

Zum Assoziationsverhalten von Glyceriden

VON R. SCHÖLLNER, R. KAPS UND K. RAMHOLD

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

An monomeren Glyceriden, den Grundbausteinen nichtlinearer und ölmodifizierter Polyester mit ein, zwei und mehr Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen wurde das Assoziationsverhalten in den Lösungsmitteln Toluol und Diäthylketon in Abhängigkeit von der Anzahl der funktionellen Endgruppen und der Konzentration ebullioskopisch untersucht. Bei allen verwandten Glyceriden konnte eine lineare Abhängigkeit von M_{gem} zu c festgestellt werden. Gleiche Verhältnisse ergaben sich bei der Messung des Assoziationsgrades für lineare und verzweigte Polyester. Die Temperaturgenauigkeit der Messung betrug $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei der Fraktionierung nichtlinearer und ölmodifizierter Polyester kann durch CRAIG-Verteilung¹⁾ neben der Trennung nach Molekulargewichten eine Trennung nach Polarität erfolgen. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung der Einzelfraktionen verbunden mit der Titration der COOH-Endgruppen erlaubt einen Einblick in die Struktur der Oligomeren. Aus der Anzahl der funktionellen Endgruppen und dem Molekulargewicht ist der Verzweigungsgrad nichtlinearer Oligomere erfaßbar. Eine exakte ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung wird aber erst möglich, wenn das wahrscheinlichste Assoziationsverhalten der verschiedenen polaren Oligomeren bekannt ist. Das Assoziationsverhalten wird stark von der Struktur abhängig sein. Nichtlineare Polyesteroligomere auf Basis Glykol, Glycerin-Dicarbonsäure werden anders assoziieren als Oligomere ölmodifizierter Polyester mit langkettigen Fettsäuren, und diese werden je nach der Anzahl der Endgruppen Unterschiede aufweisen.

Neben der Anzahl der assoziationsfähigen Gruppen wird das Molekulargewicht nicht ohne Einfluß auf das Assoziationsverhalten sein. In dieser Arbeit berichten wir über das Assoziationsverhalten von monomeren Glyceriden, den Grundbausteinen nichtlinearer und ölmodifizierter Polyester.

¹⁾ R. SCHÖLLNER, *Plaste und Kautschuk* **14**, 188 (1967).

Für die Molekulargewichtsbestimmung von Oligomeren bis zu $M = 50\,000$ hat sich die ebullioskopische Methode besonders im letzten Jahrzehnt bewährt. Die Osmometrie, die Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Lichtstreuung und der Ultrazentrifuge sind im niedermolekularen Bereich der ebullioskopischen Methode unterlegen.

Die Einführung der COTTRELL-Pumpe²⁾ ermöglichte eine hohe Temperaturkonstanz und gestattete die Entwicklung spezieller Mikro- und Halb-mikroebullioskope mit einer Ablesegenauigkeit von $0,001\text{ }^\circ\text{C}$. Aber erst durch die Einführung hochempfindlicher Widerstands- und Dampfdruckthermometer konnten höhere Molekulargewichte mit großer Genauigkeit durch die empfindlichere Temperaturmessung bestimmt werden. N. H. RAY³⁾ ermittelte mit Hilfe eines modifizierten MENZIES-WRIGHT-Ebullioskops und dem Gebrauch von Thermoelementen bereits Molekulargewichte bis $30\,000$. Annähernd gleiche Empfindlichkeit bei Temperaturgenauigkeiten von $5,0 \cdot 10^{-5}\text{ }^\circ\text{C}$ erreichten F. N. HILL und A. BROWN⁴⁾, M. DIMBAT und F. H. STROSS⁵⁾, R. S. LEHRLE und T. F. MAJURY⁶⁾ sowie C. A. GLOVER und R. R. STANLEY⁷⁾, deren Apparaturen sich nur in der Meßanordnung unterschieden. Eine andere einfache ebullioskopische Methode wurde von K. G. SCHÖN und K. V. SCHULZ⁸⁾ entwickelt und von G. MÜH⁹⁾ verbessert.

Mit Hilfe von Dampfdruckthermometern, deren Empfindlichkeit den Widerstandsthermometern gleicht, kann man ohne eine störanfällige Meßbrücke ebullioskopische Untersuchungen hoher Präzision ausführen. R. L. ARNETT, M. E. SMITH und O. BARRY¹⁰⁾ gaben eine Temperaturgenauigkeit von $5,0 \cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}$ bei ihren Messungen an.

