

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

Viscositätsmessungen an Estern mit unverzweigten und verzweigten Ketten

296. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von **H. Staudinger** und **H. Jörder**

(Eingegangen am 11. März 1942)

1. Untersuchungen über die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes

Für Lösungen homöopolarer Stoffe mit Fadenmolekülen besteht zwischen der Viscositätszahl $Z_\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$ und der Kettenlänge der Fadenmoleküle (n) folgender Zusammenhang:

$$(1) \quad Z_\eta = K_{\text{äqu}} \cdot n.$$

$K_{\text{äqu}}$ ist für ein bestimmtes Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur konstant, falls die Fadenmoleküle gleich solvatisiert sind²⁾.

Das durch Gleichung (1) wiedergegebene Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle steht in Beziehung zum Viscositätsgesetz für Kugelmoleküle; denn bei kettenanalogen Verbindungen, also bei Stoffen mit Fadenmolekülen gleicher Kettenlänge, wird $K_{\text{äqu}} \cdot n$ konstant²⁾; dann geht die Gleichung (1) über in

$$(2) \quad Z_\eta = K.$$

Diese Gleichung gilt für Lösungen mit Kugelmolekülen. Nur besitzt die Konstante für Kugelmoleküle eine andere Größe

¹⁾ 295. Mitt.: G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 51 (1942), im Druck.

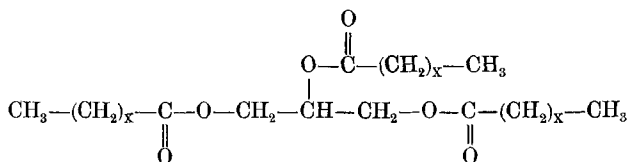
²⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, Braunschweig, II. Aufl., 1941, S. 77.

als die für kettenanaloge Fadenmoleküle. Gleichung (2) besagt für letztere folgendes von (1): Kettenanaloge Verbindungen haben die gleiche Viscositätszahl, unabhängig vom Durchmesser, also unabhängig von der Zahl der gelösten Kettenmoleküle. Experimentelle Beweise für die Gültigkeit der Gleichung (2) liegen bei Kettenmolekülen bisher noch wenig vor; denn es gelingt nur schwer, Stoffe mit Kettenmolekülen verschiedenen Durchmessers herzustellen, deren Moleküle gleich solvatisiert sind. Die Gültigkeit der Gleichung (2) wurde an Celluloseäthern bewiesen; denn Celluloseäther mit verschiedenen Alkylgruppen haben, unabhängig vom Durchmesser, die gleiche K_m -Konstante. Mit anderen Worten besitzen die verschiedenen Celluloseäther bei gleichem Polymerisationsgrad P die gleiche Viscositätszahl Z_η ¹⁾.

$$(3) \quad Z_\eta = K_m \cdot P.$$

An niedermolekularen einheitlichen Stoffen mit Kettenmolekülen verschiedenen Durchmessers sind dagegen nur wenig Untersuchungen durchgeführt worden. Viscositätsmessungen an Paraffinen²⁾ und Aminen³⁾ mit kurzen aliphatischen Seitenketten (Methyl- und Äthylgruppen) ergaben Viscositätszahlen, die der Kettenlänge der Hauptkette entsprechen. Ein besonders günstiges Beispiel für die Prüfung der Gleichung (2) sollten die Glycerinester abgeben, da diese in Lösung folgende langgestreckte Form besitzen müssen.

Formel 1



Die Viscositätszahl ihrer Lösungen soll also der der Hauptkette entsprechen. Tatsächlich ist die beobachtete Viscosi-

¹⁾ H. Staudinger u. F. Reinecke, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2521 (1938).

²⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 717 (1935).

³⁾ H. Staudinger u. K. Rössler, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 49 (1936).

Tabelle 2

Viscositätsmessungen an unverzweigten Diestern in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 20°

Substanz	n	Lösungs- mittel	$Z_{\eta} \cdot 10^3$		$Z_{\eta} 60^{\circ}$
			gef. *)	ber.	$Z_{\eta} 20^{\circ}$
Hexandioldipalmitat	40	Benzol	3,65	3,72	0,89
		CCl ₄	4,27	4,28	0,88
Decandioldipalmitat **)	44	Benzol	4,00	4,09	0,85
		CCl ₄	4,59	4,71	0,88
Sebazinsäuredicetyl- ester **)	44	Benzol	4,05	4,09	0,89
		CCl ₄	4,74	4,71	0,88

*) Mittelwerte aus mehreren Messungen.

