

79
AA

1

Sonderdruck aus „Die makromolekulare Chemie“ (B IV, 134—155. 1949).
Verlag Karl Alber, Freiburg im Breisgau — Verlag Wepf & Co., Basel

**Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen in
Stoffen mit niedrigem und hohem Molekulargewicht**

von G. Natta und M. Baccaredda

Istituto di Chimica Industriale, Milano

Eingegangen am 21. Juli 1949

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen in Stoffen mit niedrigem und hohem Molekulargewicht

von G. Natta und M. Baccaredda

Istituto di Chimica Industriale, Milano

Eingegangen am 21. Juli 1949

ZUSAMMENFASSUNG:

Die molekulare Ultraschallgeschwindigkeit ist eine additive Eigenschaft für Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht und ergibt sich mit großer Annäherung aus der Summe der Geschwindigkeiten der verschiedenen Radikale, die das Molekül bilden.

Die Übereinstimmung zwischen der experimentell festgestellten Geschwindigkeit und der auf Grund der Geschwindigkeiten der Radikale berechneten scheint besser zu sein als die auf Grund der Bindungsgeschwindigkeiten nach Lagemann und Corry berechneten. Wie schon von diesen Forschern angegeben, liefern die Bindungsgeschwindigkeiten zufriedenstellende Ergebnisse nur für unverzweigte Verbindungen.

In den Verbindungen mit niedrigen Molekulargewichten führt die Gegenwart von Verzweigungen in den Molekülen zu einer Erniedrigung der molekularen Ultraschallgeschwindigkeit, die jedoch sehr geringfügig ist (12 Einheiten für die Methyl- und 20 für die Äthylgruppe in anderen Stellungen als —1 und —2).

Für Verbindungen mit hohem Molekulargewicht und unverzweigter Kette stimmt der Wert der grundmolekularen Ultraschallgeschwindigkeit, d. h. bezogen auf die Grundgruppe, mit den auf Grund der Bindungsgeschwindigkeiten und auch mit den auf Grund der Radikalgeschwindigkeiten berechneten überein. Für verzweigte Moleküle ist die Übereinstimmung für die Radikalgeschwindigkeit besser, wobei die Erniedrigung der grundmolekularen Geschwindigkeit infolge der Verzweigungen höher ist im Falle von Verbindungen mit hohem als mit niedrigem Molekulargewicht.

Die Bestimmung des Verhältnisses zwischen der experimentellen und berechneten Geschwindigkeit kann ein Mittel darstellen, um Anzahl und Größe der Verzweigungen zu bestimmen. Diesem Verhältnis ist die Bezeichnung „Formfaktor“ gegeben worden.

Der Formfaktor ist gleich 1 oder etwas höher für die unverzweigten oder wenig verzweigten Verbindungen mit hohem Molekulargewicht (Paraffine, Polyäthylene, Polyäthylenoxyd, Nylon), niedriger als 1 für die verzweigten Verbindungen: 0,90 im Naturgummi, der eine Methylverzweigung an jedem vierten Kohlenstoffatom in den langen Ketten trägt, und 0,79—0,80 in den Polyisobutylenen mit zwei Methylverzweigungen an jedem zweiten Kohlenstoffatom in der Kette.

Niedrigere Werte als der Naturgummi und unwesentlich höhere als die Polyisobutylene weisen die Formfaktoren des Polyalfabutylens und des Polystyrols auf (0,82),

die eine äthylische, bzw. eine phenylische Gruppe auf jedes zweite Kohlenstoffatom in der langen Kette besitzen; dies beweist auch einen Einfluß der Länge der Verzweigungen auf den Formfaktor in dem Sinne, daß letzterer um so mehr erniedrigt wird, je größer die Verzweigung ist.

Der Einfluß der Häufigkeit der Verzweigungen und ihrer Länge auf den Formfaktor wird beim Polymethylmetakrylat bestätigt, da diese Verbindung den niedrigsten von uns festgestellten Formfaktor aufweist; diese Verbindung besitzt nämlich zwei Verzweigungen an jedem zweiten Kohlenstoffatom der Kette, und zwar eine Methylgruppe und eine methylierte Karboxylgruppe.

Die Übereinstimmung der Formfaktoren des Buna und des hydrierten Buna mit dem des Polyalfabutylens ist ein weiterer Beweis, daß die nicht bei niedriger Temperatur ausgeführte Polymerisierung des Butadiens in den Stellungen 1—2 oder 2—3 und nicht in der Stellung 1—4 stattfindet. Dies steht im Einklang mit den kürzlich mitgeteilten Versuchsergebnissen von Hanson und Halverson* bei gestrecktem Buna.

Der niedrige Formfaktor des Polyvinylisobutyläthers (0,79) kann ein Zeichen für den Einfluß der sekundären Verzweigungen auf den Formfaktor sein.

Schließlich bestätigt die Unveränderlichkeit des Formfaktors für alle untersuchten Polyisobutylene mit verschiedenen Molekulargewichten, daß für hochmolekulare Verbindungen die grundmolekulare Ultraschallgeschwindigkeit und demzufolge der Formfaktor vom Molekulargewicht unabhängig ist.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten über die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in Flüssigkeiten, vorwiegend in Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, veröffentlicht worden.

Den ersten Versuch, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit u und daher die adiabatische Kompressibilität β — die mit ersterer durch die Beziehung $\beta = \frac{1}{\rho u^2}$ (ρ = Dichte) zusammenhängt — mit der Molekularstruktur in Beziehung zu bringen, verdanken wir Parthasarathy¹; die Schlußfolgerungen jedoch, zu welchen dieser Forscher gelangte, wurden von Schaaffs² als unzutreffend befunden. Von der Zustandsgleichung von van der Waals ausgehend, hat Schaaffs folgenden Ausdruck für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit u als Funktion des Molekulargewichts M , des Verhältnisses κ zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen, des Kovolumens σ und der Dichte ρ aufgestellt

$$u = \sqrt{\frac{\kappa K L'}{M - \sigma \rho} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{M}{M - \sigma \rho} - 2 \right)}$$

Auf Grund dieses Ausdrucks würde u eine zunehmende Funktion von κ , σ und ρ und eine abnehmende Funktion von M sein.

* E. E. Hanson, G. Halverson, Journ. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 779.

¹ S. Parthasarathy, Proc. Indian Acad. (A) 2 (1935) 497; 3 (1936) 285, 482, 519; 4 (1936) 59, 213; Current Science 6 (1937) 213; (1938) 322.

² W. Schaaffs, Ann. der Physik (5) 40 (1941) 393.

Durch geeignete vereinfachende Hypothesen hat Schaaffs³ auch einfachere Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Ultraschallwellen und der Konstanten σ von van der Waals aufgestellt, wobei er, unter Voraussetzung der Gültigkeit des Gesetzes der Additivität für die molekularen Kovolumina den Kovolumina der das Molekül bildenden Atome und Atomgruppen gegenüber, zur theoretischen Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit gelangte. Die Unterschiede zwischen den Versuchswerten von u und den berechneten Werten wurden auf die Struktur des Moleküls zurückgeführt; nach Schaaffs⁴ wird der Wert u durch folgende Faktoren beeinflusst: Länge der Kette, Verzweigung, Doppelbindungen, Valenzwinkel der Substituenten, abstoßende und anziehende Kräfte zwischen den Molekülen.

Von allgemeinerer und unmittelbarer Anwendung erweist sich die Beziehung von Rama Rao⁵, nach welcher das Produkt der Kubikwurzel der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und des Molekulargewichts für eine bestimmte Flüssigkeit eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist. Diese Konstante verhält sich additiv gegenüber den entsprechenden Konstanten für jedes Atom oder für jede Atomgruppe, die das Molekül bilden.