Meßapparatur und Durchführung der Messungen

Da uns ein Dampfdruckthermometer hoher Präzision nicht zur Verfügung stand, entschieden wir uns für die Messung mit Widerstandsthermometern. Wir benutzten ein nachgebautes geringfügig verändertes Ebullioskop nach C. A. GLOVER und R. R. STANLEY⁷⁾. In das Temperaturmeßrohr wurde ein Thermistor eingeführt und das Meßrohr vollständig von der

²⁾ F. G. COTTRELL, J. Amer. chem. Soc. **41**, 721 (1919).

³⁾ N. H. RAY, Trans. Faraday Soc. **48**, 809 (1952).

⁴⁾ F. N. HILL u. A. BROWN, Analytic. chem. **22**, 562 (1950).

⁵⁾ M. DIMBAT u. F. H. STROSS, Analytic. chem. **29**, 1517 (1957).

⁶⁾ R. S. LEHRLE u. T. F. MAJURY, J. Polymer. Sci. **29**, 219 (1958).

⁷⁾ C. A. GLOVER u. R. R. STANLEY, Analytic. chem. **33**, 447 (1961).

⁸⁾ K. G. SCHÖN u. K. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. NF **2**, 197 (1957).

⁹⁾ G. MÜH, Kolloid-Z., Bd. **200**, 25 (1964).

¹⁰⁾ R. L. ARNETT, M. E. SMITH u. O. BARRY, J. Polymer. Sci. Part A Vol. 1, 2753 (1963).

Außenwelt abgeschlossen. Um eine gleichmäßige Wärmeverteilung um das Ebullioskop zu gewährleisten, wurde es in ein doppelwandiges Außengefäß gestellt, in dem das Lösungsmittel auf Siedetemperatur erhitzt wurde. Der Thermistor TNM 10 K \pm 10% aus dem VEB Keramische Werke Hermsdorf diente zur genauen Messung der Siedepunktserhöhung. Er wurde als temperaturabhängiger Widerstand R_x an eine WHEATSTONSche Präzisionsmeßbrücke geschaltet. Diese wurde bei gleichbleibender Siedetemperatur des Lösungsmittels im Ebullioskop auf Null abgeglichen. Eingeworfene Substanz verändert die Siedetemperatur des Lösungsmittels und damit den Widerstand des Thermistors. Durch diese Widerstandsänderung tritt ein Stromfluß in der Brückendiagonalen auf, der unmittelbar molekulargewichtabhängig ist. Diese Aussage ist für unsere Messungen zutreffend. Einmal ist die Siedepunktserhöhung klein. Die Temperaturdifferenz beträgt höchstens einige hundertstel Grad C. In diesem Bereich kann die Kurve $R = f(t)$ als Gerade betrachtet werden. Zum anderen ist durch diese geringe Widerstandsänderung des Thermistors die Änderung des Brückenstromes gering (Größenordnung 10^{-8} A). Damit ist auch die Abhängigkeit zwischen Widerstandsänderung und Diagonalenstrom hinreichend linear. Zur Druckkonstanthaltung wurde ein Puffergefäß angeschlossen, um differenzielle Messungen zu umgehen. Wir verwendeten ein doppelzylindrisches Gefäß. Das in seinem Zwischenraum fließende Wasser temperierte den 50 l fassenden inneren Zylinder und gleichzeitig den Kühler des Ebullioskops.

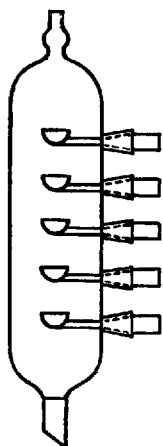


Abb. 1. Mechanische Einfüllvorrichtung aus Glas

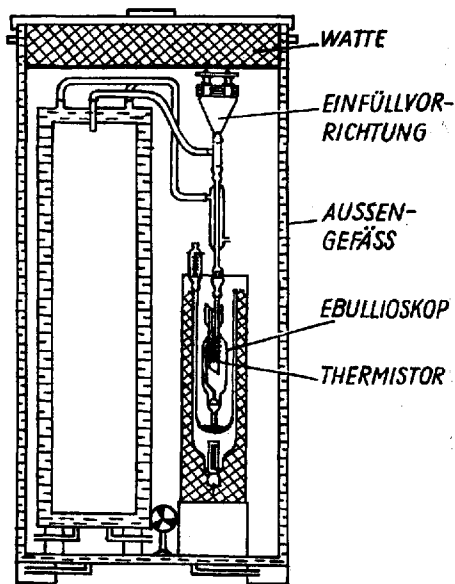


Abb. 2. Skizze der Gesamtapparatur

Um mehrere Proben hintereinander messen zu können, ohne das eingestellte Drucksystem durch Öffnen und Schließen ständig zu stören, wurde die in Abb. 1 gezeigte Einfüllvorrichtung gebaut, die es ermöglichte, 5 Messungen durchzuführen. Die Substanz wurde in kleine Silbertöpfe eingewogen, oberflächlich angeschmolzen und dann in die Einwurfschalen gestellt.

