

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität
Freiburg/Br.

Über heteropolare Molekülkolloide, IV^{1, 2)}

Untersuchungen an Salzen polymerer Amine und an Polyäthylenimin

Von **Werner Kern** und **Erich Brenneisen**

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juli 1940)

Makromolekulare Amine, wie sie in der vorstehenden Arbeit beschrieben wurden, sind als polyvalente Basen von besonderem Interesse. Solche Basen sind, ebenso wie polyvalente Säuren, noch wenig untersucht worden. So findet man in der Literatur nur Angaben über verhältnismäßig niederwertige Amine. Im Beilstein wird beispielsweise als das aliphatische Polyamin mit der höchsten Anzahl von Aminogruppen das 1,2,3-Triaminopropan³⁾ genannt, von aromatischen Polyaminen das Pentaaminobenzol, ein Hexa-aminodiphenyl und ein in der Konstitution allerdings nicht ganz sicher bekanntes Octamin⁴⁾. In den von uns untersuchten polymeren Produkten stehen dagegen Polyamine zur Verfügung, die eine wesentlich größere Anzahl basischer bzw. zur Basenbildung befähigter Stickstoffatome enthalten. Von ihrer Untersuchung konnten in vielfacher Hinsicht wertvolle Ergebnisse erwartet werden. Die Untersuchung synthetischer, hochmolekularer Amine von einfacher und bekannter Konstitution ist einerseits als Analogon zu den Untersuchungen

¹⁾ 278. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. 277. Mitt.: W. Kern u. E. Brenneisen, J. prakt. Chem. [2] 159, 193 (1941); Diss. E. Brenneisen, Freiburg 1938. D. 25.

²⁾ Über heteropolare Molekülkolloide, III vgl. vorstehende Mitteil.

³⁾ Beilstein, Bd. IV, S. 274.

⁴⁾ Beilstein, Bd. XIII/XIV, S. 166.

an polyvalenten Säuren, andererseits aber auch als Modelluntersuchung¹⁾ für kompliziert gebaute basische Eiweißstoffe und basische Polysaccharide zu werten. Um den Vergleich mit den Untersuchungen an makromolekularen Säuren zu ermöglichen, soll im folgenden zunächst ein kurzer Überblick über diese Untersuchungen, soweit sie für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind, gegeben werden.

A. Überblick über die Untersuchungen an wäßrigen Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer Salze

Über polyvalente, makromolekulare Säuren bekannter Konstitution ist durch die Untersuchung polymerhomologer Polyacrylsäuren einige Klarheit geschaffen. So konnte mit Hilfe von potentiometrischen Messungen gezeigt werden, daß die Titrationskurven der Polyacrylsäuren²⁾, wie auch diejenigen der Polymethacrylsäuren³⁾, der Agarsäuren³⁾, der Thymusnucleinsäuren³⁾ einer einfachen Beziehung genügen, die derjenigen von einbasischen Säuren ähnlich ist:

$$(1) \quad \alpha' = \frac{1}{1 + \left(\frac{h}{k_m'}\right)^{1-A}}$$

α' = Titrationsgrad

h = H^+ -Aktivität

k_m' = Titrationskonstante für den Titrationsgrad $\alpha' = 0,5$

A = Konstante.

Zur Charakterisierung ihres Verhaltens in wäßriger Lösung bei der Neutralisation mit einwertigen Basen sind also zwei Konstanten nötig, die mittlere Titrationskonstante k_m' , die der Dissoziationskonstante einbasischer Säuren entspricht, und der Titrationsexponent⁴⁾ $1-A$, der von der Konstitution der makromolekularen Säure abhängig ist.

Für die H^+ -Aktivität in wäßrigen Lösungen der reinen polyvalenten Säuren ergibt sich hieraus eine Beziehung, die je

¹⁾ W. Kern in W. Röhrs, H. Staudinger u R. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Lehmanns Verlag, München, 1939, S. 64.

²⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 252 (1938).

³⁾ W. Kern, Angew. Chem. 51, 570 (1938); Biochem. Z. 301, 338 (1939).

⁴⁾ W. Kern, Biochem. Z. 301, 341 (1939).

nach der Art der ionisierbaren Gruppe und der Konstitution der Säure verschiedene Formen annimmt und z. B. für die Polyacrylsäure lautet:

$$(2a) \quad c_{gm} = k'_m A^{-1} \cdot h^{2-A}$$

oder

$$(2b) \quad \log c_{gm} = (A-1) \cdot \log k'_m - (2-A) \cdot p_H$$

Eine ähnliche Beziehung werden wir bei wäßrigen Lösungen des Polyäthylenimins wiederfinden¹⁾.

Osmotische Messungen an wäßrigen Lösungen der Polyacrylsäure und ihrer Salze haben zu sehr bemerkenswerten Ergebnissen geführt. Es zeigte sich, daß die Aktivität der Kationen durch die polyvalenten Anionen sehr stark beeinflußt wird. In Lösungen der neutralen Alkalisalze sind z. B. nur etwa $\frac{1}{5}$ der Alkaliionen osmotisch wirksam. Weiterhin ergab sich, daß die Aktivität der Kationen in solchen Lösungen gepuffert ist, ähnlich wie die Aktivität der H^+ in Lösungen von schwachen Säuren und ihrer Salze. Polyvalente, makromolekulare Säuren sind für Kationen Puffersubstanzen, wie es niederwertige Säuren für H-Ionen sind. Schon früher wurde ausgesprochen, daß polyvalente Basen in entsprechender Weise die Aktivität der Anionen z. B. der Halogenionen sehr stark beeinflussen müssen und daß solche Basen Anionenpuffer darstellen. Auch an Hand von Leitfähigkeitsmessungen ließ sich der Einfluß der Polyanionen der Polyacrylsäure auf niederwertige Kationen zeigen; entsprechendes konnte auch für Polykationen erwartet werden.

Die eigenartigen Viscositätsphänomene²⁾ wäßriger Lösungen polyvalenter Säuren und ihrer Salze konnten durch eine Zerlegung der gemessenen spezifischen Viscosität in einen ionalen und einen makromolekularen Faktor verständlich gemacht werden³⁾. Der ionale Faktor wurde durch die Kationen, der

¹⁾ W. Kern in W. Röhrs, H. Staudinger u. R. Vieweg, Fortschritt der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe Lehmanns Verlag, München (1939) S. 64.

²⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorf in H. Staudinger, Die hochmolekularen org. Verbindungen, Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932) S. 333.

³⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 283 (1938).

makromolekulare Faktor durch die makromolekularen Anionen bestimmt. Der makromolekulare Faktor der spezifischen Viscosität verhält sich wie die spezifische Viscosität einer nicht ionisierbaren, homöopolaren, makromolekularen Verbindung in einem homöopolaren Lösungsmittel, also wie z. B. Polystyrol in Benzol.