Der Ausdruck

$$\frac{\sqrt[3]{u}}{\rho} \cdot M = R$$

der, ähnlich wie die molekulare Refraktion, als *molekulare Ultraschallgeschwindigkeit* bezeichnet wurde, obgleich er auf keine theoretische Grundlage gestützt werden kann und daher als empirische Beziehung betrachtet werden muß, wurde mit guter Annäherung in einigen Reihen von organischen Verbindungen erprobt. Die molekularen Ultraschallgeschwindigkeiten von Verbindungen der gleichen homologen Reihe erweisen sich als lineare Funktion des Molekulargewichts $R = AM + B$, wo A eine allgemeine Konstante und B eine charakteristische Konstante für jede einzelne homologe Reihe bedeuten.

Rama Rao berechnet die molekulare Ultraschallgeschwindigkeit als Summe der Ultraschallgeschwindigkeiten der das Molekül bildenden Atome, wobei er auf Grund der Werte für u und ρ von einigen Substanzen folgende Werte für die verschiedenen Atome vorschlägt:

$$C = 10 \quad H = 92,5 \quad O = 74 \quad Cl = 227$$

³ W. Schaaffs, Zeit. f. Physik 114 (1939) 251; 115 (1940) 73.

⁴ W. Schaaffs, Zeit. phys. Chemie (A) 194 (1944) 28, 39, 66, 170.

⁵ M. Rama Rao, Journ. Chem. Physics 9 (1941) 682.

Später wurde von Lagemann und Corry⁶ vorgeschlagen, die molekularen Ultraschallgeschwindigkeiten als Summe der Geschwindigkeiten zu berechnen, welche den verschiedenen chemischen Bindungen, die das Molekül bilden, entsprechen. Auf Grund von Werten für einige gesättigte Kohlenwasserstoffe mit Normalkette, für einige aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol und Xylol), sowie für die ersten homologen Verbindungen der Reihe der primären Alkohole, der Ketone und der Alkylacetate und für einige Chlorderivate, wurden folgende Werte aufgestellt:

C — H = 95,2	O — H = 99	C — Cl = 230
C — C = 4,25	C = C = 129	
C — O = 34,5	C = O = 186	

Hier muß darauf hingewiesen werden, daß man bei Anwendung der Berechnungsmethode von Rama Rao für Verbindungen mit der gleichen Summenformel unabhängig von der Bindungsart der das Molekül bildenden Atome die gleichen Werte für die molekularen Ultraschallgeschwindigkeiten erhalten sollte wie auch für die gemessenen Ultraschallgeschwindigkeiten, deren Werte proportional der 3. Potenz der entsprechenden Dichten sein sollten. Doch steht dies im Widerspruch zu allen in der Literatur befindlichen Angaben.

Andrerseits betrachtet sie in Bezug auf die Berechnungsmethode von Lagemann und Corry (wenn diese auch den verschiedenen Bindungsarten im Molekül Rechnung trägt) vom Standpunkt der molekularen Ultraschallgeschwindigkeiten die Isomeren mit der gleichen chemischen Bindungsart als gleichwertig. Einer von uns⁷ hat aber kürzlich bewiesen, daß ein enger Zusammenhang zwischen der molekularen Ultraschallgeschwindigkeit und dem Aufbau der verschiedenen Isomeren besteht. Bei gleichbleibendem Molekulargewicht ist die molekulare Ultraschallgeschwindigkeit der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe um so niedriger, je zahlreicher und verästelter die Verzweigungen sind, sowie je entfernter die Verzweigungen von den Enden der längsten Kohlenstoffkette sind (Tab. 1).

Bei einigen Äthylenisomeren zeigt sich, daß die molekulare Ultraschallgeschwindigkeit in den Cis-Verbindungen niedriger ist als in den Trans-Verbindungen; das gleiche hat sich für die beiden Dekaline ergeben. Auch die doppeltsubstituierten Isomere des Benzols weisen das gleiche Verhalten auf, da in allen geprüften Verbindungen dieser Art in den Ortho-Verbindungen niedrigere molekulare Ultraschallgeschwindigkeiten als in den Meta- und Para-Verbindungen gefunden wurden.

⁶ A. T. Lagemann, J. E. Corry, Journ. Chem. Physics 10 (1942) 759.

⁷ M. Baccaredda, Ricerca Scientifica 19 (1949) 358.

Es ist interessant zu bemerken, daß bereits die Betrachtung der adiabatischen Kompressibilität der verschiedenen Isomeren, berechnet auf Grund der entsprechenden Ultraschallgeschwindigkeiten und der Dichte unter Berücksichtigung des Einflusses der verschiedenen Dichten, zu einer entsprechenden Unterscheidung der verschiedenen Isomeren geführt hatte. Wenn man die adiabatische Kompressibilität der verschiedenen Verbindungen nicht bei der gleichen Temperatur, sondern bei Temperaturen, in welchen sie die gleiche Dichte aufweisen, miteinander vergleicht, weisen die verzweigteren Verbindungen eine stufenweise zunehmende Kompressibilität auf; die Cis-Verbindungen sind verdichtbarer als die Trans-Verbindungen, ebenso verhalten sich die Ortho-Verbindungen gegenüber den Meta- und Para-Verbindungen⁸.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß die molekulare Ultraschallgeschwindigkeit und somit die Kompressibilität, in engem Zusammenhange mit der Struktur des Moleküls stehen. Die Tatsache, daß unter den gleichen Dichtebedingungen einige Isomere eine niedrigere molekulare Ultraschallgeschwindigkeit und daher eine höhere Kompressibilität aufweisen als andere, kann nur auf ein kleineres Kovolumen oder auf eine verschiedene Elastizität des Moleküls selbst oder auf beide dieser Faktoren gemeinsam zurückgeführt werden.

Formfaktor der Ultraschallgeschwindigkeiten

Wie wir bereits gesehen haben, gestattet der direkte Vergleich der molekularen Ultraschallgeschwindigkeiten, gewisse Isomere auf Grund von allgemeinen Betrachtungen voneinander zu unterscheiden. Hingegen würde es beim Vergleich von Substanzen mit verschiedenem Molekulargewicht nötig sein, die experimentellen Werte mit den theoretischen Werten zu vergleichen, die auf Grund gewisser Annahmen in Bezug auf ihre Konstitution voraussehbar sind.

Als allgemeinen Begriff, auf den Bezug genommen werden kann, haben wir den *Formfaktor*⁹ der Ultraschallgeschwindigkeit eingeführt, der für jede flüssige Substanz das Verhältnis zwischen der experimentellen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen bei einer bestimmten Temperatur und der berechneten Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei der gleichen Temperatur bezeichnet, wobei sich die Berechnung auf die Atome, die Atomgruppen und die chemischen das Molekül bildenden Bindungen sowie auf die Beziehung von Rama Rao $u = \left(\frac{R \rho}{M} \right)^3$ stützt.

⁸ M. Baccaredda, *Ricerca Scientifica e Ric.* 17 (1947) 1108; 16 (1946) 662; *Rend. Accad. Lincei* (8) 6 (1949) fasc. 4.

⁹ G. Natta, M. Baccaredda, *Gazzetta Chim. Italiana* 79 (1949) 364.

Der Formfaktor entspricht der dritten Potenz des Verhältnisses zwischen der experimentellen und der berechneten molekularen Ultraschallgeschwindigkeit. Er ist temperaturunabhängig.

In Tabelle 1 sind für einige aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe, für die Reihe der 1-Olefine und für einige Ester die von verschiedenen Forschern bestimmten Werte der Ultraschallgeschwindigkeiten angegeben sowie die entsprechenden Geschwindigkeiten gemäß der Formel von Rama Rao und die von Lagemann und Corry vorgeschlagenen Werte der Bindungsgeschwindigkeiten nebst den entsprechenden Formfaktoren.