**) Frühere Messungen vgl. H. Staudinger u. H. Moser, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 208 (1936).

stimmen mit den für die Länge der Hauptketten berechneten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Auch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität, also das Verhältnis $Z_{\eta} 60^{\circ}/Z_{\eta} 20^{\circ}$ hat den gleichen Wert wie bei Stoffen mit unverzweigten Fadenmolekülen (vgl. Tab. 2). Bei diesen Estern sind somit die Viscositätszahlen unabhängig vom Durchmesser der Fadenmoleküle, also für diese Produkte trifft Gl.(2) zu.

Tabelle 3

Viscositätsmessungen an Diestern des Octadecan(1,12)-diols in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 20°

Substanz	n	Lösungs- mittel	$Z_{\eta} \cdot 10^3$		$Z_{\eta} 60^{\circ}$
			gef.	ber.	$Z_{\eta} 20^{\circ}$
Octadecan(1,12)- dioldilaurinat	38	Benzol	3,48	3,53	0,86
		CCl ₄	4,09	4,07	0,87
Octadecan(1,12)- dioldistearat	50	Benzol	4,59	4,65	0,90
		CCl ₄	5,30	5,35	0,88
Octadecan(1,12)- dioldibehenat	58	Benzol	5,33	5,39	0,89
		CCl ₄	6,20	6,21	0,91

2. Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten in Aceton und m-Kresol

Die Größe der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten in Gleichung (1) variiert etwas mit dem Lösungsmittel. Dies hat seine Ursache darin, daß die gelösten Fadenmoleküle in verschiedenen Lösungs-

mitteln verschieden stark solvatisiert sind. Das gleiche ist auch bei dem Viscositätsgesetz für Kugelmoleküle der Fall. Dort hat die Konstante K nur in Ausnahmefällen den von Einstein berechneten Wert 0,0025. Ein solcher Fall liegt vor, wenn die Solvataion der gelösten kugelförmigen Teilchen vernachlässigt werden kann, wie z. B. bei Latexteilchen¹⁾. In der polymerhomologen Reihe der Glykogene hat die Konstante infolge der starken Solvataion einen etwa 5-mal höheren Wert als die berechnete²⁾.

Die Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten erfolgte zumeist an Lösungen von Paraffinkohlenwasserstoffen oder von Estern. Für Aceton ist der Wert für $K_{\text{äqu}}$ bisher noch nicht ermittelt worden; denn die normalen Paraffine und Ester sind in der Kälte in Aceton sehr wenig löslich. Um den $K_{\text{äqu}}$ -Wert für dieses Lösungsmittel kennenzulernen, wurden Viscositätsmessungen an leichter löslichen Estern des Oleylalkohols vorgenommen. Aus den Viscositätszahlen berechnet sich für $K_{\text{äqu}}$ ein Wert von $1,0 \cdot 10^{-4}$ (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4
Viscositätsmessungen an unverzweigten Estern in Aceton bei 20°

Substanz	n	$Z_{\eta} \cdot 10^3$	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$	$\frac{Z_{\eta} 40^{\circ}}{Z_{\eta} 20^{\circ}}$
Lauryloleat . . .	31	3,26	1,0	0,94
		3,14		0,93
Oleyloleat	37	3,77	1,0	0,95
		3,72		0,94

Auch am Octadecan(1,12)-dioldilaurinat und am Octadecan(1,12)-dioldistearat wurden Messungen in Aceton vorgenommen. Durch die Seitenkette sind diese Ester leichter löslich als unverzweigte Ester gleicher Kettenlänge. Beim Octadecan(1,12)-dioldistearat erfolgten die Messungen bei 30 und 40°, und der Wert für Z_{η} bei 20° wurde durch graphische Extrapolation ermittelt, da dieser Ester bei 20° noch nicht genügend löslich ist. Wie man aus der folgenden Tab. 5 er-

¹⁾ M. Bancelin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 1382 (1911); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, Braunschweig, II. Aufl. 1941, S. 67.

²⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

sieht, hat $K_{\text{äqu}}$ den gleichen Wert von $1,0 \cdot 10^{-4}$ wie bei den unverzweigten Estern. Auch $Z_{\eta} 40^{\circ} / Z_{\eta} 20^{\circ}$ zeigt normale Werte.