Nach diesen Untersuchungen an polyvalenten, makromolekularen Säuren waren entsprechende Untersuchungen an polyvalenten Basen und deren Salzen von besonderem Interesse. Sie wurden an den in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Poly-n-methylen-di-methyl-ammoniumbromiden und Polyäthyleniminen ausgeführt¹⁾.

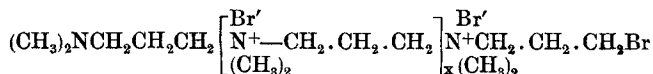
B. Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von Poly-n-methylen-dimethylammoniumbromiden

I. Der osmotische Druck

Zur Bestimmung des osmotischen Druckes wurden Osmometer²⁾ aus Polystyrol oder Hartgummi angewandt. Als Membranen dienten „Ultrafeinfilter feinst“ der Membranfiltergesellschaft Göttingen. Diese Membranen sind für niedermolekulare, niedervalente Ionen durchlässig, für hochmolekulare, polyvalente Ionen aber undurchlässig. Der Inhalt der Zellen betrug 5—8 ccm, das Volumen der Außenflüssigkeit 500 ccm. Die Messungen wurden an 0,001—0,1-normalen wäßrigen Lösungen der Salze gegen reines Wasser ausgeführt. Die Drucke wurden mit Hilfe von Wasser- oder Quecksilbermanometern bestimmt. Um eine rasche Einstellung des osmotischen Druckes zu erhalten, konnte Über- oder Unterdruck angewandt werden.

1. Osmotische Messungen an Poly-trimethylen-dimethylammoniumbromid

Dieses Produkt muß folgendermaßen formuliert werden:



Das Grundmolekül ist $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NBr}$ (Grundmolekulargew. 166). Eine 1-grundmolare Lösung ist 1-normal in bezug auf die

¹⁾ Die Untersuchungen sind auch nicht annähernd zu einem Abschluß gelangt; ihre Weiterführung muß aus äußeren Gründen unterbleiben. Die Veröffentlichung der bisherigen Ergebnisse hat sich durch die zeitweilige Einberufung des einen von uns (W. K.) zum Heeresdienst erheblich verzögert.

²⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 268 (1938).

Bromionen. Auf jedes Polykation kommen so viele Bromionen, wie der Polymerisationsgrad angibt. Da der osmotische Druck von der Anzahl der gelösten, osmotisch wirksamen Teilchen abhängt, wird er in erster Linie durch die Bromionen bestimmt. Deshalb mußte der Bestimmung¹⁾ der Bromionenkonzentration ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden; sie wurde vor und nach den osmotischen Messungen durchgeführt und war meist nach den osmotischen Versuchen etwas kleiner als vorher; die Ursache hierfür ist eine geringe Membranhydrolyse, durch die auch das p_H der Lösung eine geringe Zunahme erfuhr. Doch ist die Membranhydrolyse so gering und das Volumen der Außenflüssigkeit so groß, daß kein Donnanefekt²⁾ die osmotischen Messungen beeinflussen konnte. Die Messungen ergaben einen annähernd linearen Anstieg des osmotischen Druckes p mit zunehmender Konzentration und damit einen ähnlichen Verlauf wie beim polyacrylsauren Natrium³⁾ und beim thymusnucleinsauren Natrium⁴⁾ (Tab. 1, Abb. 1).

Tabelle 1

Osmotischer Druck wäßriger Lösungen von Polytrimethylen-dimethylammoniumbromid in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°

c_{gm}	c_{Br} v. d. Messung	c_{Br} n. d. Messung	$\bar{p} \cdot 10^3$ in Atm.	$\bar{p} \cdot 10^3$ in Atm.	$\frac{p}{\bar{p}} = g_0$
0,1002	0,0976	—	502,5	—	—
0,1003	0,0988	0,0976	510,3	2346,3	0,21
0,0501	0,0440	0,0357	256,1	856,2	0,24
0,0502	0,0479	0,0481	266,5	1156,3	0,23
0,0250	0,0188	0,0186	120,5	447,1	0,26
0,0125	0,0111	0,0113	62,8	271,7	0,23
0,0063	0,0066	0,0056	30,2	134,6	0,19
0,0031	0,0032	0,0036	11,4	86,5	0,14
0,0016	0,0015	0,0015	5,3	36,1	0,14

Der gefundene osmotische Druck ist aber wesentlich kleiner, als er auf Grund der analytisch bestimmten Bromionen-

¹⁾ Vgl. vorstehende Arbeit S. 201.

²⁾ T. R. Bolam, Die Donnangleichgewichte 1934.

³⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 271 (1938).

⁴⁾ Hammarsten, Biochem. Z. 144, 383 (1924).

konzentration erwartet werden kann. Berechnet man nämlich aus der analytischen Bromionenkonzentration, ohne Berücksichtigung der hochmolekularen Kationen, den osmotischen Druck nach

$$(3) \quad \bar{p} = R \cdot T \cdot c_{Br}$$

so erhält man die ebenfalls in Tab. 1 angegebenen Werte; sie sind rund 5-mal größer als die experimentell ermittelten, d. h. die Bromionen sind stark elektrostatisch inaktiviert. Der osmotische Koeffizient

$$(4) \quad g_0 = \frac{p}{\bar{p}}$$

ergibt sich zu ungefähr 0,2. Dabei ist auffallend, daß g_0 mit sinkender Konzentration nicht ansteigt, sondern noch

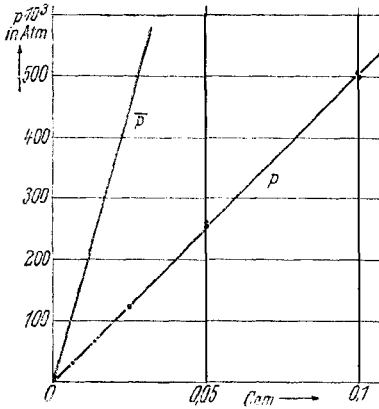
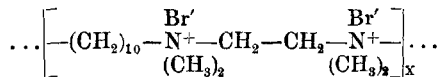


Abb. 1. Osmotischer Druck p von Poly - trimethyldimethylammoniumbromid in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°. Der berechnete osmotische Druck \bar{p} ist ebenfalls eingezeichnet

kleiner wird; ein ähnlicher Verlauf von g_0 wurde auch beim polyacrylsauren Natrium gefunden.