Wie ersichtlich weicht der Formfaktor für alle in Betracht gezogenen Verbindungsreihen wesentlich von 1 ab. Man beobachtet sowohl für die Reihe der gesättigten, nicht verzweigten Kohlenwasserstoffe als auch für die Reihe der Olefine eine Erniedrigung des Formfaktors, welche letzterer für Olefine mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen 5% übersteigt. Diese Abweichung könnte jedoch der nicht vollkommenen Übereinstimmung zwischen den Werten der Bindungsgeschwindigkeiten von Lagemann und Corry und den Versuchswerten zugeschrieben werden. Tatsächlich ist schon von Weissler¹⁰ die Notwendigkeit betont worden, die Angaben der erwähnten Autoren zu berichtigen in dem Sinne, den Wert, der von ihnen den Bindungen C—H und C—C zugeschrieben wurde, leicht herabzusetzen, um einige Abweichungen der Versuchsangaben von der Regel von Rama Rao zu beseitigen.

Die Abweichungen von der Regel von Rama Rao sind jedoch bezeichnender im Falle von verzweigten Verbindungen, z. B. im Falle der in der Tabelle angegebenen Heptane, wo der Formfaktor den höchsten Wert für das n-Heptan, den niedrigsten für das 2,2,3-Trimethylbutan aufweist; die zwischen diesen Extremen liegenden Werte beziehen sich auf die zwei Methylhexane, auf die vier Dimethylpentane und auf das Äthylpentan. Bei den Isomeren mit der gleichen Anzahl von Verzweigungen ist der Formfaktor um so niedriger, je entfernter die Verzweigungen von den Endpunkten der längsten Kohlenstoffkette sind; dies geht aus dem Vergleich zwischen dem 2-Methylhexan und dem 3-Methylhexan hervor, da letztere Verbindung einen niedrigeren Formfaktor aufweist als erstere, sowie aus der Gegenüberstellung der vier Dimethylpentane, deren Formfaktor in der Richtung 2,2-, 2,4-, 2,3- und 3,3-Dimethylpentane abnimmt. Weiter bestätigt sich die Tatsache, daß das Äthylpentan einen erheblich niedrigeren Formfaktor als einige Dimethylpentane aufweist trotz der größeren Anzahl der in diesen Verbindungen enthaltenen Verzweigungen,

¹⁰ A. Weissler: Journ. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1636.

Tabelle I.

Substanz	Temp. °C	u (Vers.W.) m.Sek. ⁻¹	Autor	u (berechn.) m.Sek. ⁻¹		Formfaktor	
				n. Bindgs- geschw.	nach Radikal- geschw.	n. Bindgs- geschw.	nach Radikal- geschw.
n-Hexan	23	1113	Parthasarathy	1105	1080	1,007	1,030
n-Heptan	20	1154	Freyer, Hubbard, Andrews	1179	1151	0,979	1,003
n-Oktan	20	1192	Freyer, Hubbard, Andrews	1230	1197	0,969	0,996
2-Methylhexan	20	1120,5	Freyer, Hubbard, Andrews	1155	1116	0,970	1,004
3-Methylhexan	20	1135,5	Freyer, Hubbard, Andrews	1197	1159 (1129)	0,949	0,981 (1,006)
3-Aethylpentan	20	1169,5	Freyer, Hubbard, Andrews	1257	1211 (1167)	0,930	0,967 (1,002)
2,2-Dimethylpentan	20	1080,5	Freyer, Hubbard, Andrews	1129	1080	0,957	1,000
2,4-Dimethylpentan	20	1083,5	Freyer, Hubbard, Andrews	1133	1084	0,956	1,000
2,3-Dimethylpentan	20	1148,5	Freyer, Hubbard, Andrews	1235	1185 (1154)	0,930	0,970 (0,995)
3,3-Dimethylpentan	20	1129,5	Freyer, Hubbard, Andrews	1231	1176 (1123)	0,917	0,961 (1,006)
2,2,3-Trimethylbutan	20	1101,5	Freyer, Hubbard, Andrews	1213	1160 (1120)	0,908	0,949 (0,983)
2,2,4-Trimethylpentan	20	1098,5	Freyer, Hubbard, Andrews	1177	1114	0,933	1,005 (1,005)
1-Hepten	20	1128	Lagemann, McMillan, Woolsey	1179	1116	0,957	1,011
1-Okten	20	1184	Lagemann, McMillan, Woolsey	1238	1174	0,956	1,008
1-Nonen	20	1218	Lagemann, McMillan, Woolsey	1285	1219	0,948	0,999
1-Decen	20	1250	Lagemann, McMillan, Woolsey	1315	1250	0,951	1,000
1-Undecen	20	1275	Lagemann, McMillan, Woolsey	1341	1275	0,951	1,000
1-Tridecen	20	1313	Lagemann, McMillan, Woolsey	1386	1320	0,947	0,995
1-Pentadecen	20	1351	Lagemann, McMillan, Woolsey	1431	1365	0,944	0,990
1-Hexadecen	20	1356	Natta, Baccaredda	1437	1371	0,944	0,989
Methylacetat	25	1154,4	Schreuer	1126	1148	1,025	1,006
Aethylacetat	23,5	1187	Parthasarathy	1143	1154	1,038	1,028
Butylacetat	26	1179	Parthasarathy	1192	1186	0,989	0,994
Isobutylacetat	20	1168	Natta, Baccaredda	1188	1167	0,983	1,001
Methylpropionat	24,5	1215	Parthasarathy	1191	1202	1,020	1,011
Aethylpropionat	23,5	1185	Parthasarathy	1176	1176	1,007	1,007
Methylisobutirat	20	1163	Natta, Baccaredda	1200	1184	0,969	0,982

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die berichtigten Werte für die Erniedrigung der molekulären Ultraschallgeschwindigkeiten durch die Verzweigungen CH_3 und C_2H_5 .

Die Fortpflanzungsgeschw. d. Ultraschallwellen i. Stoffen m. niedr. u. hoh. Molekulargew.

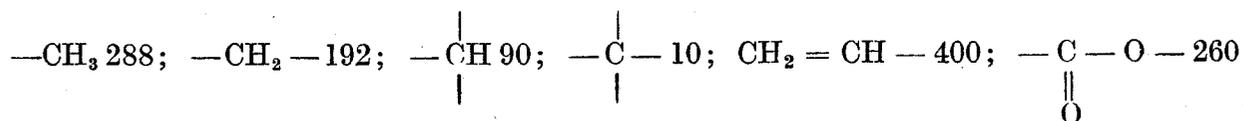
ferner die Annahme, daß auch die Länge der Verzweigung einen Einfluß auf die Ultraschallgeschwindigkeit ausübt.

Die beobachtete Regelmäßigkeit der Änderung des Formfaktors in den verzweigten Verbindungen beweist, daß die angewandte Regel von Rama Rao allein nicht genügt, um eine zufriedenstellende Annäherung zwischen den berechneten und den Versuchswerten zu erhalten. Um diesen Zweck zu erreichen, erscheint es nötig, angesichts des wesentlichen Einflusses der Struktur des Moleküls auf die Ultraschallgeschwindigkeit auch der gegenseitigen Lage der Atome und Atomgruppen im Molekül Rechnung zu tragen.

Radikalgeschwindigkeit

Um die mangelnde Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den nach Lagemann und Corry berechneten Ultraschallgeschwindigkeiten auszuschalten, haben wir anstelle der Bindungsgeschwindigkeit die Radikalgeschwindigkeit in Betracht gezogen. In erster Näherung haben wir angenommen, daß die molekulare Ultraschallgeschwindigkeit als Summe der einzelnen Geschwindigkeiten eines jeden vorhandenen Radikals betrachtet werden kann.

