,9					**)	

*) Durch Interpolation aus Tabelle V.

**) Knick in der Linie bei $V_{C_v} C_v =$ etwa 0,50.

daß nach der Untersuchung von Staudinger und Heuer besonders die höheren Polystyrole leicht aus ihren Lösungen in diesem Keton niederschlagen werden können, so daß dies als ein schlechtes Lösungsmittel für derartige Harze zu bezeichnen ist. Es ist also wahrscheinlich, daß die Beziehung $Q_0/M = K$ nur für Lösungen in einem guten Lösungsmittel zutrifft.

Diese Autoren schreiben die verschiedene Eignung der Lösungsmittel für Polystyrole der Tatsache zu, daß Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate sowohl die aliphatischen wie die aromatischen Gruppen solvatisieren sollen, während die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel wohl die Phenylgruppen, aber nicht die aliphatische Kette, und die aliphatischen und gesättigten zyklischen Lösungsmittel nur aliphatische Gruppen solvatisieren sollen.

Aus Quellungsversuchen mit unlöslichen Polystyrolen berechnen sie, daß von den guten Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Tetralin, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin, Benzol, Chloroform, Dioxan) 10 bis 20 Moleküle, von den schlechten (Zyklohexan, Essigester, Butylazetat) nur 2 bis 5 Moleküle pro Styrolgruppe gebunden werden sollen.

Signer und Gross (20) denken bei derartigen Erscheinungen, die sie bei Ultrazentrifugierung beobachteten, an die Möglichkeit einer Assoziation der gelösten Moleküle oder einer Annahme einer weniger gestreckten Form; letztere Auffassung wird auch von de Boer (21) vertreten, der eine Spiralstruktur infolge der an der Kette entlang wirkenden van der Waalschen Kräfte wahrscheinlich erachtet.

IV. Viskosität von Lösungen von Poly- ω -Oxydekansäuren und von Poly-Äthylenoxyden.

Ein zweites Beispiel für die Anwendung von Gleichung [3] liefern die Poly- ω -Oxydekansäurelösungen in symmetrischem Tetrachloräthan,

deren Viskosität von Kraemer und van Natta (22) bestimmt wurde.

Diese Messungen und die mit Hilfe der Gleichung [3] daraus berechneten Werte sind in den Tabellen VII und VIII und in Fig. 2 dargestellt.

Auch diese Werte können sehr gut mit Gleichung [3] beschrieben werden; es ist auffallend, daß die verschiedenen Polymere einen gleichen Wert für b geben.

Als letztes Beispiel des Viskositätsverhaltens von Polymerisationsprodukten erwähnen wir die von Staudinger (23) untersuchten Lösungen von Poly-Äthylenoxyden in Dioxan. Bei Anwendung der Gleichungen [3] und [5] auf diese Lösungen werden die in Tabelle IX zusammengestellten Werte erhalten.

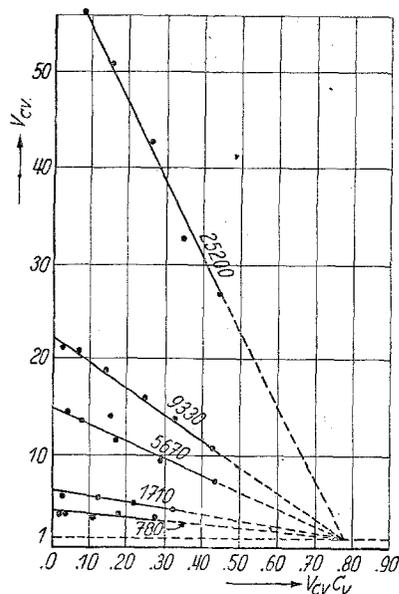


Fig. 2. Poly- ω -oxydekansäure mit verschiedenem Molekulargewicht; Lösungen in Tetrachloräthan.

Tabelle VII. Poly- ω -Oxydekansäuren in symmetrischem Tetrachloräthan bei 25° C.

M	C_v	η_r	$V_{C_v} C_v$	γ_{C_v}	V_{C_v} (ber.)	V_0	Q_0	b
780	0,004562	1,0449	0,017	3,7	3,94	4	3	0,78
	0,009077	1,0894	0,033	3,64	3,85			
	0,03143	1,3583	0,113	3,58	3,60			
	0,05338	1,7077	0,184	3,41	3,33			
	0,08810	2,3536	0,272	3,09	3,02			
Durchschnittliche Abweichung					3 Proz.			
1710	0,001807	1,0245	0,009	(5,0)	(5,9)	6	5	
	0,004449	1,0663	0,025	5,6	5,8			
	0,02289	1,3950	0,122	5,32	5,22			
	0,04707	1,9053	0,216	4,60	4,61			
	0,07865	2,7949	0,318	4,02	4,00			
Durchschnittliche Abweichung					2 Proz.			
5670	0,003020	1,1172	0,043	14,2	14,3	15	11	
	0,005969	1,2409	0,080	13,4	13,5			
	0,01501	1,6425	0,174	11,6	11,8			
	0,029401	2,5843	0,288	9,8	10,0			
	0,05928	5,3302	0,432	7,3	7,3			
Durchschnittliche Abweichung					1 Proz.			
9330	0,000886	1,0495	0,019	21,4	21,6	22	21	
	0,001802	1,1023	0,038	21,1	20,9			
	0,007483	1,4772	0,139	18,6	18,3			
	0,01506	2,0759	0,238	15,8	15,7			
	0,02423	3,0036	0,327	13,4	13,3			
0,03870	4,9055	0,421	10,9	10,8				
Durchschnittliche Abweichung					1 Proz.			
25200	0,0002941	1,0452	0,017	(58)	(61)	62,5	61,5	
	0,0003022	1,0507	0,019	63	61			
	0,0007522	1,1233	0,045	60	59			
	0,0007680	1,1368	0,050	65	59			
	0,001510	1,2497	0,084	55,6	55,5			
	0,003003	1,5316	0,152	50,5	50,9			
	0,006054	2,2208	0,257	42,5	42,6			
	0,010564	3,2335	0,344	32,6	34,5			
	0,01653	5,7649	0,445	26,9	27,4			
	Durchschnittliche Abweichung							4 Proz.

