

**312. H. Staudinger, K. Frey und W. Starck:
Hochmolekulare Verbindungen, 9. Mitteilung¹⁾: Über Poly-vinyl-
acetat und Poly-vinylalkohol.**

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

(Eingegangen am 11. Juli 1927.)

Um in die besondere Natur der hochmolekularen Naturstoffe einzudringen, schien es zweckmäßig, Modelle einfacher, synthetischer Verbindungen zu studieren²⁾. So gewähren z. B. die Poly-oxymethylene einen Einblick in den Bau der Cellulose³⁾. Um Aufschluß über die kolloiden Lösungen der Stärke zu erhalten, wurde eine einfache, kolloid-lösliche, hydroxylhaltige Verbindung hergestellt in der Hoffnung, daß eine solche Vergleiche mit der Stärke zuließe. Ein solcher Stoff ist der Poly-vinylalkohol, der durch Verseifen des Poly-vinylacetates erhalten werden kann.

Das Vinylacetat, das nach Patenten der Griesheim-Elektron⁴⁾ und des Konsortiums für elektrochemische Industrie⁵⁾ aus Acetylen und Essigsäure leicht hergestellt werden kann, polymerisiert sich unter dem Einfluß von Licht oder Katalysatoren zu einem hochmolekularen Harz, dem Poly-vinylacetat⁶⁾, das in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Benzol, sich leicht zu einer mehr oder weniger hochviscosen, kolloiden Lösung löst, in Wasser dagegen unlöslich ist.

Nach unseren bisherigen Untersuchungen, an denen sich auch Hr. cand. chem. A. Schwalbach beteiligte, führt die Polymerisation des monomeren Esters zu einem um so zäheren Harz, bei je tieferer Temperatur sie vorgenommen wird. Ein solches Produkt liefert hochviscose Lösungen und enthält im Durchschnitt größere Moleküle als die spröden Harze, die bei höherer Temperatur erhalten werden und niederviscose Lösungen geben. Die Erfahrungen, die bei der Polymerisation des Styrols⁷⁾ gemacht wurden, konnten also hier bestätigt werden. Genaueres über den Zusammenhang zwischen der Durchschnitts-Molekülgröße und den Temperaturen, bei denen die Polymerisation vorgenommen wurde, wird später berichtet werden.

Die Poly-vinylacetate können durch geeignete Behandlung mit Lösungsmitteln in leichter und schwerer lösliche Fraktionen zerlegt werden. Dabei wurden die beim Poly-styrol und Poly-inden gemachten Erfahrungen bestätigt, daß die leichter löslichen Bestandteile niedereres Durchschnitts-Molekulargewicht und in Lösung geringere Viscosität zeigen als die schwerer löslichen. So wurde ein Poly-vinylacetat vom Durchschnitts-Molekulargewicht 5500 in 3 Fraktionen von den Durchschnitts-Molekulargewichten ca. 3000, 4500 und 9000 zerlegt, die beträchtliche Unterschiede in der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen aufweisen.

Das Poly-vinylacetat läßt sich als Ester verseifen, und zwar besonders leicht in alkalisch-alkoholischer Lösung; dabei geht es in den Poly-vinylalkohol über. Dieser zeigt ganz andere Löslichkeits-Verhältnisse als

1) 8. Mitteilung: A. **447**, 110 [1926]. 2) vergl. B. **59**, 3019 [1926].

3) vergl. Ztschr. physikal. Chem. **126**, 425 [1927].

4) Deutsch. Reichs-Pat. 271 381, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **11**, 54.

5) Deutsch. Reichs-Pat. 403 784, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **14**, 158.

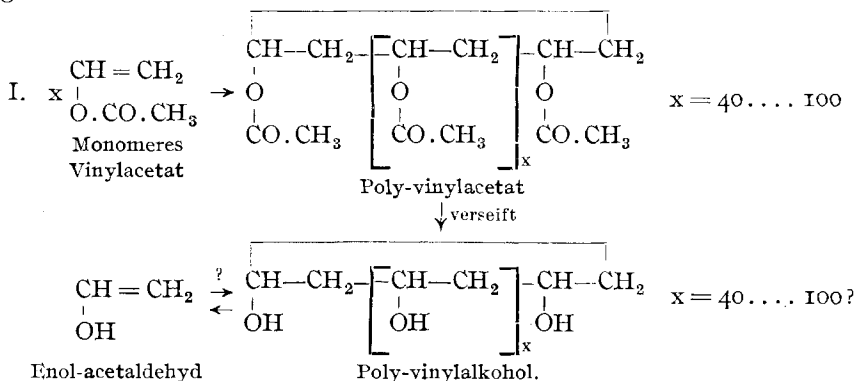
6) Deutsch. Reichs-Pat. 281 687 und 281 688, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **12**, 606.