Auf Grund der Versuchswerte für die in Tabelle 1 angegebenen Kohlenwasserstoffe haben wir für die Radikalgeschwindigkeiten folgende Werte erhalten:



Bei Anwendung der vier ersten Werte auf die isomeren Heptane wurde eine bessere Übereinstimmung als bei Anwendung der Bindungsgeschwindigkeiten beobachtet. Dessen ungeachtet erschien es nötig, um zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung zwischen den Versuchs- und den berechneten Werten zu gelangen, auch der verschiedenen Lage der Verzweigung in der längsten Kohlenstoffkette und der Art der Verzweigung selbst Rechnung zu tragen; ein Radikal CH_3 , nicht in Endstellung, sondern in der Hauptkette eingebaut, bewirkt eine Verminderung von 12 Einheiten in der molekularen Geschwindigkeit im Vergleich zum gleichen Radikal in Endstellung. Für das Radikal C_2H_5 beträgt der Unterschied im abnehmenden Sinn 20 Einheiten.

Durch Einführung der oben angegebenen Radikalgeschwindigkeiten anstelle der Bindungsgeschwindigkeiten in die Formel von Rama Rao wurden nochmals die Ultraschallgeschwindigkeiten und die entsprechenden Formfaktoren für die in Tabelle 1 angeführten Verbindungen berechnet.

Die Werte der so berechneten Ultraschallgeschwindigkeiten und die der entsprechenden Formfaktoren sind in Tabelle 1 nicht eingeklammert angegeben, hingegen in Klammern, wenn in der Berechnung für die verzweigten Produkte auf die erwähnten Korrekturen für die seitlichen Methyl- und Äthylgruppen Rücksicht genommen wurde. Die neuen Angaben, und besonders die zweiten, stehen in bester Übereinstimmung mit den Versuchswerten, nicht nur für die gesättigten verzweigten Kohlenwasserstoffe, sondern auch für andere Substanzen. Die diesbezüglichen Formfaktoren weichen viel weniger von 1 ab als die entsprechenden, von der Bindungsgeschwindigkeit abgeleiteten Formfaktoren.

Es ist zu bemerken, daß die Hypothese der Konstanz der Radikalgeschwindigkeit, und zwar die Hypothese, daß die Ultraschallgeschwindigkeiten nur von der Natur der Radikale beeinflußt werden unabhängig von ihrer Stellung, eine nicht immer genaue Bestätigung auch für Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht findet. Andererseits würde eine genauere Berechnung, die den Änderungen der Radikalgeschwindigkeiten als Funktion der verschiedenen Natur der benachbarten Radikale Rechnung trägt, die Kenntnis einer sehr großen Anzahl von genauen Versuchsdaten voraussetzen, welche gegenwärtig die Literatur noch nicht liefern kann. Desungeachtet gestattet die wesentliche Übereinstimmung gemäß Tabelle 1 zwischen den experimentell erhaltenen Ultraschallgeschwindigkeiten — mit Rücksichtnahme auf die in der Messung selbst sich ergebenden Fehlermöglichkeiten — und den auf Grund der Radikalgeschwindigkeit berechneten Geschwindigkeiten die Annahme, daß die angewandte Methode in erster Näherung für alle Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht zulässig ist.

Radikalgeschwindigkeit in Makromolekülen

Der Einfluß der Verzweigung des Moleküls auf die Ultraschallgeschwindigkeit, der bei den Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht beobachtet wurde, gestattet, die Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeiten auch in natürlichen und künstlichen Stoffen mit hohem Molekulargewicht als Methode für die Erforschung der Form des Moleküls zu benutzen. Zu diesem Zwecke und zur Bestimmung des Verzweigungsgrades der Makromoleküle wurden schon andere Versuchsmethoden angewandt, aber das von uns vorgeschlagene Verfahren könnte durch seine Einfachheit ein besonderes Interesse bieten.

Die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit kann trotz der geringen Stabilität der großen Moleküle gegenüber dem Ultraschall, die

kürzlich auch von Mark¹¹ nachdrücklich erwähnt wurde, auch mit Substanzen mit hohem Molekulargewicht ausgeführt werden, da praktisch eine wesentliche Depolymerisation durch Anwendung von Apparaturen mit niedriger Frequenz verhindert werden kann, angesichts der kurzen Zeit, die für die Ausführung der Messung erforderlich ist.

Hier ist zu erwähnen, daß die optische Methode für die Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit, die von uns angewandt wurde, nur für flüssige und durchsichtige Substanzen brauchbar ist. Wir haben dennoch dieses Verfahren auch für zahlreiche Substanzen angewandt, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Im Falle von Substanzen die unter 100° C schmelzen, haben wir Messungen bei verschiedenen Temperaturen über dem Schmelzpunkt ausgeführt. Hingegen haben wir im Falle von schwer schmelzbaren und auch bei hoher Temperatur zu viskosen Substanzen (der Koeffizient der Absorption des Ultraschalls ist dem Koeffizienten der Viskosität proportional) verschiedene Messungen mit Lösungen von verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. In diesem Falle wurde als Wert der experimentellen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der auf 100% Gelöstes extrapolierte Wert von Lösungen mit zunehmender Konzentration angenommen, und — für die Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach der Formel von Rama Rao — wurde der Wert der Dichte im hypothetischen Zustand als übergeschmolzene Flüssigkeit eingeführt, der in analoger Weise durch Extrapolation der Lösungen abgeleitet wurde.

Diese Extrapolationen können zu genügend angenäherten Werten führen auch bei begrenzten Löslichkeiten unter der Voraussetzung, daß die Lösungen mit guter Annäherung dem Gesetze der Additivität der spezifischen Volumina gehorchen, d. h. wenn es sich um ideale Lösungen handelt. In dem Falle, daß die Dichte ρ des Gemisches eine lineare Funktion der Volumenkonzentration c ist, ergibt sich — wie von uns bewiesen¹² — die Fortpflanzungsgeschwindigkeit u_c aus der Formel

$$u_c = \frac{1}{\frac{c}{u_1} + \frac{1-c}{u_2}}$$

(u_1, u_2 = Fortpflanzungsgeschwindigkeit in den zwei reinen Komponenten), oder aber, wenn wir uns auf die Gewichtskonzentration x beziehen, aus der Formel

$$u_x = \frac{1}{\left(\frac{x}{u_1 \rho_1} + \frac{1-x}{u_2 \rho_2} \right) \rho_x}$$

¹¹ H. Mark, Journ. Acoustical Soc. America 16 (1945) 183.

¹² G. Natta, M. Baccaredda, Rend. Accad. Lincei (8) 4 (1948) 360.

(ρ_1, ρ_2 = Dichten der beiden reinen Komponenten in flüssigem oder übergeschmolzenem Zustand, u_x, ρ_x = Fortpflanzungsgeschwindigkeit, bzw. Dichte des Gemisches bei der Konzentration x).

In den beiden angegebenen Formeln ist die Unbekannte u_1 auflösbar (experimentelle Fortpflanzungsgeschwindigkeit in einem Körper, der als übergeschmolzene Flüssigkeit betrachtet wird), falls die Werte aller anderen Zeichen bekannt sind:

$$u_1 = \frac{c}{\frac{1}{u_c} - \frac{1-c}{u_2}} = \frac{x}{\left(\frac{1}{u_x \rho_x} - \frac{1-x}{u_2 \rho_2} \right) \rho_1}$$

Der Wert $\rho_1 = \frac{\rho_c - \rho_2(1-c)}{c}$ wurde von uns auch in die Formel von Rama Rao $u = \left(\frac{R}{M} \rho_1 \right)^3$ eingeführt für die Berechnung der theoretischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit in all jenen Fällen, in welchen es nicht möglich war, die Dichte der polymeren Substanz im flüssigen Zustand unmittelbar zu messen. Die so berechneten Dichtewerte der Produkte unterliegen um so größeren Fehlern, je geringer die Konzentration der gelösten Substanz ist und je mehr die Lösung von einer idealen Lösung abweicht.