Tabelle VIII.

Werte von $K = \frac{Q_0}{M}$ bei Poly- ω -Oxydekansäure, gelöst in Tetrachloräthan.

M	$K_m = \frac{\eta_{sp}}{cM}$	$K = Q_0/M$
780	$23,7 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
1710	$15,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
5670	$12,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
9330	$11,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
25200	$12,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Aus den in den Tabellen IV, VII und IX zusammengestellten Zahlen ist ersichtlich, daß die Größe b bei den verschiedenen Gruppen von hochpolymeren Stoffen nicht auf dieselbe Weise

Tabelle IX.

Polyäthylenoxyde, gelöst in Dioxan bei 20° C [angenomm. Spez.-Gew. des Polymers 1,0 (3)].

M	V_0	b	$K = Q_0/M$
2800	4,0	0,66(?)	$10,8 \cdot 10^{-4}$
6400	8,1	0,70	$11,1 \cdot 10^{-4}$
13000	16,0	0,75	$11,5 \cdot 10^{-4}$

mit dem Molekulargewicht variiert; bei den Poly-styrolen nimmt sie mit zunehmendem Gewichte ab, bei den Polyoxydekansäuren ist sie unabhängig vom Molekulargewicht, bei den Poly-äthylenoxyden nimmt sie mit steigendem Gewichte zu.

Der Wert K aus Gleichung [5] ist bei den untersuchten Polyoxydekansäuren nicht so kon-

stant wie bei den Polystyrolen, wenn auch besser konstant als die Staudingerschen Größen; die Polyäthylenoxyde entsprechen der Beziehung [5] besser. Bei der Feststellung, daß ein derartiger Faktor nicht konstant ist, soll immer dem Umstände Rechnung getragen werden, daß die untersuchten Produkte fast niemals aus Molekülen eines gleichen Molargewichtes bestehen, sondern Mischungen verschiedener Molekülgrößen sind, und daß bei der Bestimmung des Molekulargewichtes die niedrigmolare, dagegen bei der Bestimmung der Viskosität die hochmolare Fraktion den größten Einfluß auf das Ergebnis hat.

V. Viskosität von Lösungen von Zellulose-derivaten.

Auch für Azetylzelluloselösungen in *m*-Kresol gibt Gleichung [3] offenbar eine gute Beschreibung des Viskositätsverhaltens der verschiedenen Abbaustufen. Die aus den Beobachtungen von Staudinger (24) berechneten Daten, wobei für das spezifische Gewicht der Azetylzellulose 1,26 angenommen wurde, sind in Tabelle X und Fig. 3 zusammengestellt. Bei diesen Lösungen ist, ebenso wie bei den Polyoxydekansäuren, die Größe *b* für die verschiedenen Molekulargewichte gleich.

Tabelle X. Azetylzellulose (angenommenes spezifisches Gewicht 1,26), gelöst in *m*-Kresol (24). Viskositätsmessungen bei 20° C.

M	C _v	η _r	V _{C_v} C _v	V _{C_v}	V ₀	Q ₀	b
130000	0,00034	1,104	0,039	126	126	125	0,825
	0,00067	1,221	0,075	112			
	0,00206	1,791	0,198	96			
	0,0057	4,140	0,390	68			
	0,0114	11,81	0,536	47			
84000	0,00057	1,112	0,041	72,0	84	83	
	0,00114	1,256	0,086	75,4			
	0,00342	1,898	0,215	62,9			
	0,0091	4,53	0,406	44,6			
	0,0182	13,26	0,543	29,9			
23600	0,00171	1,131	0,048	28,0	31	30	
	0,00342	1,288	0,095	27,8			
	0,00912	1,885	0,213	23,3			
	0,0228	4,145	0,390	17,1			
	0,0456	11,61	0,536	11,7			
11200	0,0034	1,117	0,043	12,7	13,5	12,5	
	0,0069	1,246	0,084	12,1			
	0,0206	1,847	0,207	10,0			
	0,0456	3,617	0,364	7,8			
	0,0912	10,44	0,524	5,75			
3150	0,0014	1,094	0,035	3,07	3,7	2,7	
	0,0228	1,220	0,075	3,29			
	0,069	1,876	0,211	3,06			
	0,159	5,23	0,426	2,68			

