

331. H. Staudinger und H. W. Kohlschütter¹⁾: Über hochpolymere Verbindungen, 55. Mittel. ²⁾: Über Poly-acrylsäure ³⁾.

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

(Eingegangen am 17. Juli 1931.)

I. Zur Darstellung der Acrylsäure.

Bei der Darstellung der Acrylsäure aus β -Chlor-propionsäure nach Moureu⁴⁾ hatte E. Urech⁵⁾ versucht, durch Zusatz von Hydrochinon⁶⁾ als Antikatalysator die bei der Reinigung der Säure durch Destillation spontan eintretende Polymerisation zu verhindern. Mit der gleichen Absicht wurde schließlich ganz im Stickstoffstrom gearbeitet, da nach früheren Ansichten Autoxydationsprozesse Polymerisationsprozesse beschleunigen⁷⁾, und zuletzt die Destillation im Wasserstrahl-Vakuum bzw. im Hochvakuum durchgeführt (Sdp. der Säure bei Normaldruck 141°, bei 14 mm 42°). Die Ausbeuten an monomerer Acrylsäure sind aber bei Anwendung aller dieser Vorsichtsmaßregeln wechselnd. Sehr häufig tritt nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung der Säure und beim Beginn der eigentlichen Säure-Destillation mehr oder weniger rasche und vollständige Polymerisation ein. Diese kann in der allmählichen Trübung der Flüssigkeit und in der langsamen Ausscheidung weißer, lockerer Flocken, oder aber in der plötzlichen gallert-artigen Erstarrung der gesamten Masse bestehen. Im ersten Fall gelingt es bei schnellem Arbeiten, einen großen Teil unveränderter monomerer Säure abzudestillieren; im zweiten Fall entweicht auch bei höherer Temperatur nur noch sehr wenig monomere Säure. Die ersten Anzeichen der Polymerisation treten dabei im allgemeinen in der schon verdampften und im Rückflußkühler sich wieder kondensierenden Substanz auf; von dort aus gelangen die „Keime“ der Polymerisation in den Kolben, in dem sie sich mit wechselnder Geschwindigkeit auswirken⁸⁾.

A. Schwalbach⁹⁾ hat nun festgestellt, daß die Polymerisation von Vinyl-acetat bei ultravioletter Bestrahlung in Stickstoff- resp. Kohlendioxyd-Atmosphäre viel rascher vor sich geht, als in Sauerstoff oder Luft. Sauerstoff erscheint bei der Licht-Polymerisation als Antikatalysator. Gleiches beobachtet man bei der Acrylsäure und ihren Estern. In Stickstoff- oder

¹⁾ Diese Arbeit wurde vor 3 Jahren abgeschlossen.

²⁾ 53. Mittel. A. 488, 56 [1931]; 54. Mittel. B. 64, 1688 [1931], aus Versehen als 53. Mittel. bezeichnet.

³⁾ II. Mittel. über Poly-acrylsäure; I. Mittel.: H. Staudinger, E. Urech, *Helv. chim. Acta* **12**, 1107 [1929].

⁴⁾ M. C. Moureu, *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 148 [1894], [9] **15**, 221 [1921].

⁵⁾ vergl. E. Urech, *Helv. chim. Acta* **12**, besonders S. 1125, 1126 [1929].

⁶⁾ Über die Wirkungsweise des Hydrochinons als Antikatalysator vergl. M. C. Moureu, *Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 258 [1922] u. a.

⁷⁾ vergl. dazu C. Engler u. Weinberg, *Kritische Studien über Autoxydation*, S. 179 [1904], sowie H. Staudinger u. L. Lautenschläger, A. 488, 1 [1931], ferner zahlreiche Arbeiten von M. C. Moureu und J. Dufraisse.

⁸⁾ In einer besonderen Versuchsreihe konnte gezeigt werden, daß auch die Druck-Verhältnisse von Einfluß auf die spontane Polymerisation monomerer Acrylsäure bei gewöhnlicher Temperatur sind. Über die entsprechenden Beobachtungen wird in einem anderen Zusammenhang noch berichtet.
Kohlschütter.

