

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Zur Gültigkeit des Viscositätsgesetzes Untersuchungen an Poly- ω -Oxyundecansäuren

262. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von H. Staudinger und O. Nuss²⁾

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Dezember 1940)

Das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle wurde an Polyestern nachgeprüft. Die von Kraemer und van Natta an polymerhomologen Polyoxydecansäuren ausgeführten Untersuchungen bestätigen dieses Gesetz für Fadenmoleküle bis zu einer Kettengliederzahl von 1600. Die Ansicht der Autoren, daß für die höhermolekularen Produkte das Viscositätsgesetz nicht gilt, ist auf eine irrtümliche Deutung ihrer Versuche zurückzuführen.

Bei Polyoxyundecansäuren wurde die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes bis zu einer Kettengliederzahl von 330 nachgewiesen, ebenso durch Endgruppenbestimmung der unverzweigte Bau der Fadenmoleküle. Bei Superpolyestern ändern sich die Molekulargewichte nicht proportional den Viscositätszahlen, sondern wachsen stärker an. Diese Superpolyester bestehen auf Grund der Endgruppenbestimmungen nicht aus unverzweigten Fadenmolekülen, sondern aus komplizierter gebauten, verzweigten Makromolekülen. Dieses Ergebnis ist zur Deutung des anormalen Verhaltens von synthetischen Hochpolymeren von Bedeutung.

Inhaltsangabe

	Seite
I. Einleitung	284
II. Viscositätsuntersuchungen an Polyoxydecansäuren von Kraemer und van Natta	288
III. Viscositätsmessungen an Derivaten der monomeren Oxyundecansäure	294

¹⁾ 261. Mitteilung vorstehend.

²⁾ Diss. O. Nuss, Freiburg i. Br. 1939, D 25.

	Seite
IV. Polyester der Oxyundecansäure mit unverzweigten Fadenmolekülen	298
A. Säuren. — B. Unfraktionierte Methylester der Polyoxyundecansäuren. — C. Fraktionierte Methylester der Polyoxyundecansäuren. — D. Acetylderivate der fraktionierten Methylester.	
V. Polyoxyundecansäuren mit verzweigten Kettenmolekülen . .	317
A. Säuren und deren Methylester. — B. Acetylderivate der methylierten verzweigten Polyester.	
VI. Schlußwort	324

I. Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe hängen von der Größe und vor allem von der Gestalt der Makromoleküle ab. Man weiß durch die bisherigen Untersuchungen, daß die eine Gruppe, die sphäromakromolekularen, sich in ihrem Verhalten im festen Zustand und in Lösung sehr weitgehend von der zweiten Gruppe, den linearmakromolekularen, unterscheiden. Zu letzteren gehören die Cellulose, der Kautschuk und ebenso die meisten Kunststoffe, die durch Polymerisation von Vinylderivaten hergestellt werden. Bei diesen linearmakromolekularen Stoffen lassen sich zwei Untergruppen unterscheiden. Bei der einen Untergruppe, zu denen die Cellulose und die Mannane gehören, gilt das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle, das in allgemeiner Form folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$(1) \quad \eta_{sp}/c = K_{\text{äqu}} \cdot n.$$

Dabei ist η_{sp} die spezifische Viscosität, c die Konzentration in Gramm pro Liter, n die Kettengliederzahl und $K_{\text{äqu}}$ eine experimentell zu bestimmende Konstante. Die im Gebiet der Sollösungen konstante Größe¹⁾ η_{sp}/c wird im folgenden kurz als „Viscositätszahl“ für Fadenmoleküle bezeichnet²⁾. Bei der zweiten Gruppe der linearmakromolekularen Stoffe, dem Kautschuk³⁾

¹⁾ Die Viscositätszahl muß im Gebiet der Sollösung bestimmt werden; da vor allem bei eukolloiden Produkten die η_{sp}/c -Werte auch in diesem Gebiet nicht völlig konstant sind, so benutzt man als Viscositätszahl den Wert $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$.

²⁾ H. Staudinger, Papierfabrikant 18, 285 (1940).

³⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940).

und den Polyvinylderivaten¹⁾, gilt das Viscositätsgesetz nicht. Berechnet man mittels der bei niedermolekularen Stoffen gefundenen K_{aqu} -Konstante, die für Benzol den Wert $0,93 \cdot 10^{-4}$ besitzt, die Kettengliederzahl und daraus das Molekulargewicht, so erhält man weit geringere Werte als durch direkte osmotische Bestimmung derselben.

Es ist in früheren Arbeiten die Frage aufgeworfen worden, ob diese Abweichungen darauf beruhen, daß die Fadenmoleküle dieser zweiten Gruppe von Verbindungen in Lösung nicht die gleiche langgestreckte Gestalt besitzen wie die der Cellulose, der Cellulosederivate, der Mannane und wie die relativ kurzen Fadenmoleküle niedermolekularer Verbindungen oder ob sie durch Verzweigungen der langgestreckten Moleküle verursacht werden. Die genauere Kenntnis des Baues dieser Makromoleküle hat für Wissenschaft und Technik grundlegende Bedeutung; denn eine endgültige Klärung z. B. der Ursachen der Elastizität des Kautschuks kann erst erwartet werden, wenn die Gestalt seiner Makromoleküle bekannt ist. Es ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die Verzweigungen der Makromoleküle die elastischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe begünstigen.

Eine endgültige Lösung dieser Frage läßt sich dadurch erreichen, daß man durch chemische Methoden die Endgruppen dieser langgestreckten Fadenmoleküle bestimmt. Liegen unverzweigte Fadenmoleküle vor, so muß das auf chemischem Wege durch Endgruppenbestimmung ermittelte Molekulargewicht mit dem durch osmotische Messungen erhaltenen übereinstimmen. Könnte man bei Polyvinylderivaten das Vorliegen von Fadenmolekülen nach dieser Methode beweisen, so wäre damit der Nachweis erbracht, daß das Viscositätsgesetz für eine bestimmte Gruppe von Fadenmolekülen nicht zutrifft. Ergibt dagegen die Endgruppenbestimmung ein kleineres Molekulargewicht als die osmotische Methode, dann ist eine Verzweigung dieser Moleküle sicher bewiesen, allerdings ist damit noch kein direkter Beweis für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes erbracht. Dieser wird

¹⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

nur dadurch geliefert, daß sich bei Verbindungen mit sehr langen unverzweigten Fadenmolekülen, bei denen also das durch Endgruppenbestimmung ermittelte Molekulargewicht mit dem osmotischen übereinstimmt, auch aus Viscositätsmessungen mittels der bei niedermolekularen Verbindungen experimentell erhaltenen $K_{\text{äqu}}$ -Konstante das gleiche Molekulargewicht errechnet.

Andere Methoden außer der oben geschilderten zur genauen Bestimmung der Gestalt der Moleküle liegen bis heute nicht vor. Durch Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung läßt sich zwar feststellen, ob in der Lösung langgestreckte oder kugelförmige Makromoleküle vorliegen¹⁾. Ebenso kann man durch Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge erkennen²⁾, ob die gelösten Partikel kugelförmige oder langgestreckte Gestalt besitzen. Diese Untersuchungen lassen sich aber bis heute noch nicht derart auswerten, daß danach die Frage nach der Verzweigung langgestreckter Makromoleküle entschieden werden kann.

Wir haben darum in der folgenden Arbeit die viscosimetrische Methode benutzt, um die Gestalt der Fadenmoleküle in Lösung zu bestimmen. Dabei gingen wir von folgendem Gedankengang aus. Für kettenanaloge Verbindungen von gleichem spezifischen Gewicht und gleicher Bauart geht die Gleichung (1) in folgende über³⁾:

$$(1a) \quad \eta_{\text{sp}}/c = K_L.$$

Diese Formel ist also gleich der für sphäromolekulare Stoffe mit dem einzigen Unterschied, daß die Konstante K_L sich mit wachsender Kettengliederzahl und zwar proportional derselben ändert; mit anderen Worten: Die Viscositätszahlen von ketten-

¹⁾ R. Signer, Z. physik. Chem. Abt. A. 150, 257 (1930); derselbe u. G. Boehm, Helv. chim. Acta 14, 1370 (1930); derselbe u. H. Groß, Liebigs Ann. Chem. 499, 158 (1932).

²⁾ Vgl. die Darstellung von The Svedberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 12 (1914); Kolloid-Z 67, 2 (1934); 85, 119 (1938); Nature, London 139, 1051 (1937); Die Ultrazentrifuge, Dresden, Verlag Steinkopff (1940); Polson, Kolloid-Z. 88, 51 (1939); Signer u. Tavel, Helv. chim. act. 21, 544 (1938).

³⁾ Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie“, Verlag Vieweg, Braunschweig S. 162 (1940).

analogen Verbindungen sind unabhängig von der Zahl der gelösten Moleküle. Als Beispiel sei angeführt, daß die Viscositätszahlen von Dicetylessigester und Dicetylmalonester innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind¹⁾, und zwar sind sie annähernd dieselben wie die eines normalen Paraffinkohlenwasserstoffes mit der Kettengliederzahl 33.

Tabelle 1

Viscositätsmessungen an Fadenmolekülen gleicher Länge, aber verschiedenen Baues (Lösungsmittel CCl_4 , Temp. 20°C)

Substanz	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$
Dicetylmalonsäureäthylester	3,78
Dicetylmalonsäuredimethylester	3,92
Dicetylessigsäuremethylester	3,85

Da die Viscositätszahlen dieser verschieden gebauten Verbindungen gleich sind, so muß ein Faktor gleich sein, und das ist ihre Länge. Gleiche Länge können diese Moleküle nur dann besitzen, wenn sie in Lösung langgestreckt sind; denn wenn sie entsprechend der Annahme mancher Forscher stark geknäuelt wären, so müßte die Knäuelung bei den so verschieden gebauten oben genannten Verbindungen eine verschiedenartige sein, und damit müßten sich die Viscositätszahlen unterscheiden.

Wir legen also dieser Arbeit die weitere Annahme zugrunde, daß das Viscositätsgesetz für alle Stoffe mit Fadenmolekülen gilt, wenn diese in Lösung langgestreckte Gestalt besitzen. Im Falle es also gelingen sollte, Stoffe bekannter Konstitution mit Fadenmolekülen herzustellen und falls bei diesen das Viscositätsgesetz nicht gültig wäre, so wäre anzunehmen, daß die Fadenmoleküle gewisser Stoffe in Lösung nicht langgestreckt sind, sondern mehr oder weniger starke Krümmungen aufweisen. So konnte bei den Polyäthylenoxyden aus den Abweichungen vom Viscositätsgesetz auf eine mäanderförmige Gestalt geschlossen werden²⁾, ein

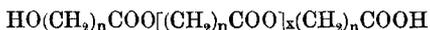
¹⁾ H. Staudinger u. W. Kern, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 373 (1933).

²⁾ H. Staudinger u. H. Lohmann in Staudingers Buch „Die hochmolekularen, organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“,

Ergebnis, das nachher von Sauter durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt wurde¹⁾.

II. Viscositätsuntersuchungen an Polyoxydecansäuren von Kraemer und van Natta

Ein gutes Versuchsmaterial zur Prüfung der Gültigkeit des Viscositätsgesetzes bilden die Polykondensationsprodukte von höhermolekularen Oxysäuren²⁾, hauptsächlich solcher, die eine größere aliphatische Kette haben. Beim Erhitzen solcher ω -Oxysäuren entstehen nach Untersuchungen von Carothers Polyester folgender Formel:



Das Molekulargewicht dieser Polyester läßt sich nicht nur nach physikalischen Methoden bestimmen, sondern auch chemisch und zwar dadurch, daß man den Gehalt der Produkte an Carboxylgruppen und alkoholischen Hydroxylgruppen ermittelt. Wenn diese Endgruppenbestimmung zu gleichen Ergebnissen wie die Molekulargewichtsbestimmungen nach einer physikalischen Methode führt, dann ist der Nachweis erbracht, daß der Polyester aus langen unverzweigten Fadenmolekülen besteht. Es wurden durch Erhitzen von Oxydecansäuren bei verschiedenen Temperaturen eine Reihe polymerhomologer Polyoxydecansäuren hergestellt. Das Molekulargewicht derselben wurde von W. H. Carothers und F. J. van Natta³⁾ durch Endgruppenbestimmung und zwar durch Titration der Säuren, zum Teil auch nach der ebullioskopischen Methode in Benzol festgestellt und vom höchstmolekularen Produkt nach der Svedbergschen Methode mit der Ultrazentrifuge ermittelt⁴⁾. An diesen so

Verlag Springer Berlin 1932; neuerdings sind diese Ergebnisse von Hibbert u. Mitarb. bestätigt worden, die allerdings eine kleinere K_{aqu} -Konstante an den einheitlichen Produkten fanden. Reid Fordyce u. Harold Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1912 (1939).

¹⁾ E. Sauter, Z. physik. Chem. Abt. B. **21**, 162 (1933).

²⁾ Über die Konstitution von Polyglycoliden usw. vgl. H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1085 (1920); über die von Polyestern vgl. W. H. Carothers, Chem. Reviews **8**, 353 (1931).

³⁾ W. H. Carothers u. F. J. van Natta, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4714 (1933).

⁴⁾ E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4319 (1933).

charakterisierten Produkten wurden Viscositätsmessungen in Tetrachloräthanlösung bei 25° C (vgl. Tab. 2) und bei 50° C (vgl. Tab. 3) vorgenommen¹⁾. Berechnet man aus denselben die Viscositätszahlen und daraus die $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten nach Gleichung 1, so sind diese bei den drei niedermolekularen Produkten weit größer als die bei einheitlichen Verbindungen gefundenen.

Die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante zeigt also einen Gang, um erst bei den 4 letzten höchstmolekularen Produkten annähernd konstant zu werden. Daraus zogen die Autoren den Schluß, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle bei diesen Stoffen nicht gültig ist²⁾. Es wurde schon in einer früheren Arbeit³⁾ darauf hingewiesen, daß die Untersuchungen, die in Tab. 2 und 3 niedergelegt sind, gerade ein Beweis für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Fadenmoleküle bis zu einer Kettengliederzahl von 1630 liefern; denn die Abweichungen beruhen darauf, daß die relativ niedermolekularen Säuren in Lösung mehr oder weniger zu Doppelmolekülen zusammengelagert sind. Eine solche Assoziation von Säuren zu Doppelmolekülen ist bekannt und wurde auch durch Viscositätsmessungen nachgewiesen⁴⁾.

Die in Tab. 2 und 3 niedergelegten Viscositätsuntersuchungen wurden in Tetrachloräthan ausgeführt, einem Lösungsmittel, das bisher bei Viscositätsmessungen im Freiburger Laboratorium kaum gebraucht wurde⁵⁾. Wir bestimmten also die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante für dieses Lösungsmittel an niedermolekularen Verbindungen mit Fadenmolekülen bekannten Baus, und zwar bei 20° und bei 60°, um die Temperaturabhängigkeit der spec. Viscosität kennenzulernen. Die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante in Tetrachloräthan $1,0 \cdot 10^{-4}$ hat annähernd denselben Wert wie in Tetrachlor-

¹⁾ E. O. Kraemer u. F. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3186 (1932).