Staudinger erwähnt bei den in Tabelle X beschriebenen Versuchen Werte für das Molekulargewicht, die berechnet wurden in der Annahme, daß für diese Produkte die Größe *K_m* in Gleichung [4] den Wert $11 \cdot 10^{-4}$ besaß. Eine spätere Untersuchung, bei der das Molekulargewicht und die Viskosität hochmolekularer Triazetylzellulose bestimmt wurden, ergab jedoch, daß bei Polymerisationsgraden 79—790 für Lösungen in *m*-Kresol bei 20° C diese Größe durchschnittlich nur $6,3 \cdot 10^{-4}$ beträgt. Die in Tabelle X und Fig. 3 aufgenommenen Angaben der Molekulargewichte sind mit diesem Wert berechnet. Diese berech-

neten Werte können also keine Angaben für die Richtigkeit der Gleichung [5] liefern.

Staudinger und Freudenberger (26) fanden, daß die *K_m*-Konstanten für die niedrigmolekularen Produkte einen sehr starken Gang aufweisen. In Tabelle XI haben wir Werte der molekularen Konstanten, sowohl für niedrig- wie für hochmolekulare Produkte, mit von Staudinger bestimmten Molekulargewichten zusammengestellt.

Mit Ausnahme des Monomers finden wir also für die ganze Reihe einen konstanten Wert für die molekulare Größe *K'* berechnet aus Glei-

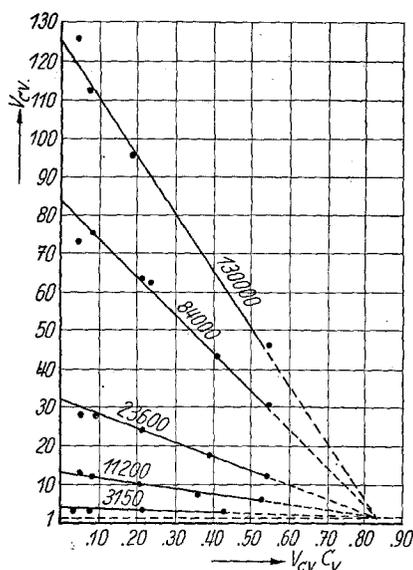


Fig. 3. Azetyllulosen mit verschiedenem Molekulargewicht in *m*-Kresol.

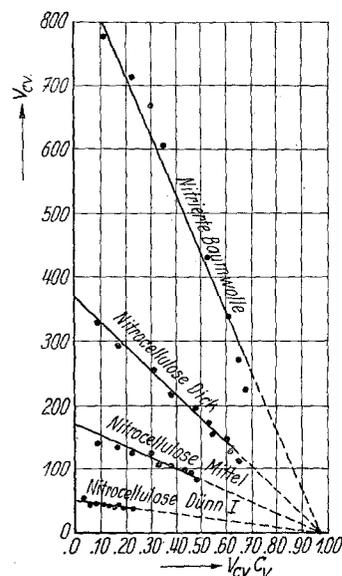


Fig. 4. Nitrozellulosen in Butylazetat.

Tabelle XI.

Werte von $K_m = \frac{\eta_{sp}}{cM}$ und $K' = \frac{Q_0}{\text{Anzahl Glukosegruppen}}$ für polymere Azetylglukosen in *m*-Kresol bei 20° C. Angenommenes spezifisches Gewicht für alle Produkte 1,26.

Produkt	$\frac{\eta_{sp} (1,4 \text{ Proz.})}{\text{Anzahl Glukosegruppen}}$		$K_m \cdot 10^4$	K'
	Konz. Gew. %	η_{sp}		
Glukose Pentaazetat (26)		0,0282	20,1	0
Celluloseazetat		0,0233	16,6	0,31
Cellotrioseazetat		0,0182	13,0	0,30
Cellotetraoseazetat		0,0164	11,7	0,32
Cellopentaoseazetat		0,0144	10,3	0,29
Polymerisationsgrad (25)	Konz. Gew. %	η_{sp}		
83	0,166	0,089	6,7	0,30
130	0,0835	0,070	6,7	0,29
340	0,0520	0,112	6,6	0,29
825	0,0259	0,136	6,65	0,29

chung [5], während Staudingers K_m einen Gang von 20 bis 6,6 mit der Molekülgröße aufweist.

Bei dem für das Monomer berechneten abweichenden Wert muß bedacht werden, daß dieses Produkt bedeutend mehr Azetylgruppen enthält als die Polymere, und daß auch das in der Berechnung gebrauchte spezifische Gewicht unsicher ist.