7) M. Brunner und S. Wehrli, vergl. die Dissertationen, Zürich 1926.

der Ester; infolge der Hydroxylgruppen ist er wie die Stärke in organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich dagegen in Wasser und in Formamid kolloid auf. Der kolloide Charakter der Lösungen zeigt sich daran, daß der Poly-vinylalkohol nicht dialysiert. Aus der wäßrigen Lösung läßt er sich durch Zusatz von Alkohol oder Aceton in Form von weißen oder gelblichen Flocken, die im Aussehen roher Cellulose gleichen, ausfällen. Dieses Produkt ist wie das Poly-vinylacetat nach den Untersuchungen von J. Hengstenberg, der eine Debye-Scherrer-Aufnahme machte, nicht strukturiert. Durch Verdampfen der konz. wäßrigen Lösung auf einer Glasplatte kann es in Form eines durchsichtigen, wasser-löslichen Filmes gewonnen werden.

Wie bei den Poly-vinylacetaten, so kann man auch bei den Poly-vinylalkoholen verschiedene Produkte erhalten, die sich in Löslichkeit, Viscosität der Lösung und darnach auch wahrscheinlich im Durchschnitts-Molekulargewicht unterscheiden⁸⁾, und zwar entstehen aus Poly-vinylacetaten, deren Lösungen hochviscos sind, Poly-vinylalkohole, die hochviscose Lösungen liefern, während aus den niedermolekularen Acetaten Poly-vinylalkohole erhalten werden, die niederviscose Lösungen geben. Daraus kann man folgern, daß das Durchschnitts-Molekulargewicht beim Verseifen nicht verändert wird. In dem Poly-vinylalkohol müssen also wie in dem Poly-vinylacetat Stoffe bzw. Stoff-Gemische vorliegen, bei denen ca. 40–100 Monomere zu hochpolymeren Molekülen zusammengetreten sind. Eine Reindarstellung einzelner Individuen ist weder bei den Poly-acetaten noch bei den polymeren Alkoholen möglich, da ja die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Polymeren sich nicht wesentlich unterscheiden. Man kann lediglich — wie schon oben erwähnt — durch Behandeln mit Lösungsmitteln eine Trennung in Produkte mit höherem oder niederem Durchschnitts-Molekulargewicht erreichen.

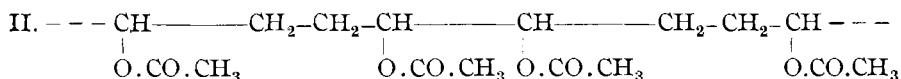
Dieses Auftreten von Stoffen mit verschiedenem Polymerisationsgrad und mit bestimmten Unterschieden in den Eigenschaften, die sich auch in ihren Derivaten zeigen, widerspricht der häufig gemachten Annahme, daß in solchen hochmolekularen Verbindungen Assoziationsprodukte relativ einfacher Verbindungen vorliegen. Wir haben vielmehr eine Polymerisation unter chemischer Bindung der einzelnen Grundmoleküle, und folgende Formel:



⁸⁾ Molekulargewichts-Bestimmungen von Poly-vinylalkohol in wäßriger Lösung wurden bisher nicht ausgeführt.

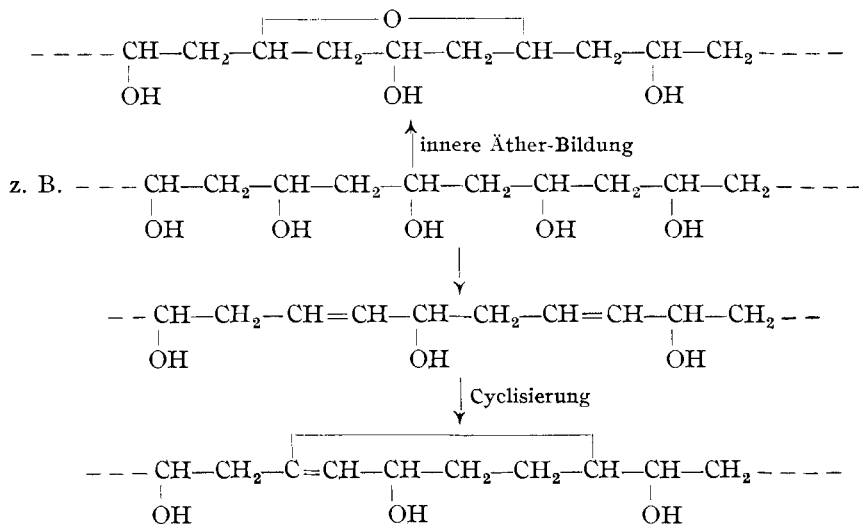
kann den Bau dieser Hochpolymeren im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre wiedergeben. Unklar ist hier, wie bei anderen ähnlichen Hochpolymeren, nur die Frage, wie die Endvalenzen abgesättigt sind⁹⁾. Wahrscheinlich liegen hier sehr hochmolekulare Ringe vor.

In Frage kommt allerdings auch eine andere Polymerisation der Monomeren, die dann zu Produkten folgender Formeln führt:



Bei der Oxydation des Poly-vinylalkohols und des Poly-vinylacetats mit konz. Salpetersäure erhält man Oxalsäure, was auf die Formeln I schließen läßt.

