Zur Theorie der Viskosität der Kolloide

Die Beeinflussung der Viskositätszahl durch Lösungsmittel

Von WLADIMIR PHILIPPOFF*

(Z. Naturforschg. 3b, 151—159 [1948]; eingegangen am 31. Dezember 1947)

Es werden die Theorien der Viskosität von Suspensionen starrer Ellipsoide einerseits, statistischer Knäuel andererseits, im Hinblick auf die Beeinflussung der Viskositätszahl $[\eta]$ durch das Lösungsmittel und die Temperatur kritisch betrachtet. Die Theorie der starren Ellipsoide gibt diese Möglichkeit nicht. Dagegen kann die Theorie des statistischen Knäuels, welche die Knäuelung des Fadenmoleküls durch den Faktor s_m (Anzahl der monomeren Reste im statistischen Fadenelement) bestimmt, nach einigen Zusatzannahmen diese Erscheinungen zwanglos erklären.

Bei der Diskussion der Ergebnisse von Viskositätsmessungen sowohl niedrigmolekularer wie kolloider Lösungen bleibt ein Effekt bisher trotz mancher Erklärungsversuche ungeklärt: die Abhängigkeit der Viskositätszahl $[\eta]$[1] vom jeweiligen Lösungsmittel. Hierin bildet die Viskosität gegenüber anderen Eigenschaften der Lösungen keine Ausnahme. In der bisherigen Theorie der Viskositätszahl treten dagegen die Eigenschaften des Lösungsmittels nicht auf. Trotzdem ist experimentell seit längerer Zeit ein erheblicher, bis etwa 1:5 gehender Einfluß des Lösungsmittels auf die Viskositätszahl bekannt. Bisher führt man ihn auf die „Solvatation" zurück, ohne sich ein genaueres Bild von dem Vorgang zu machen. Da in letzter Zeit die mathematischen Theorien der Viskosität von Suspensionen eine eingehende und einigermaßen abschließende Bearbeitung erfahren haben, schien es aussichtsreich, zu untersuchen, wie man auf ihrer Grundlage zu einem Verständnis der Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Lösungsmittel und ebenso von der Temperatur, welche eng damit zusammenhängt, kommen könnte.

Die beiden Theorien, die hier zur Diskussion stehen, sind: diejenige der Suspension starrer Rotationsellipsoide, welche in Anlehnung an die Vorstellungen von Staudinger[2] entwickelt wurde, und diejenige des statistischen Knäuels, die auf den Ausführungen von W. Kuhn[3] beruht.

I. Experimentelle Grundlagen

Über die Größe der Flüssigkeitsbindung an die gelösten Teilchen, die „Solvatation", besteht keine genaue Kenntnis. Die noch am einwandfreiesten gemessene „wahre" bzw. „chemische" Solvatation hat eine Größe von etwa 0,3—1 g/g. Leider ist bisher wenig bekannt, ob die wahre Solvatation stets mit der Viskositätszahl parallel läuft, was in einigen Fällen zutrifft. Die wahre Solvatation ist nachgewiesenermaßen *unabhängig vom Polymerisationsgrad P* der gelösten Makromoleküle.

Das Verhältnis der Viskositätszahlen für zwei Lösungsmittel bei gelösten Stoffen gleicher chemischer Zusammensetzung, aber verschiedenen Polymerisationsgrades P, scheint in vielen Fällen in erster Näherung (vgl. weiter unten) unabhängig von P zu sein. Somit sollen, wie experimentell auch bekannt ist, die „K_m-Konstanten $K_m = [\eta]/P$" in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden sein. Es ist weiterhin bewiesen, daß eine Beeinflussung der spezifischen Viskosität durch das Lösungsmittel bei den kleinsten meßbaren Werten von η_{sp} besteht. Somit auch dann, wenn die einzelnen Moleküle im Hinblick auf die Viskosität kinetisch voneinander unabhängig sind und η_{sp} proportional c ist.

Gleichfalls ist durch umfangreiche osmotische Messungen, im wesentlichen durch Staudinger

* Z. Zt. (13b) Pfaffenberg 100½ (Ndb.).

[1] Sind η und η_0 die Viskositäten einer Lösung und des reinen Lösungsmittels, und ist c die Konzentration des Gelösten in g/100 cm³, so gilt bei großer Verdünnung

$$\eta = \eta_0 (1 + \eta_{sp}) = \eta_0 (1 + [\eta]\, c),$$

womit bei kleinem Geschwindigkeitsgefälle die spezif. Viskosität η_{sp} und die Viskositätszahl $[\eta]$ („intrinsic viscosity") definiert sind.

[2] Zusammenfassend in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, und Organische Kolloidchemie, 2. Aufl., Braunschweig 1941.

[3] W. Kuhn, Kolloid-Z. 62, 269 [1933].

und Mitarbeiter, der Nachweis erbracht, daß in verschiedenen Lösungsmitteln, trotz verschiedener Viskositätszahl und verschiedenen Anstiegs des „reduzierten osmotischen Druckes p/c" mit der Konzentration, das *Molekulargewicht* der gelösten Teilchen *unabhängig vom Lösungsmittel* ist.

Durch diese Tatsachen ist der experimentelle Beweis erbracht, daß der Einfluß des Lösungsmittels am *Einzelmolekül* wirksam ist. Die Wechselwirkung der gelösten Moleküle untereinander bei höheren Konzentrationen, welche sich u. a. im Verlaufe der Viskositäts-Konzentrationskurve äußert, ist wesentlich weniger abhängig vom Lösungsmittel.

Auch die Abhängigkeit der Viskositätszahl von der Temperatur hat man auf die Solvatation zurückgeführt, indem man eine Solvatationsabnahme mit steigender Temperatur angenommen hat: „verdampfende Solvathüllen".