²⁾ In der Literatur sind diese Versuche mehrfach als Beispiel für die Nichtgültigkeit des Viscositätsgesetzes angeführt.

³⁾ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 92 (1934).

⁴⁾ H. Staudinger u. E. Ochiai, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 35 (1932); H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 727 (1935).

⁵⁾ Das Tetrachloräthan ist zwar ein gutes Lösungsmittel, hat aber den Nachteil, daß es sich leicht zersetzt.

Tabelle 2

Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten von Polyoxydecansäuren bei 25° (auf Grund von Messungen von Kraemer und van Natta)

Nr. des Produktes	DM durch Titration	Ketten-gliederzahl n	c_g/Liter	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/c \cdot 10^3$		$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$	Normalität der Lösung
					gef.	ber.		
1	780 ¹⁾	51	4,106 8,169	0,0449 0,0894	11,0 10,8	5,0	2,1	$0,525 \cdot 10^{-2}$ $1,05 \cdot 10^{-2}$
2	1710 ²⁾	111	1,626 4,004	0,0245 0,0663	15,0 16,6	10,9	1,42	$0,95 \cdot 10^{-3}$ $2,35 \cdot 10^{-3}$
3	5670	366	2,720	0,1172	43,0	86,0	1,20	$4,8 \cdot 10^{-4}$
4	9330	605	0,795 1,622	0,0495 0,1023	62,0 62,0	59,4	1,08	$8,5 \cdot 10^{-5}$ $17,1 \cdot 10^{-5}$
5	16300	1090	0,352 0,702	0,0357 0,0770	101 110	107	0,97	$2,07 \cdot 10^{-5}$ $4,15 \cdot 10^{-5}$
6	20600	1330	0,252 0,511	0,0344 0,0670	136 131	133	1,00	$1,25 \cdot 10^{-5}$ $2,47 \cdot 10^{-5}$
7	25200 ³⁾	1630	0,265 0,272 0,677 0,691	0,0452 0,0507 0,1233 0,1368	170 186 182 199	163	1,13	$1,05 \cdot 10^{-5}$ $1,07 \cdot 10^{-5}$ $2,68 \cdot 10^{-5}$ $2,74 \cdot 10^{-5}$

¹⁾ Ebullioskopisch in Benzol : 930.

²⁾ Ebullioskopisch in Benzol : 1620.

³⁾ Ultrazentrifuge : 27 000.

Tabelle 3

Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten von Polyoxydecansäuren bei 50°
(auf Grund von Messungen von Kraemer und van Natta)

Nr. des Produktes	DM	Ketten- glieder- zahl n	c_g/Liter	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$		$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$
					gef.	ber.	
1	780	51	4,106	0,0370	9,0	4,7	1,81
			8,169	0,0757	9,3		
2	1710	111	1,626	0,0223	13,7	10,1	1,35
			4,004	0,0625	15,5		
3	5670	366	2,720	0,1078	39,7	33,1	1,10
4	9330	605	0,795	0,0458	58,0	55,0	0,99
			1,622	0,0969	60,0		
5	16900	1090	0,352	0,0333	94,5	99,0	0,91
			0,702	0,0713	103		
6	20600	1330	—	—	—	—	—
7	25200	1630	0,265	0,0418	158	151	1,06
			0,272	0,0477	175		
			0,677	0,114	168		
			0,691	0,130	190		

kohlenstoff ($1,1 \cdot 11^{-4}$). Die Temperaturabhängigkeit ist 0,8, hat also dieselbe Größe wie in Tetrachlorkohlenstoff (vgl. Tab. 4).

Da Kraemer und van Natta ihre Viscositätsmessungen bei 25° und 50° ausgeführt hatten, so bestimmten wir die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante und die Temperaturabhängigkeit bei diesen Temperaturen (Tab. 5).

Vergleicht man diese in Tab. 5 erhaltenen Konstanten mit den aus den Messungen von Kraemer und van Natta berechneten Werten in Tab. 2 und 3, so ergibt sich, daß bei den höchstmolekularen Produkten 4, 5, 6 und 7 diese Konstanten innerhalb der Fehlergrenzen mit denen bei niedermolekularen rein homöopolaren Produkten (Tab. 5) gefundenen übereinstimmen. Damit geben gerade diese Versuche einen Beweis, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle auch bei einem relativ hochmolekularen Produkt mit 1630 Kettenatomen gilt. Seine Gültigkeit bei relativ niedermolekularen

Tabelle 4
Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten für Tetrachloräthan bei 20 und 60° C

Substanz	Ketten- gliedernzahl n	$c_{\text{g/Liter}}$	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/c \cdot 10^3$	20° $K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/c \cdot 10^3$	60° $K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{\text{sp}} 60^\circ}{\eta_{\text{sp}} 20^\circ}$
Octylstearat . . .	27	30,0	0,080	2,67	0,99	0,063	2,10	0,78	0,79
Cetylpalmitat . . .	33	29,8	0,102	3,42	1,04	0,088	2,78	0,84	0,81
Cetylstearat . . .	35	20,7	0,073	3,53	1,01	0,062	2,89	0,83	0,82
Durchschnitt: 1,01									

Tabelle 5
Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten für Tetrachloräthan bei 25 und 50° C und die Temperaturabhängigkeit

Substanz	Ketten- gliedernzahl n	$c_{\text{g/Liter}}$	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/c \cdot 10^3$	25° $K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/c \cdot 10^3$	50° $K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{\text{sp}} 50^\circ}{\eta_{\text{sp}} 25^\circ}$
Octylstearat . . .	27	30,0	0,078	2,60	0,96	0,069	2,30	0,85	0,89
Cetylpalmitat . . .	33	29,8	0,098	3,29	1,00	0,092	3,09	0,94	0,94
Cetylstearat . . .	35	20,7	0,071	3,43	0,98	0,069	3,33	0,95	0,97
Durchschnitt: 0,98									

einheitlichen Stoffen mit 20—50 Kettenatomen¹⁾ und für Polyester²⁾ bis 350 Kettenatome ist in früheren Arbeiten gezeigt worden. So ist es wahrscheinlich, daß dasselbe auch für eukolloide Produkte, die eine 10-mal höhere Kettengliederzahl besitzen, noch gilt.

Die Abweichungen, die die niedermolekularen Polyoxydecansäuren zeigen, beruhen, wie oben erwähnt, darauf, daß in deren Lösung nicht einfache Fadenmoleküle vorliegen, sondern daß diese zu Doppelmolekülen mehr oder weniger assoziiert sind; und zwar nimmt der Assoziationsgrad mit sinkendem Molekulargewicht zu. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Konzentration der Lösung an COOH-Gruppen bei den niedermolekularen Produkten höher ist als bei den hochmolekularen. (Vgl. letzte Spalte der Tab. 2, in der die Normalität der Lösung der verschiedenen Polyoxydecansäuren angegeben ist.) Diese Doppelmoleküle sind unbeständig und dissoziieren teilweise mit steigender Temperatur. Deshalb ist die Viscositätszahl der Säure 1 vom Durchschnittskondensationsgrad 780 bei 50° wesentlich geringer als bei 25°. Die Temperaturabhängigkeit hat also bei dieser Säure einen kleineren Wert als bei den höhermolekularen Produkten (vgl. Tab. 6). Bei letzteren hat sie ungefähr die Größe wie sie bei niedermolekularen homöopolaren Produkten gefunden wurde.

Tabelle 6

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität von Polyestern der Oxydecansäure in Tetrachloräthan nach Kraemer und van Natta

DM titrimetrisch	η_{sp} 50°
	η_{sp} 25°
780	0,85
1 710	0,95
5 670	0,92
9 330	0,96
16 900	0,94
25 200	0,94

¹⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, Liebigs Ann. Chem. 517, 67 (1935); Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 707 (1935); H. Staudinger und H. Moser, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 208 (1936).

²⁾ H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1940).

Dieses Ergebnis, daß das Viscositätsgesetz in einem großen Bereich gültig ist, und daß die Abweichungen bei niedermolekularen Gliedern der Polyester auf Assoziationen beruhen, wurde in der folgenden Arbeit noch weiter geprüft.

III. Viscositätsmessungen an Derivaten der monomeren Oxyundecansäure

a) Darstellung der Produkte

Bei weiteren Versuchen gingen wir nicht von der ω -Oxyundecansäure aus, die in den Arbeiten von Kraemer und van Natta benutzt wurde, sondern von der aus der Undecylen-säure über die ω -Bromundecansäure¹⁾ leicht zugänglichen ω -Oxyundecansäure²⁾. Aus dieser Säure stellten wir den ω -Oxyundecansäuremethylester her, weiter die Acetoxundecansäure und endlich den Acetoxundecansäuremethylester. An Lösungen dieser vier niedermolekularen Produkte wurden Viscositätsmessungen ausgeführt. Danach sind die freien Säuren, also die ω -Oxyundecansäure und die Acetoxundecansäure, nicht in monomerer Form in Lösung vorhanden, da die Viscositätszahl mehr als den doppelten Betrag des für die einfache Kette berechneten Wertes haben. Bei diesen relativ niedermolekularen Produkten liegen noch keine ausgesprochenen Fadenmoleküle vor; deshalb treten hier Abweichungen vom Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle auf, die wegen der zwei polaren Gruppen am Ende der Ketten hier besonders groß sind. Darum werden die Viscositätsuntersuchungen dieser niedermolekularen Verbindungen in einer weiteren Arbeit behandelt. Verbindungen mit längeren Fadenmolekülen erhält man dagegen durch Einführung von Palmitinsäureresten; es wurden folgende zwei Produkte hergestellt:

ω -Palmityl-oxy-undecansäure läßt sich aus ω -Oxyundecansäure mit Palmitinsäurechlorid bei Gegenwart von Pyridin nicht in reiner Form gewinnen, da gleichzeitig Kondensationen eintreten. Zu ihrer Herstellung wurde Silberpalmitat (6,7 g) mit ω -Bromundecansäure (9,1 g) in Toluol (50 ccm) durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad umgesetzt und das Reaktionsprodukt mehrmals aus Aceton um-

¹⁾ Ashton u. Smith, J. chem. Soc. (London) (1934), 1308.

²⁾ E. W. Spanagel u. W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. 58, 656 (1936).

krystallisiert. Reine Säure vom Schmp. 67–68° wurde nur in geringer Ausbeute (0,5 g) erhalten.

	% C ber.	% C gef.	% H ber.	% H gef.
C ₂₇ H ₅₂ O ₄	73,57	73,50	11,90	11,54
		73,37		11,58
		73,37		11,66

ω -Palmityl-oxy-undecansäure-methylester wird in guter Ausbeute durch Einwirkung von Palmitylechlorid (4 g) in einer Lösung von Pyridin (10 ccm) und Chloroform (10 ccm) auf ω -Oxyundecansäure-methylester (4 g) in Pyridin (10 ccm) unter Eiskühlung gewonnen¹⁾. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde 1 Stunde auf 80° erhitzt, dann durch Eingießen in Eiswasser aufgearbeitet; Schmelzpunkt 50–51° aus Aceton.

	% C ber.	% C gef.	% H ber.	% H gef.	% OCH ₃ ber.	% OCH ₃ gef.
C ₂₈ H ₅₄ O ₄	73,93	73,73	12,00	12,25	6,82	7,00

b) Viscositätsmessungen

Die Viscositätsmessungen der beiden im vorigen Abschnitt beschriebenen Produkte wurden wie bei allen weiteren Verbindungen im Ostwaldschen Viscosimeter²⁾ bei 20° und bei 60° vorgenommen. Als Lösungsmittel wurden Benzol und Tetrachlorkohlenstoff verwandt, in einigen Fällen auch Chloroform; doch ist das letztere Lösungsmittel zu Viscositätsmessungen weniger geeignet als die ersteren, da Chloroform zum Unterschied von beiden ersteren ein beträchtliches Dipolmoment hat³⁾. Nach Tab. 7 hat Palmitoxyundecansäuremethylester bei 20° und 60° eine Viscositätszahl, die mit der nach Gleichung (1) berechneten übereinstimmt. Dieses Produkt liegt also in Form von einfachen Fadenmolekülen in Lösungen vor. Bei

¹⁾ Vgl. A. Verley u. Fr. Bölsing, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3354 (1901).

²⁾ Vgl. genauere Beschreibung der Apparatur H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935).

³⁾ Deshalb solvatisiert Chloroform gelöste Moleküle, hauptsächlich solche mit polaren Gruppen, anders als dipolfreie Lösungsmittel. Vgl. Diss. H. Frey, Freiburg i/Br. 1935.

Tabelle 7
Viscositätsmessungen an Derivaten der monomeren ω -Oxyundecansäure in Benzol bei 20° und 60° C

Nr. des Produktes	Kettengliederzahl n	c , g/Liter	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$		η_{sp} bei 60°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$		$\frac{\eta_{sp}/c \text{ 60°}}{\eta_{sp}/c \text{ 20°}}$	Normalität der Lösung
				gef.	ber. 1)		gef.	ber. 2)		
Palmityloxyundecansäure	29	15,94	0,073	4,58	2,70	0,062	3,87	2,55	0,84	0,036
		27,77	0,077	2,76	2,79	0,071	2,57	2,64	0,93	0,061
Palmityloxyundecansäuremethyl ester	30	33,56	0,096	2,86		0,091	2,70		0,94	0,074

Tabelle 8
Viscositätsmessungen an Derivaten der monomeren ω -Oxyundecansäure in Tetrachlorkohlenstoff bei 20° und 60° C

Nr. des Produktes	Kettengliederzahl n	c , g/Liter	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$		η_{sp} bei 60°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$		$\frac{\eta_{sp}/c \text{ 60°}}{\eta_{sp}/c \text{ 20°}}$	Normalität der Lösung
				gef.	ber. 3)		gef.	ber. 4)		
Palmityloxyundecansäure	29	22,96	0,128	5,57	3,11	0,107	4,65	2,73	0,83	0,052
		28,05	0,091	3,25	3,22	0,076	2,95	2,83	0,91	0,062
Palmityloxyundecansäuremethyl ester	30	32,28	0,107	3,32		0,096	2,95		0,89	0,072

1) $K_{\text{äqu}} = 0,93 \cdot 10^{-4}$.2) $K_{\text{äqu}} = 0,88 \cdot 10^{-4}$.3) $K_{\text{äqu}} = 1,07 \cdot 10^{-4}$.4) $K_{\text{äqu}} = 0,94 \cdot 10^{-4}$.

der Palmitoxyundecansäure ist dagegen die Viscositätszahl weit größer als die für das monomere Molekül berechnete, ein Zeichen dafür, daß auch hier, wie bei anderen Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure usw.) die freien Säuren in Lösung zu Doppelmolekülen assoziiert sind.