Aus der wasser-löslichen Stärke erhält man durch Acetylierung Acetate, die in Wasser unlöslich sind, aber in organischen Lösungsmitteln sich auflösen. Auch Poly-vinylalkohol läßt sich acetylieren; dadurch wird ein Produkt erhalten, das ähnliche Eigenschaften hat wie das ursprüngliche Poly-vinylacetat, also ein Kolloid ist, das in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln löslich ist; der kolloide Charakter hatte sich demnach bei diesen Reaktionen nicht geändert. Es bestand die Absicht, aus dem Poly-vinylacetat von einem bestimmten Durchschnitts-Molekulargewicht Poly-vinylalkohol herzustellen und diesen zu acetylieren in der Hoffnung, daß sich dabei das Durchschnitts-Molekulargewicht nicht ändert. Dann sollte ein Poly-vinylacetat von genau denselben Eigenschaften, also derselben Löslichkeit und der gleichen Viscosität der Lösung, wie das Ausgangsmaterial erhalten werden. Dies hätte erneut einen Beweis dafür gegeben, daß Umsetzungen an diesen Kolloid-Molekülen in gleicher Weise wie bei einfachen, einheitlichen Verbindungen verlaufen, daß also die Moleküle unverändert in Reaktion treten. Es ergab sich aber die Schwierigkeit, daß sich der Poly-vinylalkohol nicht völlig wieder acetylieren ließ.



⁹⁾ vergl. B. 59, 3035 [1926].

Zwischen den Reaktionen von niedermolekularen und hochmolekularen Stoffen besteht nämlich ein wesentlicher Unterschied: Wenn man einen niedermolekularen Alkohol zu 95–99% in einen Ester überführt, so hält man die Ausbeute für genügend, und die geringen Mengen unveresterten Alkohols kann man in der Regel leicht entfernen. Wenn aber bei einer hochmolekularen Substanz mit vielen Hydroxylgruppen sich einige derselben nicht umgesetzt haben, so ist eine Trennung des veresterten Teiles von dem nicht veresterten nicht möglich, da ja beide Gruppen in einem Molekül vereinigt sind. Dies ist tatsächlich der Fall, und deshalb ist ein Vergleich des acetylierten Produktes mit dem Ausgangsmaterial, z. B. durch Bestimmung der Viscosität, nicht durchführbar. Dazu kommt noch, daß beim Acetylieren, z. B. mit Acetylchlorid, Nebenreaktionen eintreten können; so kann die Bildung eines inneren Äthers erfolgen, schließlich kann noch Wasser-Abspaltung und Cyclisierung erfolgen (vergl. das Formelschema auf S. 1784 unten).

Die Chemie der hochmolekularen Verbindungen ist selbst bei diesen einfachen Typen viel komplizierter als die der einfachen organischen Stoffe.

Auch andere Ester konnten bisher aus dem Poly-vinylalkohol nicht rein gewonnen werden. Hergestellt wurde das Benzoat und der Salpetersäure-Ester. Besonders interessant ist der Methyläther, da er wie das Methylierungsprodukt der Stärke in Wasser und Alkohol löslich ist. Die zuletzt genannten Derivate werden in einer späteren Arbeit noch ausführlicher beschrieben.

Es ergeben sich also zwischen Poly-vinylalkohol und Stärke und ihren Derivaten viele Parallelen. Die hochmolekularen Substanzen mit freien Hydroxylgruppen lösen sich in Wasser kolloid; die Äther und Ester geben dagegen kolloide Lösungen in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel sind also die gleichen wie für entsprechende einfache Verbindungen bei den monomeren Grundkörpern; der Poly-vinylalkohol ist dabei als vielwertiger Alkohol vom Typus des Trimethylenglykols aufzufassen. Die Parallelen mit Stärke ergeben sich dann aus nachstehender Tabelle:

		Glykol-Derivate		Glykose-Derivate	
		monomeres	polymeres	monomeres	polymeres
Löslichkeit in Wasser, Glykol, Glycerin, Formamid	Hydroxyl- verbindung	Trimethylen- glykol löslich	Poly-vinyl- alkohol kolloid lösl.	Glykose löslich	Stärke kolloid löslich
	Acetat	Glykol-acetat unlöslich	Poly-vinyl- acetat unlöslich	Glykose- acetat unlöslich	Stärke-acetat unlöslich
Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform)	Hydroxyl- verbindung	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
	Acetat	löslich	kolloid löslich	löslich	kolloid löslich
Jodreaktion		—	+	—	+

Dies spricht — wie früher ausgeführt — für das Vorliegen von Eukolloiden und gegen die Annahme von Assoziationsprodukten¹⁰⁾. Dabei gibt der Poly-vinylalkohol mit Jod in Jodkalium eine Blauviolett-Färbung, die in der Wärme verschwindet. Die Reaktion tritt allerdings nur in konz. Lösung ein, aber auch hier resultieren Parallelen mit der Stärke, auf die der eine von uns, K. Frey, noch näher eingehen wird.

Der wesentliche Unterschied zwischen Poly-vinylalkohol und Stärke besteht darin, daß ersterer viel beständiger ist, und daß monomere Zerfallsprodukte nicht auf einfache Weise zu erhalten sind, während die Stärke leicht in Glykose oder Derivate derselben zerfällt. Dies erklärt sich in einfacher Weise dadurch, daß im Poly-vinylalkohol die Monomeren unter Kohlenstoff-Bindung zusammengetreten sind, während im Stärke-Molekül die Glykoseanhydrid-Gruppen sehr locker durch eine Bindung bisher unbekannter Art zusammengehalten werden.