Es ist zu bemerken, daß bei Annahme der Beziehung von Rama Rao die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls für die einzelnen Verbindungen einer polymer-homologen Reihe der dritten Potenz der Dichte proportional und unabhängig vom Molekulargewicht sein müßte.

Wenn wir den Polymerisationsgrad mit n bezeichnen, das Gewicht des Grundmoleküls mit m und die relative Konstante von Rama Rao mit r , würde man für Polymerisationsgrade, die genügend hoch sind, um den Einfluß der Endgruppen auszuschalten, folgende Beziehungen erhalten:

$$M = n \cdot m \quad R = n \cdot r \quad u = \left(\frac{R}{M} \rho \right)^3 = \left(\frac{r}{m} \rho \right)^3 = K \rho^3$$

Bei sehr hohen Molekulargewichten neigt auch ρ zu einem konstanten Grenzwert; das gleiche müßte auch für den Wert der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Fall sein.

Demzufolge müßte auch der Formfaktor als Verhältnis zweier Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bei genügend hohen Molekulargewichten einem Grenzwert zustreben, unabhängig vom Molekulargewicht und somit ausschließlich in Abhängigkeit von der Form des Moleküls.

Die von uns bisher erhaltenen Versuchswerte bestätigen diese Schlußfolgerung: dies ist aus Tabelle 2 ersichtlich, in welcher für jede geprüfte hochmolekulare Substanz in geschmolzenem Zustand bzw. in Lösung die

experimentellen Werte der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls und die auf Grund der Bindungsgeschwindigkeit und der Radikalgeschwindigkeit berechneten Werte sowie die entsprechenden Formfaktoren angegeben sind.

Um die Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit auch für Nylon 6,6, Polystyrol und Polyvinylisobutyläther nach der Methode der Radikalgeschwindigkeit ausführen zu können, fehlten die Radikalgeschwindigkeiten für $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{N}- \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$, C_6H_5- und $-\text{O}-$. Um sie zu bestimmen, haben wir

die Geschwindigkeiten für Caprolaktam, Toluol und Diäthyläther berücksichtigt.

Für Toluol, vorausgesetzt daß $u_{25} = 1304,9$ m. Sek.⁻¹ und $\rho_{25} = 0,861$ ist¹³, ergibt sich für C_6H_5- eine Radikalgeschwindigkeit von 880; für Äthyläther, bei $u_{20} = 1006$ und $\rho_{20} = 0,7135$ ¹⁴, ergibt sich für das Radikal $-\text{O}-$ die Geschwindigkeit 75. Eine Probe Caprolaktam (mittels Rektifizierung bei Niederdruck gereinigt; Schmelzpunkt 65° C) wies $u_{70} = 1450$ und $\rho_{70} = 1,022$ auf. Für das Radikal $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{N}- \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ haben wir den Wert 292 erhalten.

Für Naturgummi und Buna haben wir die Geschwindigkeit nur auf Grund der Werte der Bindungsgeschwindigkeiten berechnet, da uns für die Geschwindigkeit der Radikale $-\text{CH}=\text{CH}-$ und $-\text{CH}=\text{C}-$ nicht genügend verlässliche Werte zur Verfügung standen.

Von den Angaben der Tabelle 2, in welcher die Mittelwerte unserer Versuchsergebnisse eingetragen sind (bei 20° gemessen oder auf 20° extrapoliert), geht hervor, daß auch für die Verbindungen mit hohem Molekulargewicht unter Bezugnahme auf die Werte der Bindungsgeschwindigkeit Formfaktoren erhalten werden, die vom Verzweigungsgrad des Moleküls abhängig sind. Für die unverzweigten oder wenig verzweigten Substanzen (Paraffine, Polyäthylene, Polyäthylenoxyde, Nylon) erhält man Formfaktoren, die entweder dem Wert 1 entsprechen oder ihn kaum übersteigen; für die verzweigten Verbindungen erhält man Formfaktoren, die um so niedriger sind, je zahlreicher und tiefer die Verzweigungen sind. In der Tabelle ist der Verzweigungsgrad, das ist das Verhältnis zwischen der Zahl der Verzweigungen und der Zahl der C-Atome der längsten Kette, mit φ bezeichnet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Verhalten der Verbindungen mit hohem Molekulargewicht in Bezug auf die Ultraschallgeschwindigkeit

¹³ s. Hiedemann: „Ultraschallforschung“, S. 230 (Berlin 1939).

¹⁴ s. Hiedemann, a. a. O., S. 227.

Tabelle 2.

Substanz	φ	Art der Verz. w.	u (Vers.) bei 20° m.Sek. ⁻¹	u (ber. bei 20°) m.Sek. ⁻¹		Formfaktor	
				n.Bdgs.-geschw.	n.Rad.-geschw.	n.Bdgs.-geschw.	n.Rad.-geschw.
Naturparaffin							
Schm. P. 60°	0	—	1421	1420	1380	1,00	1,03
Fischerparaffine							
Schm. P. 90°	0	—	1497	1470	1415	1,02	1,06
Polyäthylen I. C. I.	0	—	1672	1650	1590	1,01	1,05
Polyäthylenoxyd	0	—	1602	1555	1510	1,03	1,06
Nylon 6,6	0	—	1680	1680	1685	1,00	1,00
Polyisobutylene							
(niedrigmolekular)	1	CH ₃	1495	1870	1760	0,80	0,85
Polyisobutylene B 6	1	CH ₃	1460	1850	1720	0,79	0,85
Polyisobutylene B 15	1	CH ₃	1485	1890	1750	0,79	0,85
Polyisobutylene B 200	1	CH ₃	1848	2320	2150	0,79	0,86
Butylgummi	?	?	1395	2150	—	0,65	—
Kopolymer 70%							
Alfabutylene — 21%							
Butadien	?	?	1418	1865	—	0,76	—
Polyalfabutylene							
(niedrigmolekular)	0,5	C ₂ H ₅	1395	1700	1595	0,82	0,87
Polystyrol							
M. gew. 40 000	0,5	C ₆ H ₅	1500	1830	1745	0,82	0,85
Naturgummi	0,25	CH ₃	1620	1800	—	0,90	—
Naturgummi gereinigt	0,25	CH ₃	1530	1800	—	0,85	—
Naturgummi geknetet	?	?	1390	1740	—	0,80	—
Buna 32	1 oder 0,5	CH ₃ oder C ₂ H ₅	1435	1745	—	0,82	—
Buna 32 hydriert	1 oder 0,5	CH ₃ oder C ₂ H ₅	1530	1870	1720 oder 1760	0,82	0,89 oder 0,87
Polyvinylisobutyl- äther	0,5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1160	1470	1415	0,79	0,82
Polymethylakrilat	0,5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1257	1408	1367	0,89	0,92
Polymethylmetakrilat	1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1265	2000	1920	0,63	0,66

sich nur in einer Hinsicht von den niedrigmolekularen Verbindungen unterscheidet, und zwar dadurch, daß diese Geschwindigkeit durch die Verzweigungen stark herabgesetzt wird.

Experimenteller Teil

Wir gehen jetzt zur Beschreibung unserer Versuchsergebnisse über, die wir bei der Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in einigen Reihen von hochmolekularen Verbindungen in geschmolzenem Zustand bzw. in Lösung erhalten haben.