Aus diesen Messungen kann man den Assoziationsgrad α der Säure bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Dieser Assoziationsgrad α^1) ist definiert als das Verhältnis der Anzahl assoziierter Moleküle ($N_L - Z$) und der Gesamtzahl der Moleküle N_L , wobei Z die Anzahl nicht assoziierter Moleküle darstellt 1).

$$(3) \quad \alpha = \frac{N_L - Z}{N_L} .$$

Aus den Viscositätsmessungen berechnet sich der Assoziationsgrad als

$$(4) \quad \alpha = \frac{\eta_{sp}(\text{gefunden})}{\eta_{sp}(\text{monomer})} - 1 .$$

Berechnet man nach der Formel (4) den Assoziationsgrad, so ist er bei 60° sowohl in Benzollösung als auch in Tetrachlorkohlenstoff geringer als bei 20°; ferner ist die Säure in Benzol weniger assoziiert als in Tetrachlorkohlenstoff, ein Ergebnis, das mit früheren Arbeiten übereinstimmt 2).

Tabelle 9
Assoziationsgrad der Palmitoxyundecansäure
nach Viscositätsmessungen

Substanz	Benzol			CCl ₄		
	Normalität der Lösung	20°	60°	Normalität der Lösung	20°	60°
Palmitoxyundecansäure	} 0,036	0,70	0,52	0,052	0,79	0,70
Palmitoxyundecansäure-methylester		0,061	0,00*)	0,03*)	0,062	0,00*)
	} 0,074	0,04*)	0,02*)	0,072	0,03*)	0,04*)

*) Innerhalb der Fehlergrenzen.

1) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B 2, 62 (1928).

2) Vgl. Diss. H. Frey, Freiburg i/Br. 1935.

IV. Polyester der Oxyundecansäure mit unverzweigten Fadenmolekülen

A. Säuren

1. Darstellung und Analyse

Durch Erhitzen von ω -Oxyundecansäure auf verschiedene Temperaturen im Hochvakuum wurden Polyester verschiedenen Kondensationsgrades hergestellt. Während des Erhitzens perlte durch die evakuierte Apparatur ein Stickstoffstrom, um das Wasser zu entfernen und jede Nebenreaktion durch Autoxydation zu vermeiden. Die entstandenen Polyester sind in Chloroform, Tetrachloräthan und Benzol, die niederen auch in Aceton löslich, in Tetrachlorkohlenstoff dagegen schwer löslich. Der Erweichungspunkt der Produkte¹⁾ steigt mit zunehmendem Kondensationsgrad. Zur Reinigung wurden die Produkte in Benzol gelöst, und aus dieser Lösung durch Zusatz von Petroläther und Aceton ausgefällt. Über die Darstellung der Produkte gibt die Tab. 10 Auskunft.

Tabelle 10
Bildungsbedingungen der Polyester

Nr. des Produktes	Reaktions-temperatur im Mittel °C	Dauer der Erhitzung in Stunden	Gasdruck im Reaktionsgefäß mm Hg	Erweichungspunkt	DM titrimetrisch	Kondensationsgrad
1 S	100	3	25	64—62°	580	3
2 S	130	10	20	71—76°	760	4
3 S	140	10	20	73—76°	1230	7
4 S	180	8	0,03—0,04	73—76°	5000	27

Nach der Analyse haben die Polyester bis auf Produkt 4²⁾ die erwartete Zusammensetzung.

Tabelle 11
Analysen der Polyester der ω -Oxyundecansäuren³⁾

Nr. des Prod.	DM	Bruttoformel	% C ber.	% C gef.	% H ber.	% H gef.
1 S	580	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₃ · H ₂ O	69,49	69,17 69,25	10,96	10,85 10,81
2 S	760	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₄ · H ₂ O	70,68	70,52	10,93	10,74
3 S	1230	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₇ · H ₂ O	70,68	70,81	10,93	11,17
4 S	5000	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₂₇ · H ₂ O	71,44	72,13	10,92	11,31

¹⁾ Da diese Produkte aus einem Gemisch von Polymerhomologen bestehen, so besitzen sie keinen scharfen Schmelzpunkt wie niedermolekulare einheitliche Stoffe.

²⁾ Die Analyse des Methylesters, vgl. Tab. 19, stimmt dagegen.

³⁾ Bei den niedermolekularen Verbindungen kann man sich häufig durch eine einfache Bestimmung des Schmelzpunktes von ihrer Reinheit

Wir versuchten durch Fraktionieren aus diesen Polyestern möglichst einheitliche Produkte zu gewinnen, da man ja nur bei solchen Produkten erwarten konnte, daß das nach der viscosimetrischen Methode unter Benutzung der bei niedermolekularen einheitlichen Verbindungen bestimmten Konstanten ermittelte Molekulargewicht mit dem nach einer physikalischen oder chemischen Methode bestimmten übereinstimmt; denn bei stark polymolekularen Gemischen ist das viscosimetrische Molekulargewicht höher als das mittlere, dessen Größe nach einer physikalischen Methode ermittelt wird¹⁾. Die Fraktionierung dieser Säuren stößt auf Schwierigkeiten; denn im festen Produkt sind die Säuren vollständig assoziiert, und auch in Lösung sind assoziierte Moleküle vorhanden und zwar um so mehr, je geringer der Kondensationsgrad der Säuren ist. Nun assoziieren sich nicht nur Säuren gleicher Kettenlänge zu Doppelmolekülen, sondern es treten auch Assoziationen zwischen den Säuren verschiedenen Kondensationsgrades ein. So kann durch Assoziation einer Säure von hohem Kondensationsgrad mit einer solchen von niederem ein Doppelmolekül entstehen, das die gleiche Länge besitzt wie ein Doppelmolekül aus 2 Säuren mittleren Kondensationsgrades. Solche Assoziationsprodukte von gleicher Kettenlänge haben voraussichtlich die gleiche Löslichkeit²⁾; deshalb lassen sich niederepolymere Säuren von den höherpolymeren durch Fraktionieren schwer abtrennen.

In einem Gemisch solcher Säuren können also außer den Einzelmolekülen auch sämtliche Doppelmoleküle enthalten sein, die sich durch Zusammenlagern der Einzelmoleküle bilden können. Die Tendenz zur Bildung der Doppelmoleküle wird

überzeugen. Bei hochmolekularen, die nur polymereinheitlich sind, versagt dieses Verfahren. Darum ist es bei diesen notwendig, durch Analyse nachzuweisen, daß sie die erwartete Zusammensetzung haben. Sämtliche Mikroanalysen dieser Arbeit wurden in dem Mikrochemischen Laboratorium der hiesigen Forschungsabteilung von Herrn Dr. S. Kautz ausgeführt. Derselbe wird über die Bedeutung der Mikroanalyse für die makromolekulare Chemie in einer besonderen Arbeit berichten.

¹⁾ W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1439 (1935); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 27 (1936).

²⁾ Höhermolekulare normale Fettsäuren haben bekanntlich ungefähr die gleiche Löslichkeit wie normale Paraffine mit der doppelten Kettenlänge.

wurde mit Bernsteinsäure, Palmitinsäure und Oxyundecansäure eingestellt. Das Molekulargewicht dieser Säuren läßt sich mit einer Genauigkeit von etwa 1—2% auch mit diesen ganz verdünnten Laugen bestimmen. Bei den niedermolekularen Polyoxyundecansäuren differieren die durch Titration erhaltenen Werte für das Molekulargewicht um höchstens $\pm 3\%$ voneinander¹⁾.

3. Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode

Carothers und van Natta bestimmten die Molekulargewichte zweier Polyoxydecansäuren nach der ebullioskopischen Methode in Benzol²⁾. Wir benutzten die kryoskopische Methode³⁾. Da die Säuren in Benzol in der Kälte relativ schwer löslich sind, nahmen wir als Lösungsmittel β -Methylnaphthalin vom Schmp. 34,5°, und bestimmten dessen Konstante mit Oxalsäuredimethylester. Dabei fanden wir den Wert 10,6. Bei früheren Messungen wurde sie zu 10,5 bestimmt⁴⁾.

Tabelle 13
Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen
an unfractionierten Polyoxyundecansäuren in β -Methylnaphthalin

Nr. des Produktes	Substanz in g	Lösungsmittel in g	%-Gehalt der Lösung	Δt	DM	DM Mittel	Normalität der Lösung
1 S	0,236	25,40	0,93	0,089	1100	1150	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	0,493	25,40	1,95	0,169	1200		$3 \cdot 10^{-2}$
2 S	0,440	26,45	1,66	0,115	1500	1500	$2 \cdot 10^{-2}$
	0,619	26,45	2,34	0,164	1500		$3 \cdot 10^{-2}$
3 S	0,301	25,95	1,16	0,065	1870	1920	$1,0 \cdot 10^{-2}$
	0,559	25,95	2,15	0,115	1970		$1,8 \cdot 10^{-2}$
4 S	0,683	25,65	2,66	0,051	5470	5200	$5 \cdot 10^{-3}$
	0,925	25,65	3,62	0,075	5050		

¹⁾ Bei höhermolekularen Produkten sind die Fehler größer, vgl. Tab. 39.

²⁾ W. H. Carothers u. F. J. van Natta, J. Amer. chem. Soc. 55, 4715 (1933).

³⁾ Die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen ist in einer früheren Arbeit beschrieben. Vgl. H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1940).

⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche von J. Jiménez Herrera.

Tabelle 14

Bestimmung der kryoskopischen Konstanten von β -Methylnaphtalin
 Testsubstanz: Oxalsäure-dimethylester (Mol.-Gew. 118,0)

Substanz Einwaage mg	β -Methylnaphtalin mg	%-Gehalt der Lösung	Δt	K
11,8	31,6	0,0378	0,034	10,7
27,0		0,0855	0,077	10,6
38,1		0,121	0,107	10,5

4. Viscositätsmessungen

Viscositätsmessungen wurden bei 20° und 60° in Benzol vorgenommen. Die Temperaturabhängigkeit ist bei der nicht assoziierten hochmolekularen Säure höher als bei den assoziierten niedermolekularen Säuren; denn bei Temperaturerhöhung zerfallen die Doppelmoleküle der letzteren.

Tabelle 15

Viscositätsmessungen an unfraktionierten Polyoxyundecansäuren
 in Benzol bei 20° und 60° C

Nr. des Produktes	c_g/Liter	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ bei 20°	η_{sp} bei 60°	$\frac{\eta_{sp} \text{ bei } 60^\circ}{\eta_{sp} \text{ bei } 20^\circ}$
1 S	14,72	0,096	6,6	0,078	0,82
	19,00	0,130	6,85	0,105	0,81
2 S	10,52	0,091	8,65	0,074	0,81
	13,62	0,126	9,25		
3 S	6,80	0,079	11,6	0,0645	0,82
	9,19	0,108	11,7	0,0855	0,80
	11,24	0,129	11,4	0,105	0,82
4 S	3,136	0,094	30,0	0,089	0,89
	3,212	0,099	30,9		

Aus den Viscositätszahlen der Tab. 15 wurde mittels der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten $0,93 \cdot 10^{-4}$ die Kettengliederzahl n bestimmt. Das Kettenäquivalentgewicht dieser Polyoxyundecansäuren beträgt 15,4. Multipliziert man die durch viscosimetrische Messungen erhaltene Kettengliederzahl n mit dem Kettenäquivalentgewicht, so erhält man das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht. Vgl. Tab. 16. Ein Vergleich dieser Werte mit dem wirklichen Durchschnittsmolekulargewicht der Einzelmoleküle, das durch titrimetrische Methode bestimmt ist, zeigt, daß die niedermolekularen Säuren stark assoziiert sind;

nur die höchstmolekularen Säuren liegen praktisch in Einzelmolekülen vor. Rechnet man diese Versuche ähnlich wie die von Kraemer und van Natta derart um, daß man aus den Viscositätszahlen und den titrimetrisch ermittelten Durchschnittsmolekulargewichten die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante bestimmt, so hat diese einen stark fallenden Gang; lediglich die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante der höchstmolekularen nicht assoziierten Säuren, die $0,96 \cdot 10^{-4}$ beträgt, stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der bei niedermolekularen Verbindungen gefundenen $0,93 \cdot 10^{-4}$ überein.

Tabelle 16

Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten von Polyoxyundecansäuren in Benzol bei 20°

Nr. des Produktes	$\eta_{\text{sp}}/c \cdot 10^3$	Kettengliederzahl n viscosim.	DM viscosim.	DM titrimetrisch	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^{-4}$
1 S	6,72	72	1100	580	1,79
2 S	8,95	96	1480	760	1,82
3 S	11,6	125	1930	1230	1,45
4 S	30,5	328	5050	4900	0,96

Nach der viscosimetrischen Methode erhält man hier also nicht die Kettenlänge der normalen Moleküle, sondern die der normalen und assoziierten Moleküle, die in Lösung vorhanden sind, während man durch Titration das Durchschnittsmolekulargewicht der normalen Moleküle ermittelt. Nach der kryoskopischen Methode wird die Zahl der Teilchen in Lösung bestimmt, also das Durchschnittsmolekulargewicht der normalen und assoziierten Moleküle; und dies stimmt bei diesen unfractionierten Polyestern innerhalb der Fehlergrenzen mit dem

Tabelle 17

Durchschnittsmolekulargewichte von unfractionierten Polyoxyundecansäuren

Nr. des Produktes	Kondensationsgrad	Kettengliederzahl n aus Titration	DM aus Endgruppen durch Titration	DM kryoskopisch	DM viscosim.
1 S	3	38	580	1150	1100
2 S	4	49	760	1500	1480
3 S	7	80	1230	1820	1930
4 S	27	318	4900	5250	5050

viscosimetrisch ermittelten Durchschnittsmolekulargewicht überein. Vgl. Tab. 17. Mit anderen Worten ist in der β -Methylnaphthalinlösung beim Schmelzpunkt ($54,5^\circ$) die Zahl der assoziierten Moleküle der Polyoxyundecansäuren nicht wesentlich verschieden von der in einer Benzollösung bei 20° .

5. Bestimmung des Assoziationsgrades α von Polyoxyundecansäuren

Das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht eines Gemisches von polymerhomologen Fadenmolekülen ist nicht identisch mit dem mittleren Molekulargewicht, das durch Zählung der Teilchen nach der osmotischen, kryoskopischen oder Endgruppenmethode bestimmt wird¹⁾. Dies muß bei der Berechnung des Assoziationsgrades aus den Durchschnittsmolekulargewichten, die nach beiden Methoden erhalten sind, berücksichtigt werden. Die Formel (3) wird dazu folgendermaßen umgeformt²⁾:

$$(3) \quad \alpha = \frac{N_L - Z}{N_L},$$

$$(5) \quad \alpha = \frac{\frac{c}{M_1} - \frac{c_1}{M_1}}{\frac{c}{M_1}} = 1 - \frac{c_1}{c},$$

$$(6) \quad c_1 = c(1 - \alpha).$$

In den Formeln bedeuten:

- M_0 = mittleres kryoskopisches Molekulargewicht,
- M_v = viscosimetrisches Molekulargewicht,
- M_1 = monomeres titrimetrisches Molekulargewicht,
- M_2 = Molekulargewicht des Dimeren,
- c = Konzentration der Lösung,
- c_1 = Konzentration an Monomeren,
- c_2 = Konzentration an Dimeren.