Bei der Reduktion des Poly-vinylalkohols sollte deshalb ein hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoff resultieren. Durch Behandeln mit Jodwasserstoff erhält man einen dunklen, hochmolekularen, teerigen Kohlenwasserstoff, der sicher nicht ein einfacher Paraffin-Kohlenwasserstoff ist; möglicherweise sind hier Cyclisierungen erfolgt¹¹⁾. Das Auftreten eines hochmolekularen Kohlenwasserstoffs ist aber beweisend für die Kohlenstoff-Verkettung in den Poly-vinyl-Derivaten. In einem anderen Fall, bei der Reduktion des Poly-vinylbromids, ließ sich die Überführung in einen hochmolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoff durchführen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß der Poly-vinylalkohol als Polymerisationsprodukt des Vinylalkohols, also des isomeren Acetaldehyds, aufzufassen ist. Wir haben eine Reihe von Versuchen unternommen, aus Acetaldehyd direkt Poly-vinylalkohol herzustellen, leider bisher ohne Erfolg. In dem Aldehydharz, das durch Polymerisation des Acetaldehyds mit Kali entsteht, liegt aber nach unseren bisherigen Versuchen, neben anderen Produkten, auch in geringen Mengen Poly-vinylalkohol vor. Auch diese Frage wird noch weiter untersucht.

Beschreibung der Versuche.

Poly-vinylacetat.

Zur Untersuchung gelangten Produkte, die von der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Höchst a. M., weiter vom Konsortium für elektrochemische Industrie zur Verfügung gestellt wurden¹²⁾. Die Harze waren aus monomerem Vinylacetat entweder durch Polymerisation in der Wärme im Autoklaven oder in der Kälte hergestellt. Die in der Wärme hergestellten Präparate sind schwach bräunliche, durchsichtige Harze, ähnlich wie Kolophonium, die sich pulverisieren lassen und die in den meisten organischen Lösungsmitteln sich leicht zu dünn viscosen Lösungen auflösen. Das in der Kälte hergestellte Harz ist glasklar und außerordentlich zäh, so daß es nur sehr schwer mechanisch zerkleinert werden kann. Es löst sich in den-

¹⁰⁾ B. 59, 3038 [1926].

¹¹⁾ Auch bei der Reduktion des Kautschuks mit Jodwasserstoff erhält man nicht Hydrokautschuk, sondern es erfolgt neben der Reduktion auch eine starke Cyclisierung.

¹²⁾ Für dieses Entgegenkommen sei auch an dieser Stelle den Direktionen beider Werke der verbindlichste Dank ausgesprochen.

selben organischen Lösungsmitteln wie das spröde Harz, aber außerordentlich viel langsamer, und die Lösungen sind hochviscos.

Dieselben Erfahrungen wurden im hiesigen Laboratorium von A. Schwalbach an Harzen gemacht, die bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne Katalysatoren hergestellt waren; darüber wird später berichtet werden. Die Harze sind in Wasser unlöslich, in Petroläther, Cyclohexan und Äther sehr schwer löslich, in anderen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Anilin, Pyridin, Eisessig, zu kolloiden Lösungen löslich. In aliphatischen Alkoholen löst sich das Harz hauptsächlich in der Wärme leicht, und zwar nimmt die Löslichkeit mit steigendem Kohlenstoff-Gehalt des Alkohols ab. So ist es in Amylalkohol sehr schwer, in Methylalkohol relativ leicht löslich.

Dunstet man Lösungen der verschiedenen Harze auf einer Glasplatte ab, so erhält man Filme, die um so zäher und schwerer zerreißbar sind, bei je tieferer Temperatur das Harz hergestellt ist, je größere Moleküle also das Harz enthält.

Das in der Wärme gewonnene, schwach bräunliche Produkt wurde durch Lösen in Benzol und Ausfllen mit Petroläther gereinigt; so wird es als ein sprödes, weißliches Pulver erhalten. Das in der Kälte hergestellte Harz gibt bei demselben Verfahren kein Pulver, sondern eine sehr feste, zähe Masse. Beim Erwärmen auf 60—80° beginnen die spröden Harze zu erweichen, werden knetbar und gehen schließlich in eine dickflüssige, klare Schmelze über.

Die bei tiefer Temperatur hergestellten, sehr zähen Harze werden beim Erhitzen auf ca. 80—100° erst elastisch, erhalten also kautschuk-artige Eigenschaften, ähnlich wie ein bei tiefer Temperatur hergestelltes Polystyrol. Die bei höherer Temperatur gewonnenen spröden Harze werden beim Erhitzen auf 100° knetbar. Beim Erhitzen über 200° bräunen sich alle Produkte stark, bei noch höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Verkohlung und Abspaltung von Essigsäure ein. Der pyrogene Zerfall des Poly-vinylacetates soll noch genauer untersucht werden.