2. Osmotische Messungen an Poly-decamethylen-tetramethyläthylen-diammonium-dibromid

Die Formel



ergibt ein Grundmolekulargewicht von 416. Das Kation des Grundmoleküls dieser Verbindung ist 2-wertig. Wir führen deshalb neben der Grundmolarität die Grundnormalität ein. Es ist entsprechend wie bei niedermolekularen Stoffen:

$$\text{Grundmolarität} = \frac{\text{Grundnormalität}}{\text{Wertigkeit}} \quad \text{oder} \quad c_{gm} = \frac{c_{gn}}{\text{Wertigkeit}}$$

und

$$\text{Grundnormalgewicht} = \frac{\text{Grundmolargewicht}}{\text{Wertigkeit}} \quad \text{oder} \quad G_n = \frac{G_m}{\text{Wertigkeit}}$$

Grundnormalität und Normalität des Bromions sind bei den

äquivalent zusammengesetzten Salzen identisch, unterscheiden sich aber für basische Salze ebenso, wie sich Grundnormalität und Normalität der Alkaliionen bei den sauren polyacrylsäuren Salzen unterscheiden. In unserem Falle gilt also

$$c_{\text{gm}} = \frac{c_{\text{gn}}}{2} = \frac{c_{\text{Br}}}{2}$$

Die osmotischen Messungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Osmotischer Druck wäßriger Lösungen von Poly-(10,2)-ammoniumbromid in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°

c_{gm}	c_{gn}	c_{Br} vor der Messg.	c_{Br} nach d. Messg.	$p \cdot 10^3$ in Atm.	$\bar{p} \cdot 10^3$ in Atm. vorder Messg.	$\bar{p} \cdot 10^3$ in Atm. nach d. Messg.	g_0 vor der Messg.	g_0 nach d. Messg.
0,0251	0,0502	0,0501	0,0252	282,3	1226,0	605,8	0,23	0,46
0,0125	0,025	0,026	0,0167	186,7	625,0	401,5	0,29	0,46
0,0125	0,025	0,025	0,0166	201,8	605,8	399,1	0,33	0,55
0,0125	0,025	0,025	0,0192	205,7	605,8	461,6	0,33	0,44
0,0063	0,013	0,013	0,0083	84,1	300,5	199,5	0,27	0,42

Ein Vergleich der Bromionenkonzentrationen vor und nach den osmotischen Messungen läßt einen erheblichen Unterschied erkennen. Dieser Unterschied ist auf Membranhydrolyse zurückzuführen. Es ist besonders interessant, daß die Membranhydrolyse bei dem Poly-(10,2)-ammoniumbromid sehr viel größer ist als beim Polytrimethylenammoniumbromid. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Poly-(10,2)-ammoniumbromid die Bromionen wegen des größeren durchschnittlichen Abstandes der die positiven Ladungen tragenden Stickstoffatome weniger stark elektrostatisch inaktiviert sind als bei dem Polytrimethylenammoniumbromid. Um den Einfluß der Membranhydrolyse auf die Messung des osmotischen Druckes zu mildern, versuchten wir eine besonders rasche Einstellung des Gleichgewichts. In Vorversuchen wurde der zu erwartende Druck festgestellt. In weiteren Versuchen wurde dann dieser Druck eingestellt und entsprechend der Bewegung des Meniskus der Manometerdruck erhöht oder gesenkt. Dadurch konnte eine sehr rasche Einstellung erreicht werden. Trotzdem ließ sich die Membranhydrolyse nicht völlig vermeiden. Wir haben

die berechneten osmotischen Drucke \bar{p} für die Bromionenkonzentrationen vor und nach den osmotischen Messungen angegeben. Die daraus errechneten osmotischen Koeffizienten unterscheiden sich erheblich.

Diese Ergebnisse der osmotischen Messungen lassen sich mit den osmotischen Untersuchungen an den Alkalisalzen von Polyacrylsäuren¹⁾ vergleichen. Bei diesen wurde eine starke Wechselwirkung der makromolekularen polyvalenten Anionen und der monovalenten Kationen festgestellt, die sich in einer elektrostatischen Inaktivierung der Kationen auswirkt. Die polyvalenten hochmolekularen Kationen bewirken in analoger Weise eine elektrostatische Inaktivierung der monovalenten Anionen.

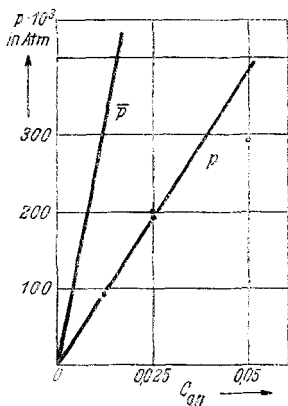


Abb. 2. Osmotischer Druck p wäßriger Lösungen von Poly-(10,2)-ammoniumbromid in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gn} bei 20°. Der berechnete osmot. Druck \bar{p} (vor der osmot. Messung) ist ebenfalls eingezeichnet

Diese elektrostatische Inaktivierung ist sicher vom Abstand der dissoziierbaren Gruppen in den Makromolekülen abhängig. Es ist zu erwarten, daß in Lösungen von Polytrimethylenammoniumbromid mit dem kleineren Abstand der ionisierbaren Gruppen die Inaktivierung wesentlich größer ist als in Lösungen von Poly-(10,2)-ammoniumbromid. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Während in Lösungen des Polytrimethylenammoniumbromids der osmotische Koeffizient etwa 0,2 beträgt, ist er in Lösungen des Poly-(10,2)-ammoniumbromids wesentlich größer und liegt bei 0,3 bis 0,5; wegen der beim Poly-(10,2)-ammoniumbromid eintretenden Membranhydrolyse, die eine Folge des größeren durchschnittlichen Abstandes der die positiven Ladungen tragenden Gruppen ist, kann dieser Wert nicht genauer bestimmt werden. Entsprechende Ergebnisse erhielt H. Overbeck²⁾ an Lösungen der Alkalisalze von Pektinsäuren.

¹⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 271 (1938).

²⁾ Unveröffentlichte Versuche.

II. Die Leitfähigkeit

Zur Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen diente die Wheatstonesche Brücke. Es wurde erdschlußfreie 50-periodige Wechselspannung (mit Eisen-Wasserstoffwiderständen zum Spannungsausgleich) und als Nullinstrument ein empfindliches Wechselstromgalvanometer der Firma Ruhstrat benutzt. Das Leitfähigkeitsgefäß aus Jenaer Glas mit platinieren Platinelektroden besaß eine Zellkonstante $C = 0,339$. Die Messungen wurden bei $20,0^{\circ}$ (Wasserthermostat) ausgeführt. Das verwendete Leitfähigkeitswasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

1. Konduktometrische Messungen an wäßrigen Lösungen von Polytrimethyldimethylammoniumbromid

Die Polyammoniumsalze sind als Tetraalkylammoniumsalze starke Elektrolyte und sind im Sinne der Debye-Hückel'schen Theorie in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit κ und der Äquivalentleitfähigkeit λ_c von der Bromionenkonzentration c_{Br} erkennt man aus Tab. 3 und Abb. 3.