⁹⁾ A. Schwalbach, *Dissertat.*, Freiburg i. Br. 1930; H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. 488, 8 [1931], speziell S. 32.

Kohlendioxyd-Atmosphäre verläuft die Polymerisation beim Belichten rascher als bei Gegenwart von Sauerstoff, wo sie nicht oder nur sehr langsam eintritt. Interessanterweise erfolgt eine ganz besonders rasche Polymerisation, wenn in die bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff belichtete Acrylsäure nachträglich Kohlendioxyd unter fortdauernder Belichtung eingeleitet wird. Es müssen hier durch die Einwirkung des Sauerstoffs aktivierte Moleküle entstanden sein, die sich bei Gegenwart von Sauerstoff-Überschuß nicht betätigen können und erst in indifferenten Gasatmosphäre, bei verminderter Sauerstoff-Tension Anlaß zur Polymerisation geben. Der Sauerstoff-Einfluß auf die Belichtungs-Polymerisation wurde nicht nur bei der reinen Acrylsäure, sondern auch in 30-proz. und in 5-proz. wäßrigen Lösungen festgestellt. Diese Verhältnisse geben einige Anhaltspunkte zur Erklärung des geschilderten Verhaltens der Acrylsäure bei der Destillation: werden aus der ätherischen Lösung der Acrylsäure zuerst der Äther und unmittelbar darauf die reine Säure in einer Operation abdestilliert, dann sind nach der vollständigen Verdrängung der Luft und des Sauerstoffs durch den Äther und besonders im Vakuum die für die Polymerisation günstigen Bedingungen gegeben. Sorgt man jedoch nach der Entfernung des Äthers durch Unterbrechung der Destillation für erneuten Luft- oder Sauerstoff-Zutritt, dann kann unter Umständen, wie bei den Belichtungsversuchen, die Polymerisation fast vollständig unterdrückt werden¹⁰⁾.

II. Polymerisation der Acrylsäure.

Reine Acrylsäure kann häufig ein Jahr oder länger aufgehoben werden, ohne sich zu verändern. Beim Erwärmen auf eine Temperatur unter 100° zeigen die einzelnen Präparate große Unterschiede in ihrer Polymerisationstendenz. Über 110° und höher tritt dagegen in allen Fällen rasche Polymerisation ein. Der Polymerisations-Verlauf ist dabei derart, daß sich aus der Acrylsäure eine weiße, feste Masse abscheidet, die in der Kälte in der Regel langsam zunimmt. In vielen Fällen beginnt die Reaktion an einem Punkt, schreitet radial von ihm aus fort und steigert sich schließlich so, daß ein Aufsieden und Verspritzen der Masse erfolgt. Die große Wärmetönung der Reaktion führt in zugeschmolzenen Röhren gelegentlich zur Entwicklung hoher Drucke und zum Platzen der Gefäße. Entsprechend dem höheren Siedepunkt und der größeren Verdampfungswärme ist hier allerdings die Gefahr eines explosionsartigen Polymerisations-Verlaufs weit geringer, als beim Äthylenoxyd, wo verheerende Explosionen eintreten können¹¹⁾.

Die Produkte der spontanen oder der bei höherer Temperatur erzielten Acrylsäure-Polymerisation sind natürlich nicht homogen, da die äußeren Bedingungen, z. B. die Temperatur, während des Vorgangs wechseln. Die steigende Temperatur beeinflusst den Polymerisationsgrad (vergl. weiter unten). Entsprechend ist auch das Aussehen der Produkte ein ganz verschiedenes. Einmal erhält man glasige, durchsichtige, ein anderes Mal weiße, porzellanartige, außerordentlich harte Massen. Die glasartigen Produkte gehen bei langem Stehen zuweilen in die porzellanartigen Produkte über,

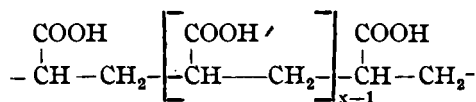
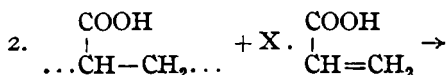
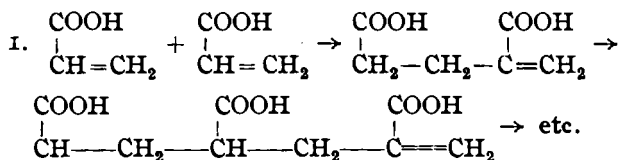
¹⁰⁾ Die Beeinflussung der Polymerisation der Acrylsäure durch Katalysatoren bzw. Anti-katalysatoren wird weiter geprüft; vergl. die Dissertation von E. Trommsdorff, Freiburg i. Br. 1931.