Die Bestimmungen der Ultraschallgeschwindigkeit wurden nach einem von Bachem, Hiedemann und Asbach abgeleiteten Verfahren ausgeführt¹⁵. Wie bekannt, beruht dieses Verfahren auf der direkten Beobachtung des Ultraschallgitters im Mikroskop und besteht in der Ableitung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit u aus der Beziehung $u = \lambda \nu$ (λ = Wellenlänge, ν = Frequenz) mit einer Frequenzmessung und einer Wellenlängenmessung; die Frequenz wird im allgemeinen auf einem bekannten Wert konstant gehalten, während die Wellenlänge in der Weise gemessen wird, daß in der Flüssigkeit selbst ein stationäres Wellensystem aufgestellt wird und die Kammer mit der Flüssigkeit im Sinne der Fortpflanzung der Ultraschallwellen in der Weise weiterbewegt wird, daß im Fadenkreuz des Mikroskops der Übergang einer ganzen Anzahl von Halbwellenlängen abgelesen werden kann.

Anstelle des Systems der stationären Wellen, das eine emittierende Quarzplatte und einen beweglichen Reflektor erfordert, dessen Stellung für jede Änderung von λ geändert werden muß (daher auch für jede Änderung der Temperatur der Flüssigkeit), haben wir nach dem Vorschlag von Giacomini¹⁶ ein Paar progressive Wellenbündel angewandt, die von zwei Quarzplatten ausgestrahlt werden. Diese werden von dem gleichen Hochfrequenzgenerator parallel gespeist; auf diese Weise geht die Bildung des Ultraschallgitters unabhängig von der gegenseitigen Entfernung der beiden ausstrahlenden Quarze vor sich.

Die die Flüssigkeit enthaltende Kammer wurde bei unseren Messungen in einen Thermostaten mit Petroleum eingesetzt oder, falls die Messungen bei erhöhter Temperatur vorgenommen wurden, in einen Thermostaten mit Paraffinöl. Die Temperaturkonstanz des Thermostaten war $\pm 0,1^\circ \text{C}$ bis zu Temperaturen von 100°C .

Um die Menge der für die Messung nötigen Flüssigkeit zu verringern,

¹⁵ Ch. Bachem, E. Hiedemann, H. R. Asbach, Nature 133 (1934) 176.

¹⁶ M. Baccaredda, A. Giacomini, Rend. Accad. Lincei (8) I (1946) 401.

wurden die Quarzplatten in besonders zu diesem Zwecke vorgesehene Aussparungen in der Kammer selbst eingesetzt, so daß die Quarzplatten einen Teil der Kammerwandung bildeten; die Platten wurden mittels kleiner Korkabdichtungen befestigt, da Kork auch bei höheren Temperaturen von Lösungsmitteln nicht angegriffen wird. In der gleichen Weise wurden in der Kammer die zwei durchsichtigen, ebenen und parallel gestellten Glasplatten befestigt. Die Kammer, deren Boden etwa 25×25 mm war, gestattete die Beobachtung von wenigstens 80 Ultraschallwellenlängen auch für Flüssigkeiten mit hoher Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Die Hochfrequenzquelle (4 MHz) für die Speisung der zwei ausstrahlenden Quarzplatten wurde im Institut für Ultraakustik des Nationalen Forschungsrats in Rom projektiert und gebaut. Für die angewandte Frequenz von 4 MHz wurde auf Grund von Kontrollversuchen, die im genannten Institut mit dem Frequenz-Standard des National Bureau of Standards ausgeführt wurden, eine Genauigkeit von 1 : 10 000 bestimmt.

Die Genauigkeit des Mikrometers kann mit 0,01 mm angegeben werden; bei $\nu = 4\,000\,000$ Hz, mit der Zählung von 80 Wellenhalblängen, liefert die in Hundertsteln von mm gemessene Weiterbildung S der Kammer unmittelbar die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in m Sek.^{-1} (da $u = \lambda \nu = \frac{S}{40} 4\,000\,000 = S \cdot 10^5$); somit kann die Genauigkeit der Messung für eine Flüssigkeit, die $u = 1000 \text{ m Sek.}^{-1}$ aufweist, mit $\pm 1 \text{ m Sek.}^{-1}$ angenommen werden.

Für gefärbte oder sehr viskose Verbindungen nimmt der Meßfehler zu. Da der Absorptionskoeffizient des Ultraschalls eine zunehmende Funktion des Viskositätskoeffizienten ist, ergibt sich ein weniger klares Ultraschallgitter, entweder wegen der niedrigeren Intensität des Ultraschallfeldes oder auch wegen der weniger starken Belichtung des Sehfeldes. In solchen Fällen sowie auch im Falle von viskosen Lösungen von hochmolekularen Stoffen, die manchmal gefärbt sind, kann eine Genauigkeit von $\pm 2 \text{ m Sek.}^{-1}$ angegeben werden.

Größeren Fehlern endlich sind die mittels Extrapolation erhaltenen Werte für Lösungen unterworfen insbesondere in Fällen, in welchen man entweder wegen der schwachen Löslichkeit des Produktes oder der hohen Viskosität der konzentrierten Lösungen oder auch wegen der mangelhaften Durchsichtigkeit die Bestimmungen mit sehr verdünnten Lösungen ausführen mußte.

Andrerseits muß in solchen Fällen außer dem Fehler, der der Messung der Ultraschallgeschwindigkeit innewohnt, auch dem Fehler Rechnung getragen werden, der aus der Messung der Dichte der Flüssigkeit stammt.

und besonders dem analogen Fehler für die Berechnung der Dichte durch Extrapolation der reinen gelösten Substanz. Die Kenntnis dieser Dichte, abgesehen von der Kenntnis der Dichte des Lösungsmittels, ist nämlich unentbehrlich, um die Extrapolation auf die reine gelöste Substanz aus den Angaben der Ultraschallgeschwindigkeit ausführen zu können, wie dies in der Formel auf Seite 143/144 angegeben ist. Hier ist zu bemerken, daß eine Abweichung der idealen Dichtewerte durch eine Abweichung der Eigenschaften der Lösung von den Eigenschaften einer idealen Lösung bewirkt sein kann.

Die Möglichkeit des Unterlaufens von Fehlern durch die Nicht-Idealität der geprüften Lösungen wurde dadurch herabgesetzt, daß all jene Angaben außer Betracht gelassen wurden, die sich auf Lösungen in solchen Lösungsmitteln bezogen, für welche die Extrapolation der Dichte auf die reine gelöste Substanz keine regelmäßigen Ergebnisse lieferte.

In den Tabellen 3—7 bringen wir die Ergebnisse der verschiedenen Bestimmungen der Ultraschallgeschwindigkeit und der Dichte, die mit Substanzen mit hohem Molekulargewicht in reinem Zustand bzw. in Lösung erhalten wurden sowie die entsprechenden Angaben für das angewandte Lösungsmittel und die verschiedenen extrapolierten Werte.

Je nach den Bedingungen, unter denen die Bestimmung oder die Extrapolation ausgeführt wurde, wurden für jedes Ergebnis die entsprechenden Grenzen der vorausgesetzten Annäherung angegeben.

Um die Polymeren besser zu kennzeichnen, wurden sie auch vom viskosimetrischen Standpunkt aus in geeigneten Lösungsmitteln untersucht. Die viskosimetrischen Bestimmungen wurden in einem Höppler-Viskosimeter bei 20° C ausgeführt. In Tabelle 8 werden die Ergebnisse für Lösungen verschiedener Konzentration wiedergegeben; es bedeuten c die Konzentration der Lösung in Mol für 1000 ccm Lösungsmittel und η_{sp} die spezifische Viskosität der Lösung. Es sind außerdem die Werte des Verhältnisses η_{sp}/c angegeben.

a) Kohlenwasserstoffe mit hohem Molekulargewicht

Zu Beginn unserer Versuche wurden untersucht: ein gewöhnliches Paraffin mit Schmelzpunkt 60°, ein Fischer-Tropsch-Paraffin mit Schmelzpunkt 90°, das uns freundlichst vom Kohleforschungsinstitut in Mülheim (Ruhr) zur Verfügung gestellt wurde, und ein Polyten (Polyäthylen) der Imperial Chemical Industries. Die beiden erstgenannten Produkte wurden mittels Ultraschall im geschmolzenen Zustand untersucht, das Polyten

hingegen gelöst in warmem Xylol sowie in geschmolzenem Paraffin (Schmelzpunkt 60° C). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 eingetragen.