Berechnung des Assoziationsgrades aus dem mittleren Molekulargewicht

$$(7) \quad \frac{c}{M_0} = \frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} = \frac{c^1}{M_1} + \frac{c - c_1}{2 \cdot M_1} = c \frac{2 - \alpha}{2 \cdot M_1} \text{ } ^3).$$

$$(8) \quad \alpha = 2 - \frac{2 \cdot M_1}{M_0}.$$

¹⁾ Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. 32, 27 (1936).

²⁾ Vgl. Formel (3) S. 297.

³⁾ Vgl. W. Kern, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1439 (1935).

Berechnung des Assoziationsgrades aus dem
viscosimetrischen Molekulargewicht

$$(9) \quad c \cdot M_v = c_1 \cdot M_1 + c_2 \cdot M_2 \quad ^1),$$

$$c \cdot M_v = c_1 \cdot M_1 + (c - c_1) \cdot 2 \cdot M_1,$$

$$(10) \quad c \cdot M_v = c \cdot M_1 (1 + \alpha),$$

$$(4) \quad \alpha = \frac{M_v}{M_1} - 1 = \frac{\eta_{sp} \text{ (gefunden)}}{\eta_{sp} \text{ (monomer)}} - 1.$$

Nach diesen Gleichungen wurde der Assoziationsgrad der Polyoxyundecansäure aus den kryoskopischen und viscosimetrischen Molekulargewichten berechnet (vgl. Tab. 18).

Tabelle 18

Assoziationsgrade von unfractionierten Polyoxyundecansäuren

Nr. d es Pro- duktes	DM titi- metrisch	Nach Kryoskopie in β -Methylnaph- thalin bei 34,5° C		Nach Viscositätsmessungen in Benzol		
		Normalität der Lösung	α	Normalität der Lösung	α	
					20°	60°
1 S	580	1-3 · 10 ⁻²	0,99	2-3 · 10 ⁻²	0,90	0,66
2 S	760	2-3 · 10 ⁻²	0,99	1-2 · 10 ⁻²	0,88	0,61
3 S	1230	1-2 · 10 ⁻²	0,65	0,5-1 · 10 ⁻²	0,50	0,33
4 S	4900	5-7 · 10 ⁻³	0,1	0,6-1 · 10 ⁻³	0,02	0,00

Nach dieser Tabelle ist die niedermolekulare Säure (1 S) fast vollständig assoziiert, während die höchstmolekulare Säure (4 S) fast vollständig in Einzelmolekülen vorliegt. Der geringe Assoziationsgrad der höchstmolekularen Säure ist darauf zurückzuführen, daß die Normalität der Lösung ca. 20mal kleiner ist als die der niedersten Säure. Bekanntlich nimmt die Assoziation der Säure beim Verdünnen ab. Es kann aber auch die Tendenz der Carboxylgruppe zur Assoziation mit zunehmendem Molekulargewicht, also mit zunehmender Kettenlänge der Verbindungen, geringer werden. Um eine Entscheidung herbeizuführen, wie weit dieser Faktor dafür verantwortlich ist, daß die höchstmolekulare Säure in Lösung praktisch in monomerem Zustand vorliegt, müßten Untersuchungen von hoch- und niedermolekularen Säuren mit Fadenmolekülen in gleichkonzentrierten Lösungen vorgenommen werden. Über derartige Versuche soll

¹⁾ W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1439 (1935).

in späteren Arbeiten berichtet werden. Bestimmt man den Assoziationsgrad der Säure nach der viskosimetrischen Methode so hat man den Vorteil, daß derselbe bei den verschiedensten Temperaturen ermittelt werden kann und daß sich so die Abnahme der Assoziation mit steigender Temperatur leicht feststellen läßt. Nach Tab. 18 ist der Assoziationsgrad der niedermolekularen Säuren (1 S bis 3 S) bei 60° geringer als bei 20°.

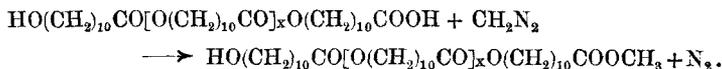
Diese Untersuchungen geben also eine Bestätigung für die schon früher geäußerte Ansicht, daß die Abweichungen, die Kraemer und van Natta bei ihren Untersuchungen über Polyoxydecansäuren beobachtet haben, nicht auf Unstimmigkeiten des Viscositätsgesetzes beruhen, sondern darauf, daß die Autoren ihre Versuche falsch deuteten.

B. Unfraktionierte Methylester der Polyoxyundecansäuren

1. Darstellung

Nach den im vorigen Abschnitt erhaltenen Ergebnissen sind die niederen Glieder der polymerhomologen Reihe der Polyoxyundecansäuren in Lösung mehr oder weniger assoziiert. Führt man dagegen diese Säuren in Methylester über, so liegen letztere in Lösung als einfache Fadenmoleküle vor, wie aus den nachstehenden Molekulargewichtsbestimmungen hervorgeht.

Bei der Überführung der Polyoxyundecansäuren in ihre kettenanaloge Methylester läßt sich die endständige Carboxylgruppe nicht nach den normalen Methoden verestern, da dabei Spaltungen in der Kette eintreten. Dagegen lassen sich die endständigen Carboxylgruppen der Polyoxyundecansäuren quantitativ durch Behandeln mit Diazomethan methylieren, ohne daß die alkoholischen Hydroxylgruppen in Reaktion treten. Die Umsetzung verläuft also quantitativ nach folgender Formel:



Auf eine Benzollösung der Polyoxyundecansäure wurde eine etwa 2—3%ige Benzollösung von Diazomethan bei 0° zur Einwirkung gebracht. Nach 24 Stunden wurde filtriert, und durch Abdampfen des Lösungsmittels die Methylester isoliert. Diese wurden nicht weiter umkristallisiert, da ja das Durchschnittsmolekulargewicht dieser Methylester mit dem der Ausgangssäuren verglichen werden soll.

Tabelle 19

Analysen von unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecensäuren

Nr. des Prod.	DM	Bruttoformel	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
1 M	570	$(C_{11}H_{20}O_2)_3 \cdot CH_3OH$	70,03	70,26	11,05	11,02
2 M	750	$(C_{11}H_{20}O_2)_4 \cdot CH_3OH$	69,78	70,25	11,04	11,01
3 M	1180	$(C_{11}H_{20}O_2)_7 \cdot CH_3OH$	70,62	70,91	10,92	10,91
4 M	5050	$(C_{11}H_{20}O_2)_{27} \cdot CH_3OH$	71,30	71,47	10,83	10,92

2. Molekulargewichtsbestimmungen der unfraktionierten Ester

Die Methoxylbestimmung liefert als Endgruppenmethode das mittlere Molekulargewicht der Produkte.

Tabelle 20

Methoxylbestimmungen nach Zeisel an unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecensäuren

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	AgJ im mg	% OCH_3	DM
1 M	3,708	1,59	5,67	570
	3,980	1,58	5,25	
2 M	4,880	1,54	4,17	750
	8,175	1,63	2,63	
4 M	31,00	1,45	0,62	5050
	10,85	0,50	0,61	

Dieses mittlere Molekulargewicht wurde ebenfalls nach der kryoskopischen Methode ermittelt (vgl. Tab. 21).

Aus den Viscositätsmessungen der Tab. 22 wurde das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht berechnet, ebenso aus den Viscositätsmessungen bei 20° und bei 60° die Temperaturabhängigkeit. Der Koeffizient ist 0,9, also größer als bei den assoziierten Säuren.

Das nach der kryoskopischen Methode bestimmte Durchschnittsmolekulargewicht stimmt mit dem nach der Endgruppenmethode ermittelten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der höchstmolekulare Ester 4 M hat nach der kryoskopischen Methode ein 20 % geringeres Molekulargewicht als nach der

Tabelle 21

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecansäuren in β -Methylnaphthalin

Nr. des Produktes	Substanz in g	Lösungsmittel in g	%-Gehalt d. Lösung	Δt	DM	DM Mittel
1 M	0,158	27,0	0,585	0,100	610	620
	0,248	27,0	1,05	0,175	630	
2 M	0,575	27,8	2,06	0,263	825	790
	0,756	27,8	2,72	0,376	760	
3 M	0,233	28,0	0,83	0,070	1250	1240
	0,316	28,0	1,13	0,098	1220	
4 M	0,532	31,9	1,65	0,040	4370	4000
	0,548	26,8	2,01	0,061	3500	
	0,679	29,9	2,25	0,050	4270	
	0,907	29,9	3,06	0,084	3300	
	0,979	31,9	3,06	0,071	4200	

Tabelle 22

Viscositätsmessungen an unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecansäuren in Benzol bei 20° und 60° C

Nr. des Produktes	c g/Liter	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ bei 20°	Kettengliederzahl n viscosim.	DM	η_{sp} bei 60°	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
1 M	20,84	0,092	4,4	48	740	0,083	0,90
	22,00	0,098	4,4			0,088	0,90
2 M	14,00	0,094	6,7	73	1120	0,090	0,88
	14,54	0,102	7,0			0,094	0,88
	15,04	0,101	6,8			0,095	0,91
	15,59	0,105	6,7			0,141	0,90
	22,75	0,158	6,9				
3 M	14,84	0,137	9,3	100	1540	0,123	0,90
4 M	2,55	0,077	29,8	328	5050	0,073	0,95
	4,92	0,152	30,9			0,139	0,92

Endgruppenmethode¹⁾. Das durch Endgruppen bestimmte mittlere Molekulargewicht gibt bei der Genauigkeit, mit der Methoxylbestimmungen durchzuführen sind, zuverlässigere Werte als das kryoskopische.

¹⁾ Über anomale Gefrierpunktsdepressionen bei kryoskopischen Bestimmungen, H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. 517, 73, (1935); H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2346 (1935).

3. Ergebnisse der Untersuchungen an unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecansäure

Bei der Überführung der Polyoxyundecansäuren in ihre Methylester durch Behandeln mit Diazomethan bleibt die durchschnittliche Kettenlänge der Produkte erhalten. Die Säuren und Ester sind also kettenanaloge Verbindungen¹⁾. Man erkennt dies durch einen Vergleich der titrimetrischen Durchschnittsmolekulargewichte der Säuren, mit den Durchschnittsmolekulargewichten der Ester, die aus dem Methoxylgehalt berechnet wurden. Beide Methoden liefern das mittlere Molekulargewicht der normalen Moleküle. Nach Tab. 23 sind sie für einander entsprechende Säuren und Ester identisch.

Tabelle 23

Kettenanaloge Umsetzung von unfraktionierten Polyoxyundecansäuren in deren Methylester

Säure		Methylester	
Nr. des Produktes	DM titrimetrisch	Nr. des Produktes	DM aus OCH_3
1 S	580	1 M	570
2 S	760	2 M	750
3 S	1230	3 M	1180
4 S	4900	4 M	5050

Wie schon im vorigen Abschnitt ausgeführt, sind die Durchschnittsmolekulargewichte der schwach kondensierten Säuren 1, 2 und 3, die nach der kryoskopischen (Tab. 13) und viscosimetrischen (Tab. 16) Methode ermittelt wurden, nicht die Werte für die normalen Moleküle, sondern sie sind Durchschnittswerte von einem Gemisch von normalen und assoziierten Molekülen. Deshalb sind die nach beiden Methoden ermittelten Durchschnittsmolekulargewichte der Säuren 1, 2 u. 3 wesentlich höher als die der polymeranalogen Ester. Dadurch ist ein weiterer Beweis dafür geliefert, daß die niederkondensierten Säuren in Lösung assoziiert sind, und daß infolge von Assoziationen die Unstimmigkeiten der Tab. 2 u. 3 zu erklären sind. Nur bei der Säure 4, die praktisch nicht assoziiert ist, sind die Durchschnittsmolekulargewichte der Säuren und Ester innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen (Tab. 24).

¹⁾ Dieser Ausdruck wurde von W. Kern vorgeschlagen; vgl. seine Arbeit in Houwink's „Kunststoffe“, Akadem. Verlagsgesellschaft 1938, S. 35.

Tabelle 24

Vergleich der kryoskopischen und viscosimetrischen
Durchschnittsmolekulargewichte von Polyoxyundecansäuren
mit jenen ihrer kettenanalogen Methylester

Nr. der Produkte	DM kryoskopisch in β -Methylnaphthalin		DM viscosimetrisch in Benzol bei 20°	
	Säure	Methylester	Säure	Methylester
1 S und 1 M	1150	620	1100	740
2 S und 2 M	1480	790	1480	1120
3 S und 3 M	1820	1240	1930	1540
4 S und 4 M	5250	4000	5050	5050

Man sollte erwarten, daß das mittlere Molekulargewicht der Methylester (kryoskopisch bestimmt oder aus dem Methoxylgehalt errechnet) das gleiche ist wie das viscosimetrische. Dies ist bei den Produkten 1, 2 und 3 nicht der Fall, sondern dort ist das letztere höher als das erstere. Vgl. Tab. 25.

Tabelle 25

Durchschnittsmolekulargewichte von unfraktionierten
methylierten Polyoxyundecansäuren

Nr. des Produktes	Konden- sations- grad	Ketten- gliederzahl n aus OCH_3 - Gehalt	DM aus OCH_3 - Gehalt	DM kryoskopisch in β -Methyl- naphthalin	DM viscosim.
1 M	3	37	570	620	740
2 M	4	49	750	790	1120
3 M	7	77	1180	1240	1540
4 M	27	328	5050	4000	5050

Die Unstimmigkeit ist darauf zurückzuführen, daß die Methylester ein stark polymolekulares Gemisch darstellen; denn das polymolekulare Gemisch dieser Säuren läßt sich, wie in einem früheren Abschnitt¹⁾ auseinandergesetzt, durch Fraktionieren nicht in einheitlichere Fraktionen zerlegen. Infolge der Polymolekularität der Ester ist das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht höher als das mittlere Molekulargewicht, das nach der kryoskopischen oder Endgruppen-Methode bestimmt wird, falls man das erste mit der bei einheitlichen Stoffen ermittelten Konstanten berechnet. Auf diesen Unterschied zwischen

¹⁾ Vgl. S. 299.

dem viscosimetrischen und mittleren Molekulargewicht wurde schon mehrfach hingewiesen¹⁾.

C. Fraktionierte Methylester der Polyoxundecansäuren

1. Darstellung der Produkte

Um aus dem stark polymolekularen Gemisch der Methylester 1, 2 und 3 Produkte von möglichst einheitlicher Kettenlänge herzustellen, wurden die Produkte aus heißem Aceton mehrfach fraktioniert kristallisiert. Von Ester 1 M und 3 M wurde eine mittlere Fraktion weiter untersucht (1₁ M, 3₁ M), von dem Ester 2 M wurden zwei Fraktionen hergestellt (2₁ M und 2₂ M). Auch diese Ester haben nach folgenden Analysen die erwartete Zusammensetzung.