¹¹⁾ vergl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 62, 2395 [1929].

indem von einer einzigen Keimstelle aus die Umwandlung in sehr langen Zeiten fortschreitet. Nach Röntgen-Untersuchungen sind alle bisher erhaltenen Produkte amorph¹²⁾. Der Unterschied in ihrem Aussehen und in ihrer Durchsichtigkeit beruht wohl darauf, daß in ihnen eine mehr oder weniger weitgehende Parallel-Orientierung der Moleküle vorhanden ist. Eine völlige gittermäßige Anordnung der Poly-acrylsäure-Moleküle kann jedoch nur sehr schwer erfolgen, weil hier, vermutlich wie bei anderen Polymeren von gleichem Bauprinzip (Poly-styrol usw.), Diastereoisomere¹³⁾ vorliegen und die Faden-Moleküle nicht den einheitlichen Bau etwa der Poly-oxymethylene oder Poly-äthlenoxyde haben¹⁴⁾. Eine Steigerung der Orientierung durch spontane Faserbildung, wie sie bei gewissen Poly-oxymethylenen¹⁵⁾ gelingt, ist an der Poly-acrylsäure noch nicht erreicht worden.

Für die Bildung langer Ketten aus dem monomeren Acrylsäure-Molekül kommen 2 Möglichkeiten in Betracht: 1. Es kann sich in einem langsamen Vorgang Molekül an Molekül unter Wasserstoff-Wanderung anlagern bis zur Bildung einer langen Kette. Jedes so entstehende Polymere ist dann ein fertig ausgebildetes, beständiges Molekül. Bei dieser Art der Polymerisation sollten aus Dimeren Trimere usw. und erst im späteren Verlauf die höheren Polymeren entstehen (Gleichung 1). 2. Die Polymerisation kann so verlaufen, daß ein Molekül aktiviert wird und sich in einer raschen Kettenreaktion weitere Moleküle anlagern. Bei der formelmäßigen Beschreibung dieses Vorgangs entstehen so Ketten mit freien Endvalenzen, die an sich unbeständig sind und so lange wachsen müssen, bis schließlich auf eine bis jetzt noch unbekannte Weise die Endvalenzen sich absättigen (Gleichung 2).

In beiden Fällen wird die endgültige Kettenlänge bei höherer Temperatur kleiner als bei tieferer Temperatur sein.



Für die Poly-acrylsäure-Bildung kommt der Reaktionsverlauf 2 in Betracht. Dafür sprechen die Erscheinungen bei der spontanen Polymerisation: man kann aus einem Poly-acrylsäure-Acrylsäure-Gemisch die mono-

¹²⁾ Die Untersuchungen verdanken wir Hrn. Dr. Hertlein im hiesigen Physikalischen Institut.

¹³⁾ vergl. z. B. *Helv. chim. Acta* **12**, 948 [1929]; *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **158**, 413 [1931].

¹⁴⁾ *Ztschr. Krystallogr.* **70**, 193 [1929].

¹⁵⁾ vergl. H. Staudinger, *A.* **474**, 248 [1929]; H. W. Kohlschütter, *A.* **482**, 79 [1930].

mere Säure von der hochpolymerisierten Säure abdestillieren, ohne daß Zwischenstufen, die leicht nachweisbar sein müßten, dabei auftreten. Nicht ganz so übersichtlich sind die Verhältnisse bei den Acrylsäure-estern, wo eine Löslichkeit von polymeren Produkten im Monomeren zu bestehen scheint, wie dies bei den Poly-styrolen der Fall ist¹⁶⁾.