Tabelle 5
Viscositätsmessungen an verzweigten Estern in Aceton

Substanz	n	$Z_{\eta} \cdot 10^3$			$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$ bei 20°	$\frac{Z_{\eta} 40^{\circ}}{Z_{\eta} 20^{\circ}}$
		bei 40°	bei 30°	bei 20°		
Octadecan (1,12)- dioldilaurinat	38	3,44	3,63	3,77	1,00	0,91 0,89
		3,41	3,61	3,82		
Octadecan (1,12)- dioldistearat	50	4,67	4,79	5,01*)	1,00	0,93
		4,69	4,85			
		4,65	4,89			

*) Durch graphische Extrapolation ermittelt

Es war weiter von Interesse, die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante in m-Kresol kennen zu lernen, da in diesem Lösungsmittel die Kettengliederzahl der Polyamide aus Viscositätsmessungen ermittelt wird¹⁾. Die Tab. 6 enthält die Messungen an Estern mit unverzweigter und verzweigter Kette bei 20°.

Nach Tab. 6 haben die $K_{\text{äqu}}$ -Werte bei 20° einen starken Gang, und zwar nehmen sie mit steigender Kettengliederzahl zu und werden schließlich bei den langkettigsten Estern konstant ($K_{\text{äqu}} = 0,54 \cdot 10^{-4}$). Dieser Gang der $K_{\text{äqu}}$ -Werte hat seine Ursache darin, daß bei den relativ kurzkettigen Verbindungen die absolute Viscosität der gelösten Moleküle nicht genügend groß ist im Vergleich zur absoluten Viscosität des Lösungsmittels; denn die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Fadenmoleküle ist an die Voraussetzung gebunden, daß die absolute Viscosität des Lösungsmittels im Verhältnis zu der des gelösten Stoffes sehr klein ist.

Um diese Annahme zu beweisen, wurden die Viscositätszahlen dieser Ester bei 40° in m-Kresol bestimmt. Bei Erhöhung der Temperatur von 20° auf 40° sinkt die absolute Viscosität derselben ungefähr auf den dritten Teil, da die Assoziation bei Temperaturerhöhung stark abnimmt, zum Unterschied von rein homöopolaren Lösungsmitteln, bei denen die absolute Viscosität bei 40° nur wenig niedriger als bei 20° ist (vgl. Tab. 7).

¹⁾ Vgl. die folgende Mitteilung.

Tabelle 6
Viscositätsmessungen an Estern in m-Kresol bei 20°

Substanz	n	c	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$
Lauryloleat . .	31	32,88	1,024	0,74	0,24
		41,87	1,031	0,74	
Oleyloleat . . .	37	20,09	1,028	1,39	0,37
		31,10	1,042	1,35	
Hexandioldipalmitat	40	20,23	1,037	1,83	0,46
		25,71	1,048	1,87	
		31,08	1,057	1,83	
		38,59	1,072	1,87	
Sebazinsäure-dicetylerster	44	14,46	1,030	2,08	0,47
		22,98	1,048	2,09	
		29,53	1,060	2,03	
		37,01	1,077	2,08	
Decandioldipalmitat	44	21,87	1,051	2,33	0,53
		29,33	1,069	2,36	
		31,51	1,074	2,35	
Octadecan (1,12)-dioldistearat	50	25,41	1,069	2,71	0,54
		29,20	1,078	2,67	
Octadecan (1,12)-dioldibehenat	58	18,93	1,060	3,17	0,54

Tabelle 7

Absolute Viscosität (η) von verschiedenen Lösungsmitteln bei 20 und 40°

Lösungsmittel	η bei 20°	η bei 40°
Aceton	0,00331	0,00268
Benzol	0,00652	0,00503
Tetrachlorkohlenstoff	0,00969	0,00739
m-Kresol	0,208	0,0618

Aus den Messungen in m-Kresol bei 40° (Tab. 8) ergibt sich, daß nur das kurzkettige Lauryloleat einen etwas zu niedrigen $K_{\text{äqu}}$ -Wert besitzt. Von $n = 37$ an ist $K_{\text{äqu}}$ annähernd konstant; denn bei 40° ist die absolute Viscosität der länger-kettigen Ester im Vergleich zu der des Lösungsmittels so hoch, daß das Viscositätsgesetz gilt.

Daß die $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten der relativ kurzkettigen Ester in m-Kresol bei 20° zu klein sind, zeigt sich auch an dem Gang der Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahlen der

Tab. 8. Bei den Anfangsgliedern hat diese Temperaturabhängigkeit einen Wert von 1,5, um erst bei den höchstgliedrigen Produkten auf den Wert 0,95 herabzusinken, den man auch bei sonstigen Produkten beobachtet.