Über die Viskosität von Lösungen von Nitrozellulose in Butylazetat sind von Fikentscher und Mark (27) Daten veröffent-

licht; die Bearbeitung dieser Zahlen nach Gleichung [3] ist in Tabelle XII und Fig. 4 enthalten. Auch diese Beobachtungen weisen auf einen geradlinigen Verlauf der Voluminosität mit zunehmendem Wert für $V_{c_v} C_v$; wenn diese letzte Größe Werte über 0,65 aufweist, treten Abweichungen auf, wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die so dicht aufeinandergedrängten Teilchen einer oder mehreren der bei der Grundgleichung gestellten Bedingungen: gleiche Größe, Kugelform und Nichtverformbarkeit, nicht genügen.

Tabelle XII. Nitrozellulose [spezifisches Gewicht 1,66 (28)], gelöst in Butylazetat (27).

Konz. $C_v \cdot 10^4$	Nitrierte Baumwolle			Nitrozellulose „dick“			Nitrozellulose „mittel“			Nitrozellulose „dünn I“		
	η_r	$V_{C_v}C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_v}C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_v}C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_v}C_v$	V_{C_v}
1,5	1,38	0,118	785	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	1,90	0,215	715	1,30	0,099	330	—	—	—	—	—	—
4,5	2,66	0,300	666	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	3,59	0,362	603	1,66	0,176	293	1,25	0,084	140	1,09	0,033	55
12,0	10,5	0,582	435	2,7	0,306	255	1,60	0,165	137	1,16	0,057	47,5
18,0	26,6	0,607	338	4,3	0,396	220	1,99	0,228	127	1,25	0,084	46,6
24,0	59,0	0,650	271	6,8	0,469	196	2,59	0,295	123	1,34	0,108	45,0
30,0	122	0,678	226	10,3	0,523	174	3,00	0,327	109	1,44	0,132	44,0
36				15,4	0,561	156	4,06	0,385	107	1,54	0,154	42,7
42				22,6	0,595	142	4,88	0,418	99	1,65	0,174	41,5
48				31,8	0,621	129	6,04	0,453	94	1,76	0,193	40,2
60				64,8	0,655	109	8,35	0,496	83	2,02	0,231	38,5
V_0			900			370			174			52
Q_0			899			369			173			51
b	0,97											

Auch für diese Gruppe von Lösungen scheint die Größe b einen konstanten Wert, 0,97, zu besitzen; von Fikentscher und Mark ausgeführte Bestimmungen an zwei noch niedriger molekularen Nitrozellulosen (V_0 36 bzw. 25) zeigen zu schwankende Werte und wurden über einen zu kleinen Viskositätsbereich ausgeführt, als daß sie hier für eine ausführliche Behandlung in Betracht kämen; diese Daten widersprechen dem entworfenen Bild jedoch nicht.

Bei den von Fikentscher (29) untersuchten Nitrozelluloselösungen in Azeton beträgt der Wert b für die Qualität dünn und mittel etwa 0,86.

Zu bemerken ist noch, daß auch die von Bredée und van Bergen angegebenen Werte für die Viskosität von Lösungen von Viskose in einer 7proz. Natriumhydroxydlösung der betreffenden Gleichung entsprechen; bei Werten von V_0 variierend je nach der Reifungszeit von 182 bis 62 wird der Wert b 0,875.

Da bei diesen Produkten keine unabhängigen Bestimmungen des Molekulargewichtes ausgeführt worden sind, kann die Größe K nicht berechnet werden; wir glauben jedoch, daß die bei den verschiedenen Produkten für Q_0 erhaltenen Werte den durchschnittlichen Molekulargewichten proportional betrachtet werden dürfen; die K_m Konstante (30) von Nitrozellulose, Polymerisationsgrad 60—3000, gelöst in Butylazetat, wird als $14 \cdot 10^{-4}$ angegeben.

VI. Viskosität von Lösungen kautschukartiger Substanzen.

Schließlich sei noch das Viskositätsverhalten von Gummilösungen behandelt, unter Bezug-

nahme auf die von Fikentscher und Mark (27) gemachten Angaben betreffend die Viskosität von in Chlorbenzol gelöstem Kreppekautschuk, der während verschiedener Zeiten plastifiziert worden war. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle XIII und in Fig. 5 zusammengestellt.

Es stellt sich heraus, daß die nach Gleichung [3] berechneten Voluminositäten in den Lösungen von nichtabgebautem und während 30, 50 und 75 Minuten abgebautem Kautschuk wieder in geradlinigem Zusammenhang mit $V_{C_v}C_v$ stehen.

Diese Lösungen haben verschiedene Werte für b , und zwar um so niedriger, je länger der Kautschuk plastifiziert worden ist.

Bei weiter abgebautem Kautschuk tritt eine Komplikation auf: während die Voluminositäten in den Lösungen, wofür $V_{C_v}C_v$ größer als etwa 0,10 ist, ein Verhalten zeigen, das sich ganz dem der weniger stark abgebauten Produkte anschließt, weisen die verdünnteren Lösungen ein abweichendes Bild auf: die Voluminosität der verdünnten Lösungen des während 140 und 175 Minuten behandelten Kautschuks ist konstant; bei ansteigender, jedoch niedriger Konzentration nimmt die Voluminosität der Lösungen des während 225 Minuten gewalzten Kautschuks sogar etwas zu. Daß es sich hier nicht um Versuchsfehler handelt, wird dadurch wahrscheinlich, daß wir das gleiche Verhalten bei Staudingers Messungen an einem anderen gummiartigen Stoff, nl. Balata (31), beobachten; siehe Tabelle XIV und Fig. 6.