Zur Analyse wurde ein ungefülltes Polymerisationsprodukt im absol. Vakuum bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1437 g Sbst.: 0.2951 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 0.3044 g CO₂, 0.0958 g H₂O.

[C₄H₆O₂]_x. Ber. C 55.78, H 7.03. Gef. C 56.00, 55.86, H 7.08, 7.20.

Durchschnitts-Molekulargewicht des Poly-vinylacetates: Zur Beurteilung des Durchschnitts-Molekulargewichtes eines technischen, in der Wärme hergestellten Harzes, wurde wie bei den früheren Versuchen mit Poly-indenen und Polystyrolen, das Molekulargewicht in Benzol-Lösungen nach der kryoskopischen Methode bestimmt¹³⁾, und dabei ein Beckmann-Thermometer benutzt, dessen ganze Skala 2¹/₂° enthielt, das also genaue Ablesungen auf 1/1000° gestattete.

Angewandt 20 ccm Benzol = 17.5 g. — 0.1916 g Sbst.: Δ = 0.010°; Mol.-Gew. 5600. — 0.3716 g Sbst.: Δ = 0.019°; Mol.-Gew. 5700. — 0.5075 g Sbst.: Δ = 0.025°; Mol.-Gew. 5800. — 0.7285 g Sbst.: Δ = 0.038°; Mol.-Gew. 5500.

Der Polymerisationsgrad ist darnach im Durchschnitt 65. Wir finden hier ähnliche Molekulargewichte wie bei den in der Wärme dargestellten Poly-styrolen und Poly-indenen; das Produkt gehört zu den Hemi-kolloiden,

¹³⁾ vergl. Dissertat. M. Brunner, Zürich 1926, und S. Wehrli, Zürich 1926.

worauf schon die physikalischen Eigenschaften der festen Substanz hinweisen.

Zur Beurteilung des Durchschnitts-Molekulargewichtes diente weiter die Viscosität einer Benzol-Lösung; diese wurde in einem Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° bestimmt. Dabei werden lediglich die Ausflußzeiten festgestellt, die einen Vergleich ermöglichen, wenn immer unter den gleichen Bedingungen, also im gleichen Apparat und bei gleicher Temperatur, gearbeitet wird.

Die folgenden Zahlen zeigen an, daß das in der Wärme hergestellte, spröde Harz viel dünner viscose Lösungen bildet als ein in der Kälte hergestelltes, zähes Produkt.

Ausflußzeiten:

Reines Benzol	Gelbes Harz in der Wärme hergestellt	Glasklares Harz in der Kälte hergestellt
	1-molar. Lösg.: 244.4 Sek.	1-molar. Lösg.: 675.0 Sek.
42.4 Sek.	$\frac{1}{2}$ - „ „ : 114.2 „	$\frac{1}{2}$ - „ „ : 231.5 „
	$\frac{1}{4}$ - „ „ : 71.8 „	$\frac{1}{4}$ - „ „ : 114.0 „

Molekulargewichts-Bestimmungen: Wir schließen aus der höheren Viscosität des in der Kälte hergestellten Harzes auf ein viel höheres Molekulargewicht desselben. Molekulargewichts-Bestimmungen nach der osmotischen Methode wurden noch nicht ausgeführt, denn es ist außerordentlich schwer, ein solch zähes, nicht pulverisierbares Produkt von anhaftendem Lösungsmittel zu befreien. Solche Verunreinigungen mit niedermolekular-dispersen Produkten machen sich bei der Bestimmung der Viscosität wenig bemerkbar, dagegen führen sie bei der Bestimmung des Molekulargewichtes nach der osmotischen Methode zu erheblichen Fehlern*).

Trennung eines Poly-vinylacetates in einzelne Fraktionen.

Nach unserer Auffassung liegt in einem Vinylharz ein Gemisch von den verschiedensten Produkten vor, die sich durch den Polymerisationsgrad unterscheiden; die kleineren sind nach den früheren Erfahrungen bei den Poly-styrolen und Poly-indenen leichter löslich als die größeren. Entweder durch fraktionierte Fällung oder fraktionierte Lösung mit geeigneten Lösungsmitteln kann deshalb ein Polymerisationsprodukt in einzelne Fraktionen zerlegt werden. Diese stellen auch nicht annähernd einheitliche Stoffe dar, sondern sind wieder Gemische, nur unterscheiden sich die einzelnen Fraktionen durch den Polymerisationsgrad. Eine solche Trennung wurde mit einem in der Wärme hergestellten, technischen Poly-vinylacetat-Harz vorgenommen.

1. Durch fraktionierte Fällung: 40 g technisches Poly-vinylacetat-Harz werden in 100 ccm Benzol gelöst, und diese dickflüssige Lösung unter kräftigem Schütteln vorsichtig mit 30 ccm Petroläther (Sdp. 30—50°) versetzt. Die so ausgeschiedene Menge wird abfiltriert und getrocknet; Fraktion III = 5 g. Auf Zusatz von weiteren 20 ccm Petroläther fallen 17 g aus = Fraktion II. Das Filtrat enthält die leichtest löslichen Anteile, also diejenigen vom kleinsten Durchschnitts-Molekulargewicht. Zur Isolierung derselben wurde auf 20 ccm eingeeengt und mit 50 ccm Petroläther gefällt, und so noch 12 g erhalten = Fraktion I. Die in der Mutterlauge verbleibenden

*) Anm. bei der Korrektur: Nach mittlerweile erfolgten Bestimmungen besitzt das hochviscose Harz ein viel höheres Molekulargewicht (ca. 10000) als das niederviscose.