III. Lösungen der Poly-acrylsäure.

Die festen Polymerisationsprodukte der Acrylsäure quellen in Wasser sehr stark, ohne sich bei niedriger Temperatur vollständig zu lösen. Sie können bei höherer Temperatur (100–120°) in verschiedenen langen Zeiten in homogene Lösungen übergeführt werden. Die darin enthaltenen Poly-acrylsäuren der Formel 2 sind polybasische Säuren, deren genaues Molekulargewicht bis jetzt noch unbekannt ist. Auf Grund neuerer Untersuchungen von E. Trommsdorff¹⁷⁾ kann man schließen, daß sich mindestens 100 Grundmoleküle zu einem Kettenmolekül vereinigen; es liegen dann mindestens 100-basische Säuren vor. Ihre Stärke ist geringer, als die der monomeren Säure. Die Natriumsalze von Poly-acrylsäuren reagieren infolge der Hydrolyse schwach alkalisch. Bei der Titration der Säuren mit Natronlauge und Phenol-phthalein als Indicator fällt der Äquivalenzpunkt nicht mit dem Neutralpunkt zusammen. Man erfaßt auf diese Weise bei 15° nur etwa 96% der COOH-Gruppen. 10 ccm einer 0.1-molaren Lösung verbrauchten z. B.

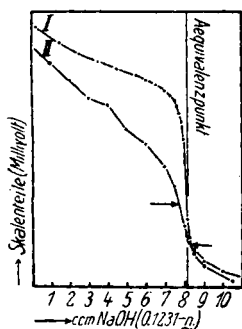


Fig. 1. Potentiometrische Titration von 10 ccm 0.1-n. Acrylsäure (I. monomer, II. polymer) mit 0.1231-n. NaOH. Die beiden Pfeile bezeichnen den Umschlagspunkt mit Phenol-phthalein als Indicator.

statt 8.12 ccm nur 7.80 bzw. 7.77 ccm einer 0.1231-n. Natronlauge; der Umschlagspunkt ist nicht immer gleich scharf. Bei der potentiometrischen Titration dagegen wurden statt 8.12 ccm 8.19 bzw. 8.20 ccm 0.1231-n. Natronlauge verbraucht; bei einiger Übung ist der Sprung am Äquivalenzpunkt gut zu erkennen. Figur 1 zeigt die Titrationskurven 0.1-n. Lösungen von monomerer (I) und polymerer (II) Säure. Der Charakter der Kurve II entspricht dem Verhalten schwacher Säuren; er ändert sich nicht, wenn durch Dialyse die bei dem Auflösungsvorgang entstehenden niedermolekularen Bestandteile entfernt werden.

Bei der Elektrolyse von Poly-acrylsäuren wandert das hochmolekulare Anion zur Anode; dies macht sich dadurch bemerkbar, daß nach einiger Zeit die Viscosität im Anoden-Raum weit größer ist, als im Kathoden-Raum. An einer vor die Anode gespannten Membran sammeln sich hochmolekulare Zersetzungsprodukte; die Anionen werden z. T. von der Membran zurückgehalten.

Die Leitfähigkeiten der Poly-acrylsäure und ihrer Salze unterscheiden sich bis zu den höchsten Verdünnungen von denen der entsprechenden

¹⁶⁾ vergl. H. Staudinger u. E. Urech, *Helv. chim. Acta* **12**, 1111 [1929].

¹⁷⁾ E. Trommsdorff, *Dissertat.*, Freiburg i. Br. 1931.

Lösungen der monomeren Säure und ihres Salzes. Sie sind in allen Fällen geringer¹⁸⁾.

Tabelle 1.

Äquivalent-Leitfähigkeit von Acrylsäure-Lösungen.