II. Theorie der starren Ellipsoide

In der Theorie der Viskosität von Suspensionen starrer Ellipsoide wird nach dem Vorbild von Einstein[4] die Konzentration auf Volumanteile in cm^3/cm^3 bezogen. Beim Vorliegen einer Solvatation von v_{LM} cm^3/g und dem spezif. Volumen v_{mol} von gelöstem Stoff ergibt sich:

$$[\eta] = f(p)\,(v_{mol} + v_{LM})\,. \qquad (1)$$

Hierbei ist p das Achsenverhältnis, also bei Rotationsellipsoiden $p = L/2r$. Nehmen wir an, daß die Solvatschicht gleichmäßig über das Molekül verteilt ist und die Länge unbeeinflußt läßt, was bei genügender Länge zulässig ist, so ist der Radius r_s des solvatisierten Moleküls im Vergleich zu r_0, demjenigen des unsolvatisierten Moleküls:

$$r_s = r_0 \sqrt{(v_{mol} + v_{LM})/v_{mol}}\,. \qquad (2)$$

Der Formfaktor $f(p)$ ist zumindest in erster Näherung (vgl. weiter unten) eine Funktion von p^2, etwa $f(p) = Kp^2$. Setzt man $p_0 = L/2r_0$ und $f(p) = Kp^2$, ferner (2) in (1) ein, so erhält man:

$$[\eta] = Kp_0^2\, v_{mol}\,. \qquad (3)$$

Somit ist $[\eta]$ unter den gemachten Annahmen, insbesondere der quadratischen Abhängigkeit von p, *unabhängig von der Solvatation* v_{LM}. Die Zunahme des gelösten Volumens wird durch die Abnahme des Achsenverhältnisses genau kompensiert. Bei etwas anderer Abhängigkeit $f(p)$ entsteht wohl nur ein Effekt zweiter Ordnung. Es sei hervorgehoben, daß die Abhängigkeit von p^2 bei Fadenmolekülen bisher nie festgestellt werden konnte.

Bei ausgesprochenen „Kornmolekülen", die in allen Richtungen groß gegen die Lösungsmittelmoleküle sind, nämlich bei Proteinen, hat Polson[5] die Messung der Viskositätszahl mit der Bestimmung des Achsenverhältnisses aus Diffusionsmessungen verbunden. Hier erfolgte die Bestimmung von p im *solvatisierten Zustande*. Deshalb kommt die abgeleitete Kompensation durch p nicht in Betracht und man bekommt unter Verwendung des Ausdruckes für $f(p)$ nach W. Kuhn[3]:

$$[\eta] = \left(2{,}5 + \frac{1}{16}p_0^2\right)(v_{mol} + v_{LM}) \cdot 0{,}01\,. \qquad (4)$$

Bezieht man dagegen die Verhältnisse auf p_0, so bekommt man:

$$[\eta] = \left(2{,}5 + \frac{1}{16}p_0^2\right) v_{mol} \cdot 0{,}01 + 0{,}015\,. \qquad (5)$$

Hier tritt die Solvatation als kleines *additives* Glied auf, welches allerdings bei den untersuchten Proteinen mit $[\eta] = 0{,}0403$ bis $0{,}146$ nicht vernachlässigt werden darf. Aus den Zahlen von Polson ergibt sich $v_{LM} = 0{,}44$ cm^3/g.

Eine große Beeinflussung der Viskositätszahl von starren stabförmigen Molekülen durch die Solvatation ist von Fikentscher und Mark[6] gefordert worden. Nach ihren Ausführungen müßte eine Solvatation der Größenordnung 100 cm^3/g vorhanden sein, um den Verhältnissen gerecht zu werden.

Bei der Theorie der Viskosität von Suspensionen starrer Ellipsoide[7] kann ein Temperatureinfluß entweder in einer Verstärkung der Brownschen Bewegung oder in einer Änderung von v_{LM} bestehen. Bei der Bestimmung von $[\eta]$ werden ohnehin kleine Geschwindigkeitsgefälle zur Vermeidung der Strukturviskosität angewendet, somit wird bei totaler Brownscher Bewegung gemessen, ihre Verstärkung oder Abschwächung hat daher keinen Einfluß. Eine Änderung von v_{LM} hat keine Wirkung, da v_{LM} selbst in der Formel nicht vorkommt. Somit gibt die betrach-

[4] A. Einstein, Ann. Physik **19**, 301 [1906]; **34**, 592 [1911].

[5] A. Polson, Kolloid-Z. 88, 51 [1939].

[6] H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 [1929].

[7] R. Eisenschitz, Z. physik. Chem., Abt. A, **163**, 133 [1932]; J. M. Burgers, Second Rep. on Viscosity. Verh. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **16** (4), 113 [1938].

tete Theorie *keine* Möglichkeit einer Beeinflussung von $[\eta]$ durch Lösungsmittel und Temperatur.

Bei der Strukturviskosität von Suspensionen starrer Ellipsoide ist nach Peterlin[8] die Rotations-Diffusionskonstante D_R maßgebend, die in erster Näherung vom Produkt aus Teilchenvolumen und p^2 abhängt. Somit ist auch hier, wie für $[\eta]$, *keine* Beeinflussung durch Lösungsmittel und Temperatur zu erwarten, was dem Versuchsbefund widerspricht.

Bei der bisherigen Theorie wird bekanntlich das Lösungsmittel als Kontinuum betrachtet, entsprechend der Annahme von „Kornmolekülen". Welche Änderungen in den theoretischen Aussagen die rechnerische Berücksichtigung der Kommensurabilität der Lösungsmoleküle mit der Dicke des Fadenmoleküls bringen könnte, ist noch unbekannt. Die noch fehlende kinetische Theorie der Flüssigkeiten könnte hier wohl die Unterlagen schaffen.

III. Knäueltheorie

Die im wesentlichen von W. Kuhn[9] entwickelte Knäueltheorie betrachtet zwei Grenzfälle: den starren Knäuel und den deformierbaren Knäuel, wobei der letztere „durchspült" oder „undurchspült" sein kann. Im letzteren Falle ist die im Knäuel enthaltene Flüssigkeit „immobilisiert". Bei der Bestimmung von $[\eta]$ gilt die Rechnung für den Fall der totalen Brownschen Bewegung, wo der Unterschied zwischen dem starren und dem beweglichen Knäuel *nicht* auftritt. Nach Huggins[10] ist der Unterschied zwischen beiden Fällen nur *unerheblich*, höchstens 20 %. Der „undurchspülte" Knäuel tritt nach Kuhn im wesentlichen bei sehr hohen Polymerisationsgraden auf. Hier werden die Verhältnisse bei der bisher am ausführlichsten behandelten Theorie des durchspülten Knäuels betrachtet.