Anteile wurden nicht weiter untersucht. Die Unterschiede in der Durchschnitts-Molekülgröße wurden hier durch Bestimmung der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen festgestellt.

Viscosität in Benzol (Ausflußzeit 33.3 Sek.):

	unfrakt. Harz	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion
$\frac{1}{2}$ -mol.	89.0 Sek.	72.0 Sek.	93.3 Sek.	102.7 Sek.
I-mol.	191.7 „	142.1 „	205.0 „	220.5 „

2. Durch fraktionierte Lösung: 50 g pulverisiertes Poly-vinylacetat-Harz werden im Soxhlet-Apparat 5 Stdn. mit Butanol extrahiert. Die Lösung wird im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. So werden 3 g der leichtest löslichen Fraktionen erhalten (Fraktion I). Der Rückstand wird in Benzol gelöst und durch Zusatz von Butanol die Hauptmenge ausgefällt. Das Filtrat enthält die Anteile mittlerer Löslichkeit; es wurde im Vakuum eingedampft, durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther 5 g gewonnen (Fraktion II). Das klebrig ausgefällte Produkt ist der schwerst lösliche Anteil, er wurde ebenfalls in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt (34 g). Von allen 3 Fraktionen wurden die Molekulargewichte bestimmt. Das Durchschnitts-Molekulargewicht des Ausgangsmaterials war ca. 5600.

Molekulargewichte in Benzol¹⁴⁾: Angewandt 20 ccm Benzol = 17.5 g.

1. Fraktion:	1. 0.1950 g Sbst. : $\Delta = 0.018^0$;	Mol.-Gew. 3100.
	2. 0.3674 g „ : $\Delta = 0.037^0$;	„ 2900.
	3. 0.5049 g „ : $\Delta = 0.052^0$;	„ 2850.
2. Fraktion:	1. 0.1655 g „ : $\Delta = 0.010^0$;	„ 4800.
	2. 0.3236 g „ : $\Delta = 0.021^0$;	„ 4480.
	3. 0.4650 g „ : $\Delta = 0.030^0$;	„ 4500.
3. Fraktion:	1. 0.2278 g „ : $\Delta = 0.007^0$;	„ 9450.
	2. 0.4858 g „ : $\Delta = 0.016^0$;	„ 9400.
	3. 0.7075 g „ : $\Delta = 0.050^0$;	„ 8800.

Die Viscositäten ändern sich in derselben Weise.

Viscositäten in Benzol: Ausflußzeit des Benzols = 33.3 Sek.

	unfrakt. Harz	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion
$\frac{1}{2}$ -mol.	89.0 Sek.	70.0 Sek.	72.7 Sek.	110.3 Sek.
I-mol.	191.7 „	131.0 „	149.1 „	277.4 „

Die Viscosität eines solchen Hemi-kolloides wird durch Erwärmen nicht verändert; z. B.: eine Lösung, die eine Auslaufzeit von 93.3 Sek. hatte, behielt diese nach 15-stdg. Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Bombenrohr völlig bei.

Verseifung des Poly-vinylacetates zu Poly-vinylalkohol.

Zum Verseifen wurde sowohl in der Kälte wie in der Wärme hergestelltes Harz verwandt mit dem Ergebnis, daß beide beim Verseifen sich im wesent-

¹⁴⁾ Niedrigmolekulare Anteile sind in den Mutterlaugen bei der Reinigung durch Umfällung verblieben, diese wurden nicht aufgearbeitet. Das erklärt die Verluste. Deshalb ist die Fraktion 3 mit dem höchsten Molekulargewicht relativ groß.

lichen gleich verhalten. Gegen Wasser ist das Poly-vinylacetat auch beim Erhitzen auf 180° im Bombenrohr recht beständig. Nach 20-stdg. Erhitzen war nur wenig Essigsäure abgespalten und fast nichts in Lösung gegangen. Der harzige Rückstand bestand noch aus fast völlig unverändertem Poly-vinylacetat. Die Verseifung gelingt dagegen leicht in alkoholischer Lösung durch Alkali: 43 g Poly-vinylacetat (2 Mol.) werden in 500 ccm Methylalkohol gelöst. Dazu wird eine kalte Natriummethylat-Lösung, die durch Eintragen von 13 g Natrium in 200 ccm Methylalkohol bereitet ist, zugegeben. Nach kurzem Stehen bei Zimmer-Temperatur scheidet sich aus der anfangs klaren Lösung der Poly-vinylalkohol plötzlich als faserige, fast weiße, zusammengebackene Masse ab. Die Reaktion wird durch 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt; dann wird das Gemisch von Natriumacetat mit Poly-vinylalkohol abgenutscht.