Tabelle 26
Analysen der fraktionierten Methylester

Nr. des Produktes	DM	Bruttoformel	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
1 ₁ M	700	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₄ · CH ₃ OH	70,08	70,25	10,85	11,02
2 ₁ M	1390	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₇ · CH ₃ OH	70,85	70,86	10,73	10,98
3 ₁ M	1800	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₉ · CH ₃ OH	71,37	71,12	11,25	10,97
2 ₂ M	2380	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₁₈ · CH ₃ OH	71,23	71,34	10,88	10,97

Der Ester 4 M wurde durch Fraktionieren nicht weiter zerlegt; denn die relativ hochmolekulare Säure 4 ist schon nach mehrfachem Fraktionieren relativ einheitlich, da ja assoziierte Moleküle praktisch hier nicht vorliegen, und darum ist auch der Ester 4 M relativ einheitlich.

2. Molekulargewichtsbestimmungen an den fraktionierten Methylestern

Das Molekulargewicht der Ester wurde einmal nach der Endgruppenmethode durch Bestimmung des Methoxylgehalts ermittelt.

Tabelle 27
Methoxylbestimmungen nach Zeisel der fraktionierten Methylester

Substanz	Einwaage in mg	AgJ in mg	% OCH ₃	DM
1 ₁ M	4,014	1,355	4,46	700
2 ₁ M	11,380	1,920	2,23	1390
3 ₁ M	13,460	1,840	1,75	1800
	17,145	2,280	1,75	
2 ₂ M	14,520	1,440	1,31	2380

¹⁾ W. Kern, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1439 (1935); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 27 (1936).

Das Molekulargewicht wurde weiter nach der kryoskopischen Methode in β -Methylnaphthalin ermittelt.

Tabelle 28

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung an fraktionierten Polyoxyundecansäure-Methylestern in β -Methylnaphthalin

Nr. des Produktes	Substanz in g	Lösungsmittel in g	%-Gehalt der Lösung	Δt	DM	DM mittel
1 ₁ M	0,0378	26,0	0,142	0,021	710	710
	0,153	26,0	0,59	0,087	710	
2 ₁ M	0,0663	27,4	0,238	0,017	1500	1470
	0,217	27,4	0,790	0,058	1430	
	0,346	26,6	1,15	0,089	1530	
3 ₁ M	0,295	28,2	1,05	0,059	1860	1770
	0,614	28,2	2,18	0,137	1670	
2 ₂ M	0,184	27,9	0,65	0,027	2560	2340
	0,273	27,9	0,98	0,045	2280	
	0,343	27,9	0,24	0,059	2200	

Schließlich wurden Viscositätsmessungen in Benzol bei 20° und 60° an den Estern ausgeführt. Die Temperaturabhängigkeit hat dieselbe Größe wie die bei homöopolaren Verbindungen. Aus den Viscositätszahlen bei 20° wurde die Kettengliederzahl und daraus das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht bestimmt.

Tabelle 29

Viscositätsmessungen an fraktionierten Polyoxyundecansäure-Methylestern in Benzol bei 20° und 60° C.

Fraktion	$c_{g/Liter}$	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ bei 20°	Kettengliederzahl n viscosim.	DM	η_{sp} bei 60°	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
1 ₁ M	22,04	0,102	4,6	50	770	0,0925	0,91
2 ₁ M	14,28	0,113	7,9	85	1320	0,105	0,93
3 ₁ M	9,84	0,100	10,1	109	1670	0,091	0,91
2 ₂ M	7,23	0,084	11,6	125	2000	0,078	0,93

3. Ergebnisse

Bei diesen fraktionierten Methylestern stimmt das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht mit dem mittleren,

wie es nach der kryoskopischen und der Endgruppenmethode ermittelt wurde, innerhalb der Fehlergrenzen überein (vgl. Tab. 30).

Tabelle 30

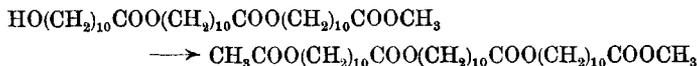
Durchschnittsmolekulargewichte fraktionierter Methylester
von ω -Oxyundecansäure-Polyestern nach verschiedenen Methoden

Nr. des Produktes	Konden- sationsgrad	Ketten- gliederzahl n aus OCH_3 - Gehalt	DM aus OCH_3 -Gehalt	DM kryo- skopisch	DM viscosim.
1 ₁ M	4	45	700	710	770
2 ₁ M	7	90	1390	1470	1320
3 ₁ M	9	117	1800	1770	1670
2 ₂ M	13	154	2380	2340	2000
4 M	27	328	5050	4000	5050

D. Acetylderivate der fraktionierten Methylester von Polyoxyundecansäuren

1. Darstellung der Verbindungen

Ein endgültiger Beweis dafür, daß die untersuchten Polyester aus Fadenmolekülen bestehen, ist nur dann geliefert¹⁾, wenn das Molekulargewicht dieser Fadenmoleküle nicht nur durch Ermittlung der einen, sondern auch der anderen charakteristischen Endgruppe bestimmt ist. Dann sind Verzweigungen in den Makromolekülen ausgeschlossen. Die zweite Endgruppe der Methylester der Polyoxyundecansäuren ist eine primäre alkoholische Hydroxylgruppe. Um diese zu bestimmen, wurde sie unter Bedingungen verestert, bei denen eine Spaltung der Esterbindungen in der Kette nicht eintreten kann. Wir ließen Essigsäure-Anhydrid bei Gegenwart von Pyridin auf eine Reihe von Methylestern einwirken und zwar auf die Produkte 2₁ M und 2₂ M und 4 M. Dabei tritt Umsetzung nach folgender Formel ein²⁾.



Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch zum Aufarbeiten in Eiswasser eingegossen und so der Über-

¹⁾ Vgl. S. 285—286.

²⁾ Die Darstellung der Acetylprodukte ist bei H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1940), kurz beschrieben.

schuß an Essigsäureanhydrid zerstört. Die ausgeschiedenen Acetate wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen i. V. in Benzol gelöst, filtriert und durch Verdampfen i. V. gewonnen. Diese Acetate wurden nicht weiter durch Umkrystallisieren gereinigt, um bei diesen immer noch nicht völlig einheitlichen Produkten eine Fraktionierung zu vermeiden; es wäre dann nicht mehr möglich, festzustellen, ob die Acetylierung kettenanalog verläuft.

Tabelle 31

Analysen der acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylester

Nr. des Produktes	DM	Bruttoformel	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
2 ₁ MA	1400	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₇ C ₃ H ₆ O ₂	70,63	70,42	10,98	10,80
2 ₂ MA	2400	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₁₃ C ₃ H ₆ O ₂	70,71	70,98	10,59	10,86
4 MA	5000	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₂₇ C ₃ H ₆ O ₂	71,20	71,37	10,87	10,79

2. Molekulargewichtsbestimmungen der Acetate

Das Molekulargewicht der Acetate wurde durch Endgruppenbestimmung ermittelt und zwar durch Bestimmung des Methoxylgehaltes und durch Bestimmung des Acetylgehaltes.

Tabelle 32

Methoxylbestimmungen an unverzweigten acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylestern

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	AgJ in mg	% OCH ₃	DM
2 ₁ MA	9,312	1,59	2,26	1370
2 ₂ MA	11,736	1,31	1,48	2100
4 MA	25,690	1,10	0,56 ₅	5500

Tabelle 33¹⁾

Acetylbestimmungen an unverzweigten acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylestern

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	ccm $\frac{n}{100}$ NaOH	% Acetyl	DM
2 ₁ MA	7,385	0,57	3,32	1300
2 ₂ MA	7,650	0,41	2,30	1870
4 MA	25,55	0,52	0,87	4950
	25,54	0,50	0,84	5100

¹⁾ Über die Ausführung solcher genauen Acetylbestimmungen wird Herr Dr. S. Kautz an anderer Stelle berichten.

Das Durchschnittsmolekulargewicht wurde weiter nach der viscosimetrischen Methode ermittelt¹⁾. Aus der Viscositätszahl wurde dabei mit der K_{aqu} -Konstante $0,93 \cdot 10^{-4}$ die Kettengliederzahl berechnet und aus dieser durch Multiplikation mit dem Kettenäquivalentgewicht (15,4) das Durchschnittsmolekulargewicht ermittelt.

Tabelle 34

Viscositätsmessungen an acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylestern in Benzol bei 20° C

Nr. des Produktes	c g/Liter	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/c \cdot 10^3$	Kettengliederzahl n viscosim.	DM
2 ₁ MA	11,8	0,095	8,05	87	1340
2 ₂ MA	9,02	0,103	11,4	123	1900
	9,40	0,106	11,3	121	1870
4 MA	2,83	0,089	31,3	340	5200

3. Ergebnisse

Führt man die Methylester der Polyoxyundecansäure, die noch eine freie Hydroxylgruppe an dem einen Ende besitzen, durch Behandeln mit Essigsäure-Anhydrid bei Gegenwart von Pyridin in ihre Acetate über, so bleibt dabei die Kettenlänge des Moleküls unverändert; die Methylester sind also in kettenanaloge Acetate übergeführt worden. Dies geht daraus hervor, daß die aus den Methoxylgehalten berechneten Molekulargewichte und die Viscositätszahlen vor und nach dem Acetylieren dieselben geblieben sind (vgl. Tab. 35).

Tabelle 35

Überführung der Methylester der Polyoxyundecansäure in kettenanaloge Acetate

Nr. des Produktes	DM der Methylester aus OCH_3 -Gehalt vor dem Acetylieren	DM d. acetyliert. aus OCH_3 -Gehalt nach dem Acetylieren	$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \cdot 10^3$ v. d. Acetyl.	$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \cdot 10^3$ n. d. Acetyl.
2 ₁ M u. 2 ₁ MA	1390	1370	7,9	8,05
2 ₂ M u. 2 ₂ MA	2380	2100	11,6	11,2
4 M u. 4 MA	5000	5500	30,5	31,3

¹⁾ Von der Bestimmung des kryoskopischen Molekulargewichtes sahen wir bei diesen Produkten ab, da man brauchbare Durchschnittswerte nur dann erhält, wenn eine größere Reihe von Bestimmungen durchgeführt werden kann. Dazu reichte das vorhandene Material nicht aus.

In der Tab. 36 sind die Durchschnittsmolekulargewichte der Polyester und ihrer Derivate zusammengestellt, soweit die Verbindungen durch Fraktionieren relativ einheitlich gewonnen werden konnten.

Tabelle 36

Durchschnittsmolekulargewichte von fraktionierten unverzweigten Polyoxyundecansäuren, deren Methylester und Acetaten: kryoskopisch, nach der Endgruppenmethode und viscosimetrisch

Nr. des Produktes	Kettengliederzahl n viscosim.	DM kryoskopisch	DM durch Titration	DM aus OCH_3 -Gehalt	DM Acetylgehalt	DM viscosimetrisch
2_1 M	86	1470	—	1390	—	1320
2_1 MA	88	—	—	1530	1300	1340
2_2 M	130	2340	—	2330	—	2000
2_2 MA	128	—	—	2100	1870	1970
4 S	328	5250	4900	—	—	5050
4 M	328	4000	—	5050	—	5050
4 MA	338	—	—	5500	5100	5200
					4950	

Die Durchschnittsmolekulargewichte, die durch Ermittlung des Carboxylgehaltes erhalten wurden (durch Titration oder durch Bestimmung des Methoxylgehaltes) stimmen mit den Durchschnittsmolekulargewichten überein, die sich durch Ermittlung der alkoholischen Endgruppe (aus dem Acetylgehalt) ergeben. Damit ist der Beweis geliefert, daß diese Polyester aus langgestreckten Fadenmolekülen bestehen, deren Bau auf S. 288 angeführt ist; denn nur bei Fadenmolekülen können, wie gesagt, beide Methoden gleiche Molekulargewichte ergeben. Die Endgruppenmethode liefert annähernd übereinstimmende Ergebnisse mit der kryoskopischen Methode. Mit diesen nach mehreren Methoden erhaltenen mittleren Molekulargewichten stimmt das viscosimetrische Molekulargewicht überein. Bei diesen fraktionierten Produkten kann man also mittels der bei niedermolekularen einheitlichen Verbindungen ermittelten $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten die Durchschnittsmolekulargewichte aus den Viscositätszahlen berechnen. Damit ist der Beweis geliefert, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle

bei diesen Polyestern bis zu einer Kettengliederzahl von 330 Gültigkeit besitzt.

V. Polyoxyundecansäuren mit verzweigten Kettenmolekülen¹⁾

A. Säuren und deren Methylester

1. Darstellung

Im vorigen Abschnitt wurden nur Polyoxyundecansäuren und ihre Derivate bis zu einem Molekulargewicht von 5000 untersucht. Durch Erhitzen von Oxysäuren auf höhere Temperatur unter sorgfältiger Entfernung des Wassers im Hochvakuum erhielten Carothers und F. J. van Natta²⁾ Polyester vom Molekulargewicht 10000—25000. Diese werden als Super-Polyester bezeichnet. Sie sind zum Unterschied von den Polyestern zur Faserbildung befähigt. An solchen Super-Polyestern der Polyoxydecansäure wurden von Kraemer und van Natta die im zweiten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen ausgeführt³⁾.

Um Super-Polyester der Polyoxyundecansäure herzustellen, erhitzen wir die Oxyundecansäure im Hochvakuum 1—2 Tage auf 240° unter Durchleitung eines ganz schwachen Stickstoffstroms. Wie sich später zeigte, enthält das so hergestellte Produkt keine einfachen Fadenmoleküle wie die von Kraemer und van Natta untersuchten Super-Polyester der Oxydecansäure; vielmehr sind infolge von Nebenreaktionen hauptsächlich die höhermolekularen Ester verzweigt. Der nicht glatte Verlauf der Umsetzung läßt sich schon daran erkennen, daß bei der Kondensation nicht nur Wasser abgespalten wird, sondern in geringer Menge auch eine leicht flüchtige, ölige Substanz, die nicht näher untersucht wurde. Da Carothers und van Natta ihre Super-Polyester in Pyrexglas hergestellt hatten, so vermuteten wir, daß die Nebenreaktionen durch den Alkaligehalt des Glases verursacht seien, und führten eine zweite Darstellung in einem Quarzkolben unter denselben Bedingungen durch; doch das Ergebnis war dasselbe wie beim ersten Versuch. Der eine so gewonnene Super-Polyester wurde als Säure fraktioniert und zwei mittlere Fraktionen weiter untersucht (6₂ S und 6₃ S). Um auch die niedermolekularen Anteile der Polyester abtrennen zu können, die nicht als Einzelmoleküle, sondern als assoziierte Moleküle vorliegen, wurde eine größere Menge eines zweiten Super-Polyesters mit Diazomethan nach dem beschriebenen Verfahren⁴⁾ in den Methylester übergeführt und dieser in 7 Fraktionen zerlegt (5₁ M—5₇ M).

¹⁾ Die unverzweigten Makromoleküle werden als Fadenmoleküle bezeichnet, die langgestreckten verzweigten als Kettenmoleküle.

²⁾ W. K. Carothers u. F. J. van Natta. J. Amer. chem. Soc. 55, 4714 (1933).

³⁾ Vgl. S. 288—294.

⁴⁾ Vgl. S. 306.