Wenn man sich die Voluminosität dieser Teilchen durch Aufnahme von Lösungsmittel in die Mizelle entstanden denkt, so wird man sich

$C_g \cdot 10^4$	Kreppkautschuk			30 Min. gewalzt			50 Min. gewalzt			75 Min. gewalzt			140 Min. gewalzt			195 Min. gewalzt			225 Min. gewalzt		
	η_r	$V_{C_g} C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_g} C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_g} C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_g} C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_g} C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_g} C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_g} C_v$	V_{C_v}
5,4	1,25	0,078	144	1,20	0,069	128	1,10	0,038	70,4	1,055	0,021	38,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10,8	1,54	0,154	148	1,42	0,127	117	1,20	0,070	64,6	1,11	0,041	38,0	1,08	0,030	27,8	1,07	0,027	25,0	1,05	0,019	18,1
21,6	2,53	0,290	134	1,94	0,221	102	1,45	0,135	62,5	1,23	0,078	36,1	1,17	0,060	27,8	1,15	0,054	25,0	1,12	0,043	19,9
32,4	4,00	0,383	110	2,64	0,299	92,5	1,73	0,188	58,1	1,36	0,113	34,9	1,27	0,090	27,8	1,24	0,080	24,7	1,195	0,069	21,3
43,2	6,05	0,453	105	3,49	0,338	83	2,02	0,232	53,6	1,49	0,143	33,1	1,38	0,118	27,3	1,33	0,106	24,6	1,27	0,090	20,8
54,0	8,84	0,505	93,5	4,50	0,405	75	2,37	0,273	50,6	1,64	0,173	32,1	1,49	0,143	26,5	1,42	0,128	23,6	1,345	0,110	20,4
64,0	12,30	0,539	83,5	5,73	0,445	68,5	2,74	0,307	47,5	1,80	0,199	30,7	1,59	0,163	25,2	1,52	0,149	23,0	1,42	0,127	19,6
75,6	16,99	0,572	76	7,67	0,485	64	3,15	0,337	44,6	1,96	0,223	29,5	1,72	0,187	24,7	1,62	0,168	22,2	1,50	0,145	19,1
86,4	23,62	0,597	69	9,55	0,511	59	3,56	0,362	41,9	2,12	0,245	27,4	1,85	0,207	24,0	1,73	0,188	21,8	1,58	0,161	18,6
108	30,64	0,617	59,5	14,6	0,557	51,5	4,68	0,413	38,3	2,50	0,286	26,5	2,18	0,252	23,3	1,96	0,223	20,5	1,76	0,181	16,3
V_0			200			137			74,5			40			(32)			(30,5)			(24)
Q_0			199			136			73,5			39			(31)			(29,5)			(23)
b			0,90			0,88			0,85			0,80			0,78			0,755			0,70

Tabelle XIII. Während verschiedener Zeiten plastizierter Kreppkautschuk in Chlorbenzol (27) (angenommenes spezifisches Gewicht von Kreppkautschuk 0,92).

also vorstellen können, daß die verhältnismäßig niedrigmolekularen Mizellen dieser Gummikohlenwasserstoffe in sehr verdünnten Lösungen durch irgendeine Ursache daran gehindert werden, völlig zu quellen, daß sie jedoch, wenn der äußere Druck

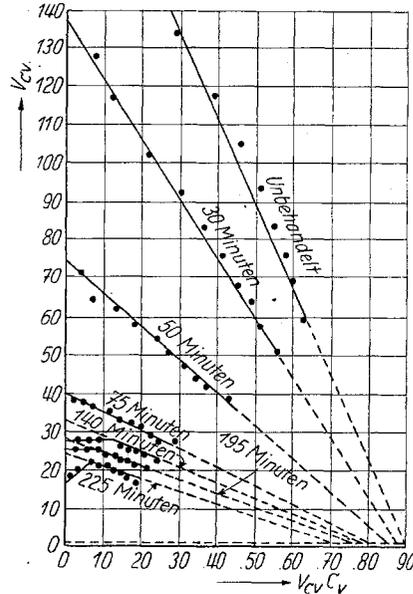


Fig. 5. Kreppgummi während verschiedener Zeiten gewalzt und in Chlorbenzol gelöst.

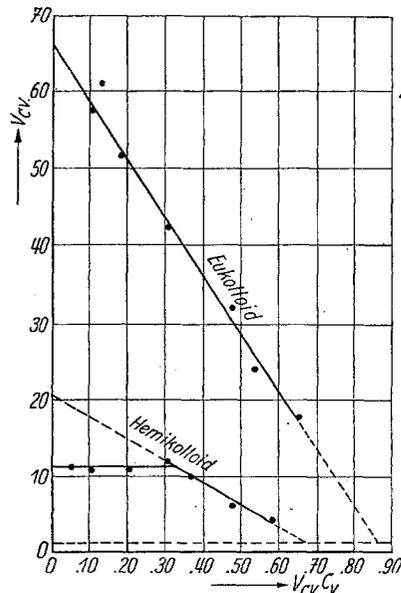


Fig. 6. Balatalösungen in Tetralin bei 20° C.