Tabelle 8
Viscositätsmessungen an Estern in m-Kresol bei 40°

Substanz	n	c	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$	$\frac{Z_\eta 40^\circ}{Z_\eta 20^\circ}$
Lauryloleat . .	31	32,38	1,036	1,11	0,36	1,5
		41,87	1,047	1,12		
Oleyloleat . .	37	20,09	1,034	1,69	0,45	1,2
		31,10	1,051	1,64		
Hexandioldipalmitat	40	20,23	1,040	1,98	0,50	1,1
		25,71	1,051	1,98		
		31,08	1,063	2,03		
		38,59	1,077	2,00		
Sebazinsäure-dicetylester	44	14,46	1,031	2,14	0,47	1,0
		22,98	1,047	2,05		
		29,53	1,059	2,00		
		37,01	1,079	2,13		
Decandioldipalmitat	44	21,87	1,052	2,38	0,54	1,0
		29,33	1,070	2,39		
		31,51	1,075	2,38		
Octadecan (1,12)-dioldistearat	50	25,41	1,067	2,64	0,52	0,96
		29,20	1,075	2,57		
Octadecan (1,12)-dioldibehenat	58	18,93	1,057	3,01	0,52	0,95

Daß bei zu kurzkettigen Verbindungen das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle nicht gültig ist, wurde schon früher bei einer Reihe von Paraffinkohlenwasserstoffen¹⁾ festgestellt. K. H. Meyer hat aus solchen Messungen den Schluß gezogen, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle nicht gültig ist. Die verschiedenen Hinweise²⁾ auf die Unrichtigkeit seiner Schlußfolgerung läßt er unbeachtet und auch in der neuesten Arbeit³⁾ führt er weiter seine „Präzisionsmessungen“ als Beleg

¹⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 717 (1935).

²⁾ H. Staudinger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 448 (1934); Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1168 (1936).

³⁾ K. H. Meyer, Kolloid-Z. 95, 70 (1941).

für die Ungültigkeit des Viscositätsgesetzes für Fadenmoleküle an. Er würde sich wohl selbst von der Unrichtigkeit seiner Schlußfolgerung überzeugen können, wenn er Viscositätsmessungen an noch kürzerkettigen Paraffinen vornehmen würde¹⁾.

3. Darstellung und Eigenschaften der Diester

Die Ester wurden durch Erhitzen von einem Mol Diol mit 2 Mol Säurechlorid hergestellt und aus Aceton umkrystallisiert²⁾.

Tabelle 9
Analysen der Diester³⁾

Lösungsmittel	Formel	% C % H		% C % H	
		berechnet		gefunden	
Hexandioldipalmitat	$C_{38}H_{74}O_4$	76,71	12,54	79,90	12,69
Octadecan(1,12)-diol-dilaurinat	$C_{48}H_{82}O_4$	77,64	12,70	77,55	12,49
Octadecan(1,12)-dioldistearat	$C_{54}H_{106}O_4$	79,15	13,05	79,27	13,39
Octadecan(1,12)-dioldibehenat	$C_{63}H_{122}O_4$	79,92	13,21	80,13	13,17

Wenn man die physikalischen Eigenschaften der Ester des Octadecan(1,12)-diols mit denen von unverzweigten Estern ähnlicher Kettenlänge vergleicht, so erkennt man, daß die Seitenketten, wie schon früher bei anderen Verbindungen beobachtet wurde, eine Erniedrigung des Schmelzpunktes⁴⁾ und eine Erhöhung der Löslichkeit⁵⁾ bewirken. Dies zeigt die folgende Tabelle.

¹⁾ H. Staudinger, Kolloid-Z. 98, 330 (1942).

²⁾ Eine größere Menge von Octadecan(1,12)-diol wurde uns von der I. G.-Farbenindustrie Ludwigshafen in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

³⁾ Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. S. Kautz ausgeführt.

⁴⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 225 (1932); H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 709 (1935).

⁵⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, a. a. O. S. 221; H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 727 (1935).

Tabelle 10

Schmelzpunkt und Löslichkeit von Estern mit unverzweigter und verzweigter Kette

Substanz	Kettenlänge	Schmp. *)	Lösungsmittel	
			Aceton	Alkohol
Hexandioldipalmitat	40	59,5—60°	s. schw. lösl.	s. schw. lösl.
Octadecan(1,12)-dioldilaurinat	38	32—33°	ll.	l.
Thapsiasäure-dicetylesther **)	50	62,5—63°	s. schw. lösl.	s. schw. lösl.
Octadecan(1,12)-dioldistearat	50	44—45°	l.	wl.
Octadecan(1,12)-dioldibehenat	58	48,5—50°	wl.	s. schw. lösl.

s. schw. lösl. = sehr schwer löslich; ll. = leicht löslich; l. = löslich; wl. = wenig löslich.

*) Die Ester mit verzweigter Kette erweichen schon etwas unterhalb des Schmelzpunktes.

**) H. Staudinger u. H. Moser, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 212 (1936).