W. Kuhn nimmt an, daß die Reibungskraft dF, welche bei der laminaren Strömung (Geschwindigkeit v) auf die Länge dL des Fadenmoleküls wirkt, *unabhängig von der Dicke* des Fadens ist:

$$dF = \lambda_{rot}\, \eta_0\, v\, dL\,. \tag{6}$$

Hierbei ist in erster Näherung der Formfaktor λ_{rot} eine Konstante $= 3\pi/2$, η_0 die Viskosität des Lösungsmittels. Auf Grund dieser Annahme rechnet er die Verhältnisse zunächst für ein isoliertes Molekül durch und führt anschließend die Konzentration c_{mol} in Mol/Liter im Zusammenhang mit der Loschmidtschen Zahl N_L ein, um die Rechnung der vorhandenen *Molekülzahl* anzupassen. Er verzichtet also von vornherein auf irgendwelche Beeinflussung der Rechnung durch das Volumen der gelösten Phase. Somit scheidet jeder Einfluß der Solvatation auf $[\eta]$ in Gestalt von v_{LM} als Faktor voraussetzungsgemäß aus. Ähnliche Rechnungen stammen von Hermans[11] und Huggins[10]. Es muß hervorgehoben werden, daß die Rechnungen von Kuhn quantitativ bestätigt werden, wenn man in den Formeln von Hermans $s = s_m$ und $\nu/s = 2{,}6$ setzt.

In neuerer Zeit hat H. Kuhn[12] den Ausdruck für λ_{rot} präzisiert, indem er die teilweise Immobilisierung der Flüssigkeit im Knäuel berücksichtigt:

$$1/\lambda_{rot} = -0{,}05 + 0{,}12 \log (s_m \cdot b/d_h) + 0{,}037 \sqrt{N_m}\,. \tag{7}$$

Über die Bedeutung der einzelnen Größen s. weiter unten. Für die vorliegende Ableitung ist lediglich wichtig, daß die Breite des Fadens d_h nur als Summand unter dem dekadischen Logarithmus vorkommt; somit hängt λ nur noch sehr wenig von einer etwaigen Änderung von d_h durch eine Solvatation ab. Überschlagsmäßig ergab sich für eine Nitrocellulose ($s_m = 45$, $P = 1000$) bei einer Änderung von b/d_h von 1 auf 1/2 eine Änderung von λ um nur 11%. Somit kann für die weiteren Ausführungen λ als unabhängig von d_h angenommen werden.

Bekanntlich nimmt Kuhn, um die „beschränkte freie Drehbarkeit" des Fadenmoleküls zu erfassen, an, daß ein Fadenmolekül des Polymerisationsgrades P und der Länge L in einzelne „statistische Fadenelemente" der Länge A_m aufgeteilt ist, die innerlich starr, gegeneinander dagegen frei drehbar sind. Unter Heranziehung der „Vorzugswerte" für die Anzahl der monomeren Reste im Fadenelement s_m und der Länge des monomeren Restes b ist die Viskositätszahl $[\eta]_{gm}$, bezogen auf die Konzentration in Grundmole/Liter (Grundmolekulargewicht M_g; $L = N_m A_m$;

[8] A. Peterlin, Z. Physik **111**, 232 [1938]; Kolloid-Z. **86**, 230 [1938]; W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. A, **161**, 477 [1932].

[9] S. Anm. 3 u. W. Kuhn u. H. Kuhn, Helv. chim. Acta **26**, 1394 [1943].

[10] M. Huggins, J. physic. Chem. **42**, 911 [1938]; **43**, 439 [1939].

[11] J. J. Hermans, Kolloid-Z. **106**, 22 [1944]; vgl. auch W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 [1931]; **61**, 26 [1932]; F. H. Müller, Die Chemie **56**, Beiheft 47, S. 81 [1943].

[12] H. Kuhn, Habilitationsschrift Basel 1946; W. Kuhn u. H. Kuhn, Helv. chim. Acta **30**, 1233 [1947]; H. Kuhn, Experientia **2**, 64 [1946].

$A_m = s_m b$)

$$[\eta]_{gm} = \frac{M_g}{10}[\eta]_v = \left[\frac{\lambda_{rot}}{48}\frac{N_L}{10^3}b^3\right]s_m P. \quad (8)$$

Man kann aus den *experimentellen* Daten s_m berechnen, beispielsweise für Cellulose und ihre Derivate mit $b = 5{,}15$ Å (in erster Näherung mit $\lambda = 3\pi/2$):

$$s_m = (K_m \cdot 10^4)\frac{M_g}{81}. \quad (9)$$

Nach (7) mit $s_m = 20$, $b/d_h = 1$ und $N_m = 50$ erhält man 47 statt 81 im Nenner, also keinen prinzipiellen Unterschied. Zum Vergleich diene die Formel von Kuhn für den starren Stab, welche näherungsweise richtig ist:

$$[\eta]_{gm} = \left[\frac{\lambda_{rot}}{48}\frac{N_L}{10^3}b^3\right]P^2. \quad (10)$$

Es sei bemerkt, daß (8) auch für den Fall der verzweigten Moleküle gilt (H. Kuhn[12]), wenn man s' statt s_m einsetzt, wobei s' durch (11) bestimmt ist:

$$s' = s_m \frac{2\ln\left(\frac{\zeta+1}{2}\right)}{\zeta \ln 2}\left[\frac{43}{40+\zeta} + 6{,}3\frac{\zeta}{40+\zeta}\right]^{2/3}. \quad (11)$$

Hierbei ist $\zeta > 3$ die Anzahl der Äste im verzweigten Fadenmolekül. s' ist stets kleiner als s_m, somit vermindert die Verzweigung $[\eta]$, wie es vor längerer Zeit von Staudinger und Mitarbb. gefordert wurde. Somit gelten (8) und die daraus abgeleiteten Folgerungen auch für die verzweigten Fadenmoleküle.