Die Temperaturschwankungen im nichttemperierten Raum wirkten sich auf die Nullpunktskonstanz ungünstig aus. Deshalb wurde das Ebullioskop mit Einfüllvorrichtung und das Puffergefäß in einen doppelwandigen Zylinder ($h = 180 \text{ cm}$, $d = 90 \text{ cm}$) gestellt (Abb. 2). Im Zwischenraum wurde Wasser von einem Thermostat im Umlauf gehalten. Eine 15 cm starke Watteschicht, die auf einem Zwischendeckel ausgebreitet wurde, verhinderte den Temperatureausgleich zwischen Meßgefäß und Außenraum. Ein Ventilator erzielte im Temperiergefäß eine ausreichende Luftbewegung. Für ein rasches Messen war die Probezugabe im geschlossenen System entscheidend. Die ursprüngliche mechanische Einfüllvorrichtung wurde durch eine in Abb. 2 gezeigte elektromagnetische automatische Probezugabe ersetzt, die es gestattete, 8 Messungen hintereinander durchzuführen. Permanente Magneten halten die Nickelgefäße mit den eingewogenen Proben. Oberhalb jedes Magneten war jeweils eine Spule mit Eisenkern angebracht, die durch 6 V Gleichstrom gespeist werden konnte. Beim Einschalten wird der permanente Magnet vom Eisenkern angezogen und die Probe fällt in das Meßgefäß.

Der Versuch, als Verstärker einen Schwingkondensator-Elektrometer vom Typ VA-J 51,1 des VEB Vakutronik Dresden zu verwenden, scheiterte. Der Brückengleichstrom wurde vom Elektrometer in Wechselstrom umgewandelt, über mehrere Stufen verstärkt und als Gleichstrom wieder zur Anzeige gebracht. Trotz Ausschaltung von Kriechströmen und atmosphärischen Störungen konnte die Nullpunktstrift infolge des zu niedrigen Meßkreiswiderstandes nicht vermieden werden.

Wir verzichteten deshalb auf eine schreibende Anzeige und verwandten zur Messung des Brückenstromes ein Spiegelgalvanometer mit einem Innenwiderstand von 800 Ohm und einer Empfindlichkeit von 10^{-9} mm/A . Zur Ausschaltung von Handkapazitäten wurden Galvanometer und Meßbrücke geerdet.

Die Empfindlichkeit der Meßanordnung ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\alpha = \frac{U}{8 R \cdot \alpha_G}.$$

In dieser sind die Empfindlichkeit α_G und der Widerstand R als konstante Werte anzusehen. Für R gilt:

$$R = R_1 = R_2 \approx R_3 \approx R_4 \approx R_G.$$

Die einzig veränderliche Größe stellt die Brückenspannung U dar. Es ist also günstig, U möglichst hoch zu wählen. Dem ist eine Grenze durch die Grenzleistung ohne Eigenerwärmung des Thermistors gesetzt. Diese beträgt für den verwendeten Typ TNM 10 K = 0,5 mW. Daraus errechnet sich für die Arbeitstemperatur von 100 °C eine zulässige Spannung von

$$U_T = \sqrt{N \cdot R} = \sqrt{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3} = 0,71 \text{ Volt.}$$

Da alle vier Widerstände der Brücke etwa gleich sind, erhält man als Brückenspannung

$$U \approx U_T \cdot 2 = 1,42 \text{ Volt.}$$

Um mit Sicherheit diese Grenzleistung nicht zu überschreiten, wurde die Brückenspannung mit einem Wert von 1,05 V festgelegt. Sie wurde einem Bleiakкумуляtor mit einer Spannung von 2 V entnommen, die durch Spannungsteiler auf 1,05 V reduziert wurde.

Bei der Durchführung der Messungen wurden zu Beginn zu den 20 ml Lösungsmittel eine Spatelspitze Tristearinsäureglycerid oder Stearinsäure zur Herabsetzung der Oberflächenspannung gegeben. Die Einregulierung der Temperatur des Gesamtgefäßes dauerte nach Aufheizen des Ebullioskops und des Außenmantels 1–1,5 Stunden. Nach einer 20 min. Konstanz des projizierten Lichtsignals des Galvanometers nach Abgleichung der Brücke auf Null, beginnt die Messung. Gemessen wird der Ausschlag des Lichtsignals. Seine Konstanz nach kurzer Zeit entscheidet über die Zugabe der nächsten Probe. Vor und nach jeder Meßreihe sollte die Meßbrücke auf Reproduzierbarkeit des Ausschlages bei Änderung der zehntel Ohm überprüft werden. Dazu wird die Brücke auf Null abgeglichen, und die Differenzen des Galvanometerausschlages werden bei Änderung um jeweils 0,1 Ohm notiert. Verändern sich diese während verschiedener Meßreihen, muß die ursprüngliche Meßempfindlichkeit wieder hergestellt werden. Meist genügt die gründliche Säuberung der Kontakte der Meßbrücke.