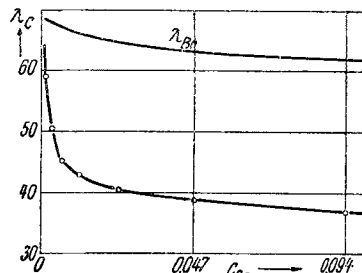
Tabelle 3

Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polytrimethyldimethylammoniumbromid in Abhängigkeit von der grundnormalen Konzentration bei 20°

c_{Br}	κ	λ_c	λ_{Br}	$\frac{\lambda_c}{\lambda_{Br}}$
0,0940	$3,48 \cdot 10^{-3}$	37,04	62,0	0,60
0,0470	$1,82 \cdot 10^{-3}$	38,74	63,0	0,61
0,0235	$9,56 \cdot 10^{-4}$	40,71	64,7	0,63
0,0117	$5,02 \cdot 10^{-4}$	42,76	66,3	0,65
0,0059	$2,65 \cdot 10^{-4}$	45,31	67,5	0,67
0,0029	$1,48 \cdot 10^{-4}$	50,51	68,3	0,74
0,0015	$8,62 \cdot 10^{-5}$	59,04	68,5	0,86

Abb. 3.
Äquivalentleitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polytrimethyldimethylammoniumbromid in Abhängigkeit von der grundnormalen Konzentration bei 20° .

Die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit λ_{Br} ist ebenfalls eingezeichnet



Zum Vergleich ist die Äquivalentleitfähigkeit λ_{Br} der Bromionen in wäßrigen Lösungen des bromwasserstoffsäuren Salzes einer starken einsäurigen Base angegeben, außerdem das Verhältnis der beiden Äquivalentleitfähigkeiten $\lambda_c/\lambda_{\text{Br}}$. Mit steigender Verdünnung nimmt die spezifische Leitfähigkeit x ab, die Äquivalentleitfähigkeit λ_c zu. Das Verhalten entspricht also demjenigen niedermolekularer Elektrolyte. Der für die Bromionen eines ein-einwertigen Salzes berechnete Anteil der Äquivalentleitfähigkeit λ_{Br} ist jedoch erheblich größer als die experimentell für das Poly-ammoniumsalz ermittelte Äquivalentleitfähigkeit λ_c . Dabei muß noch berücksichtigt werden, daß sich λ_c aus dem Leitfähigkeitsanteil der Bromionen und der polyvalenten Kationen zusammensetzt, daß also der Leitfähigkeitsanteil der Bromionen, der streng genommen allein mit λ_{Br} vergleichbar ist, noch kleiner ist als λ_c ; doch kann dieser strengere Vergleich nicht durchgeführt werden, weil die Ionenbeweglichkeit der polyvalenten Kationen nicht bekannt ist. Die Ursache für die beobachtete geringe Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen des Polyammoniumsalzes ist in der Wechselwirkung der hochgeladenen Kationen und der monovalenten Anionen zu suchen. Auch in der Leitfähigkeit äußert sich also die elektrostatische Inaktivierung der Bromionen durch die polyvalenten Kationen.

2. Konduktometrische Messungen an wäßrigen Lösungen von Poly-decamethylen-tetramethyläthylendiammoniumdibromid

Die Messungen wurden entsprechend wie beim Poly-trimethylen-dimethylammoniumbromid ausgeführt und sind in Tab. 4 und Abb. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Leitfähigkeit von Poly-decamethylen-tetramethyläthylendiammoniumdibromid bei 20° in wäßriger Lösung in Abhängigkeit von der grundnormalen Konzentration

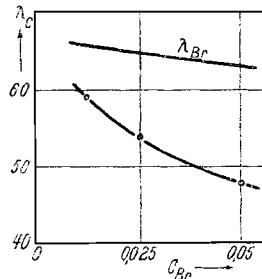
c_{Br}	x	λ_c	λ_{Br}	$\frac{\lambda_c}{\lambda_{\text{Br}}}$
0,0505	$2,42 \cdot 10^{-3}$	47,93	63,0	0,76
0,0252	$1,36 \cdot 10^{-3}$	53,88	65,0	0,83
0,0126	$7,5 \cdot 10^{-4}$	59,42	66,0	0,90

Die Leitfähigkeit des Polydecamethylen-tetramethyläthylendiammoniumdibromids ist größer als diejenige des Polytrimethylenammoniumbromids. Dieses Ergebnis war zu erwarten und ist analog den osmotischen Messungen. Die elektrostatische Inaktivierung der Bromionen ist beim Poly-(3)-ammoniumbromid größer als beim Poly-(10,2)-ammoniumbromid. Die Bromionen sind bei ersterem Produkt wegen des geringeren

Abb. 4.

Äquivalentleitfähigkeit wäßriger Lösungen von Poly-decamethylen-tetramethyläthylendiammoniumdibromid in Abhängigkeit von der grundnormalen Konzentration bei 20°.

Die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit λ_{Br} ist ebenfalls eingezeichnet



Abstandes der ionisierbaren Gruppen weniger beweglich und deshalb konduktometrisch weniger wirksam als bei letzterem. Die Ergebnisse der osmotischen und konduktometrischen Messungen stehen also in qualitativer Hinsicht in guter Übereinstimmung. Eine quantitative Auswertung ist auf Grund der bisherigen Messungen nicht möglich; sie könnte aber im Hinblick auf die Debye-Hückelsche Theorie der Elektrolyte wertvoll sein.

C. Untersuchungen an Polyäthyleniminen

I. Die OH'-Aktivität wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen

Es war zu erwarten, daß das Polyäthylenammoniumhydroxyd als Dialkylammoniumhydroxyd eine starke Base ist. Wir untersuchten potentiometrisch¹⁾ die Abhängigkeit der Hydroxylionenkonzentration an einer Verdünnungsreihe. p_{OH} und damit die OH'-Aktivität nehmen mit zunehmender Verdünnung ab (Tab. 5 und Abb. 5). Zum Vergleich führten wir entsprechende Messungen an wäßrigen Lösungen von Diäthylamin aus (Tab. 6). Das Diäthylamin ist sozusagen das Bauelement der Molekülkette des Polyäthylenimins²⁾.

¹⁾ Die Messungen wurden mit dem Hellige-Röhrenpotentiometer ausgeführt: Genauigkeit ~ 2 MV.