Kuhn nimmt an, daß s_m *unabhängig von P* ist, somit entspricht (8) dem empirischen Staudingerschen Gesetz:

$$[\eta]_{gm} = K_m M \quad \text{bzw.} \quad [\eta]_{g/L} = K_m P. \quad (12)$$

Aus dem Vergleich von (8) und (10) folgt, daß statt der Abhängigkeit von P^2 beim starren Stab eine solche mit P beim Knäuel entsteht. Dabei tritt aber s_m als Faktor auf. Es folgt aber aus der experimentellen Auswertung von s_m nach Gl. (9), daß für dasselbe Grundmolekül, z. B. Cellulose, s_m sowohl vom *Lösungsmittel* wie von den *Substitutionsgruppen abhängig* ist. Nach Kuhn schwanken die Werte für Cellulose in Kupferoxydammoniak mit $s_m = 10$ und Nitrocellulose in Butylacetat mit $s_m = 45$ im Verhältnis 1 : 4,5. Nimmt man die Werte von Cellulose in Tetraäthylammoniumhydroxyd und Nitrocellulose mit 14,14% N aus Tab. 1 hinzu, so ergibt sich sogar ein Unterschied von 1 : 9.

Die Vorstellung der *Änderung von* s_m und somit

% N	$[\eta]_v$	M_{osm}	M_g	P	$K_m \cdot 10^4$
14,14	3,7	—	297	—	(20 extrap.)
13,79	3,16	52900	291	182	17,7
13,60	3,16	51200	288	178	17,4
12,75	2,28	48100	275	175	13,0
12,11	2,00	45800	265	173	11,6
10,70	1,68	42600	245	174	9,7

Tab. 1. K_m-Konstanten von Nitrocellulose mit verschiedenen N-Gehalten in Aceton bei 20° C nach Wannow.

von der Knäuelung des Fadenmoleküls *durch verschiedene sterische Einflüsse*, die man z. Zt. nicht mathematisch belegen kann, ist geeignet, den experimentellen Befund der Abhängigkeit von $[\eta]$ vom Lösungsmittel und der Substitutionsgruppe zu erklären. Insbesondere muß man annehmen, daß die Solvatation (v_{LM}) sich versteifend, also in einer Vergrößerung von s_m, äußert.

Diese Vorstellung ist unabhängig davon, daß (8) der *genaue* Ausdruck für die Viskositätszahl von Knäuelmolekülen ist. Falls es in Zukunft notwendig sein sollte, Korrekturen z. B. für die kommensurable Dicke des Fadens und der Lösungsmittelmoleküle anzubringen, so behält diese Vorstellung ihre Gültigkeit[13]. Es ist besonders hervorzuheben, daß diese Erklärung praktisch beliebig große Effekte erklären könnte, denn s_m kann zwischen einer kleinen Größe (etwa 3) und P, also 1000 und mehr, veränderlich sein.

Was den Einfluß der Temperatur auf $[\eta]$ betrifft, so ist ein solcher aus der Knäueltheorie *nicht* explizit zu erwarten. Erst durch Zusatzannahmen, welche eine Änderung der Knäuelung s_m des Moleküls durch die Wärmebewegung nahelegen, läßt sich der experimentelle Befund deuten.

Eine erste solche Annahme wäre die *Abnahme der „wahren" Solvatation* bei höherer Temperatur, somit die erwähnte „Verdampfung der Solvathüllen". Die nur mit kleiner und wenig temperaturabhängiger Energie E gebundene Lösungsmittelmenge am Molekül soll durch die gesteigerte Wärmebewegung der *Lösungsmittel*-Moleküle (kT) etwa im Verhältnis $e^{E/kT} \approx E/kT$ abnehmen. Damit soll die Biegsamkeit des Moleküls infolge kleinerer sterischer Hinderung durch die gebundene Lösungsmittelmenge erhöht werden. Dies führt zu einer Abnahme von s_m bzw. $[\eta]$ mit

[13] W. Kuhn u. H. Kuhn haben ähnliches für die Anregungsenergie der Drehbarkeit in einem Satz kurz erwähnt (Helv. chim. Acta **29**, 609 [1946]).

$1/T$. Bisher sind aber kaum Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der „wahren" Solvatation bekannt, jedenfalls keine mit paralleler Messung von $[\eta]$.

Als weitere Annahme käme die Erhöhung der Biegsamkeit des Fadenmoleküls durch die gesteigerte Wärmebewegung der *Kettenglieder* gegeneinander hinzu, ohne Änderung der „wahren" Solvatation. Hier wäre auch eine Abnahme von $[\eta]$ und s_m mit etwa $1/T$ zu erwarten. Falls man beide Einflüsse als wirksam annimmt, käme man auf eine Temperaturabhängigkeit mit etwa $1/T^2$.

Für eine etwa noch stärkere Temperaturabhängigkeit von $[\eta]$ wäre evtl. die Hinzuziehung einer Solvatationsänderung stärker als mit $1/T$, entsprechend der Exponentialfunktion, zu erwägen.

Diese Annahmen bilden selbstverständlich keine Theorie, sie zeigen lediglich, wo die noch unklaren Punkte der Viskositätstheorie liegen und auf welche Weise einer Klärung näherzukommen wäre.

Über die Frage der Strukturviskosität von Lösungen von Fadenmolekülen geben die neueren Arbeiten von W. Kuhn und H. Kuhn[14] Auskunft. Die Strukturviskosität von Fadenmolekülen soll, entspr. der Rotations-Diffusionskonstante D_R bei Rotationsellipsoiden, von der Rechengröße $\alpha' \bar{h}_0^2$ abhängen:

$$\alpha' \bar{h}_0^2 = \left[\frac{\lambda_{rot}}{48} \frac{b^2}{kT}\right] s_m P^2 \tau_0 . \qquad (13)$$

Hierbei ist τ_0 die Schubspannung in dyn/cm² $= \eta_0 D$. Hier, im Gegensatz zu (8), tritt nach Kuhn eine Temperaturabhängigkeit auf. Die vorher betrachtete Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit von s_m tritt hier wieder auf. Wichtig ist weiter, daß eine Änderung von s_m prinzipiell von einer Änderung von P nicht zu unterscheiden ist. Allerdings bei größeren Änderungen von T ist die Änderung von $\alpha' \bar{h}_0^2$ größer als diejenige von s_m. Dieses Ergebnis steht qualitativ mit den nicht direkt vergleichbaren Versuchen von Philippoff[15] in Übereinstimmung. Danach soll eine etwa gleichartige Beeinflussung der Strukturviskosität von Nitrocellulose durch P, Lösungsmittel und T bestehen. Eine Versteifung des Fadens durch höhere Solvatation ergibt eine höhere $[\eta]$ und ein früheres Einsetzen der Strukturviskosität.