Die verwandte Apparatur gestattete keine absolute Temperaturmessung. Mit den Testsubstanzen Tristearinsäureglycerid und Distearinsäureglycerid wurden Eichmessungen durchgeführt und die für die gesamte Meßanordnung für das jeweilige Lösungsmittel charakteristische Apparatekonstante nach der Gl. (1) ermittelt.

$$K = M \cdot \Delta x / E. \quad (1)$$

In ihr gibt Δx den Ausschlag in mm und E die Einwaage in mg an. Den Wert $\Delta x / E_{\lim_{c \rightarrow 0}}$ erhält man durch graphische Extrapolation der gemessenen $\Delta x / E$ -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration auf unendliche Verdünnung bzw. durch Berechnung der Geradengleichung aus den gemessenen Werten.

Der Assoziationsgrad bei unendlicher Verdünnung (f_0) ergibt sich zu

$$f_0 = \frac{M_{\text{gem.}}}{M_{\text{ber.}}}$$

Als weitere Vergleichsbasis wählten wir den gemessenen Assoziationsgrad f_{25} bei $c = 0,025$ Mol/1000 g. Die Geradengleichungen errechneten wir nach der Fehlerausgleichsrechnung (Methode der kleinsten Quadrate). Tab. 1 gibt die Meßwerte für die Eichsubstanz Tristearinsäureglycerid wieder. Die Reproduzierbarkeit des Wertes $\Delta x/E_{\lim C \rightarrow 0} = 3,145$ wurde über einen längeren Zeitraum bewiesen. Die zur Berechnung benutzten Durchschnittswerte für $\Delta x/E$ in Abhängigkeit von c ergeben sich aus den Mittelwerten der durchgeführten Meßreihen.

Tabelle 1

Meßergebnisse zur Berechnung der Geradengleichung von Tristearinsäureglycerid

Probe	Messung I $\Delta x/E$	Messung II $\Delta x/E$	Messung III $\Delta x/E$	Φ -Werte $\Delta x/E$	Einwaage Mol/1000 g	$\Delta x/E$ $\lim C \rightarrow 0$	K
1	3,145	3,142	3,137	3,141	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,145	2800
2	3,137	3,140	3,134	3,137	$4,96 \cdot 10^{-3}$		
3	3,131	3,138	3,139	3,136	$6,04 \cdot 10^{-3}$		
4	3,128	3,136	3,135	3,133	$8,80 \cdot 10^{-3}$		
5	3,130	3,134	3,138	3,134	$12,52 \cdot 10^{-3}$		
6	3,137	3,135	3,139	3,137	$15,43 \cdot 10^{-3}$		
7	3,135	3,127	3,134	3,132	$16,61 \cdot 10^{-3}$		
8	3,136	3,125	3,126	3,129	$19,73 \cdot 10^{-3}$		

Φ = Durchschnitt

Diskussion der Meßergebnisse

Alle gemessenen Eichsubstanzen außer Tristearinsäureglycerid können sich einem Lösungsmittel gegenüber als Protonendonatoren verhalten. Diäthylketon kann demgegenüber als Protonenacceptor angesehen werden. Toluol, das zu den schwach polaren Lösungsmitteln zählt, übt einen viel geringeren Einfluß auf den Assoziationsgrad f aus als Diäthylketon. Letzteres bildet als Protonenacceptor mit den Eichsubstanzen Assoziate und erniedrigt dadurch die Eigenassoziation des Protonendonators. Diese Aussage wird durch Vergleich von f_0 für die Substanzen gemessen in Toluol und Diäthylketon bestätigt (Tab. 2). Der Assoziationsgrad f_0 für 1-Monostearinsäureglycerid beträgt in Toluol 1,205 und in Diäthylketon 1,11. Für 1-Steearinsäure-2,3-dibernsteinsäureglycerid wurde f_0 in Toluol mit 1,17 und in Diäthylketon mit 1,09 ermittelt. Eine völlige Entassoziation der Testsubstanzen durch das Lösungsmittel Diäthylketon konnte nicht erreicht werden.