²⁾ Ebenso ist z. B. die Isobuttersäure das Bauelement der Polyacrylsäure. W. Kern, Ztschr. physikal. chem. (A) 181, 253 (1938).

Tabelle 5

OH-Aktivität wäßriger Lösungen von Polyäthylenimin in verschiedenen Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration

c_{gm}	p_H	OH	Zahl der nicht-ionisierten auf eine ionisierte Iminogruppe	Zahl der Makromoleküle, von denen eines eine Ladung trägt
Polymerisationsgrad 27 (<i>P</i> 27)				
0,0245	9,28	$1,38 \cdot 10^{-5}$	1749	65
0,0123	9,02	$7,59 \cdot 10^{-6}$	1486	55
0,0062	8,49	$2,24 \cdot 10^{-6}$	(2817)	(104)
0,0031	8,66	$3,31 \cdot 31^{-6}$	938	35
Polymerisationsgrad 33 (<i>P</i> 33)				
0,0557	10,17	$1,07 \cdot 10^{-4}$	(519)	(16)
0,0279	9,59	$2,81 \cdot 10^{-5}$	995	30
0,0140	9,29	$1,41 \cdot 10^{-5}$	999	30
0,0070	9,08	$8,71 \cdot 10^{-6}$	804	24
0,0035	8,82	$4,78 \cdot 10^{-6}$	728	22
0,0018	8,58	$2,75 \cdot 10^{-6}$	666	20
Polymerisationsgrad 51 (<i>P</i> 51)				
0,1113	10,49	$2,23 \cdot 10^{-4}$	498	10
0,0557	10,26	$1,31 \cdot 10^{-4}$	424	8
0,0279	10,02	$7,58 \cdot 10^{-5}$	365	7
0,0140	9,78	$4,36 \cdot 10^{-5}$	317	6
0,0070	9,54	$2,51 \cdot 10^{-5}$	279	5
0,0035	9,16	$1,04 \cdot 10^{-5}$	349	7

Tabelle 6

OH-Aktivität wäßriger Lösungen von Diäthylamin in Abhängigkeit von der molaren Konzentration

c_m	p_H	OH
0,1000	12,06	$8,32 \cdot 10^{-3}$
0,0500	11,84	$5,02 \cdot 10^{-3}$
0,0250	11,64	$3,16 \cdot 10^{-3}$
0,0125	11,44	$1,99 \cdot 10^{-3}$
0,0063	11,24	$1,25 \cdot 10^{-3}$
0,0032	10,97	$6,76 \cdot 10^{-4}$

Die Messungen zeigen, daß Diäthylamin eine wesentlich stärkere Base ist als die Polyäthylenimine. Trägt man p_{OH} gegen den Logarithmus der grundmolaren Konzentration auf,

so erhält man sowohl beim Diäthylamin als auch bei den Polyäthylenimininen Gerade¹⁾ (Abb. 6).

Bei wäßrigen Lösungen der Polyacrylsäuren und anderer polyvalenter Säuren wurde ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des p_H vom Logarithmus der grundmolaren Konzentration gefunden²⁾. Bei Polyacrylsäuren ist die H^+ -Aktivität, ebenso die Aktivität einwertiger Kationen ihrer Salze unabhängig vom Polymerisationsgrad, während dies bei den beiden untersuchten Polyäthylenimininen (Abb. 6) nicht der Fall ist. Dabei muß

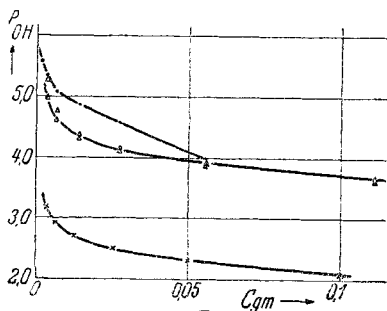


Abb. 5

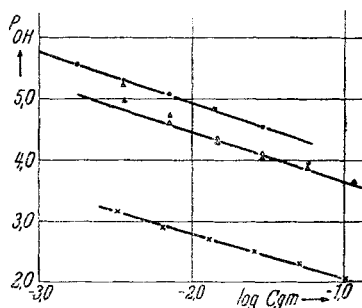


Abb. 6

Abb. 5. p_{OH} wäßriger Lösungen von Polyäthylenimininen [P 51 (Δ) und P 33 (\bullet)] und von Diäthylamin (\times) in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°

Abb. 6. p_{OH} wäßriger Lösungen von Polyäthylenimininen [P 51 (Δ) und P 33 (\bullet)] und von Diäthylamin (\times) in Abhängigkeit von $\log c_{gm}$ bei 20°

allerdings berücksichtigt werden, daß Polyacrylsäuren vom Durchschnittspolymerisationsgrad 50 bis etwa 2000 vorlagen, während es sich bei den Polyäthylenimininen um relativ niedrigpolymere Produkte handelt. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß, bei der im Vergleich zu den Polyacrylsäuren recht schwierigen Reinigung der Polyäthylenimine, diese Unterschiede auf einen verschiedenen Reinheitsgrad der beiden Produkte zurückzuführen sind.

¹⁾ W. Kern in W. Röhrs, H. Staudinger u. R. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, J. F. Lehmanns Verlag, München-Berlin 1939, S. 66.

²⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 260 (1938); Biochem. Z. 301, 344 (1939).

Der Titrationsgrad $\alpha' = \frac{OH}{c_{gm}}$ der polymeren Amine ist auffallend niedrig, besonders im Vergleich mit dem Diäthylamin. Berechnet man aus der OH'-Aktivität die Zahl der nicht ionisierten Iminogruppen, die auf eine ionisierte Iminogruppe kommen, so ergeben sich die Zahlen der Spalte 4 von Tab. 5. Es zeigt sich dabei, daß nur recht wenige Iminogruppen ionisiert sind und daß wegen des niedrigen Polymerisationsgrades nur ein Bruchteil der Makromoleküle eine Ladung trägt; in der 5. Spalte der Tab. 5 ist die durchschnittliche Zahl der Makromoleküle angegeben, von denen eines eine positive Ladung trägt; mit fallender Konzentration nimmt diese Zahl ab, wie dies erwartet werden muß. Diese Zahlen zeigen, daß die Polyäthylenimine zwar Polyamine, in wäßriger Lösung aber keine polyvalenten Basen sind. Die Ursache dieser starken Zurückdrängung der Dissoziation ist unbekannt. Ob auch die Dissoziation der Salze des Polyäthylenimins eine geringe ist, kann nur durch Untersuchung der Aktivität der Anionen von Polyäthylenimoniumsalzen festgestellt werden. Solche Untersuchungen stehen noch aus. In diesem Hinblick wäre es auch von Interesse, Titrationskurven durch potentiometrische Titration der polymeren Basen aufzustellen, wie dies für polymere Säuren geschehen ist.