Verdünnung φ	1.)	2.)	3.)	4.)	5.)
10	8.9		5.3		
20	13.5		6.9		
32		79.2		30.9	30.2
40	17.6		9.0		
64		81.7		31.7	30.5
80	24.6		11.5		
128		82.4		34.0	33.3
160	34.3		14.6		
256		87.2		36.0	35.6
320	47.8		18.3		
512		88.8		40.7	39.7
640	65.3		23.0		
1024		91.8		47.0	45.2
1280	89.8		28.1		

- 1.) Monomere Acrylsäure.
- 2.) Monomere Acrylsäure mit NaOH neutralisiert.
- 3.) Poly-acrylsäure, bei 100° polymerisiert, bei 150° gelöst.
- 4.) Poly-acrylsäure, mit NaOH neutralisiert.
- 5.) Poly-acrylsäure, bis zum Umschlagspunkt von Phenol-phthalein neutralisiert

IV. Viscositäts-Untersuchungen an Poly-acrylsäure-Lösungen.

In einer Reihe von Arbeiten wurde gezeigt, daß bei homöopolaren Molekül-Kolloiden, deren Moleküle Fadenmoleküle darstellen, einfache Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht bestehen, und zwar wächst bei polymer-homologen Produkten die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen mit dem Molekulargewicht, also mit der Kettenlänge¹⁹⁾. Es ist in letzter Zeit von manchen Autoren bezweifelt worden, daß sich diese Beziehung, die bei Hemi-kolloiden bewiesen ist, auch zur Bestimmung des Molekulargewichts von Eukolloiden der gleichen polymer-homologen Reihe verwenden läßt, z. B. von H. Freundlich²⁰⁾, K. Hess und I. Sakurada²¹⁾ und anderen. Diese Ablehnung kommt wohl aus dem Gefühl heraus, daß die Viscosität einer Reihe von Eukolloiden eine sehr veränderliche Größe ist und stark mit den jeweiligen Meßbedingungen variiert. So ändert sich z. B. bei einer Eiweiß-Lösung die Viscosität stark mit der Wasserstoffionen-Konzentration²²⁾. Diese Viscositäts-Änderungen wurden in der Regel

¹⁸⁾ Die von Wi. Ostwald aufgestellte Regel, nach welcher sich aus $\lambda_{100\%} - \lambda_{5\%}$ der Natriumsalze die Basizität einer Säure berechnen läßt, und welche bis zu fünfbasischen Säuren geprüft ist, wurde absichtlich noch nicht auf den Fall der Poly-acrylsäuren angewendet, da die Gegenwart geringer Mengen monomerer Säure, die durch langdauernde Dialyse entfernt werden müssen, die Verhältnisse trüben können. Es ist nicht zu erwarten, daß die Regel ohne weiteres auf die hochpolymeren Säuren anzuwenden ist.

¹⁹⁾ H. Staudinger, B. **63**, 222 [1930]; Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

²⁰⁾ H. Freundlich, Ztschr. angew. Chem. **44**, 523 [1931].

²¹⁾ K. Hess u. I. Sakurada, B. **64**, 1183 [1931].

²²⁾ vergl. J. Loeb, Eiweißkörper, Berlin, Verlag Springer, 1924.

auf Änderungen der Micellgröße oder der Solvatation der Kolloidteilchen zurückgeführt.

Um den Einfluß der Wasserstoff-ionen-Konzentration auf die Natur der kolloiden Lösungen zu erforschen, machten wir deshalb entsprechende Versuche mit Poly-acrylsäure, einem heteropolaren Molekül-Kolloid, das als Modell für Eiweißstoffe angesehen werden kann. Dabei ergaben sich dieselben Beobachtungen wie bei den Eiweißstoffen: eine starke Abhängigkeit der Viscosität vom p_H . Durch Neutralisation von Poly-acrylsäure kann die Viscosität der Lösung um mehrere 100% steigen²³⁾ (vergl. Tabelle 2).

Tabelle 2.