Die Geraden der Abb. 3 und 4 zeigen deutliche Anstiege, die auch in den Geradengleichungen zum Ausdruck kommen (Tab. 2).

Allgemein ist für alle Meßreihen die Aussage zutreffend, daß der Faktor $F(\Delta x/E)$ mit steigenden Molzahlen der Eichsubstanzen im Lösungsmittel abnimmt und damit der Assoziationsgrad f größer wird. Da der Faktor F ,

Abb. 3. Abhängigkeit $\Delta x/E$ von c im siedenden Diäthylketon

- I = Tricarballylsäure
- II = α -Adipinsäureglycerid
- III = Bis[glycerin]-adipat
- IV = α -Monostearinsäureglycerid
- V = Triadipinsäureglycerid
- VI = α, β -Dibernsteinsäure- α' -stearinsäure-glycerid
- VII = Tristearinsäureglycerid
- VIII = Polyester Nr. 32 nach Umsatz mit Bernsteinsäureanhydrid
- IX = Polyester Nr. 3

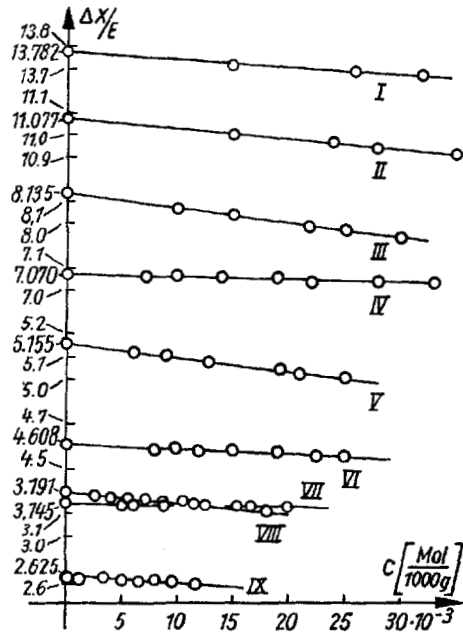
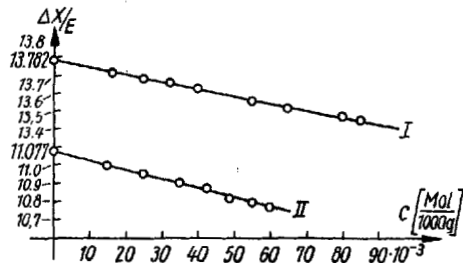


Abb. 4. Abhängigkeit $\Delta x/E$ von c im siedenden Diäthylketon

- I = Tricarballylsäure
- II = α -Adipinsäureglycerid



gemäß der Beziehung $K = M \cdot F$ dem Molekulargewicht umgekehrt proportional ist, nimmt mit steigender Konzentration für alle Stoffe das ebullioskopisch gemessene Molekulargewicht ($M_{\text{gem.}}$) und damit f zu. Eine Konzentrationsabhängigkeit des Assoziationsgrades ist von verschiedenen Substanzklassen bekannt.

Tabelle 2
Assoziationsverhalten der Testsubstanzen

Substanz	Tolbol		Diäthylketon	
	f_0	Geradengleichung	f_{25}	f_0
Bis[glycerin]-adipat			1,20	1,17
1-Adipinsäure-monoglycerid			1,17	1,15
Triadipinsäureglycerid			1,16	1,14
Tricarballoylsäure			1,16	1,15
1-Monostearinsäure-glycerid	1,205	$y = 2,260 - 0,0048 x$	1,12	1,11
1-Stearinsäure-2,3-dibernsteinsäureglycerid	1,17	$y = 1,510 - 0,0072 x$	1,10	1,09
Distearinsäureglycerid	1,01	$y = 1,55 - 0,0042 x$		
Distearinsäure-bernsteinsäureglycerid	1,02	$y = 1,390 - 0,0037 x$		
Tristearinsäureglycerid	1,00	$y = 1,15 - 0,0036 x$		
Stearinsäure	1,146	$y = 3,03 - 0,0083 x$	1,008	1,00
Polyester Nr. 32 m. B.				
Polyester Nr. 3 o. B.				
				$y = 3,145 - 0,00046 x$
				$y = 3,191 - 0,0044 x$
				$y = 2,625 - 0,0038 x$
				$y = 8,135 - 0,0070 x$
				$y = 11,077 - 0,0051 x$
				$y = 5,155 - 0,0044 x$
				$y = 13,782 - 0,0040 x$
				$y = 7,070 - 0,00122 x$
				$y = 4,608 - 0,0019 x$