Um den Poly-vinylalkohol von niedermolekular-dispersen Produkten zu befreien, wird er in Wasser gelöst und im Schnelldialysator 3 Tage dialysiert. Zur Gewinnung des Poly-vinylalkohols wird die dialysierte Flüssigkeit bei 50° im Vakuum stark eingeengt, durch Zusatz von Alkohol wird das polymere Produkt als weiße Masse ausgefällt. Es wird rasch — am besten unter Luft-Abschluß — abfiltriert und mit Alkohol und Äther abgewaschen. Der reine Poly-vinylalkohol stellt eine feste Masse dar, die ähnlich wie sehr fein verteilte Cellulose aussieht; im trockenen Zustand ist sie haltbar, feucht wird sie an der Luft rasch bräunlich gefärbt. Zur Reinigung wird der Poly-vinylalkohol nochmals in Wasser gelöst, mit Alkohol ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet.

0.1219 g Sbst.: 0.2424 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.3818 g Sbst.: 0.7579 g CO₂, 0.3041 g H₂O.

[C₂H₄O]_x. Ber. C 54.50, H 9.15. Gef. C 54.23, 54.15, H 9.54, 8.91.

Bei der oben beschriebenen Verseifung findet wahrscheinlich primär eine Umesterung statt; das Acetat des Poly-vinylalkohols geht in Äthylacetat über, das sekundär verseift wird; anfangs tritt deutlich der Geruch nach Essigester auf. Wir nahmen zunächst an, das ausgeschiedene Produkt sei nicht Poly-vinylalkohol, sondern ein Alkoholat; die Bestimmung des Natrium-Gehaltes ergab aber viel zu geringe Werte.

Vergleich der Viscosität verschiedener Poly-vinylacetate und deren Alkohole.

Reines Benzol	Gelbes Harz in der Wärme hergestellt	Glasklares Harz in der Kälte hergestellt
42.4 Sek.	1-molar. Lösg.: 244.4 Sek. 1/2- „ „ : 114.2 „ 1/4- „ „ : 71.8 „	1-molar. Lösg.: 675.0 Sek. 1/2- „ „ : 231.5 „ 1/4- „ „ : 114.0 „
	↓	↓
Reines Wasser	Zugehöriger Alkohol	Zugehöriger Alkohol
51.5 Sek.	1-molar. Lösg.: 147.4 Sek. 1/2- „ „ : 92.6 „ 1/4- „ „ : 72.0 „ 1/8- „ „ : —	1-molar. Lösg.: nicht löslich 1/2- „ „ : 226.9 „ 1/4- „ „ : 110.6 „ 1/8- „ „ : 77.2 „

Aus 2 verschiedenen Poly-vinylacetaten, von denen das eine in der Kälte, das andere in der Wärme hergestellt war, und die sich in der Viscosität unterschieden, wurden durch Verseifen die Poly-vinylalkohole hergestellt; diese wurden durch Umfällen gereinigt und dann die Viscosität bestimmt (vergl. die Tabelle auf S. 1790).

Eigenschaften des Polyvinylalkohols.

Der Poly-vinylalkohol, der durch Ausfällen aus der wäßrigen Lösung mit Aceton und Alkohol erhalten worden ist, stellt eine feste, flockige Masse dar; sie erweicht viel schwerer als das Poly-vinylacetat und sintert erst bei über 200° etwas zusammen, bei noch höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Verkohlung ein. In den entweichenden Dämpfen ließ sich in geringen Mengen Acetaldehyd durch Überführung in das gut krystallisierte Acetaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon charakterisieren. Der Poly-vinylalkohol löst sich in Wasser zu einer kolloiden Lösung auf, ebenso in Glykol, Glycerin und Formamid. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß der höher polymere Alkohol schwerer löslich ist als der niedere. In allen anderen organischen Lösungsmitteln, also Alkohol, Aceton, Essigester, Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten, ist er völlig unlöslich. Wäßrige Lösungen des Poly-vinylalkohols werden durch Zusatz von gesättigten Lösungen von Salzen ausgeflockt, so durch Zusatz einer Lösung von Kochsalz, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Magnesiumsulfat, Calciumchlorid, Aluminiumsulfat, ebenso durch Zusatz von konz. Kali- oder Natronlauge. Ammoniak und ebenso Säuren, wie konz. Salzsäure, flocken dagegen nicht aus. Ob in den Ausflockungen Verbindungen des Poly-vinylalkohols mit den Salzen vorliegen, oder ob lediglich geringe Mengen von Salz adsorbiert sind, ließ sich bisher nicht entscheiden. Ebenso ist noch nicht sicher festgestellt, ob sich durch Zusatz von konz. Kali- oder Natronlauge Salze des Poly-vinylalkohols bilden, die den Salzen der Cellulose und der Stärke an die Seite zu stellen wären. Beim Erwärmen mit konz. Kali- oder Natronlauge ballen sich diese ausgeflockten Massen zu einer festen, kautschuk-artigen Masse zusammen, die sich nur langsam in Wasser löst, dann aber Poly-vinylalkohol zurückliefert. Auch diese Produkte müssen noch genauer untersucht werden, sowohl ihre chemischen Eigenschaften, wie vor allem ihr auffallendes physikalisches Verhalten. Konz. Lösungen des Poly-vinylalkohols liefern beim Zusatz von Lösungen von Jod in Jodkalium eine blauviolette Färbung. Die Farbe verschwindet beim Erwärmen und tritt beim Abkühlen erneut auf. In starker Verdünnung tritt diese Reaktion zum Unterschied von der Stärke nicht ein.