Die Dichte der Polytenlösungen in Xylol entspricht der Dichte des reinen Lösungsmittels, da bei den angewandten Versuchstemperaturen das Polyten in gelöstem Zustand die gleiche Dichte aufweist wie das Lösungsmittel.

Tabelle 3.

Substanz	°C	u (Vers.) m.Sek. ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³
Paraffin (Schm.-P. 60°)	60,00 ± 0,1	1293 ± 2	0,781 ± 0,001
	70,00 ± 0,1	1261 ± 2	0,776 ± 0,001
	75,00 ± 0,1	1245 ± 2	0,774 ± 0,001
	95,00 ± 0,1	1179 ± 2	0,763 ± 0,001
	99,00 ± 0,1	1165 ± 2	0,761 ± 0,001
Fischerparaffin (Schm.-P. 90°)	98,00 ± 0,1	1224 ± 2	0,764 ± 0,001
Polytenlösung I. C. I.			
a) in Xylol, 5,52 Gew.°/o	75,00 ± 0,1	1129 ± 2	0,819 ± 0,001
	80,00 ± 0,1	1107 ± 2	0,815 ± 0,001
b) Xylol	20,00 ± 0,1	1340 ± 1	0,865 ± 0,0002
	75,00 ± 0,1	1107 ± 2	0,819 ± 0,001
	80,00 ± 0,1	1087 ± 2	0,815 ± 0,001
c) in Paraffin			
Schm.-P. 60°, 5,87 Gew.°/o	95,00 ± 0,1	1189 ± 2	0,765 ± 0,001
	99,00 ± 0,1	1175 ± 2	0,763 ± 0,001
Politen I. C. I.			
gelöst in Xylol	75,00 ± 0,1	1480 ± 25	0,819 ± 0,001*
	80,00 ± 0,1	1450 ± 25	0,815 ± 0,001*
gelöst in Paraffin	95,00 ± 0,1	1420 ± 25	0,804 ± 0,001*
	99,00 ± 0,1	1380 ± 25	0,800 ± 0,001*

* Dichte im übergeschmolzenen Zustand, berechnet nach der Dichte der als ideal vorausgesetzten Lösungen.

Später haben wir außer dem von uns selbst bereiteten Triisobutylen auch eine Reihe von Polyisobutylenen (Oppanol B der I. G. Farbenindustrie) mit verschiedenen Molekulargewichten untersucht, ferner ein Muster von Butylgummi (Isobutylen mit 1—2°/o Isopren polymerisiert), ein Polymerisat des α -Butylens, das in unserem Laboratorium bereitet wurde, und ein Copolymeres, das aus einem Gemisch aus 79°/o α -Butylen und 21°/o Butadien gewonnen wurde. Die entsprechenden Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Substanz	°C	u (Vers.) m.Sek. ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³
Triisobutylen	20,00 ± 1	1237 ± 1	0,759 ± 0,001
Polyisobutylen B 3	65,00 ± 1	1350 ± 2	0,860 ± 0,001
	75,00 ± 1	1315 ± 2	0,855 ± 0,001
Polyisobutylen-Lösung B 6			
in n-Heptan, 10,80 Gew.‰	20,00 ± 1	1173 ± 2	0,704 ± 0,001
n-Heptan	20,00 ± 1	1153 ± 1	0,6834 ± 0,0002
Polyisobutylen B 6	20,00 ± 1	1460 ± 10	0,844 ± 0,002
Polyisobutylen-Lösung B 15			
in n-Heptan, 14,0 Gew.‰	20,00 ± 1	1180 ± 2	0,709 ± 0,001
Polyisobutylen B 15	20,00 ± 1	1485 ± 10	0,892 ± 0,002
Polyisobutylen-Lösung B 200			
in n-Heptan, 5,10 Gew.‰	20,00 ± 1	1171 ± 2	0,693 ± 0,001
Polyisobutylen B 200	20,00 ± 1	1848 ± 25	0,953 ± 0,010*
Butylgummi-Lösung			
in Cyclohexan, 5,57 Gew.‰	20,00 ± 1	1286 ± 2	0,784 ± 0,001
Cyclohexan	20,00 ± 1	1281 ± 1	0,777 ± 0,0002
Butylgummi	20,00 ± 1	1395 ± 10	0,930 ± 0,005*
Polyalfabutylen	45,00 ± 1	1320 ± 2	0,842 ± 0,001
	50,00 ± 1	1306 ± 2	0,840 ± 0,001
	55,00 ± 1	1291 ± 2	0,837 ± 0,001
Copolymer 79‰ Alfabutylen- 21‰ Butadien	80,00 ± 1	1238 ± 2	0,846 ± 0,001
Polystyrol-Lösung in Styrol, 6,50 Gew.‰	20,00 ± 1	1364 ± 2	0,898 ± 0,001
Styrol	20,00 ± 1	1354 ± 1	0,887 ± 0,001
Polystyrol-Lösung in Benzol, 19,88 Gew.‰	20,00 ± 1	1346 ± 2	0,913 ± 0,001
Benzol	20,00 ± 1	1323 ± 1	0,879 ± 0,001
	30,00 ± 1	1275 ± 1	0,869 ± 0,001
Polystyrol in Styrol-Lösung	20,00 ± 1	1524 ± 25	1,093 ± 0,020*
Polystyrol in Benzol-Lösung	20,00 ± 1	1470 ± 10	1,083 ± 0,005*

* Dichte im übergeschmolzenen Zustand, berechnet nach der Dichte der als ideal vorausgesetzten Lösungen.

Die höheren Polyisobutylene wurden bei 20° in Lösung von n-Heptan und der Butylgummi in Lösung von Cyclohexanol untersucht. Tabelle 4 enthält auch die Werte eines Polystyrols in Lösung von monomerem Styrol

und Benzol. Das Polystyrol wurde durch spontane Polymerisation der monomeren Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten.

Weiter wurden Muster von unbearbeitetem und zusammengeknetetem Naturgummi, ein Muster Buna 32 und eines von hydriertem Buna, das durch Hydrierung von Buna 32 in unserem Laboratorium gewonnen wurde, untersucht. All diese Produkte wurden bei 20° in Lösung von n-Heptan untersucht, nur der natürliche Gummi wurde in geschmolzenem Paraffin (Schmelzpunkt 60°) geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 eingetragen.

Tabelle 5.

Substanz	°C	u (Vers.) m.Sek. ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³
Naturgummi-Lösung in Paraffin, Schm.-P. 60° (s. Tab. 3), 7,43 Gew.%			
	70,00 ± 0,1	1273 ± 2	0,783 ± 0,001
	75,00 ± 0,1	1256 ± 2	0,780 ± 0,001
Naturgummi	70,00 ± 0,1	1465 ± 20	0,880 ± 0,010*
	75,00 ± 0,1	1435 ± 20	0,876 ± 0,010*
Lösung von 10' geknetetem Gummi in n-Heptan (s. Tab. 4), 7,64 Gew.%			
	20,00 ± 0,1	1166 ± 2	0,696 ± 0,001
Gummi, 10' geknetet	20,00 ± 0,1	1387 ± 20	0,904 ± 0,010*
Buna 32-Lösung in n-Heptan, 11,45 Gew.%			
	20,00 ± 0,1	1170 ± 2	0,708 ± 0,001
Buna 32	20,00 ± 0,1	1435 ± 10	0,906 ± 0,002**
Lösung von hydriert. Buna 32 in n-Heptan, 20,60 Gew.%			
	20,00 ± 0,1	1200 ± 2	0,717 ± 0,001
Buna 32 hydriert	20,00 ± 0,1	1530 ± 10	0,885 ± 0,002**

* Dichte im übergeschmolzenen Zustand, berechnet nach der Dichte der als ideal vorausgesetzten Lösungen.