Tabelle XIV.

Voluminosität von Balata (31) in Tetralin bei 20°C (angenommenes spezifisches Gewicht 0,92).

$C_v \cdot 10^4$	Hemikolloid			Eukolloid		
	η_r	$V_{C_v} C_v$	V_{C_v}	η_r	$V_{C_v} C_v$	V_{C_v}
181	—	—	—	1,33	0,105	58,0
368	—	—	—	1,75	0,190	51,5
462	1,15	0,054	11,7	—	—	—
736	—	—	—	2,78	0,310	42,1
924	1,31	0,101	10,9	—	—	—
1470	—	—	—	6,75	0,468	31,8
1840	1,69	0,206	11,2	—	—	—
2210	—	—	—	11,08	0,531	24,0
3680	2,66	0,369	10,0	53,7	0,645	17,5
7360	5,61	0,481	6,5	—	—	—
14720	20,45	0,585	4,0	—	—	—
V_0			(20)			66
Q_0			(19)			65
b			0,68			0,86

einen bestimmten Schwellenwert überschreitet, zusammengepreßt werden können; auch wäre es möglich, daß in den sehr verdünnten Lösungen eine weitere Depolymerisation stattgefunden hat, z. B. durch Oxydation.

Angaben über das Molekulargewicht ähnlicher Produkte, berechnet aus der Viskosität bei extremer Verdünnung, sind wahrscheinlich nicht richtig; besser wäre, sie zu berechnen durch Extrapolation im $V_{C_v} C_v - V_{C_v}$ -Diagramm, aus den für konzentriertere Lösungen gefundenen Werten.

In den oben behandelten Beispielen ist die Viskositätskonzentrationskurve einer Anzahl

hochmolekularer Stoffe verschiedenen Polymerisationsgrades beschrieben und charakterisiert worden durch die Voluminosität oder die Quellung Q_0 bei unendlicher Verdünnung, und die Größe b , die ein Maß für die Zusammendrückbarkeit gequollener Mizellen oder für die gegenseitige Beeinflussung beweglicher gestreckter Mizellen darstellt. Bei verschiedenen dieser Gruppen von Stoffen hatte b für ein Lösungsmittel einen konstanten Wert; bei anderen hingegen variierte diese Größe sehr stark mit dem Molargewicht des Polymeren. In Fig. 7 sind Werte von b gegen V_0 (in logarithmischem Maßstab) eingetragen; hieraus geht deutlich der Unterschied im Verhalten dieser Gruppen hervor.

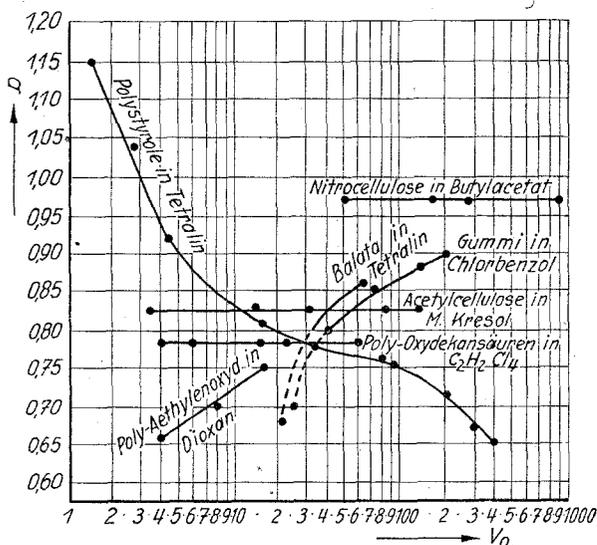


Fig. 7. Die zusammengehörigen Werte von V_0 und b .

VII. Zusammenfassung.

Die vom Verfasser und van Dijck für Emulsionen hochviskoser Stoffe angegebene Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration, den Bedingungen für das Viskositätsverhalten bei unendlicher Verdünnung und bei dichter Kugelpackung genügend, wurde auf Lösungen hochpolymerer Stoffe in organischen Lösungsmitteln angewendet; dafür war es nötig, die Gleichung auszubauen, da bei vielen dieser Lösungen die „Voluminosität“ der Teilchen eine Funktion der Konzentration ist.