II. Die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polyäthylenimin

Zu den Leitfähigkeitsmessungen wurde dieselbe Apparatur wie für die Polyammoniumbromide verwendet. Die Messungen wurden an wäßrigen Lösungen von Polyäthylenimin und zum Vergleich an solchen von Diäthylamin durchgeführt. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeit gegenüber wäßrigen Lösungen von gewöhnlichen Aminen (Diäthylamin) auffallend klein ist. Die Versuchsdaten sind in den Tab. 7 und 8 zusammengestellt; in Abb. 7 und 8 wurde die spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch aufgetragen. Beim Diäthylamin kann der Unterschied der Gesamtleitfähigkeit x_m und des aus der OH'-Aktivität berechneten Leitfähigkeitsanteils x_{OH} aus der Leitfähigkeit des Kations x_k erklärt werden. Beim Polyäthylenimin ist der Leitfähigkeitsanteil der Polykationen x_{PK} sehr groß, wesentlich größer als der entsprechende Leit-

fähigkeitsanteil der Diäthylammoniumionen im Verhältnis zu den OH-Ionen. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Hier könnten Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit der Polykationen Aufschluß geben.

Tabelle 7

Spezifische Leitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polyäthylenimininen bei 20° in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration

c_{gm}	x_{gm}	λ_{gm}	u_{OH}	$x_{OH\ ber.}$	x_{PK}	λ_{PK}
Polymerisationsgrad 27 (P 27)						
0,0245	$7,27 \cdot 10^{-5}$	2,97	171	$0,23 \cdot 10^{-5}$	$7,04 \cdot 10^{-5}$	2,87
0,0123	$5,94 \cdot 10^{-5}$	4,83	173	$0,13 \cdot 10^{-5}$	$5,81 \cdot 10^{-5}$	4,72
0,0061	$4,58 \cdot 10^{-5}$	7,51	175	$0,03 \cdot 10^{-5}$	$4,55 \cdot 10^{-5}$	7,46
0,0031	$3,08 \cdot 10^{-5}$	9,74	176	$0,05 \cdot 10^{-5}$	$2,97 \cdot 10^{-5}$	9,58
Polymerisationsgrad 33 (P 33)						
0,0557	$7,65 \cdot 10^{-5}$	1,37	168	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$5,86 \cdot 10^{-5}$	1,05
0,0278	$6,33 \cdot 10^{-5}$	2,28	171	$0,48 \cdot 10^{-5}$	$5,85 \cdot 10^{-5}$	2,10
0,0139	$4,40 \cdot 10^{-5}$	3,16	173	$0,24 \cdot 10^{-5}$	$4,16 \cdot 10^{-5}$	2,99
0,0069	$2,84 \cdot 10^{-5}$	4,11	175	$0,15 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$	3,90
0,0034	$2,34 \cdot 10^{-5}$	6,88	176	$0,08 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-5}$	6,65
0,0017	$1,76 \cdot 10^{-5}$	10,35	177	$0,05 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	10,06

Tabelle 8

Spezifische Leitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit wäßriger Lösungen von Diäthylamin bei 20° in Abhängigkeit von der molaren Konzentration

c_m	x_m	λ_m	u_{OH}	$x_{OH\ ber.}$	x_K	λ_K
0,1000	$19,37 \cdot 10^{-4}$	19,37	164	$13,64 \cdot 10^{-4}$	$5,73 \cdot 10^{-4}$	5,73
0,0500	$11,75 \cdot 10^{-4}$	23,50	168	$8,43 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	6,64
0,0250	$9,53 \cdot 10^{-4}$	38,12	171	$5,40 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^{-4}$	16,52
0,0125	$6,32 \cdot 10^{-4}$	50,56	173	$3,44 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	23,04
0,0062	$4,10 \cdot 10^{-4}$	66,13	175	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	30,97
0,0031	$2,61 \cdot 10^{-4}$	87,42	176	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	46,12
0,0015	$1,51 \cdot 10^{-4}$	100,67	—	—	—	—

III. Der osmotische Druck wäßriger Lösungen von Polyäthylenimininen

Die Messungen wurden, wie bei den Poly-n-methylenammoniumbromiden, an wäßrigen Polyäthyleniminlösungen durch-

geführt. Wir fanden das zunächst unerwartete Ergebnis, daß der experimentell gefundene Druck um eine Größenordnung größer war als er auf Grund der OH'-Konzentration erwartet werden konnte. Dieses Ergebnis läßt sich nur so

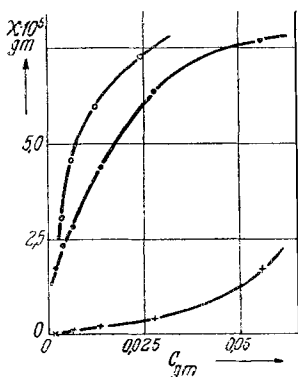


Abb. 7

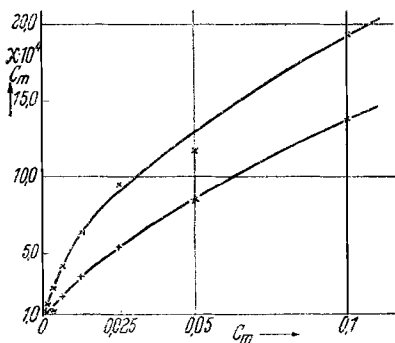


Abb. 8

Abb. 7. Spezifische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminen [P 27 (○) und P 33 (●)] in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration bei 20°. Für P 33 ist die aus der OH'-Ionenbeweglichkeit berechnete spezifische Leitfähigkeit κ_{OH} ebenfalls eingezeichnet (+)

Abb. 8. Spezifische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Diäthylamin (×) in Abhängigkeit von der molaren Konzentration bei 20°. Die aus der OH'-Aktivität berechnete Leitfähigkeit κ_{OH} ist ebenfalls eingezeichnet

erklären, daß die untersuchten Polyäthylenimine verhältnismäßig niedermolekular sind und ihre Makromoleküle einen erheblichen Anteil am osmotischen Druck ausmachen. Die Ergebnisse sind in der Tab. 9 zusammengestellt. p ist der gefundene osmotische Druck, $p(OH)$ der aus der OH'-Aktivität berechnete Anteil des osmotischen Druckes. Überdies ist in Abb. 9 der osmotische Druck gegen die grundmolare Konzentration aufgetragen.

In Tab. 10 sind die Durchschnittsmolekulargewichte und Durchschnittspolymerisationsgrade, wie sie sich aus den osmotischen Messungen ergeben, zusammengestellt, um sie mit den Darstellungsbedingungen der Produkte zu vergleichen.