Nach Abschluß unserer Untersuchungen erschien die Arbeit von H. G. ELLIAS und H. LYS¹¹⁾ über die Multimerisation an Polyäthylenglykolen, in der dargelegt wird, daß bei offener Assoziation unabhängig von der Funktionalität der Unimeren ein linearer Verlauf von $M_{\text{gem.}}$ zu c charakteristisch ist. Alle von uns untersuchten Monomeren und Polyester wiesen im untersuchten Konzentrationsbereich ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von $M_{\text{gem.}}$ zu c auf. Infolge der geringen Dimerisation der untersuchten mono-, di- und trifunktionellen Testsubstanzen mit teilweise geschlossener Assoziatbildung ergibt sich ebenfalls im untersuchten Konzentrationsbereich eine Linearität von $M_{\text{gem.}}$ zu c ¹²⁾.

Die Anstiegswinkel haben bei unseren Substanzen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unterschiedliche Werte. Es ist aber auffällig, daß diese für bestimmte Verbindungen dicht beieinander liegen. So beträgt in Diäthylketon die Neigung der Geraden für 1-Monostearinsäureglycerid $-0,00122$, für 1-Stearinsäure-2,3-dibernsteinsäureglycerid $-0,0019$, dagegen für Tricarallylsäure $-0,0040$, für Triadipinsäureglycerid $-0,0044$, für 1-Adipinsäureglycerid $-0,0051$ und für Bis[glycerin]-adipat $-0,0070$.

Der Neigungswinkel ändert sich erst merklich, wenn die Zahl der zur Assoziation befähigten Endgruppen zunimmt. Mit steigendem Wert von f fällt gleichfalls die Neigung der Geraden. Anders liegen die Verhältnisse in Toluol. Eine Abhängigkeit von f zu c ist aus den Geradengleichungen ablesbar. Die Unterschiede zwischen den Anstiegswinkeln der Geraden von Tristearinsäureglycerid und 1-Monostearinsäureglycerid in Toluol sind gering im Vergleich zu denen in Diäthylketon. Toluol wirkt weniger entassoziierend. Demzufolge ist die Abhängigkeit f zu c geringer, dafür aber f_0 größer.

Die Gesamtassoziation ist bedingt durch die Glyceridstruktur gering. Bei allen verwandten Glyceriden ist neben der offenen eine geschlossene Assoziation möglich. Dies trifft besonders für Glyceride mit zwei oder mehr COOH-Gruppen, aber auch für Glyceride mit zwei oder mehr OH-Gruppen zu.

Der Assoziationsgrad der Oligomeren ist unbekannt. Dagegen läßt sich die Abhängigkeit von f zu c ohne Kenntnis des genauen Molekulargewichtes bestimmen. Die Geradengleichungen des linearen und nichtlinearen Polyesters besitzen einen annähernd gleichen Neigungswinkel. Im Gegensatz zu den monomeren Glyceriden mit zwei funktionellen Gruppen zeigen beide Polyester auf Grund der offenen Assoziation eine größere Abhängigkeit von f zu c . Eingehendere Untersuchungen an Oligomeren müssen die Abhängigkeit von f_{25} zu den Molekulargewichten der Oligomeren bei einem bestimm-

¹¹⁾ H. G. ELLIAS u. H. LYS, Makromolekulare Chem. **96**, 64 (1966).

¹²⁾ H. G. ELLIAS, Helv. chim. Acta **48**, 1018 (1965).

ten Lösungsmittel zeigen. Tristearinsäure-, Distearinsäure- und Distearinsäure-bernsteinsäure-glycerid assoziieren in Toluol und Diäthylketon nicht. Die eine OH- bzw. COOH-Endgruppe kommt infolge der räumlichen Behinderung durch die Stearinsäurereste im Gegensatz zur Stearinsäure nicht zur Geltung. Auch K. L. WOLF und G. METZGER¹³⁾ fanden für Stearinsäure in unendlich verdünnter benzolischer Lösung assoziierte Moleküle, dagegen konnten sie beim Octadecylalkohol keine Assoziation feststellen. Bei den mono- aber auch difunktionellen Testsubstanzen konnten wir keine größeren Unterschiede im Assoziationsgrad zwischen Verbindungen mit OH- und COOH-Endgruppen ermitteln.