Über ein sehr großes Konzentrationsgebiet wurde ein linearer Zusammenhang gefunden zwischen der Voluminosität dieser Teilchen und der rheologischen Konzentration, d. h. dem Produkt von Voluminosität und Konzentration in Volumenteil, so daß das Viskositätsverhalten beschrieben werden kann durch:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2,5 V_{C_v} C_v}{2 (1 - 1,35 V_{C_v} C_v)}\right)^2 = \left(1 + \frac{2,5 (Q_{C_v} + 1) C_v}{2 (1 - 1,35 (Q_{C_v} + 1) C_v)}\right)^2$$

$$= \left(\frac{1 - 0,1 V_{C_v} C_v}{1 - 1,35 V_{C_v} C_v}\right)^2 = \left(\frac{1 - 0,1 (Q_{C_v} + 1) C_v}{1 - 1,35 (Q_{C_v} + 1) C_v}\right)^2,$$

in der

$$V_{C_v} = \frac{b V_0}{C_v (V_0 - 1) + b} \quad \text{oder} \quad Q_{C_v} = Q_0 \left(\frac{b - C_v}{Q_0 C_v + b}\right),$$

V_0 = Voluminosität bei unendlicher Verdünnung;

Q_0 = die rheologische Quellung = $V_0 - 1$;

b = Länge, abgeschnitten durch die V -Linie von der Abszisse durch $Q_0 = 0$ ($V_0 = 1$).

Bei einer rheologischen Konzentration $V_{C_v} C_v$, > etwa 0,65 treten in manchen Fällen Abweichungen auf, wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die Mizellen des gelösten Stoffes nicht den bei der Aufstellung der Gleichung gestellten Bedingungen: Kugelform, Nichtverformbarkeit und gleiche Größe, genügen.

Bei den von Staudinger ausführlich studierten Lösungen von Polystyrolen in Tetralin ist die rheologische Quellung $Q_0 = V_0 - 1$, d. h. die rheologisch bestimmte Volumenzunahme der Volumeneinheit des Stoffes in trockenem Zustande, dem Molekulargewicht proportional, M variierend von 600 bis 600000:

$$Q_0 = KM.$$

Diese Beziehung trifft auch für andere Gruppen polymerer Substanzen zu, z. B. für Lösungen von Azetylglukosen von Cellobiose-octazetat bis einschließlich Staudinger und Daumillers löslicher eukolloider Triazetylzellulosen.

Manche Kunstharze, wie Phenolformaldehydharz, besitzen einen praktisch konstanten Wert für V_{C_v} ; dabei ist b also sehr groß.

Die Größe b , die den Widerstand gegen Abnahme der rheologischen Quellung bei Konzentrationserhöhungen darstellt, ist für manche Gruppen von Lösungen unabhängig vom Molekulargewicht des Polymers (Poly- ω -oxydekansäuren in $C_2H_2Cl_4$, Nitrozellulosen in Butylazetat, Azetylzellulosen in m -Kresol); bei anderen nimmt b bei steigendem Molargewicht zu (Gummilösungen in Chlorbenzol, Balata in Tetralin, Polyäthylenoxyden in Dioxan), während diese Größe bei Polystyrolen in Tetralin bei zunehmendem Molargewicht abnimmt.

Bei niedermolekularen Gummikohlenwasserstoffen (durch Plastifizieren weit abgebauter Kautschuk, hemikolloide Balata) zeigt die

$V_{C_v} C_v$ - V_{C_v} -Linie einen Knick; sie verläuft anfänglich horizontal und geht später in eine geneigte Linie über, die zu dem auch von den höhermolekularen Produkten gelieferten Bündel gehört; bei diesen Produkten gibt also wahrscheinlich das Viskositätsverhalten in äußerst verdünnter Lösung keinen richtigen Maßstab für das Molekulargewicht. Sondern man erhält einen besseren Wert durch Extrapolation der bei höheren Konzentrationen gefundenen Werte der Voluminosität.

Nachschrift.

Nachdem dieser Artikel druckfertig vorlag, erhielt der Verfasser Einsicht in den Entwurf einer Veröffentlichung des Herrn de Bruyn in Heerlen, die im „Recueil Trav. chim. Pays-Bas“ erscheinen wird; darin wird auf mehr theoretischem Wege eine Viskositätsgleichung vom gleichen Typus wie die von uns benutzte abgeleitet. Der Verfasser kommt bei der Anwendung dieser Gleichung auf Lösungen hochmolekularer Stoffe zu demselben Zusammenhang zwischen dem rheologischen Volumen und der Voluminosität wie er im obenstehenden Artikel beschrieben worden ist.

Schrifttum.

1. H. Eilers, Kolloid-Z. **97**, 313 (1941).
2. A. Einstein, Ann. Physik (4) **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
3. H. L. Bredée und J. de Booy, Kolloid-Z. **79**, 32 (1937).
4. H. L. Bredée und J. de Booy, Kolloid-Z. **91**, 39 (1940).
5. R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **79**, 138 (1937); R. Houwink, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 472 (1937).
6. R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **98** (1942); H. L. Bredée und J. de Booy, Kolloid-Z. **99**, 171 (1942).
7. K. H. Klaassens und R. Houwink, Kolloid-Z. **76**, 217 (1936).
8. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932) (weiter als „Buch“ bezeichnet), S. 176, 193, 203.
9. H. Staudinger, Buch, S. 56.
10. H. Staudinger, Buch, S. 56 und 182.
11. H. L. Bredée und L. A. van Bergen, Chem. Weekbl. **30**, 223 (1933).
12. R. Signer, Helv. chim. Acta **18**, 701 (1935).
13. J. M. Burgers, in: Second Report on Viscosity and Plasticity. Acad. of Science (Amsterdam 1938).