Tabelle 9

Der osmotische Druck wäßriger Lösungen von Polyäthylenimininen in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration. Berechnung der Durchschnittsmolekulargewichte

c_{gm}	OH	$p \cdot 10^3$ in Atm.	$p(OH) \cdot 10^3$ ber. aus OH	$\frac{p-p(OH)}{c_{gm}}$	M	P
Polymerisationsgrad 27 (P 27)						
0,0245	$1,39 \cdot 10^{-5}$	21,8	0,33	0,89	1180	27
		21,9	0,33	0,89	1180	27
0,0123	$7,59 \cdot 10^{-6}$	6,8	0,18	0,55	1920	45
		10,9		0,89	1190	28
0,0061	$2,24 \cdot 10^{-6}$	8,5	0,05	1,40	750	17
0,0031	$3,32 \cdot 10^{-6}$	3,4	0,08	1,10	960	22
Mittel:					1200	27
Polymerisationsgrad 33 (P 33)						
0,0557	$1,07 \cdot 10^{-4}$	40,9	2,6	0,68	1500	35
		48,2	2,6	0,82	1260	29
0,0278	$2,18 \cdot 10^{-5}$	21,8	0,5	0,77	1350	31
0,0139	$1,41 \cdot 10^{-5}$	12,1	0,3	0,85	1220	28
0,0069	$8,71 \cdot 10^{-6}$	4,3	0,2	0,59	1740	40
Mittel:					1410	33
Polymerisationsgrad 51 (P 51)						
0,1114	$2,23 \cdot 10^{-4}$	73,4	5,4	0,66	(1580)	(37)
0,0557	$1,31 \cdot 10^{-4}$	24,9	3,1	0,39	2640	61
0,0278	$7,58 \cdot 10^{-5}$	11,3	1,8	0,34	3020	70
0,0139	$4,36 \cdot 10^{-5}$	8,5	1,0	0,54	1920	44
0,0070	$2,51 \cdot 10^{-5}$	6,1	0,6	0,78	1320	31
0,0035	$1,04 \cdot 10^{-5}$	2,0	0,2	0,51	2010	47
Mittel:					2180	51

Abb. 9.
Osmotischer Druck p wäßriger Lösungen von Polyäthylenimininen [P 27 (○), P 33 (●) und P 51 (△)] in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°. Die Geraden geben die auf Grund der Durchschnittspolymerisationsgrade berechneten osmotischen Drucke wieder

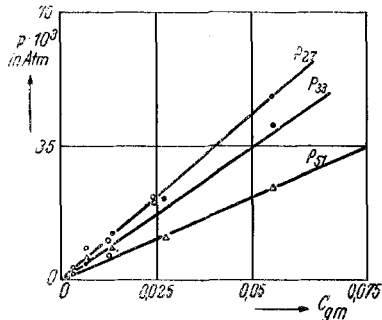


Tabelle 10

Durchschnittsmolekulargewichte M und Durchschnittspolymerisationsgrade P der Polyäthylenimine in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen

Produkt	M	P	Polymerisationsbedingungen			
			Konz.	Katalysator	Temperatur	Zeit
$P 27$	1200	27	in 10%-iger wäßriger Lösung	BF_3 -Essigsäure, 1 Tropfen auf 1 ccm Imin	Raumtemp. 60° 100°	2 Std. 5 „ 3 Tage
$P 51$	2180	51	unverdünntes Äthylenimin	BF_3 -Essigsäure, 1 Tropfen auf 1 ccm Imin	Raumtemp. 60° 100°	2 Tage 2 „ 8 „
$P 33$	1410	33	unverdünntes Äthylenimin	konz. Bromwasserstoffsäure, 1 Tropfen auf 1 ccm Imin	Raumtemp. 50°	5 Tage 2 „
$P 39$ (acetyliert)	3360	39	Durch Acetylierung von $P 33$ in Pyridin mit Essigsäureanhydrid erhalten			

Tabelle 11

Der osmotische Druck wäßriger Lösungen von acetyliertem Polyäthylenimin vom Polymerisationsgrad 39 (durch Acetylierung von $P 33$ erhalten) in Abhängigkeit von der Konzentration

c_{gm}	$p \cdot 10^3$ in Atm.	$\frac{p}{c_{\text{gm}}}$	M	P
0,0576	42,3	0,73	2780	33
0,0288	14,9	0,52	3950	46
Mittel:			3360	39

Aus diesem Vergleich können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Die Polymerisation von Äthylenimin in Verdünnung liefert unter sonst gleichen Bedingungen ein Produkt mit niedrigerem Polymerisationsgrad als in unverdünntem Zustand. Dies entspricht der allgemeinen Erfahrung, daß bei der Polymerisation in Verdünnung Produkte mit kleinerem Polymerisationsgrad erhalten werden, als in unverdünntem Zustande¹⁾.

¹⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. angew. Chem. 50, 767 (1937).

2. Polyäthylenimin *P* 51 und *P* 33 unterscheiden sich vor allem durch den Katalysator. Vielleicht ist Borfluoridessigsäure ein geeigneterer Katalysator als konzentrierte Bromwasserstoffsäure, um höhermolekulare Produkte zu erhalten. Diese Frage bedarf der weiteren Untersuchung.

3. Die Überführung des Polyäthylenimins *P* 33 in sein Acetylderivat unter Erhaltung des Polymerisationsgrades ist eine polymeranaloge Umsetzung¹⁾. Die Abweichung ist durch die Fraktionierung bei der Darstellung bedingt; die Übereinstimmung der Polymerisationsgrade ist eine befriedigende. Diese polymeranaloge Umsetzung ist ein Beweis dafür, daß das Polyäthylenimin hochmolekularen Bau besitzt und daß die durch osmotische Messungen bestimmten Molekulargewichte richtig sind.

Da die Polyäthylenimine relativ niedermolekular sind, ist die Auswertung der osmotischen Messungen einfacher als bei sehr hochmolekularen Produkten; der gemessene osmotische Druck ist proportional der Konzentration, wie aus der Abb. 9 hervorgeht. Eine Extrapolation des für die Berechnung des Molekulargewichtes benutzten Quotienten $\frac{p - p(\text{OH})}{c}$ ²⁾ auf die Konzentration 0 ist nicht erforderlich. Molekulargewicht, bzw. Polymerisationsgrad können aus den gemessenen osmotischen Drucken aller Konzentrationen (bis $c_{\text{gm}} \sim 0,06$) berechnet werden. Dabei wurde der osmotische Druck der OH-Ionen in Rechnung gestellt. Die Schwankungen in den Molekulargewichten einer Konzentrationsreihe sind auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen; aus Mangel an Material konnte für die meisten Konzentrationen nicht mehr als eine osmotische Messung durchgeführt werden.