Tabelle 37

Analysen von verzweigten Polyoxyundecansäuren

Nr. des Prod.	Bruttoformel	DM	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
6 ₂ S	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) _{7/6} · H ₂ O	17 000	71,64	71,62	11,10	10,95
6 ₃ S	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) _{4/3} · H ₂ O	8 000	71,53	71,52	11,06	10,96

Tabelle 38

Analysen der verzweigten Polyoxyundecansäure-Methylester

Nr. des Prod.	Bruttoformel	DM	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
5 ₁ M _j	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₂₁₀ · CH ₃ OH	39 000	71,03	71,70	11,22	10,95
5 ₂ M	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₁₂₀ · CH ₃ OH	22 000	71,70	71,65	10,71	10,95
5 ₃ M	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₁₁₄ · CH ₃ OH	21 000	71,28	71,62	10,82	10,95
5 ₄ M	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₁₀₉ · CH ₃ OH	20 000	71,92	71,62	11,13	10,95
5 ₅ M	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₆₈ · CH ₃ OH	12 500	72,30	71,59	10,73	10,95
5 ₆ M	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₃₈ · CH ₃ OH	7 000	71,52	71,52	11,25	10,96
5 ₇ M	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ₁₆ · CH ₃ OH	3 000	71,00	71,30	10,85	10,92

2. Molekulargewichtsbestimmungen

Das Molekulargewicht der beiden Polyoxyundecansäuren mit verzweigten Ketten wurde durch Titration bestimmt.

Tabelle 39

Titrimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an verzweigten Polyoxyundecansäuren mit methylalkoholischer NaOH

Nr. des Produktes	Einwaage in g	Titer der NaOH	cem NaOH	DM	DM Durchschnitt
5 S	0,742	0,0180	2,80	14 700	14 000
	1,050	0,0228	3,05	15 000	
	1,129	0,0210	4,10	13 000	
	1,018	0,0210	3,70	13 000	
	0,990	0,0210	3,50	13 500	
6 ₂ S	0,674	0,0228	1,80	17 000	17 000
	0,754	0,0228	1,80	18 500	
	1,019	0,0228	2,65	17 000	
	0,701	0,0100	4,20	17 000	
6 ₃ S	0,575	0,0100	7,10	8 100	8 000
	0,603	0,0100	7,60	8 000	

Ferner wurde der Methoxylgehalt der Methylester dieser verzweigten Polyoxyundecansäuren nach Zeisel ermittelt.

Tabelle 40
Methoxylgehalt der verzweigten Polyoxyundecansäure-Methylester

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	AgJ in mg	% OCH ₃	DM
5 M	74,57	1,25	0,221	14 000
5 ₁ M	66,61	0,400	0,079	39 000
5 ₂ M	63,09	0,670	0,140	22 000
	45,07	0,470	0,138	
5 ₃ M	55,78	0,610	0,144	21 000
5 ₄ M	37,67	0,420	0,15	20 000
5 ₅ M	36,47	0,675	0,25	12 400
	29,40	0,550	0,25	
5 ₆ M	30,56	1,01	0,44	7 000
5 ₇ M	35,63	2,83	1,05	3 000
6 ₂ M	49,00	0,72	0,19	16 500
6 ₃ M	42,69	1,29	0,40	7 750

Nach der kryoskopischen Methode in Methylnaphthalin wurde nur das Molekulargewicht der niedersten Fraktion der Methylester bestimmt.

Tabelle 41
Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an der niedersten Fraktion eines verzweigten Polyoxyundecansäure-Methylesters in β -Methylnaphthalin

Nr. des Produktes	Substanz in g	Lösungsmittel in g	% Gehalt der Lösung	Δt	DM	DM Mittel
5 ₇ M	0,1336	27,1	0,495	0,017	3000	3100
	0,231		0,850	0,028	3200	

Das Molekulargewicht der hochmolekularen Produkte über 10000 konnte unter Verwendung von geeigneten Membranen¹⁾ nach der osmotischen Methode bestimmt werden. Es wurde dazu die von G. V. Schulz konstruierte Zelle benutzt²⁾. Wie bei allen linearmakromolekularen Stoffen³⁾ sind die p/c -Werte nicht konstant, sondern nehmen mit steigender Konzentration

¹⁾ Ultrazella-Filter Feinst der Membran-Filter-Gesellsch. Göttingen.

²⁾ G. V. Schulz, Z. angew. Chem. 49, 863 (1936).

³⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

zu. Zur Berechnung des Molekulargewichtes wurden durch graphische Extrapolation die $\lim_{c \rightarrow 0} p/c$ -Werte ermittelt und aus diesen wurde das Molekulargewicht berechnet¹⁾.

Tabelle 42

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform ($t = 27^\circ \text{C}$) an verzweigten Polyoxyundecansäuren und Methylestern

Nr. des Produktes	c_g/Liter	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	$\lim_{c \rightarrow 0} p/c \cdot 10^3$	DM
5 ₁ M	2,5	2,43	0,97	0,70	35 000
	5,0	6,04	1,20		
	10,0	17,4	1,74		
5 ₂ M	2,5	3,15	1,26	1,04	23 600
	5,0	7,50	1,50		
	10,0	19,60	1,96		
6 ₂ S	2,5	4,0	1,6	1,3	19 000
	5,0	9,5	1,9		
	10,0	25,0	2,5		
6 ₃ S	2,5	6,3	2,5	2,4	10 000
	5,0	14,6	2,9		
	10,0	35,0	3,5		

An den Polyoxyundecansäuren mit verzweigten Ketten und deren Methylester wurden Viscositätsmessungen bei 20° und 60° ausgeführt, ebenso wurde die Temperaturabhängigkeit bestimmt. Letztere ist im Durchschnitt 0,9, hat also denselben Betrag wie bei den Polyoxyundecansäuren mit unverzweigten Ketten²⁾. Aus den Viscositätszahlen bei 20° wurden die Kettengliederzahl und das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht bestimmt.

Tabelle 43

Viscositätsmessungen an verzweigten Polyoxyundecansäuren

Nr. des Produktes	c_g/Liter	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ bei 20°	Kettengliederzahl n viscosim.	DM
6 ₂ S	2,00	0,111	55,0	590	9150
6 ₃ S	6,30	0,226	35,8	386	5950

¹⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 49, 60 (1929).

²⁾ Es wurde deshalb davon abgesehen, diese Resultate der Viscositätsmessungen in der Tabelle anzuführen.

Tabelle 44

Viscositätsmessungen an Methylestern von Polyoxyundecansäuren mit verzweigter Kette

Nr. des Produktes	$c_{\text{g/Liter}}$	η_{sp} bei 20°	$\eta_{\text{sp}}/c \cdot 10^3$	Ketten-gliederzahl n viscosim.	DM
6 ₂ M	2,38	0,138	57,0	610	9 400
	2,10	0,121	57,5		
6 ₃ M	3,72	0,127	34,1	368	5 700
5 ₁ M	0,77	0,062	82	880	13 500
	1,00	0,084	84		
	1,34	0,109	80		
5 ₂ M	1,53	0,108	71	765	11 800
	1,72	0,122	71		
5 ₃ M	0,63	0,044	70	740	11 500
	1,60	0,110	69		
	1,66	0,115	69		
5 ₄ M	1,21	0,069	57	620	9 600
	1,54	0,089	58		
5 ₅ M	1,66	0,058	35	278	5 800
5 ₆ M	7,11	0,167	23,5	254	3 900
5 ₇ M	9,34	0,121	13,0	140	2 100

3. Ergebnis der Messungen an verzweigten Polyoxundecansäuren und deren Methylester

Die Super-Polyester mit verzweigten Ketten werden beim Behandeln mit Diazomethan genau so wie die Polyester mit unverzweigten Ketten in kettenanaloge Methylester übergeführt. Das durch Titration der Säuren erhaltene mittlere Molekulargewicht stimmt mit dem aus dem Methoxylgehalt berechneten der Methylester überein. Ferner sind die Viscositätszahlen und damit die viscosimetrischen Molekulargewichte der Ester innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen (vgl. Tab. 45).

Tabelle 45

Kettenanaloge Umsetzung von verzweigten Polyoxyundecansäuren in deren Methylester

Nr. des Produktes	DM durch Titration	DM aus OCH ₃ -Gehalt	DM viscosim. der Säure	DM viscosim. des Esters
5 S und 5 M	14 000	14 000	10 300	10 300
6 ₂ S und 6 ₂ M	17 000	16 500	9 150	9 400
6 ₃ S und 6 ₃ M	8 000	7 750	5 950	5 700

In Tab. 46 sind die nach verschiedenen Methoden erhaltenen mittleren Molekulargewichte der verschiedenen Säuren und ihrer Ester zusammengestellt. Danach stimmen die durch Endgruppenbestimmung, also durch Titration der Säuren und durch Ermittlung des Methoxylgehaltes des Esters mit dem osmotisch gemessenen ungefähr überein. Dagegen ist das viscosimetrische Molekulargewicht viel niedriger als das mittlere. Diese Abweichung des viscosimetrischen Molekulargewichts kann nicht durch eine starke Uneinheitlichkeit der Produkte verursacht sein; denn dann wäre das viscosimetrische Molekulargewicht höher als das mittlere. Außerdem wurden diese Produkte sorgfältig fraktioniert, sind also relativ einheitlich.

Tabelle 46

Durchschnittsmolekulargewicht der Fraktionen einer verzweigten Polyoxundecansäure und deren Methylester

Nr. des Produktes	Kettengliederzahl n viscosim.	DM d. Säure osmot.	DM d. Säure titrim.	DM aus OCH_3 -Gehalt	DM viscosim.	DM aus OCH_3 -Gehalt ¹⁾ / DM viscosim.
6_2 S u. 6_2 M	1230	19 000	17 000	16 500	9400	1,75
6_3 S u. 6_3 M	650	10 000	8 000	7 750	5700	1,4

Dieses Ergebnis bestätigte sich durch weiteres Versuchsmaterial. Bei den 7 Fraktionen eines methylierten Superpolyesters ($5_{1,5}$ M— 5_7 M) ist ebenfalls das mittlere Molekulargewicht (osmotisch oder kryoskopisch bestimmt) identisch mit dem aus dem Methoxylgehalt berechneten ²⁾. Das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht dagegen ist bei allen diesen Produkten kleiner als das mittlere (vgl. Tab. 47).

Aus den Versuchen der Tab. 46 und 47 zogen wir anfänglich den Schluß, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle bei diesen Produkten nicht gültig sei. Da das chemische Molekulargewicht (aus dem Methoxylgehalt bzw. durch Titration erhalten) bei diesen Polyestern mit dem osmotischen oder kryoskopischen Molekulargewicht übereinstimmt, nahmen

¹⁾ = Verzweigungsgrad, vgl. S. 331.

²⁾ Das mittlere Molekulargewicht nach der physikalischen Methode wurde nicht bei allen Produkten ermittelt.

Tabelle 47
 Durchschnittsmolekulargewicht der Fraktionen einer verzweigten
 methylierten Polyoxyundecansäure

Nr. des Produktes	Ketten- glieder- zahl n osmot.	DM osmot. bzw. kryoskopisch	DM aus OCH ₃ - Gehalt	DM viscosim.	DM aus OCH ₃ -Gehalt ¹⁾ DM viscosim.
5 ₁ M	2300	35 000	39 000	13 500	2,9
5 ₂ M	1530	23 600	22 000	11 800	1,9
5 ₃ M	1360	—	21 000	11 500	1,8
5 ₄ M	1300	—	20 000	9 600	2,1
5 ₅ M	810	—	12 500	5 800	2,2
5 ₆ M	455	—	7 000	3 900	1,8
5 ₇ M	200	3 100	3 000	2 100	1,4

wir an, daß in denselben unverzweigte Fadenmoleküle vorliegen. Nach diesem Ergebnis schien also die Viscositätszahl nicht proportional der Kettenlänge anzusteigen, sondern langsamer, wie aus folgender Abb. 1 hervorgeht.

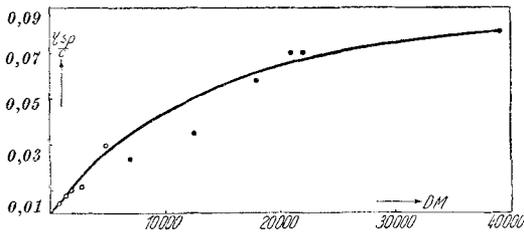


Abb. 1. Viscositätszahlen η_{sp}/c in Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht DM bei fraktionierten Polyoxyundecansäure-Methylestern
 ○ Fraktionierter Polyester ● Fraktionierte Super-Polyester

Dieses Ergebnis stimmt mit den bei synthetischen Polyvinylderivaten erhaltenen Ergebnissen überein; denn auch bei den Polyvinylchloriden²⁾, den Polyacrylestern, Polymethacrylestern und Polyvinylacetaten³⁾ besteht ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den Viscositätszahlen und dem Durchschnittsmolekulargewicht bzw. dem Durchschnittspolymerisationsgrad, wie aus dem Vergleich der Abb. 1 und 2 hervorgeht.

¹⁾ = Verzweigungsgrad vgl. S. 331.

²⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

³⁾ H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

Die genaue Untersuchung der Super-Polyester führt aber zu einem anderen Ergebnis, nämlich zu dem, daß die Ab-

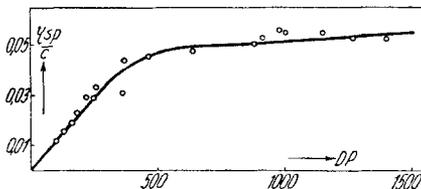


Abb. 2. Viscositätszahl η_{sp}/c in Abhängigkeit vom mittleren Polymerisationsgrad DP bei Polyvinylchloriden

weichungen vom Viscositätsgesetz darauf zurückzuführen sind, daß hier verzweigte Kettenmoleküle, statt unverzweigte Fadennmoleküle vorliegen.

B. Acetylderivate der methylierten verzweigten Polyester

1. Darstellung und Molekulargewichtsbestimmungen der Acetylderivate

Um die im vorigen Abschnitt beschriebenen Super-Polyester vollständig zu charakterisieren, wurde nicht nur der Gehalt an der einen Endgruppe durch Methoxylbestimmungen ermittelt, sondern es wurde auch die andere Endgruppe, die alkoholische Hydroxylgruppe durch Einführen eines Acetylrestes charakterisiert und der Acetylgehalt bestimmt. Dazu wurden von den in den Tab. 46 und 47 beschriebenen 4 Methylester der Super-Polyester mit einem Gemisch von Essigsäure-Anhydrid und Pyridin behandelt¹⁾. An diesen Acetylderivaten wurde der Gehalt an Methoxylgruppen bestimmt (vgl. Tab. 49); derselbe hat sich bei der Acetylierung nicht geändert²⁾.

Es wurde weiter der Acetylgehalt ermittelt³⁾. Dieser ist wesentlich höher als er den Produkten von einem Durchschnittsmolekulargewicht, wie es sich aus den Methoxylgehalten

¹⁾ Über die Versuchsbedingungen und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches vgl. S. 313.