Wohl besitzt 1-Stearinsäure-2,3-dibernsteinsäureglycerid in Toluol und Diäthylketon gegenüber 1-Monostearinsäureglycerid etwas geringere f_0 -Werte. Eigenartigerweise führen dabei die OH-Gruppen zu einem, wenn auch schwach ausgeprägten, größeren Assoziationsvermögen. Dies kann auf einen evtl. größeren Anteil geschlossener Assoziate infolge der beiden benachbarten COOH-Gruppen im Molekül zurückgeführt werden. Auch bei den Glyceriden mit drei funktionellen Endgruppen ist es ohne größere Bedeutung für f , ob in einer Verbindung drei COOH- oder eine COOH- und zwei OH-Gruppen vorliegen. Die Unterschiede zwischen f_{25} von 1-Adipinsäuremonoglycerid, Triadipinsäureglycerid und Tricarballysäure liegen fast in der Fehlergrenze. Es ist sicher kein Zufall, daß dabei wiederum die Verbindungen mit den meisten OH-Gruppen das höchste Assoziationsvermögen zeigen.

P. DEBYE und H. COLL¹⁴⁾ untersuchten das Assoziationsverhalten von Monocaprin durch Dampfdruckmessungen in Benzol bei 30°C. Sie fanden einen Assoziationsgrad von 1,10, der mit steigender Temperatur abnahm.

Aus unseren Meßergebnissen ist ablesbar, daß mit steigender Zahl der in den Testsubstanzen vorliegenden aktiven Endgruppen der Assoziationsgrad in Diäthylketon zunimmt. Mit steigender Zahl der funktionellen Endgruppen wird aber die weitere Erhöhung von f_{25} pro hinzukommende OH- bzw. COOH-Gruppe geringer.

Beschreibung der Versuche

1. Reinigung der Lösungsmittel

Die Reinigung von Toluol

Toluol wurde mehrere Stunden mit konz. H_2SO_4 bei ständiger Erneuerung derselben geschüttelt bis diese sich nicht mehr verfärbte und anschließend das Toluol mit Wasser säurefrei gewaschen. Die Entfernung des Wassers erfolgte durch acetotrope Destillation. Der

¹³⁾ K. L. WOLF u. G. METZGER, Liebigs Ann. Chem. **563**, 157 (1949).

¹⁴⁾ P. DEBYE u. H. COLL, J. Colloid Sci. **17**, 220 (1962).

Hauptlauf wurde über eine 40stufige Glockenbodenkolonne mit Vakuummantel nach BRUNS bei einem Rücklaufverhältnis von 1:20 rektifiziert.

Kp. ₇₆₀ : 110,4 °C	Lit. ¹⁵): Kp. ₇₆₀ : 110,58 °C
n _D ²⁵ : 1,4941	Lit. ¹⁶): n _D ²⁵ : 1,49392

Die Reinigung von Diäthylketon

Diäthylketon wurde über eine 40stufige Glockenbodenkolonne nach BRUNS bei einem Rücklaufverhältnis von 1:20 rektifiziert.

Kp. ₇₆₀ : 101,5 °C	Lit. ¹⁷): Kp. ₇₆₀ : 101,7 °C
n _D ²⁵ : 1,3921	Lit. ¹⁸): n _D ²⁵ : 1,39220

2. Die Darstellung und Reinigung der Eichsubstanzen

Tristearinsäureglycerid

Das Rohprodukt wurde durch Umsatz von Glycerin mit überschüssigem Stearinsäurechlorid mit Pyridin in Chloroform und nachträglicher bekannter Aufarbeitung erhalten. Die Reinigung von Stearinsäure erfolgte durch Extraktion der Ätherlösung mit 5proz. Sodaauflösung. Durch Säulenchromatographie über Silikagel¹⁹ wurde es von Mono- und Distearinsäureglycerid befreit. Nach anschließender zweimaliger Umkristallisation aus Äther enthielt das Triglycerid keine Fremdstoffe mehr, wie durch Auftragen großer Substanzmengen dünnschichtchromatographisch festgestellt werden konnte. Schmp. 54,2 °C (nach BOETIUS, Lit.²⁰): Schmp. 54,9 °C.

1-Monostearinsäureglycerid

Es wurde aus 1-Stearoyl-2,3-isopropyliden-glycerin durch Hydrolyse mit konz. HCl²¹ hergestellt. Anschließend wurde es säulenchromatographisch gereinigt und zweimal aus Äther umkristallisiert. Dünnschichtchromatographisch konnten keine Fremdstoffe festgestellt werden. Schmp. 73,4 °C (nach BOETIUS, Lit.²²): Schmp. 73,4–73,9 °C.

1-Stearinsäure-2,3-dibernsteinsäureglycerid

Nach der Methode von W. KERN, R. MUNDT u. K. H. SCHMIDT²³ wurden die Hydroxygruppen des 1-Monostearinsäureglycerides mit Bernsteinsäure verestert. Nach Ab-

¹⁵) L. C. GIBBONS, J. F. THOMPSON, T. W. REYNOLDS, J. I. WRIGHT, H. H. CHANAN, J. M. LAMBERTI, H. F. HIPSHER u. J. V. KARABINOS, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1130 (1946).