IV. Die Viskosität wäßriger Lösungen von Polyäthyleniminien

Viskositätsmessungen an heteropolaren Molekülkolloiden, insbesondere an synthetischen, polyvalenten, makromolekularen

¹⁾ H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 797 (1934); Z. angew. Chem. **49**, 801 (1936); Organische Kolloidchemie, Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1940, 113.

²⁾ c = Konzentration in g/Liter, also $c = c_{\text{gm}} \cdot Gm$; Gm = Grundmolekulargewicht.

Säuren, sind schon mehrfach ausgeführt worden^{1, 2)}. Die Konzentrationsabhängigkeit ist komplizierter als bei homöopolaren Molekülkolloiden. Die $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ -Werte homöopolarer Verbindungen sind in sehr verd. Lösungen konstant und steigen mit wachsender Konzentration an. Bei heteropolaren Stoffen, insbesondere bei polyvalenten, makromolekularen Säuren fallen die $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ -Werte zunächst mit zunehmender Konzentration sehr rasch ab, erreichen ein Minimum und steigen wieder an. Es zeigt sich, daß die spezifische Viskosität in einen ionalen und einen makromolekularen Faktor²⁾ zerlegt werden kann. Der ionale Faktor ist bei freien Säuren proportional der H^+ -Aktivität. Der makromolekulare Faktor ist von der Molekülgröße abhängig und verhält sich wie die spezifische Viskosität homöopolarer Verbindungen, d. h. er nimmt mit steigender Konzentration zu. In niederen Konzentrationen hat der ionale Faktor, in höheren Konzentrationen der makromolekulare Faktor maßgebenden Einfluß.

Entsprechend den Untersuchungen an polyvalenten Säuren haben wir an wäßrigen Lösungen von Polyäthylenimin (P 27, P 33 und P 51) und zum Vergleich an solchen von Diäthylamin viskosimetrische Messungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 11 und den Abb. 10 und 11 zusammengestellt.

Auch bei den hochmolekularen Aminen ist die für homöopolare Molekülkolloide bekannte Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität nicht vorhanden. η_{sp}/c_{gm} ist in verd. Lösungen nicht konstant, sondern zeigt einen starken Abfall. Ein Wiederanstieg, wie er z. B. bei Polyacrylsäuren mit steigender Konzentration festgestellt wurde, kann vermutet werden; Messungen an konz. Lösungen wurden noch nicht ausgeführt. Die 3 untersuchten Polyäthylenimine zeigen in der Größe der spezifischen Viskosität das Verhalten, das auf Grund ihrer osmotisch bestimmten Polymerisationsgrade erwartet werden

¹⁾ H. Staudinger u. E. Tromsdorff in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose. (Verlag J. Springer, Berlin 1932).

²⁾ W. Kern, Ztschr. physikal. Chem. (A) 181, 283 (1938).

Tabelle 12

Spezifische Viscosität wäßriger Lösungen von Polyäthylenimin verschiedenen Polymerisationsgrades sowie von Diäthylamin in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20° C

c_{gm}	p_{OH}	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$
Polymerisationsgrad 27 (P 27)		
0,0981	4,93	0,54
0,0491	4,86	0,65
Polymerisationsgrad 33 (P 33)		
0,0557	3,97	0,96
0,0278	4,55	1,08
0,0139	4,85	1,27
0,0069	5,06	1,57
0,0035	5,32	1,97
Polymerisationsgrad 51 (P 51)		
0,1114	3,65	1,34
0,0557	3,88	1,43
0,0278	4,12	1,51
Diäthylamin		
0,0980	2,10	0,336
0,0490	2,32	0,224

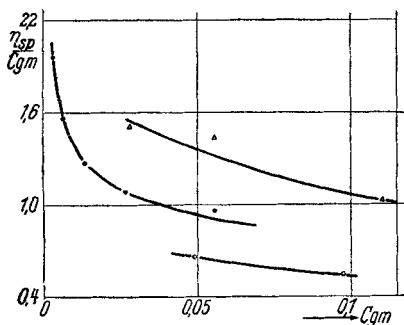


Abb. 10

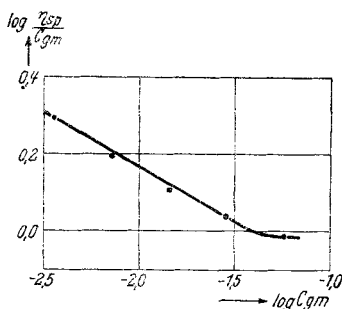


Abb. 11

Abb. 10. Spezifische Viscosität $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ wäßriger Lösungen von Polyäthylenimin [P 27 (○), P 33 (◻) und P 51 (△)] in Abhängigkeit von der grundmolaren Konzentration bei 20° C

Abb. 11. $\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ in Abhängigkeit von $\log c_{gm}$ bei wäßrigen Lösungen des Polyäthylenimins P 33

muß. Aus den Viscositätsmessungen errechnet sich für eine bestimmte Konzentration ($c_{gm} = 0,055$) ein Verhältnis der Polymerisationsgrade von 27:40:60, während osmotisch sich 27:33:51 ergeben hat. Die Abweichungen können durch die Polymolekularität¹⁾ hervorgerufen sein, da die viscosimetrischen Durchschnittsmolekulargewichte immer größer sind als die osmotischen²⁾; dies ist besonders bei unfraktionierten Polymerisaten³⁾ der Fall.

Bei freien Polyacrylsäuren ist in verd. Lösungen sowohl $\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ als auch p_H linear mit $\log c_{gm}$. Diese Beziehung hat zu der schon angeführten Zerlegung der Viscosität in einen ionalen und einen makromolekularen Faktor geführt. Die Polyäthylenimine verhalten sich ähnlich. Auch hier ist $\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ (Abb. 11) und p_{OH} (Abb. 6) in einem gewissen Konzentrationsbereich proportional $\log c_{gm}$. Aber eine einfache Zerlegung der spezifischen Viscosität in einen ionalen und einen makromolekularen Faktor ist aus den vorhandenen Versuchen nicht möglich.

Diese und die vorstehende Arbeit wurden im Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. begonnen und im Chem. Laboratorium der Universität Frankfurt a. M. abgeschlossen. Herrn Prof. Staudinger und Herrn Prof. Borsche sind wir zu Dank verpflichtet, ebenso dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft und dem Werke Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G., die unsere Arbeit durch bereitgestellte Mittel unterstützt haben.

¹⁾ G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 102 (1938).

²⁾ W. Kern, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1439 (1935).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936).