²⁾ Die Änderung des Molekulargewichtes durch Einführung von Acetylgruppen kann bei diesem sehr hochmolekularen Produkte vernachlässigt werden.

³⁾ Über die Bestimmung des Acetylgehaltes wird an anderer Stelle von S. Kautz berichtet werden. Vgl. H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 154 (1940).

Tabelle 49

Methoxylbestimmungen an verzweigten, acetylierten
Polyoxyundecansäure-Methylestern

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	AgJ in mg	% OCH ₃ gef.	% OCH ₃ ber. aus Acetylgehalt	DM
6 ₃ MA	23,83	0,70	0,39	0,58	8 000
6 ₂ MA	35,84	0,53	0,19 ₅	0,39	16 000
5 ₂ MA	44,61	0,49	0,14 ₅	0,32	21 400
5 ₁ MA	48,19	0,35	0,096	0,26	32 000

errechnet, zukommen sollte. Berechnet man aus diesem Acetylgehalt das Durchschnittsmolekulargewicht, so ist es wesentlich niedriger als das aus dem Methoxylgehalt gefundene (vgl. Tab. 50).

Tabelle 50

Acetylbestimmungen an verzweigten, acetylierten
Polyoxyundecansäure-Methylestern

Nr. des Produktes	DM aus OCH ₃ -Gehalt	Einwaage in mg	cem n/100-NaOH	% Acetyl		DM aus Acetylgehalt
				gef.	ber. aus OCH ₃ -Geh.	
6 ₃ MA	8 000	21,32	0,40	0,81	0,54	5 300
		17,21	0,35	0,87		4 950
6 ₂ MA	16 000	32,74	0,37	0,49	0,34	8 800
		25,29	0,35	0,59		7 800
5 ₂ MA	21 400	42,12	0,43	0,44	0,20	9 800
5 ₁ MA	32 000	40,76	0,34	0,36	0,13	12 000

Diese vier acetylierten Ester wurden weiter durch Bestimmung ihrer Viscositätszahl charakterisiert und daraus das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht berechnet.

Tabelle 51

Viscositätsmessungen an fraktionierten, acetylierten Methylestern
von verzweigten Polyoxyundecansäuren in Benzol bei 20°

Nr. des Produktes	c _g /Liter	η _{sp}	η _{sp} /c · 10 ³	Kettengliederzahl n viscosim.	DM
6 ₃ MA	3,88	0,129	33,3	360	5 550
6 ₂ MA	2,62	0,144	55,0	590	9 100
5 ₁ MA	1,27	0,089	70,0	750	11 500
5 ₂ MA	0,92	0,080	87,0	940	14 400

Ergebnisse

Die methylierten Super-Polyester werden in kettenanaloge Acetylderivate übergeführt. Dies geht aus einem Vergleich der Viscositätszahlen vor und nach der Acetylierung hervor, die bei analogen Produkten innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen sind (vgl. Tab. 52).

Tabelle 52

Kettenanaloge Umsetzung der methylierten Polyoxyundecansäuren in ihre Acetate

Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch des Methylesters	DM viscosimetrisch des acetylierten Methylesters
6 ₃ M und 6 ₃ MA	5 600	5 600
6 ₂ M und 6 ₂ MA	9 500	9 300
5 ₂ M und 5 ₂ MA	11 800	11 500
5 ₁ M und 5 ₁ MA	13 500	13 400

Wenn die Moleküle dieser Super-Polyester fadenförmig und unverzweigt wären, so müßten ihre aus dem Acetylgehalt errechneten Durchschnittsmolekulargewichte mit den aus dem Methoxylgehalt bzw. durch Titration ermittelten übereinstimmen, und beide „Endgruppenmolekulargewichte“ müßten weiter mit den osmotischen mittleren Molekulargewichten identisch sein. Tatsächlich ist aber das erstere wesentlich kleiner als das letztere (vgl. Tab. 53).

Tabelle 53

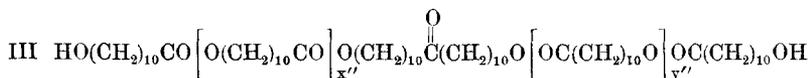
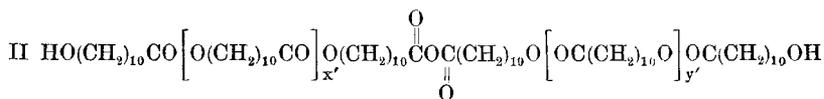
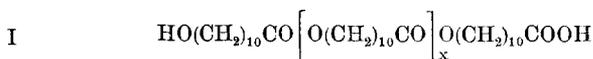
Durchschnittsmolekulargewichte von fraktionierten verzweigten Polyoxyundecansäuren, deren Methylestern und Acetaten; osmotisch nach der Endgruppenmethode und viscosimetrisch

Nr. des Produktes	Ketten-glieder-zahl <i>n</i> osmot.	DM osmot.	DM durch Titration	DM aus OCH ₃ -Gehalt	DM aus Acetyl-gehalt	DM vis-cosim.	DM aus OCH ₃ -Gehalt*) DM viscosim.
6 ₃ S	650	10 000	8 000	—	—	5 900	1,7
6 ₃ M	—	—	—	7 750	—	5 600	—
6 ₃ MA	—	—	—	8 000	5 150	5 600	—
6 ₂ S	1230	19 000	17 000	—	—	9 100	2,1
6 ₂ M	—	—	—	16 500	—	9 500	—
6 ₂ MA	—	—	—	16 000	8 200	9 300	—
5 ₂ M	1560	23 300	—	22 000	—	11 800	1,95
5 ₂ MA	—	—	—	21 400	9 800	11 500	—
5 ₁ M	2280	35 000	—	39 000	—	13 500	—
5 ₁ MA	—	—	—	32 000	12 000	13 400	2,6

*) = Verzweigungsgrad

Damit ist nachgewiesen, daß die Super-Polyester nicht wie die bei niederer Temperatur hergestellten Polyester entsprechend der auf S. 288 angegebenen Formel gebaut, sondern kompliziert zusammengesetzt sind.

Um den hohen Acetylgehalt dieser Super-Polyester zu erklären, lag anfangs die Annahme nahe, daß 2 Moleküle der Oxyundecansäure oder auch 2 Moleküle von normalem Polyester sich derart umgesetzt haben, daß ihre Carboxylgruppen unter Anhydrid- oder Ketonbildung miteinander in Reaktion getreten sind. Durch solche Nebenreaktionen würden Moleküle mit endständigen alkoholischen Hydroxylgruppen entstehen. Letztere könnten wieder weiter mit Polyoxyundecansäuren unter Esterbildung reagieren. So könnten in den Super-Polyestern Gemische folgender Fadenmoleküle vorliegen.



Der Gehalt eines solchen Gemisches an endständigen Hydroxylgruppen ist wesentlich größer als an endständigen Carboxylgruppen.

Durch diese Annahme können aber nicht alle Resultate gedeutet werden. Läge ein derartiges Gemisch vor, dann müßte das aus dem Carboxylgehalt errechnete Durchschnittsmolekulargewicht kleiner sein als das nach der osmotischen Methode ermittelte. Tatsächlich stimmt aber dieses (durch Titration oder aus dem Methoxylgehalt der Methylester ermittelt) mit den osmotisch bestimmten Durchschnittsmolekulargewichten überein. Damit ist nachgewiesen, daß im Durchschnitt jedes Mol eine Carboxylgruppe enthält. Diese Feststellung führte, wie im vorigen Abschnitt erwähnt¹⁾, anfäng-

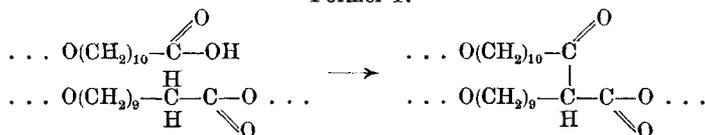
¹⁾ Vgl. S. 322.

lich zu der irrigen Vermutung, daß hier unverzweigte Fadenmoleküle vorlägen, für die das Viscositätsgesetz nicht gelte.

Wie vorsichtig man gerade im Gebiet der makromolekularen Chemie mit der Auswertung von Resultaten sein muß, ersieht man daraus, daß nach Tab. 53 die aus dem Acetylgehalt errechneten Durchschnittsmolekulargewichte mit den viscosimetrischen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Wenn man sich damit begnügt hätte, das „Endgruppenmolekulargewicht“ der Super-Polyester aus dem Gehalt an Hydroxylgruppen zu ermitteln, so wäre man zu der Annahme gekommen, daß das so ermittelte chemische Molekulargewicht mit dem viscosimetrischen in guter Übereinstimmung steht. Ob diese Übereinstimmung eine zufällige oder im Bau der verzweigten Moleküle begründet ist, läßt sich erst nach weiteren Untersuchungen entscheiden.

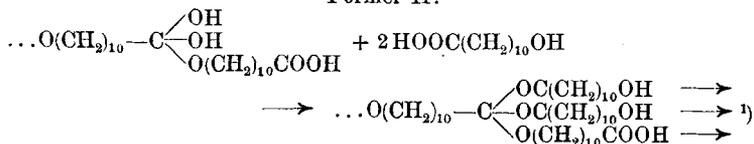
Der hohe Acetylgehalt der Super-Polyester kann also nicht davon herrühren, daß ein Gemisch von verschiedenartig gebauten unverzweigten Fadenmolekülen vorliegt. In Makromolekülen des Polyesters, die pro Mol eine endständige Carboxylgruppe enthalten, können nur dann mehrere alkoholische Hydroxylgruppen auftreten, wenn die Kondensation zwischen Molekülen der Oxyundecansäure bzw. an Polyestern derart verläuft, daß Hydroxylgruppen erhalten bleiben, aber Carboxylgruppen dabei verschwinden. Es lassen sich dabei folgende Reaktionsmöglichkeiten in Betracht ziehen: Ein Molekül der Oxyundecansäure oder eines Polyesters kann mit einem zweiten Molekül derart reagieren, daß die Carboxylgruppe des einen Moleküls mit einer reaktionsfähigen CH_2 -Gruppe eines zweiten in folgender Weise nach der Acetessigester-Kondensation sich umsetzt:

Formel I:



Eine andere mögliche Nebenreaktion ist die Umsetzung des primären Anlagerungsproduktes bei der Veresterung mit 2 Molekülen Oxysäure unter Bildung eines Orthoesterderivates. Letzteres wird voraussichtlich relativ beständig sein.

Formel II:



Wenn nach der einen oder der anderen Weise solche Nebenreaktionen erfolgen, dann führen diese zu verzweigten Molekülen; denn an den endständigen Hydroxylgruppen kann die Kondensation wieder von neuem einsetzen, so daß sich längere Seitenäste dabei ausbilden. Aus den weiteren Ausführungen ist anzunehmen, daß die Verzweigung eines Moleküls keine sehr starke ist; schätzungsweise tritt bei den höchstmolekularen Produkten auf 30—50 normale Kondensationen eine Nebenreaktion ein. Der Anteil der Verzweigungsstellen in den Molekülen ist derart gering, daß sie noch nicht direkt nachgewiesen werden konnten.

Es ist möglich, daß auch durch Umsetzung einer niedermolekularen Säure (z. B. der Palmitinsäure), mit einem niedermolekularen Alkohol (z. B. Cetylalkohol) bei 230° nicht nur Esterbildung erfolgt, sondern daß Nebenreaktionen verlaufen. Solche werden aber in der Regel nicht beachtet; denn wenn das gewünschte Hauptprodukt in guter Ausbeute entsteht, so wird man die Nebenprodukte, die in geringer Ausbeute sich bilden, meistens nicht weiter untersuchen. Diese lassen sich von dem Hauptreaktionsprodukt in der Regel durch Destillation oder Krystallisation abtrennen und verbleiben häufig als „Schmier“ im Destillationsrückstand oder in den Mutterlaugen. Es wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, daß in bezug auf die Auswirkung von Nebenreaktionen ein wesentlicher Unterschied zwischen der niedermolekularen und der makromolekularen Chemie besteht²⁾. Denn während bei Umsetzungen von niedermolekularen Stoffen die dadurch sich bildenden Nebenprodukte leicht abtrennbar sind, werden bei Reaktionen an Makromolekülen die durch Nebenreaktionen sich bildenden Atomgruppierungen häufig in diese

¹⁾ Die Pfeile geben die Wachstumsrichtung der verzweigten Ketten an.

²⁾ Vgl. H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1940).

untrennbar eingebaut und führen zu einer Veränderung ihrer Struktur¹⁾.

Mit der Annahme, daß Nebenreaktionen zu Polyestern mit verzweigten Makromolekülen führen²⁾, lassen sich die gewonnenen analytischen Befunde erklären. Die nach Reaktionsschema 1 oder 2 entstandenen Super-Polyester enthalten pro Mol eine Carboxylgruppe, dagegen zwei oder mehrere alkoholische Hydroxylgruppen. Bei derartigen Kondensationsprodukten mit verzweigten Molekülen ergibt also die Titration oder die Bestimmung des Methoxylgehaltes des Methylesters den richtigen Wert für ihr Durchschnittsmolekulargewicht, während die Bestimmung der alkoholischen Hydroxylgruppen (durch Ermittlung des Acetylgehaltes) zu geringe Werte liefert. Bei solchen Polyestern mit verzweigten Ketten sind nicht alle Kettenatome an der Ausbildung der Hauptkette beteiligt; deshalb ist die Hauptkette eines solchen Moleküls kürzer als die eines Polyesters mit unverzweigten Fadenmolekülen von gleicher Kettengliederzahl. So wird es verständlich, daß das aus den Viscositätszahlen errechnete viscosimetrische Molekulargewicht erheblich kleiner ist als das mittlere Molekulargewicht, wie es durch osmotische Bestimmungen erhalten wird; denn aus den Viscositätszahlen kann man nur bei unverzweigten Polyestern die Gesamtkettengliederzahl und damit das Durchschnittsmolekulargewicht errechnen. Bei Stoffen mit verzweigten Kettenmolekülen läßt sich aus der Viscositätszahl nur die Kettengliederzahl der Hauptkette³⁾ berechnen; denn nach dem Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle haben Moleküle der gleichen

¹⁾ Wenn durch die analytischen Untersuchungen festgestellt ist, daß die von uns hergestellten Super-Polyester pro Mol eine Carboxylgruppe aber mehrere alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, so ist damit noch nicht sicher bewiesen, daß damit alle Endgruppen der Makromoleküle erfaßt sind; denn es konnten sich ja auch aus den alkoholischen Endgruppen durch Wasserabspaltung Äthylengruppen gebildet haben, die sich in sehr geringer Zahl in den Makromolekülen enthalten sind, nicht nachweisen lassen.

²⁾ Dabei kann auch ein Gemisch von verzweigten Kettenmolekülen mit Fadenmolekülen vorliegen.

³⁾ Als Hauptkette wird hier wie bei niedermolekularen Produkten die längste Kette bezeichnet.