Die Ausführungen gelten für den „durchspülten" Knäuel. Für den „undurchspülten" Knäuel gilt dasselbe, denn seine statistische Gestalt wird ebenfalls durch s_m bestimmt, während das in seinem Inneren „immobilisierte" Lösungsmittel unabhängig von dessen Eigenschaften ist. Die Abhängigkeit von $[\eta]$ ist mit $\sqrt{P}$ eine andere, die Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur ist weitgehend dieselbe. Der Übergang zwischen den Grenzfällen ist durch (7) gegeben.

Im Übergangsgebiet zwischen dem durchspülten und undurchspülten Knäuel gilt ein Potenzgesetz:

$$[\eta] = A P^m \qquad (14)$$

mit $1 > m > 0{,}5$, je nach der Durchspülung. Die experimentelle Feststellung eines Potenzgesetzes kann somit als Hinweis für das Vorliegen von unvollständig durchspülten Knäueln gelten.

IV. Vergleich mit der Erfahrung

Im folgenden werden die experimentellen Tatsachen zusammengestellt, für die die bisherigen mathematischen Theorien keine Erklärung geben können, die sich dagegen mit der vorgeschlagenen Beeinflussung von s_m durch Solvatation und Temperatur zwanglos erklären lassen.

Auf die bestehende große Abhängigkeit von $[\eta]$ vom Lösungsmittel ist eingangs hingewiesen worden (vgl. dazu die Zusammenfassungen von W. Kuhn[16] und Philippoff[17]). Es muß hier nur darauf hingewiesen werden, daß der Zustand anscheinend davon abhängt, ob das gesamte Fadenmolekül (z. B. Polyisobutylen $[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n$ mit stets gesättigten C—C-Bindungen) oder nur einige „aktive" Gruppen, z. B. NO_2 bei Nitrocellulose bzw. Cl im Polyvinylchlorid, vom Lösungsmittel solvatisiert werden. Im ersten Falle sind sog. „schlechte" Lösungsmittel oder Gemische von Lösungs- und Fällungsmitteln bekannt, welche bei niedriger Viskosität der Lösungen unter Umständen einen *positiven* Temperaturkoeffizienten der Viskosität (Zunahme bei steigender Temperatur) haben: Polystyrol in Methyläthylketon und Malonsäurediäthylester[18], Polyvinylchlorid in Dioxan[19],

[14] W. Kuhn u. H. Kuhn, Helv. chim. Acta **28**, 1533 [1945]; **29**, 71 [1946].

[15] W. Philippoff, Angew. Chem. **49**, 855 [1936].

[16] W. Kuhn, Experientia **3**, 315 [1947].

[17] W. Philippoff, Viskosität der Kolloide, Dresden 1942.

[18] H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem., Abt. A, **171**, 129 [1934].

[19] H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 [1939].

CH_3O pro Grundmol	M_g	M	P	$[\eta]_v$	$K_m \cdot 10^4$	$[\eta]_v$	$K_m \cdot 10^4$	$[\eta]_v$	$K_m \cdot 10^4$	$[\eta]_v$	$K_m \cdot 10^4$
				m-Kresol		Wasser		Eisessig		Chloroform	
1,31	180	77000	425	5,95	13,9	5,00	11,7	—	—	—	—
1,41	182	67000	370	5,02	13,6	4,00	10,8	—	—	—	—
1,46	183	42000	230	3,17	13,8	2,90	12,6	—	—	—	—
1,48	184	52000	280	4,15	14,7	3,50	12,3	—	—	—	—
1,56	185	47000	255	3,39	13,4	2,83	11,1	—	—	—	—
1,60	186	108000	580	7,10	12,5	5,80	10,0	—	—	—	—
1,94	189	45500	240	3,28	13,6	2,68	11,1	2,37	9,9	—	—
2,19	193	38000	200	2,60	13,1	—	—	2,00	10,0	—	—
2,42	197	38000	195	2,48	12,9	—	—	1,99	10,3	1,99	10,3
2,50	198	82000	415	5,15	12,5	—	—	4,02	9,7	4,03	9,7
2,64	200	43000	215	2,50	11,7	—	—	2,34	10,3	2,33	10,2
MW	—	—	—	—	13,2	—	11,4	—	10,0	—	10,1

Tab. 2. K_m-Konstanten für Methylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen CH_3O-Gehalten nach Staudinger und Reinecke.

Polyisobutylen in Benzol und Toluol[20]. Wenn man nur bedenkt, daß zur Lösung eine gewisse Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, also ausreichende Solvatation, notwendig ist, dagegen jede Solvatation eine Versteifung des Fadenmole-

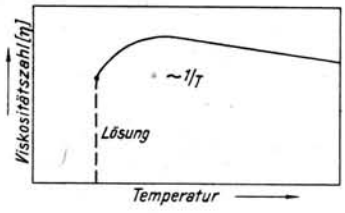

Abb. 1. Zu erwartende Abhängigkeit der Viskositätszahl von der Temperatur bei „schlechten" Lösungsmitteln.

küls, somit eine Vergrößerung von $[\eta]$ bedingt, so wäre der Versuchsbefund ohne weiteres durch eine bei Temperatursteigerung sich ausbildende Solvatation erklärt. Nach voller Ausbildung der Solvatation käme evtl. der aus weiter unten angeführten Versuchen bekannte, übliche negative Temperaturkoeffizient zur Geltung. Danach sollte man eine Temperaturabhängigkeit von $[\eta]$ nach Abb. 1 erwarten, wie sie bruchstückweise auch gemessen ist, z. B 2% Polystyrol in Methylisopropylketon.