¹⁶) J. W. WILLIAMS u. I. J. KRCHMA, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1892 (1926).

¹⁷) J. C. RINTELEN jr., J. H. SAYLOR u. P. M. GROSS, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1129 (1937).

¹⁸) D. M. COWAN, G. H. JEFFERY u. A. I. VOGEL, J. chem. Soc. (London) **1940**, 174.

¹⁹) P. QUINLIN u. H. I. WEISER jr., J. Amer. Oil Chemists' Soc. **29**, 59 (1952).

²⁰) E. S. LUTTEN, F. L. JACKSON u. O. T. QUIMBY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2441 (1948).

²¹) E. BAER u. H. O. L. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2086 (1945).

²²) AD. GRÜN u. R. LIMPÄCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 693 (1926).

²³) W. KERN, R. MUNDT u. K. H. SCHMIDT, Makromolekulare Chem. **17**, 219 (1959).

destillieren des Benzols wurde das abgeschiedene Rohprodukt 2 Stunden mit Wasser bei 40°C erwärmt und mehrmals aus Äther umkristallisiert. Durch Dünnschichtchromatographie konnte die Einheitlichkeit der Substanz festgestellt werden. Schmp. 68,6°C (nach BOETTUS).

$C_{29}H_{50}O_{10}$ (558,7) ber.: C 62,40; H 8,97
gef.: C 62,55; H 8,85

Distearinsäureglycerid

Distearinsäureglycerid wurde aus 1-Monostearinsäureglycerid mit Stearinsäurechlorid in der Kälte dargestellt²⁴⁾ und säulenchromatographisch gereinigt. Nach zweimaligen Umkristallisieren aus Äther konnte dünn-schichtchromatographisch nur das Gemisch von 1,2- und 1,3-Distearinsäureglycerid nachgewiesen werden, Schmp. 74,0°C (nach BOETTUS).

Distearinsäure-monobernsteinsäure-glycerid

Darstellung durch Veresterung von Distearinsäureglycerid mit Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Benzol. Nach Abdestillieren eines Teils des Benzols fiel überschüssiges Anhydrid aus und wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in Äther umkristallisiert. Die Kristalle wurden 2 Stunden bei 40°C mit Wasser erwärmt, abfiltriert und nochmals zweimal aus Äther umkristallisiert, Schmp. 73,5°C (nach BOETTUS).

$C_{43}H_{80}O_8$ (725,1) ber.: C 71,49; H 10,79
gef.: C 72,00; H 10,95

Tricarballoylsäure wurde nach H. T. CLARKE und T. F. MURRAY²⁵⁾ hergestellt. Die weiteren Testsubstanzen Bis[glycerin]-adipat, 1-Adipinsäuremonoglycerid und Triadipinsäureglycerid standen uns zur Verfügung. Über ihre Darstellung und Reinigung wird in Kürze an anderer Stelle berichtet.

3. Vorbereitung der Proben

Die zu messenden Oligomeren-Fractionen wurden zur Entfernung restlicher Lösungsmittelmengen bzw. von Wasserspuren an einer 2stufigen Ölpumpe gekoppelt mit einer Öldiffusionspumpe in einer Trockenpistole bei 80°C und einem Mindestvakuum von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr 4 Stunden in dünner Schicht getrocknet. Gleichmaßen wurden die Testsubstanzen vom Lösungsmittel befreit.

Die Reinigung des Ebullioskops erfolgte nach jeder Meßreihe nach G. MÜH⁹⁾.

4. Charakterisierung der Polyester

Polyester Nr. 32 wurde aus äquivalenten Teilen Adipinsäure und Glykol durch Aceotrope Kondensation bei 140°C dargestellt, nachträglich mit Bernsteinsäureanhydrid um-

²⁴⁾ V. J. SCHWEI, L. V. VOLKOVA u. N. A. PREOBRAJENSKIJ, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 2474 (1962).

²⁵⁾ H. T. CLARKE u. T. F. MURRAY, Organic Syntheses, Collective Volume I, 523, John Wiley and Sons, Inc. New York (1951).

gesetzt. Er besitzt eine Molekulargewichtsverteilung bis $M = 4000$. Polyester Nr. 3 wurde aus 1 Mol Adipinsäure, 1 Mol Glykol und 0,15 Mol Glycerin durch Aceotropkondensation in siedendem Toluol hergestellt. Durch CRAIG-Verteilung wurde eine Molekulargewichtsverteilung bis $M = 2500$ ermittelt.

Leipzig, Institut für Chemische Technologie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1966.