Kettenlänge, einerlei ob sie verzweigt oder unverzweigt sind, die gleiche Viscositätszahl. Da man bei diesen verzweigten Kettenmolekülen durch Viscositätsmessungen die Kettengliederzahl der Hauptkette erkennt und weiter aus osmotischen Bestimmungen die Gesamtzahl der kettenbildenden Atome, so läßt sich der Verzweigungsgrad dieser Moleküle errechnen. Derselbe ist das Verhältnis der die Gesamtkette bildenden Atome (durch osmotische Messungen bzw. aus Methoxylgehalt bestimmt) zu den die Hauptkette bildenden Atomen (durch Viscositätsmessungen bestimmt). Es ist gleich dem Verhältnis des osmotischen bzw. aus Methoxylgehalt bestimmten Molekulargewichtes zu dem viscosimetrischen¹⁾. Der Verzweigungsgrad der Super-Polyester nimmt nach Tab. 47 und 53 mit steigendem Molekulargewicht zu; mit steigender Größe der Moleküle wird also die Möglichkeit des Eintretens von Nebenreaktionen, die zu Verzweigungen führen, erhöht.

Hätte man bei diesen Super-Polyestern nicht den Nachweis für die Verzweigung ihrer Makromoleküle führen können und würde man bei diesen lediglich die Viscositätszahlen mit den mittleren Molekulargewichten (aus osmotischen Bestimmungen) in Beziehung setzen, so käme man zu dem Ergebnis, daß zwischen diesen Größen ein funktioneller Zusammenhang besteht²⁾, wie er durch die graphische Darstellung (Abb. 1) wiedergegeben wird³⁾. Man würde daraus den Schluß ziehen, daß sich die Viscositätszahl nicht proportional mit der Moleküllänge ändert, wie es das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle fordert.

Die gleiche Feststellung, daß die Viscositätszahlen nicht proportional dem mittleren Molekulargewicht zunehmen, sondern funktionell, wurde bei allen synthetischen Polyvinylderivaten gemacht und der Zusammenhang zwischen Viscositätszahlen und dem mittleren Molekulargewicht ist dabei ein ganz äh-

¹⁾ Letzteres hat bei den Verbindungen mit verzweigten Ketten keine Bedeutung mehr. Wir behalten aber den Ausdruck trotzdem bei, da ja bei einheitlichen Stoffen mit Fadenmolekülen ihr mittleres Molekulargewicht mit dem viscosimetrischen übereinstimmt.

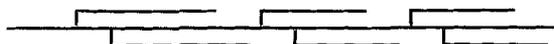
²⁾ Vgl. R. Houwink, J. prakt. Chem. [2] 157, 15 (1940).

³⁾ Vgl. S. 323.

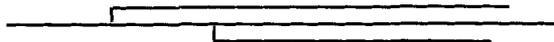
licher wie bei den Super-Polyestern¹⁾. Es ist deshalb in Betracht zu ziehen, ob die Makromoleküle der Polyvinyl-derivate nicht Fadenmoleküle, sondern verzweigte langgestreckte Kettenmoleküle sind; dabei müßte der Verzweigungsgrad derselben wie bei den Polyestern mit zunehmendem Molekulargewicht immer größer werden.

Genauere Angaben über den Bau der Verzweigungsstellen in diesen Super-Polyestern lassen sich heute, wie gesagt, noch nicht machen. Dagegen läßt sich aus den Ergebnissen der Tab. 59, 49 und 53 der Schluß ziehen, daß die Seitenketten in den verzweigten Molekülen nicht kurz sein können, entsprechend der schematischen Darstellung 1; denn der Verzweigungsgrad ist 2—3, also die Zahl der die Hauptkette bildenden Atome ist nur die Hälfte bis $\frac{1}{3}$ der Gesamtatome, die das Molekül aufbauen. Bei kurzen Seitenketten müßten diese zahlreich sein, und es müßte dann der Acetylgehalt dieser Polyester ein relativ hoher sein²⁾. Da letzterer nur ungefähr das 2—3-fache des für ein Fadenmolekül berechneten beträgt (vgl. Tab. 50), so können sich nur wenige sehr lange Seitenketten ausgebildet haben. Mit anderen Worten: Die zu Verzweigungen führenden Nebenreaktionen treten nur selten auf, und man muß dann annehmen, daß an diesen Seitenketten die Kondensation weiter erfolgt, so daß sich langkettige Seitenzweige ausbilden; denn nur dann ist der bei relativ geringem Acetylgehalt gefundene hohe Verzweigungsgrad verständlich. Der Bau dieser verzweigten Moleküle entspricht also mehr der schematischen Darstellung 2 als der schematischen Darstellung 1.

Schematische Darstellung 1



Schematische Darstellung 2



Infolge der sehr mannigfaltigen Möglichkeiten der Nebenreaktionen sind in einem solchen Super-Polyester mit ver-

¹⁾ Vgl. Abb. 1 mit 2 S. 323 u. 324.

²⁾ Derartig ist das Stärkemolekül gebaut, das zahlreiche kurze Seitenäste trägt und deshalb viele Endgruppen besitzt. Vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1936).

zweigten Kettenmolekülen wohl alle Makromoleküle nicht nur in der Größe, sondern auch im Aufbau, d. h. in der Art der Verzweigung, verschieden; denn die Nebenreaktionen, die zu den Verzweigungen führen, können an den verschiedensten Stellen der Moleküle erfolgen. Die Super-Polyester der Oxyundecansäure von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht mit verzweigten Kettenmolekülen sind also nicht polymerhomolog, da sie Bauunterschiede aufweisen. Dagegen sind die Makromoleküle der bei niedriger Temperatur hergestellten relativ schwach kondensierten Polyester, ebenso die Makromoleküle der Super-Polyester aus Oxydecansäure¹⁾ polymerhomologe Produkte; denn hier liegen Fadenmoleküle gleichen Baues vor, die sich nur durch ihren Polymerisationsgrad bzw. ihren Kondensationsgrad, unterscheiden²⁾.

Bei den verzweigten Kettenmolekülen der Super-Polyester liegen die Seitenketten der Hauptkette parallel an. Deshalb krystallisieren diese Produkte mit verzweigten Ketten in ähnlicher Weise wie die Polyester mit unverzweigten Fadenmolekülen. Die Krystallisationsfähigkeit der ersteren ist allerdings nach Untersuchungen von E. Plötze nicht so groß wie die der letzteren. Dabei bildet sich ein Makromolekülgitter aus. Die langgestreckten Kettenmoleküle verschiedener Bauart und verschiedener Länge können sich gittermäßig anordnen. Die Störungen in diesem Gitter sind allerdings größer als in einem Makromolekülgitter aus polymerhomologen Fadenmolekülen, die nur Längenunterschiede aufweisen³⁾.

VI. Schlußwort

In der vorstehenden Arbeit ist nachgewiesen, daß bei allen den Polyestern, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, das Viscositätsgesetz gilt. Carothers und van Natta war es dabei gelungen, aus der Oxyundecansäure Polyester mit annähernd

¹⁾ Vgl. Tab. 2, S. 290.

²⁾ Der genaue Beweis für den Bau der von Kraemer und van Natta untersuchten Produkte steht allerdings noch aus. Vgl. S. 313.

³⁾ Über das Makromolekülgitter vgl. H. Staudinger u. R. Signer, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 70, 193 (1929).

1600 Kettenatomen herzustellen, bei denen das viscosimetrische Molekulargewicht identisch mit dem nach physikalischer und chemischer Methode bestimmten ist. Leider wurde von den Autoren nicht das Molekulargewicht nach der osmotischen Methode bestimmt, auch fehlt die wichtige Bestimmung des chemischen Molekulargewichtes durch Ermittlung der anderen Endgruppe, der alkoholischen Hydroxylgruppe. Die vorstehende Arbeit wurde mit der Absicht unternommen, diese Lücke durch Untersuchungen der Polyester aus Oxyundecansäure auszufüllen. Dabei haben wir bisher nur Super-Polyester dieser Säure mit verzweigten Molekülen erhalten können.

Berechnet man bei der Polyoxydecansäure und der Polyoxyundecansäure mit den nach einer physikalischen Methode ermittelten Kettengliederzahlen die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante, so ist diese bei dem letzteren Produkt ungefähr $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ -mal so groß wie die bei niedermolekularen Produkten experimentell ermittelte, bei den Polyoxydecansäuren stimmt dagegen die so berechnete $K_{\text{äqu}}$ -Konstante mit der bei niedermolekularen Stoffen experimentell erhaltenen überein. Diese Unstimmigkeit findet bei dem Super-Polyester aus der Polyoxyundecansäure eine Klärung, da verzweigte Kettenmoleküle vorliegen. Die gleiche Unstimmigkeit zwischen den $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten findet man aber auch bei verschiedenen Polyvinylverbindungen von gleicher Kettenlänge (vgl. Tab. 54).

Wie schon oben ausgeführt, ist es möglich, daß auch hier Verzweigungen dafür verantwortlich zu machen sind.

Worauf es zurückzuführen ist, daß die von uns erhaltenen Super-Polyester aus Oxyundecansäure verzweigte Kettenmoleküle enthalten, während Carothers und van Natta aus Oxydecansäure Polyester mit Fadenmolekülen darstellen konnten, läßt sich noch nicht entscheiden. Möglicherweise waren unsere Versuchsbedingungen nicht völlig die gleichen wie die der genannten Autoren. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß die Oxyundecansäure mit einer ungeraden Kettengliederzahl leichter zu Nebenreaktionen neigt als die Oxydecansäure.

Wir haben die Absicht, durch Polykondensation von Oxy-säuren unverzweigte Fadenmoleküle mit einer möglichst hohen Kettengliederzahl herzustellen; dabei soll das Molekulargewicht derselben nach der osmotischen und chemischen Methode be-

Tabelle 54

Vergleich der für unverzweigten Bau der Makromoleküle berechneten $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten mit der experimentell gefundenen bei einer Substanz mit unverzweigten (Polyoxydecansäure) und solchen mit verzweigten Molekülen

Substanz	DM nach physik. Methode	Zahl der Kettenatome	Lösungsmittel	$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$ gef.	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$ gef. bei Niedermolekul. bei 20°
Polyoxydecansäure	27 000 ¹⁾	1750	Tetra- chloräthan	0,182 ²⁾	1,04	0,98 ³⁾
Polyoxyundecansäure- methylester	23 600 ⁴⁾	1540	desgl.	0,091	0,59	1,01
			Benzol	0,071	0,46	0,93
Polyvinylchlorid	45 000 ⁵⁾	1500	Dioxan	0,050	0,33	0,86 ⁷⁾
Polyvinylacetat	75 000 ⁶⁾	1740	Aceton	0,045	0,26	1,0 ⁸⁾
Polyacrylsäuremethyl- ester	74 500 ⁶⁾	1740	„	0,039	0,22	1,0
Polymethacrylsäure- methylester	77 000 ⁶⁾	1540	„	0,069	0,45	1,0

stimmt werden, und zwar durch Ermittlung der beiden charakteristischen Endgruppen; bei so charakterisierten Polyestern soll geprüft werden, ob das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle gilt; denn es ist wichtig, diese Grundlage für die weitere Erforschung der Gestalt der Makromoleküle von Kautschuk und allen Kunststoffen aus Polyvinylderivaten zu sichern. Wenn die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Stoffe mit Fadenmolekülen durch weiteres experimentelles Material festgestellt ist, dann ist die früher zur Diskussion gestellte Annahme nicht mehr haltbar⁹⁾,

¹⁾ Mit der Ultrazentrifuge bestimmt von E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, J. Amer. chem. Soc. 55, 4319 (1933) (vgl. auch S. 288ff).

²⁾ Nach E. O. Kraemer u. F. J. van Natta, J. physic. Chem. 36, 3186 (1932).

³⁾ Vgl. Tab. 5 bei 25°.

⁴⁾ Vgl. Tab. 47.

⁵⁾ Vgl. Abb. 2.

⁶⁾ Vgl. H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155 261 (1940).

⁷⁾ Berechnet aus dem γ -Wert bei H. Staudinger u. F. Staiger, Bericht dtsh. chem. Ges. 68, 719 (1935).

⁸⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. Jörder.

⁹⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939); H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1940).

wonach zwei Gruppen von Fadenmolekülen existieren, von denen die eine (Cellulosederivate und Mannane) dem Viscositätsgesetz gehorcht, während bei einer zweiten Gruppe infolge starker Verkrümmungen der Fadenmoleküle in Lösung andere Beziehungen zwischen Viscositätszahlen und Polymerisationsgraden bestehen. So müssen vielmehr die linearkolloiden hochpolymeren Stoffe, für die das Viscositätsgesetz nicht gilt, aus langgestreckten aber verzweigten oder sonst komplizierter gebauten Makromolekülen bestehen, wie dies schon bei den Polystyrolen¹⁾ und beim Buna²⁾ nachgewiesen wurde. Dann haben diese Polymerisationsprodukte einen viel komplizierteren Bau als anfangs angenommen wurde. Ist dies der Fall, so unterscheiden sich voraussichtlich die bei verschiedenen Bedingungen (also bei verschiedener Temperatur unter Verwendung verschiedener Katalysatoren oder unter Zusatz von Lösungsmitteln usw.) gewonnenen Polymerisationsprodukte nicht, wie früher angenommen nur in der Größe ihres Durchschnittspolymerisationsgrades, sondern auch in der Art ihrer Verzweigungen; denn es ist zu erwarten, daß die Nebenreaktionen, die zu Verzweigungen führen, durch die Art der Polymerisationsbedingungen beeinflußt werden. In diesem Fall steht die Technik vor einer schwierigen Aufgabe, wenn sie Polymerisate von gleicher Beschaffenheit für einen bestimmten Verwendungszweck herstellen soll; denn geringfügige Veränderungen beim Polymerisationsprozeß, Verunreinigungen des Ausgangsmaterials oder der Katalysatoren, können die Nebenreaktionen derart beeinflussen, daß Makromoleküle verschiedener Verzweigungsart entstehen. Dann wird es schwer sein, Polymerisate mit genau gleichen physikalischen Eigenschaften herzustellen. Die physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe wie z. B. die des Bunas hängen wie die jeder organischen Substanz von der Konstitution ihrer Moleküle ab. Eine Änderung im Bau der Makromoleküle hat so auch eine Änderung der physikalischen Eigenschaften zur Folge. Ein tieferes Verständnis für die physikalischen Eigen-

¹⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

²⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 158 (1941); vgl. daselbst weitere Literatur.

schaften dieser Stoffe wird man erst dann gewinnen, wenn der Bau dieser Makromoleküle weiter aufgeklärt ist. Dann werden sich Fragen lösen lassen wie die nach den Unterschieden von Elastizität, Plastizität und Verformbarkeit der verschiedenen Kunststoffe oder des Bunas. Die Erforschung von Bau und Gestalt der Makromoleküle ist also eine wichtige Aufgabe¹⁾. Unter diesem Gesichtspunkt sind Untersuchungen, wie die in dieser Arbeit behandelten für den weiteren Ausbau der makromolekularen Chemie von Bedeutung.

¹⁾ Dabei muß natürlich weiter berücksichtigt werden, daß alle diese Stoffe polymolekular sind, da dieser Faktor ebenfalls die physikalischen Eigenschaften beeinflußt.