[20] H. Staudinger, G. Berger u. Kl. Fischer. J. prakt. Chem. **160**, 95 [1942].

[21] D. Krüger, Cellulosechemie **15**, 85 [1934]; G. Schiemann u. S. Kühne, Cellulosechemie **15**, 78, 93 [1934]; E. Berl u. O. Hefter, Cellulosechemie **14**, 65 [1933]; S. Rogowin u. M. Schlachower, Angew. Chem. **48**, 647 [1935].

[22] H. A. Wannow, Kolloid-Z. **102**, 29 [1943].

% Cl	P	$[\eta]_v$	$K_m \cdot 10^4$ Dioxan	$[\eta]_v$	$K_m \cdot 10^4$ Tetrahydrofuran
55	1350	0,53	0,40	0,97	0,72
66	800	0,77	0,96	0,82	1,02

Tab. 3. K_m-Konstanten von Polyvinylchlorid in Abhängigkeit vom Cl-Gehalt nach Staudinger und Schneiders.

Falls die Solvatation im ganzen Temperaturgebiet „voll ausgebildet" ist, wäre das Molekül stets versteift und eine große Lösungsmittelabhängigkeit von $[\eta]$ wäre unwahrscheinlich (vgl. Anm. 18).

Die bekannte Abhängigkeit der K_m-Konstante von unfraktionierter, aus Kunstseide hergestellter Nitrocellulose vom N-Gehalt[21] ist in letzter Zeit insbesondere von Wannow[22] und Jullander[23] quantitativ untersucht worden. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse von Wannow, nach denen eine zunehmende Versteifung mit zunehmendem N-Gehalt anzunehmen wäre. Jullanders Werte sind etwas kleiner als die von Wannow, die Änderung von K_m um etwa 1 : 2 ist aber dieselbe.

Bei Methylcellulose ist in 4 Lösungsmitteln K_m *unabhängig* vom Methoxylgehalt[24] (vgl. Tab. 2). Sogar bei Acetylcellulose ist die K_m-Konstante für $2^1/_2$-Acetat mit $8 \cdot 10^{-4}$ ***höher*** als die für Tri-

[23] I. Jullander, Arkiv Kem. Mineral. Geol., Ser. A, **21**, Nr. 8, 101 [1945].

[24] H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **535**, 47 [1938]; vgl. R. Signer u. P. v. Tavel, Helv. chim. Acta **21**, 535 [1936].

Gelöster Stoff	Lösungsmittel	$[\eta]_v$ bei 20° C	TK % / ° C	Literatur
Kautschuk	Toluol	0,9—4,6	0—0,1	versch.
Balata I	Toluol	1,87	0,16	a)
Polystyrol	verschiedene	2,2—3	0,16	b)
Polyester	Tetrachlorkohlenstoff	0,1—0,24	0,22	c)
Polystyrol	Benzol	0,15—3,9	0,08—0,2	d)
Tannin	Wasser	0,08	0,22	e)
Cellulose-Triacetat	Chloroform	0,91	0,23	f)
Guttapercha II	Toluol	2,10	0,28	b)
Balata II	Toluol	1,65	0,31	b)
Gelatine (über 42° C)	Wasser	0,23	0,31	versch.
n-Paraffine	Tetrachlorkohlenstoff	0,05—0,1	0,33	g)
Abnahme mit $1/T$			0,34	
Anilinharz (90° C)	*m*-Kresol	0,080	0,38	h)
Polyester	Benzol	0,10—0,25	0,40	c)
Polyvinylchlorid	Tetrahydrofuran	0,26—1,40	0,42	i)
Gummi arabicum	Wasser	0,23	0,45	versch.
Cellit (2 1/2 Ac.)	*m*-Kresol	1,11	0,46	f)
Rohrzucker	Wasser	0,025	0,47	versch.
Nitrocellulose	Aceton	0,4—2,0	0,5—0,7	versch.
Nitrocellulose	Butylacetat	0,6—3,0	0,6—0,7	versch.
Äthylcellulose	*m*-Kresol	1,68	0,65	k)
Abnahme mit $1/T^2$			0,68	
Äthylcellulose	Chloroform	2,86	0,70	k)
Anilinharz (90° C)	*m*-Kresol	0,056	0,79	l)
Äthylcellulose	Dioxan	2,95	0,80	k)
Äthylcellulose	Chloroform	3,04	0,90	m)
Äthylcellulose	*p*-Xylol	4,25	1,17	k)
Cellit	Eisessig	1,46	1,35	f)
Nitrocellulose	Nitrobenzol	3,15	1,47	n)
Cellit	Methylacetat	1,31	1,50	f)
Äthylcellulose	Benzol	4,48	1,52	k)
Nitrocellulose	Nitrobenzol	7,50	1,60	n)
Äthylcellulose	Toluol	4,80	1,73	k)
Äthylcellulose	Benzol	2,7—4,6	2,24	o)

Tab. 4. Temperaturkoeffizienten TK in %/° C.

a) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. **157**, 19 [1940]; b) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem., Abt. A, **171**, 129 [1934]; c) H. Staudinger u. O. Nuß, J. prakt. Chem. **157**, 283 [1941]; d) Vl. Z. Daneš, Kolloid- Z. **68**, 110 [1934]; e) A. Dumanski u. M. Tarasow, J. russ. Phys.-Chem. Ges. **49** I, 186 [1917]; f) J. Sakurada u. M. Taniguchi, J. Soc. Chem. Ind. Japan **37**, 487 B [1934]; g) H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 [1935]; h) W. Scheele, L. Steinke u. I. Avisiers, Kolloid-Z. **95**, 74 [1941]; i) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 [1939]; k) E. Steurer, Z. physik. Chem., Abt. A, **190**, 16 [1941]; l) W. Scheele, Kolloid-Z. **93**, 1 [1940]; m) H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **535**, 47 [1938]; n) W. Philippoff, Angew. Chem. **49**, 855 [1936]; o) J. Okamura, Cellulosechemie **14**, 125 [1933].

acetat mit $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ in *m*-Kresol[24]. Es sprechen also bei diesen Verbindungen andere Umstände mit, vielleicht die restlichen OH-Gruppen, welche die Tragweite der Schlüsse vermindern.