Oxydation und Reduktion des Poly-vinylalkohols.

Poly-vinylalkohol wurde in wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert. Dann wurde der Braunstein mit schwefliger Säure entfernt und mit Äther extrahiert. So ließen sich nur geringe Mengen von Oxalsäure erhalten. Bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure, die unter lebhafter Reaktion erfolgt, konnten neben Oxalsäure Spuren von Bernsteinsäure als Oxydationsprodukt erhalten werden.

Die Reduktion des Poly-vinylalkohols wurde durch Erhitzen mit Jodwasserstoff mit und ohne Zusatz von rotem Phosphor in Eisessig oder in wäßriger Lösung bei 260° vorgenommen; dabei resultierte immer eine dunkle, schwarze, teerartige Masse, die den Geruch nach Paraffinöl besaß. Sie ist

in Wasser und Alkohol unlöslich, in Benzol, Chloroform leicht löslich, zeigt also die Löslichkeitsverhältnisse eines Kohlenwasserstoffes. Nach der Analyse liegt ein etwas verunreinigter Kohlenwasserstoff vor, und zwar ist der Kohlenstoff-Gehalt höher, der Wasserstoff-Gehalt wesentlich geringer wie für einen Paraffin-Kohlenwasserstoff; wahrscheinlich ist neben der Reduktion Cyclisierung eingetreten.

3.987 mg Sbst.: 12.55 mg CO₂, 4.35 mg H₂O. — 3.749 mg Sbst.: 11.86 mg CO₂, 3.97 mg H₂O.

[CH₂]_x. Ber. C 85.7, H 14.3. Gef. C 85.85, 86.27, H 12.22, 11.85.

Die Überführung von Poly-vinylalkohol in einen Paraffin-Kohlenwasserstoff durch Hydrierung des Alkohols bei Gegenwart von Nickel bei höherer Temperatur — 200° — und hohem Druck — 100 Atm. — gelang nicht.

Ester des Poly-vinylalkohols.

1. Poly-vinylacetat: Mit Acetylchlorid oder mit Essigsäure-anhydrid läßt sich der Poly-vinylalkohol wieder in das Acetat zurückverwandeln, nur sind die erhaltenen Produkte nicht völlig einheitlich.

8 g Poly-vinylalkohol werden mit einem großen Überschuß Acetylchlorid (200 g) in einer Druckflasche 3 Wochen geschüttelt. Danach hat sich der Alkohol völlig gelöst; nach Absaugen des Acetylchlorids wurde mit Wasser behandelt und so das Acetat als flockige Masse erhalten, die durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt wurde. Das so gewonnene Harz ist dunkelbraun und zeigt die Löslichkeits-Verhältnisse des ursprünglichen Acetates.

10 g Poly-vinylalkohol wurden mit 50 g Essigsäure-anhydrid und 2 g wasser-freiem Zinkchlorid 3 Tage auf 60° erhitzt; die Lösung wurde in Wasser eingetragen, das ausgeschiedene Produkt in der gleichen Weise wie das vorige gereinigt und so ein hellgelbes Acetat gewonnen.

0.1590 g Sbst.: 0.3302 g CO₂, 0.1010 g H₂O.

C₄H₆O₂. Ber. C 55.78, H 7.03. Gef. C 56.64, H 7.10.

Das Produkt war nicht völlig acetyliert; die Viscosität in Benzol war höher als die des ursprünglichen Harzes; dieses zeigte, in molarer Lösung eine Auslaufzeit von 244 Sek., der daraus gewonnene Alkohol lieferte nach dem Acetylieren nach der 2. Methode ein Produkt, das eine Auslaufzeit von ca. 400 Sek. hatte. Die höhere Viscosität ist wohl darauf zurückzuführen, daß noch Hydroxylgruppen vorhanden sind, die in Benzol-Lösung Assoziationen herbeiführen können.

2. Poly-vinylbenzoat: 2.2 g Poly-vinylalkohol werden in der 10-fachen Menge trocknen Pyridins teilweise gelöst und unter Kühlung 8.5 g Benzoylchlorid langsam zugetropft. Nach 12-stdg. Stehen wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und dann in gekühlte, 2-n. Schwefelsäure eingetragen. Der schmierig ausgeschiedene Ester wird in Chloroform gelöst. Durch Zusatz von Petroläther kann das Benzoat als weißes, amorphes Pulver ausgefällt werden. Die Analyse zeigt, daß auch hier nicht völlige Veresterung eingetreten ist.

0.1222 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 0.4876 g CO₂, 0.1037 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.95, H 5.44. Gef. C 72.13, 72.14, H 6.58, 6.29.

Das reine Benzoat ist eine weiße flockige Masse, die in warmem Chloroform, Aceton und Anisol löslich, in Wasser und Alkohol unlöslich ist.