	Säure in Wasser gelöst (0.1-grundmolar)		Säure in NaOH gelöst (0.1-grundmolar)	
	η_r	η_{sp}/c	η_r	η_{sp}/c
Poly-acrylsäure .	1.94	9.4	114	ca. 1140
Monomere Acryl- säure	1.01	0.1	1.02	0.2
	Säure in Wasser gelöst (0.04-grundmolar)		Säure in Lösung neutralisiert (0.04-grundmolar)	
	η_r	η_{sp}/c	η_r	η_{sp}/c
Poly-acrylsäure I	2.63	41	22.1	528
Poly-acrylsäure II	2.22	31	13.3	308

Am Neutralpunkt ist dabei die Viscosität am höchsten. Bei Überschuß von Lauge sinkt sie wieder. E. Trommsdorff hat diese Verhältnisse in einer anschließenden Untersuchung eingehender geprüft. Auch die monomeren acrylsauren Salze zeigen in Lösung eine höhere Viscosität als die freie Acrylsäure, entsprechend der allgemeinen Beobachtung, daß Lösungen von Salzen viscoser sind, als äquivalente Lösungen der entsprechenden Säuren; der Unterschied ist hier jedoch geringfügig im Vergleich zum Verhalten der polymeren Säuren.

Interessant ist ein Vergleich der Viscosität von Lösungen der Poly-acrylsäure und der poly-acrylsauren Salze, die als heteropolare Molekül-Kolloide aufzufassen sind, mit der von Lösungen der homöopolaren Molekül-Kolloide. Man muß dabei die Viscositäts-Messungen in möglichst verdünnten Lösungen vornehmen, wo keine gegenseitige Störung der Teilchen²⁴⁾ eintritt, und daraus die η_{sp},c -Werte berechnen. Bei homöopolaren Molekül-Kolloiden, wie z. B. bei Lösungen von Cellulose-acetaten und von Cellulose in Schweizers Reagens findet man η_{sp},c -Werte von höchstens 100. Die poly-acrylsauren Salze zeigen dagegen mindestens 50-mal höhere η_{sp},c -Werte (vergl. Tabelle 3).

²³⁾ Bei diesem Vergleich ist noch nicht die Druck-Abhängigkeit der Viscosität der Salzlösungen berücksichtigt. Die Lösungen zeigen starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz (nach Versuchen von E. Trommsdorff).

²⁴⁾ Im Gegensatz zu den Lösungen homöopolarer Molekül-Kolloide ist für die Lösungen dieser heteropolaren Molekül-Kolloide nicht bewiesen, daß die gelösten Teilchen einzelnen Molekülen entsprechen.

Tabelle 3.

Höchste η_{sp}/c -Werte bei Eukolloiden in sehr verdünnten Lösungen.

	Höchste η_{sp}/c -Werte	K_{in}	Durchschnitts-Molekulargewicht	Polymerisationsgrad
Poly-styrol	90	$3 \cdot 10^{-4}$	300000	300
Kautschuk	70	$3 \cdot 10^{-4}$	210000	3000
Guttapercha	18	$3 \cdot 10^{-4}$	60000	850
Cellulose-acetat	81	$12 \cdot 10^{-4}$	68000	175
Cellulose in Schweizer's Reagen	112	$6 \cdot 10^{-4}$	190000	1000
Poly-acrylsäure ²⁵⁾	41	?	?	?
Poly-acrylsaures Natrium ²⁵⁾	ca. 1000	?	?	?

Aus den hohen η_{sp}/c -Werten kann man aber bei den heteropolaren nicht wie bei den homöopolaren Molekül-Kolloiden auf ein besonders hohes Molekulargewicht schließen; die Viscosität variiert hier mit der Wasserstoffionen-Konzentration, und außerdem fehlt der Beweis, daß die gelösten Teilchen mit den Molekülen identisch sind. Man sieht daraus, daß Viscositätsmessungen bei den verschiedenen Gruppen hochmolekularer Stoffe unterschiedlich beurteilt werden müssen. Die Viscositäts-Änderungen beruhen bei heteropolaren auf ganz anderen Ursachen als bei homöopolaren Molekül-Kolloiden. Bei den letzteren, wie z. B. beim Kautschuk und Cellulose-acetat, werden durch Säuren die langen Moleküle abgebaut und in kürzere Bruchstücke zerlegt; die durch Säure-Zusatz hervorgerufenen Viscositäts-Änderungen sind irreversibel. Setzt man dagegen zu poly-acrylsauren Salzen äquivalente Mengen einer starken Säure zu, so geht die Viscosität ungefähr auf den Anfangswert zurück; bei Zusatz von Lauge tritt dann wieder erneute Viscositäts-Erhöhung ein; die Viscositäts-Änderungen sind hier annähernd reversibel. Nach Versuchen von E. Trommsdorff ist die Reversibilität deswegen nicht vollkommen, weil die bei der Neutralisation entstehenden Salze ihrerseits die Viscosität beeinflussen. Die Viscositäts-Änderungen bei heteropolaren Molekül-Kolloiden von der Art der Poly-acrylsäure sind früher auf Micellbildung und auf Änderungen der Solvation zurückgeführt worden; die Salze sollten weit stärker solvatisiert sein als die freien Säuren²⁶⁾. Wir glauben aber nach allen neueren Erfahrungen, daß bei den heteropolaren ebensowenig wie bei den homöopolaren Molekül-Kolloiden Lösungsmittel-Moleküle über große Bereiche gebunden werden, sondern führen die Erscheinung der starken Viscositäts-Steigerung auf das Auftreten von Schwärmen durch wachsende Ionisierung zurück²⁷⁾.