Beim Polyvinylchlorid ist nach Staudinger und Schneiders[19] (s. Tab. 3) eine erhebliche Steigerung der K_m-Konstante, besonders im „schlechten" Lösungsmittel Dioxan, beim Hochchlorieren gemessen worden. Dies wäre durch die höhere Solvatation der Cl-Atome erklärlich. Besonders hervorzuheben ist der *Anstieg* von $[\eta]$ trotz abnehmendem P.

Die bekannte Tatsache[25], daß die K_m-Konstante des Polystyrols durch die Polymerisationstemperatur beeinflußt wird, findet eine zwanglose Erklärung in der Knäueltheorie [vgl. Gl. (11)], nach

[25] H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges **68**, 2320 [1935].

welcher eine Verzweigung eine Verminderung von $[\eta]$ und somit auch von K_m bedingt.

Viele dieser Erscheinungen sind von Staudinger[26] als Folgen der „Solvatation" gedeutet worden, wobei er aber die Fadenmoleküle als im wesentlichen starre Stäbe angenommen hat.

Im Falle des Polystyrols in Toluol und Methyläthylketon haben Goldberg, Hohenstein und Mark[27] sowie in letzter Zeit G. V. Schulz und Hengstenberg[28] das Potenzgesetz (14) bestätigen können. Dabei war in Toluol (gutes Lösungsmittel) $m = 0{,}62$, in Methyläthylketon (schlechtes Lösungsmittel) $m = 0{,}53$. In solchen Fällen ist das Verhältnis der $[\eta]$ in verschiedenen Lösungsmitteln *abhängig* von P, indem bei höheren P die Unterschiede größer sind. Nach dem Vorangehenden sollte hier der Zustand von nicht völlig durchspülten Knäueln vorliegen. Der „Durchspülungsgrad" erweist sich somit als abhängig vom Lösungsmittel und käme, im Falle der Gültigkeit von (14), neben der Änderung von s_m zur Erklärung der Abhängigkeit von $[\eta]$ vom Lösungsmittel in Betracht.

V. Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Um zu zeigen, daß die gemessenen Temperaturabhängigkeiten der Viskositätszahl, welche bisher einer theoretischen Behandlung entgangen sind, recht erheblich sind, wird in Tab. 4 eine Zusammenfassung der besten bisher gemessenen Fälle gegeben.

Um eine vergleichbare Größe zu haben, wurde (entspr. Anm. 15 u. 17) der Temperaturkoeffizient TK betrachtet, welcher definitionsmäßig positiv ist bei einer Abnahme von $[\eta]$ mit steigender Temperatur:

$$TK = \frac{100}{t-20}\left[\frac{[\eta]_{20}}{[\eta]_t} - 1\right] {}^0/_0/^0\,\mathrm{C}. \qquad (15)$$

Dies entspricht $1/[\eta] = A(\vartheta - \vartheta_0)$. Experimentell ist bekannt, daß der TK in einem Bereich von 50 bis 100° C konstant ist. Der TK ist bequemer als η_{60}/η_{20}, wie es Staudinger[2] benutzt hat. Die Genauigkeit in der Tab. 4 kann mit etwa $\pm 0{,}05\,TK$ angenommen werden.

Lösungsmittel	$[\eta]_1$	$[\eta]_2$	$[\eta]_1/[\eta]_2$	TK
Benzol	0,221	0,296	1,34	—
Toluol	0,429	0,440	1,02	—
Xylol	0,678	0,688	1,01	0
n-Propylbenzol	0,690	0,690	1,00	0
Mesitylen	0,690	0,689	0,997	0
Cymol	0,714	0,689	0,966	0,27
Amylbenzol	0,784	0,740	0,944	0,44
Isoamylcaproat	0,150	0,182	1,21	—

Tab. 5. Temperaturkoeffizienten TK von Polyisobutylen nach Evans und Young in verschiedenen Lösungsmitteln. Temp. 1 = 25,0° C; Temp. 2 = 37,8° C. Maximaler Unterschied: Amylbenzol/Isoamylcaproat 25° C = 5,23. Molekulargewicht des Polyisobutylens 104000 (nach Staudinger).

Die kleinsten $TK \approx 0$ treten bei polymeren Kohlenwasserstoffen, wie Kautschuk, Guttapercha und Balata, in Toluol bzw. Benzol auf. Diese Lösungen gehören zu den „athermischen"[29], die ein besonders einfaches thermodynamisches Verhalten zeigen.

Die meisten synthetischen Polymere sowie andere Kolloide haben einen TK nahe am Wert $1/T$. Bezeichnenderweise hat Cellulosetriacetat mit der für Cellulosederivate abnorm kleinen K_m-Konstanten von $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ in Chloroform in diesem Lösungsmittel einen auffällig kleinen $TK = 0{,}23 < 1/T$.

Die meisten „normal" gelösten Kolloide haben einen TK von etwa 0,4—0,8, also etwa in der Größenordnung von $1/T^2$.

Eine besondere Gruppe mit viel höheren TK von 1,2—2,2 bilden einige Cellulosederivate in besonderen Lösungsmitteln, bei denen experimentell eine Assoziation[30] festgestellt wurde. Diese Erscheinungen sind aber außerhalb der betrachteten Theorie und werden hier nur zum Vergleich angeführt.

Über „schlechte" Lösungsmittel liegt noch zu wenig experimentelles Material vor, um irgendwelche Schlüsse ziehen zu können. Als größter veröffentlichter Wert ist $\eta_{60}/\eta_{20} = 2{,}15$ für ein

[26] H. Staudinger, Anm. 2 sowie 300. Mitt., Chemiker-Ztg. **66**, 380 [1942]; 301. Mitt., J. prakt. Chem. **160**, 245 [1942]; 308. Mitt., Z. Elektrochem. **49**, 7 [1943]; 321. Mitt., Makromol. Chem. **1**, 7 [1947].