14. R. Signer, in: T. Svedberg und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1940), S. 401.
15. T. Svedberg, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 113 (1938).
16. R. Signer, Trans. Faraday Soc. **32**, 296 (1936).
17. H. Mark, Trans. Faraday Soc. **32**, 311 (1936).
18. J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. **32**, 10 (1936); Chem. Weekbl. **33**, 73 (1936).
19. H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A **171**, 129 (1934).
20. R. Signer und R. Gross, Helv. chim. Acta **17**, 59 (1934).
21. J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. **32**, 118 (1926).
22. E. O. Kraemer und F. J. van Natta, J. physik. Chem. **36**, 3175 (1932).
23. H. Staudinger, Buch, S. 304.
24. H. Staudinger, Buch, S. 472.
25. H. Staudinger und G. Daumiller, Liebigs Ann. **529**, 219 (1937).
26. H. Staudinger und H. Freudenberger, Liebigs Ann. **501**, 162 (1933).
27. H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z **49**, 135 (1929).
28. H. de Mosenthal, J. Soc. chem. Ind. **26**, 443 (1907).
29. H. Fikentscher, Cellulosechem. **13**, 58 (1932).
30. H. Staudinger und F. Reinecke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 2521 (1938).
31. H. Staudinger, Buch, S. 407, 410.

Aus dem Institut für Celluloseforschung, Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Über die Gestalt und die Beweglichkeit des Moleküls der Zellulose.*)

Von P. H. Hermans (Utrecht, Holland)

unter Mitarbeit von J. de Booy (Breda) und Chr. J. Maan (Breda, Holland).

(Eingegangen am 24. Oktober 1942)

1. Zielstellung.

Da das Zellulosemolekül den Grundbaustein darstellt, mit dem bei einer Reihe von wichtigen industriellen Verfahren gearbeitet wird, scheint es angebracht, unsere Kenntnisse über dieses Gebilde in möglichst vielen Richtungen zu erweitern, zumal manche für dieses Gebiet grundlegende Fragen, wie z. B. die nach der Gestalt der Moleküle in Lösungen sowie nach ihrer inneren Beweglichkeit, Biegsamkeit usw., noch fast völlig im Dunkeln liegen.

In dieser Arbeit wird versucht, die Konstitution des Zellulosemoleküls, so weitgehend als es heute möglich erscheint, von rein stereochemischen Gesichtspunkten heraus zu analysieren. In den bisher bekannt gewordenen Arbeiten wurde dieses Thema unseres Erachtens noch nicht völlig erschöpft.

2. Einleitung.

Seit der endgültigen Aufklärung der Konstitution der Zellobiose im Jahre 1928 durch Haworth¹⁾ und Freudenberg²⁾ ist auch der chemische Aufbau der Zelluloseketten [bis auf die Endgruppen und etwa vorhandener, hier und da eventuell eingebauter Fremdgruppen³⁾] als fort-

laufende Kette von in 1,4-Stellung glukosidisch miteinander verknüpften β -Glukoseresten mit Sicherheit festgelegt worden.

Später hat man dann versucht, die auf chemischem Wege abgeleitete Konstitution der Zellulose mit den Daten der röntgenspektrographischen Untersuchungen in Übereinstimmung zu bringen. An Hand stereochemischer Überlegungen wurde ein Modell des Moleküls aufgebaut, dieses so gut wie möglich in die röntgenographisch ermittelte Elementarzelle hineingepaßt und dann daraufhin geprüft, ob die so erhaltenen Atomlagen mit den Ergebnissen der Röntgenspektrographie in Übereinstimmung sind. Dieser Weg wurde zuerst von den Amerikanern Sponser und Dore besprochen, die aber noch eine abwechselnde 1,1- und 1,4-Verknüpfung der Glukosereste annahmen⁴⁾. Ihr Modell hatte den Vorteil, daß es eine Erklärung der sicher festgestellten ungeraden diatropen Interferenzen (010) und (030) ermöglichte. Wie neuerdings H. Kiessig^{5a)} noch einmal betont hat, verbieten alle seitdem aufgestellten verbesserten Strukturmodelle das Auftreten dieser Interferenz und überhaupt aller ungeraden Basisinterferenzen. Dieser Gegenstand ist bisher noch nicht aufgeklärt worden.

*) Die dieser Abhandlung zugrunde liegenden Arbeiten liegen schon mehr als zwei Jahre zurück und werden aus äußeren Gründen erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ W. N. Haworth, Helv. chim. acta **11**, 534 (1928).

²⁾ K. Freudenberg und E. Braun, Ann. **460**, 288 (1928); **461**, 130 (1928).

³⁾ Vgl. G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem., Abt. B. **52**, 23 (1942).

⁴⁾ O. L. Sponser und H. Dore, Colloid Symp. Monograph **4**, 174 (1926); deutsche Übersetzung: Cellulosechem. **11**, 186 (1930).

^{5a)} H. Kiessig, Z. physik. Chem., Abt. B. **43**, 79 (1939).