Da bei den Poly-acrylsäuren ähnliche Viscositäts-Verhältnisse wie bei den Eiweißstoffen beobachtet werden, und da bei diesen synthetischen Produkten feststeht, daß sie hochpolymer sind, so ist es wahrscheinlich, daß auch die Eiweißstoffe hochpolymere Produkte darstellen, und daß sie kein besonderes Bauprinzip aufweisen. Die Verhältnisse bei den Eiweißstoffen

²⁵⁾ Neuerdings sind für diese Stoffe schon sehr viel höhere η_{sp}/c -Werte beobachtet worden. ²⁶⁾ vergl. *Helv. chim. Acta* **12**, speziell S. 1123 [1929].

²⁷⁾ vergl. die Dissertation von E. Trommsdorff, Freiburg i. Br. 1931.

sind natürlich komplizierter, als bei der synthetischen Poly-acrylsäure, da es sich dort um einen amphoteren Elektrolyten handelt. Entsprechend treten auch zwei Maxima der Viscosität bei wechselnder Wasserstoff-ionen-Konzentration auf und nicht eines, wie bei der Poly-acrylsäure.

V. Polymer-homologe Poly-acrylsäuren.

E. Urech hat dadurch Poly-acrylsäuren verschiedener Eigenschaften bzw. verschiedenen Polymerisationsgrades erhalten, daß er reine monomere Acrylsäure verschieden hoch erhitzte (auf 100°, 150° und 200°)²⁸⁾. Geht man umgekehrt von einem gegebenen festen Polymerisationsprodukt aus und bringt es in Wasser auf verschiedene Temperaturen, dann entstehen Lösungen, deren Viscosität schließlich um so geringer ist, je höher die Lösungs-Temperatur war. Der Endwert der Viscosität stellt sich dabei naturgemäß bei höheren Temperaturen schneller als bei tieferen ein. Dieselbe Abstufung tritt auf, wenn die Auflösung der Poly-acrylsäure in verd. äquivalenter Natronlauge geschieht, wobei die hochviscosen Lösungen der poly-acrylsauren Salze entstehen (vergl. Tabelle 4).

Tabelle 4.

Poly-acrylsäure, gelöst in Wasser bei	η_r in 0.1-grundmolarer Lösung	$\tau_{151}/^\circ\text{C}$
150° (10 Stdn.)	1.23	2.3
100° (14 Tage)	2.84	18.4
50° (mehrere Wochen)	5.32	43.2
Poly-acrylsäure, gelöst in 0.1-n. NaOH bei		
140° (20 Stdn.)	14.38	133.8
100° (14 Tage)	ca. 100	ca. 1000
50° (3 Wochen)	nicht meßbar wegen zu hoher Viscosität.	

Man hat es auch hier in den Lösungen der freien Säuren wie der Salze mit polymer-homologen Reihen zu tun, innerhalb derer ein Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Viscosität besteht, wenn auch die Einflüsse des p_H wesentlich sind und die Verhältnisse komplizieren. Ausführliche Versuche darüber werden noch mitgeteilt.

²⁸⁾ vergl. Helv. chim. Acta 12, 1126 [1929].