[27] A. I. Goldberg, W. P. Hohenstein u. H. Mark, J. Polymer Science **2**, 503 [1947].

[28] G. V. Schulz u. J. Hengstenberg, Makromol. Chem. **2**, Heft 3 [1948].

[29] A. Münster, Kolloid-Z. **105**, 1 [1943]; Z. Naturforschg. **1**, 311 [1946]; G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 411 [1947].

[30] Vgl. Anm. 24 sowie J. Okamura, Cellulosechemie **14**, 125 [1933]; E. Steurer, Z. physik. Chem., Abt. A, **190**, 1, 16 [1941].

Polyisobutylen von $P = 2600$ ($M = 145000$) in Benzol angeführt[20], was etwa 3%/° C entspricht, also recht erheblich ist.

Eine gute Bestätigung der erwarteten gegenläufigen Abhängigkeit von $[\eta]$ und *TK* gibt Tab. 5 nach Evans und Young[31], die Polyisobutylen (ähnlich B 15) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 2 Temperaturen gemessen haben. Das zuletzt aufgeführte Lösungsmittel ist als Ester nicht ohne weiteres mit den Kohlenwasserstoffen vergleichbar.

Die Bestätigung der Erwartung nach Abb. 1 ist künftigen Untersuchungen vorbehalten.

Es sei hier nur erwähnt, daß „Mizellkolloide" vielfach *kleinere TK* als „Molekülkolloide" haben.

[31] H. C. Evans u. D. W. Young, Ind. Engng. Chem. **34**, 461 [1942]; **39**, 1676 [1947].

somit kann der *TK* nicht als entscheidende Größe für eine Unterscheidung beider Stoffklassen benutzt werden (vgl. Anm. 2).

Aus den besprochenen Ergebnissen geht deutlich hervor, welch große Bedeutung die eingehende Untersuchung der Beeinflussung der Viskositätszahl durch Lösungsmittel und Temperatur für das Verständnis des Zustandes der Hochmolekularen in Lösung hat. Diese Erscheinungen sind aber bisher eher als Störungen betrachtet worden.

Nach Abschluß der Arbeit sind dem Verf. folgende Arbeiten zugänglich geworden, die zum Teil sehr ähnliche Gedankengänge entwickeln: M. L. Huggins, J. appl. Physics **10**, 700 [1939]; **14**, 246 [1943]; P. J. Flory, J. chem. Physics **10**, 51 [1942]; T. Alfrey, A. Bartovics und H. Mark, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1557 [1942] (zitiert nach Huggins II). Diese Autoren führen die Lösungsmittelabhängigkeit der Viskositätszahl auf Änderungen der Knäuelung zurück, da eine starke Wechselwirkung des Gelösten mit dem Lösungsmittel eine gestrecktere Form des Fadenmoleküls und eine höhere Viskositätszahl bedingt.

Kohlenoxydverbindungen der Nichtmetalle II

Eigenschaften von Carbonylcyanid

Von Oskar Glemser und Viktor Häusser[1]

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **3b**, 159—163 [1948]; eingegangen am 24. April 1948)

Carbonylcyanid wird nach Malachowski und Mitarbb.[2] dargestellt. Das im Hochvakuum gereinigte Produkt schmilzt bei $-37{,}9_5$°[3], die Dampfdrucke folgen der Tensionsgleichung $\log p = -1960/T + 8{,}6679$; Sdp.$_{760}$ $65{,}6_8$°; mittlere molare Verdampfungswärme 8969 cal; Troutonsche Konstante 26,5. Für die Flüssigkeitsdichten zwischen 0 und $18{,}6_0$° ist die lineare Beziehung $d_t = 1{,}1541\ (1 - 0{,}001211\, t)$ gültig. Der Brechungsindex ist $n_D^{18,40} = 1{,}3547$; Molekularrefraktion 15,45; Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{18,40} = 10{,}68$; Dipolmoment $\mu = 1{,}35 \cdot 10^{-18}$ el.st. E. Molare Verbrennungswärme bei konstantem Druck $331{,}97 \pm 0{,}64$ Kcal; Bildungswärme nach $3\, C_{\beta\text{-Graph}} + {}^1/_2\, O_2 + N_2 = CO(CN)_2 - 47{,}5$ Kcal. Die Löslichkeit in Phosgen bei $-22{,}8$ und 0° sowie die Löslichkeit in Carbonylselenid bei $-31{,}3_0$° wird mittels Dampfdruckmessungen bestimmt.

Durch Belichtung wird Carbonylcyanid nicht verändert; gegenüber trockenen porösen Stoffen bleibt es auch bei 100° beständig.

Die erste erfolgreiche Synthese des Carbonylcyanids $CO(CN)_2$ gelang Malachowski und Mitarbb.[2]. Die vorher darüber angestellten Versuche sind praktisch ohne Ergebnis geblieben. So vermochten weder Carstanjan und Schertel[4] aus Quecksilbercyanid und Kohlenoxyd, noch Gintl[5] aus Silbercyanid und Phosgen, Carbonylcyanid zu gewinnen. Auch ist es sehr zweifelhaft, ob Berthelot und Gaudechon[6] aus Kohlenoxyd und Dicyan bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen oder durch ultraviolette Strahlen ein polymeres Carbonylcyanid erhalten haben. Diels und Mitarbb.[7], die durch Ozonisierung von Oxymethylenmalonnitril die Synthese versuchten, kamen ebenfalls nicht zum Ziel.

Malachowski und Mitarbb.[2] benützten als Ausgangsmaterial Diisonitrosoaceton, das mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylderivat übergeführt wurde. Durch thermische Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure bildete sich Carbonylcyanid.

[1] Diss. V. Häusser, Techn. Hochschule Aachen 1943.

[2] R. Malachowski, L. Jurkiewicz u. J. Wojtowicz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1012 [1937].

[3] Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden.

[4] Carstanjan u. Schertel, J. prakt. Chem. **4**, 49 [1871].

[5] Gintl, J. prakt. Chem. **4**, 362 [1871].

[6] D. Berthelot u. H. Gaudechon, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **156**, 1766, 1990 [1913].

[7] O. Diels, H. Gärtner u. R. Knaack, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3439 [1922].