** Berechnet durch Extrapolation von Bestimmungen, die bei höherer Temperatur ausgeführt wurden.

b) Polyäther und Polyester

Um stark verzweigte Ketten zu prüfen, haben wir Muster von Polymethylakrylat, Polymethylmetakrylat und Polyvinylisobutyläther (Oppanol C der I. G. Farbenindustrie) untersucht. Die erwähnten Produkte wurden bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung von Methylenchlorid bzw. Benzol und Schwefelkohlenstoff geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben nebst den entsprechenden Werten des monomeren Methylmetakrylats.

Tabelle 6.

Substanz	°C	u (Vers.) m.Sek. ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³
Polymethylakrylat-Lösung in Methylenchlorid, 5,20 Gew.-%	30,00 ± 0,1	1058 ± 2	1,305 ± 0,001
Methylenchlorid	30,00 ± 0,1	1050 ± 2	1,312 ± 0,001
Polymethylakrylat	20,00 ± 0,1	1257 ± 10	1,150 ± 0,010*
Methylmetakrylat	30,00 ± 0,1	1175 ± 2	0,929 ± 0,001
	40,00 ± 0,1	1132 ± 2	0,918 ± 0,001
Polymethylmetakrylat-Lösung in Aceton, 5,13 Gew.-%	20,00 ± 0,1	1197 ± 2	0,820 ± 0,001
Aceton	20,00 ± 0,1	1192 ± 2	0,7927 ± 0,0002
Polymethylmetakrylat	20,00 ± 0,1	1265 ± 10	1,220 ± 0,010*
Polyvinylisobutyläther-Lösung in Schwefelkohlenstoff, 4,01 Gew.-%	20,00 ± 0,1	1146 ± 2	1,246 ± 0,001
Schwefelkohlenstoff	20,00 ± 0,1	1157 ± 1	1,264 ± 0,001
Polyvinylisobutyläther	20,00 ± 0,1	1160 ± 20	0,925 ± 0,010*

* Die Angaben wurden von den als ideal vorausgesetzten Lösungen abgeleitet.

Tabelle 7.

Substanz	°C	ū (Vers.) m.Sek. ⁻¹	ρ gr. cm ⁻³
Polyäthylenoxyd-Lösung in Aethylenglykol, 11,18 Gew.-%	40,00 ± 0,1	1614 ± 2	1,102 ± 0,001
	50,00 ± 0,1	1590 ± 2	1,094 ± 0,001
Aethylenglykol	20,00 ± 0,1	1667 ± 2	1,112 ± 0,001
	40,00 ± 0,1	1619 ± 2	1,099 ± 0,001
	50,00 ± 0,1	1594 ± 2	1,092 ± 0,001
Polyäthylenoxyd	40,00 ± 0,1	1565 ± 10	1,117 ± 0,005*
	50,00 ± 0,1	1560 ± 10	1,110 ± 0,005*
Nylon 6,6-Lösung in Ameisensäure (≈80%) 6,66 Gew.-%	30,00 ± 0,1	1379 ± 2	1,168 ± 0,001
Ameisensäure (≈80%)	30,00 ± 0,1	1355 ± 2	1,175 ± 0,001
Nylon 6,6	30,00 ± 0,1	1710 ± 20	1,085 ± 0,010*

* Nach als ideal vorausgesetzten Lösungen berechnet.

c) Polyoxymethylene, Polyäthylenoxyde und Polyamide

Es wurden schließlich auch ein Polyoxymethylen untersucht, das durch spontane Polymerisation von konzentrierten wäßrigen methanolfreien Formaldehydlösungen gewonnen wurde, ein Polyäthylenoxyd, das sich eben-

Tabelle 8.

Substanz	Lösungs- mittel	Grund-Mol für 1000 ccm Lösungsm.	η_{sp} bei 20° C	η_{sp}/c
Polyten I. C. I.	Xylol	0,14	0,12	0,85
		0,21	0,17	0,81
Polyisobutylen B 3	Benzin	0,36	0,96	2,6
		1,01	1,13	1,1
		2,10	1,35	0,65
Polyisobutylen B 6	Benzin	0,76	1,50	2,0
		0,99	1,91	2,0
		1,20	2,80	2,3
Polyisobutylen B 200	Benzin	0,166	1,10	6,6
		0,38	1,99	5,2
		0,60	2,66	4,5
Butylgummi	Benzin	0,10	0,89	8,9
		0,20	2,42	12
		0,37	5,10	14
		0,47	7,30	15,5
Polyalfabutylen	Benzin	0,26	0,92	3,5
		0,44	0,98	2,2
		0,73	1,13	1,5
		1,09	1,26	1,15
Copolymer 79% Alfabutylen- 21% Butadien	Benzin	0,28	0,95	3,4
		0,71	0,98	1,4
		1,10	1,30	1,2
		1,60	1,46	0,9
Polystyrol Mol.-Gew. \approx 40 000	Benzol	0,165	1,35	8,2
		0,287	3,28	11,4
		0,578	7,83	13,5
Naturgummi	Petroläther	0,156	6,1	39
Buna 32	Benzin	0,118	0,93	7,8
		0,37	1,10	3,0
		1,71	6,0	3,5
Hydriertes Buna 32	Benzin	1,40	0,42	0,30
		2,80	1,30	0,46
		4,40	2,30	0,47
		5,40	3,10	0,57
Polymethylakrylat	Aceton	0,12	2,40	20
		0,23	3,90	18,5
		0,34	4,40	13
Polymethylmetakrylat	Aceton	0,11	2,20	20
		0,20	3,17	16
		0,30	3,70	12

(Fortsetzung Tabelle 8)

Substanz	Lösungs- mittel	Grund-Mol für 1000 ccm Lösungsm.	η_{sp} bei 20° C	η_{sp}/c
Polyvinylisobutyläther	Schwefel-	0,10	1,95	19,5
	kohlenstoff	0,20	9,50	47,5
		0,30	21,4	71
Polyäthylenoxyd	Äthylen-	0,134	0,80	6,0
	glykol	0,316	2,02	6,4

falls durch spontane Polymerisation der monomeren Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur gebildet hatte, und ein Muster Nylon 6,6. Die beiden erstgenannten Produkte wurden in Lösung von Äthylenglykol, das dritte in ameisensaurer Lösung untersucht. Weiter haben wir auch noch ein Muster von geschmolzenem Caprolaktam untersucht, das mir freundlichst von Herrn Prof. Quilico zur Verfügung gestellt wurde, um die Berechnung des Formfaktors für Nylon ausführen zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

Wir verzichten auf die Angabe der Ergebnisse für die Lösungen des Polyoxymethylens in Glykol, aus welchen sich für das Polyoxymethylen ein Formfaktor höher als 1 ergeben würde, da die Viskositäten der Lösungen ein abnormales Verhalten aufweisen und wir befürchten, daß die Voraussetzungen der Idealität der Lösung fehlt.

In Tabelle 8 sind, wie bereits erwähnt, die Ergebnisse der viskosimetrischen Messungen für die gleichen Muster von hochpolymeren Verbindungen angegeben.