

Effect of free alkali:

The surface-tension of the solutions containing 0.2 N free sodium hydroxide is lower than the neutral solutions containing the same amount of butanol-1 in case of all the soaps. Further addition of free sodium hydroxide results in the decrease of the surface-tension. The explanation for this behaviour is that in presence of alkali, the hydrolysis of the soap is suppressed and hence the activity of the salt and the concentration of the salt in the solution increases and therefore the surface-tension decreases.

Summary

The surface-tension of neutral soap as well as of acid soap solutions in presence of different concen-

trations of butanol-1 has been determined. It has been concluded that up to 50% butanol-1 concentration, the hydrophilic oleomices exist and above 50% butanol-1 concentration lipophilic hydromices are formed. It has also been observed that the addition of free sodium-hydroxide to soap solutions, decreases the surface-tension of the solutions and this decrease in surface-tension is due to the fact that the excess of alkali suppresses the hydrolysis.

References

- 1) Angelescu, E. and Popescu D. M., *Kolloid-Z.* **51**, 247; 336 (1930).
- 2) Hutchinson, E.; *J. Colloid Sci.* **3**, 413-424 (1948).
- 3) Desalbres, L.; *Bull. Soc. Chim. (France)* **1950**, 26-28.
- 4) Bose, A. N. and Misra, J.; *Kolloid-Z.* **139**, 165 to 167 (1954).
- 5) Bose, A. N. and Mehrotra, K. N.; *J. Colloid Sci.*, 250-253 (1956).

Aus dem Textilchemischen Laboratorium der Firma Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld

Ein Versuch zu einer valenztheoretischen Begründung des feinstrukturellen Verhaltens von Polyglykoläthern

Von M. Rösch

Mit 2 Abbildungen in 3 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 4. Juni 1956)

Kürzlich wurden die Möglichkeiten einer wohlgeordneten Kettenkontraktion monosubstituierter Polyglykoläther aufgezeigt (1). Danach lag es nahe, sich Gedanken über die Ursachen des Wechsels der Polyäthylenoxyd-Ketten von der Zickzack- in eine Mäanderform zu machen. Naheliegend war auch anzunehmen, daß es sich hierbei direkt oder indirekt um die Auswirkungen von Valenzkräften handelt, auf welche der Mechanismus des Kettenwechsels zurückgeht. Ein Versuch, diese Kräfte aufzuzeigen, wird hier unternommen.

Vergegenwärtigt man sich die zickzackförmige Polyäthylenoxyd-Kette, so wird klar, daß bei einer regelmäßigen Wiederkehr von Heteroatomen in einer Kohlenwasserstoffkette intramolekulare Kräfte vorhanden sein müssen neben der üblichen van der Waalschen Anziehung zwischen den Ketten. Die intramolekularen Kräfte werden des öfteren in der Literatur zugunsten der intermolekularen vernachlässigt. Es wird sich im vorliegenden Fall aber zeigen, daß mit ersteren ein Schlüssel zum Verständnis der Kettenkontraktion von Polyäthylenoxyden gefunden werden kann.

Betrachten wir zunächst die in der Abb. 1 dargestellte Zickzackform (a) der Polyäthylenoxyd-Kette. Dabei sollen vorerst die

zwischen den O-Atomen und den Methylen-Gruppen statt der üblichen Valenzstriche eingezeichneten „Keile“ unberücksichtigt bleiben. Nehmen wir eine Elementargruppe dieser Kette, also eine $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ -Einheit, für sich losgelöst von ihren benachbarten Äthylenoxyd-Einheiten heraus, so tritt die Anordnung eines Dipols zutage. Die CH_2 -Gruppen sind als die positiven Pole, die O-Atome als die negativen Pole anzusehen. Lassen wir uns jetzt schon – obwohl noch im anderen Sinne zu gebrauchen – die in der Zickzackform (a) der Abb. 1 eingezeichneten Bindungskeile in der Art dienen, daß ihre Basis jeweils den negativen Pol, ihre Spitze dagegen den positiven Pol versinnbildlicht, so wird nunmehr deutlich, daß in der Polyäthylenoxyd-Kette in erster Näherung eine Aneinanderreihung äquidistanter permanenter Dipole vorliegt, jeweils durch die Atombindung $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ miteinander verknüpft.

Wir können nun in rein elektrostatischer Hinsicht vorgehen und dabei feststellen, daß diese Dipole bereits abwechselnd antiparallel angeordnet sind. Wie beim Wasserdipol stehen aber auch die CH_2 -Gruppen einer jeden Äthylenoxyd-Einheit als sich abstoßende Pole gleichen Ladungssinnes gegenüber. Wägen wir diese Abstoßungs- und Anziehungskräfte, die in Abb. 1 durch die punk-

tierten Geraden mit Pfeilen gekennzeichnet sind, gegeneinander ab, so ergibt sich, daß zwar ein symmetrischer Zug auf die O-Atome von ihren benachbarten CH_2 -Polen ausgeübt wird, daß aber auf die CH_2 -Gruppen selbst jeweils ein Schub (gegenseitige Abstoßung)

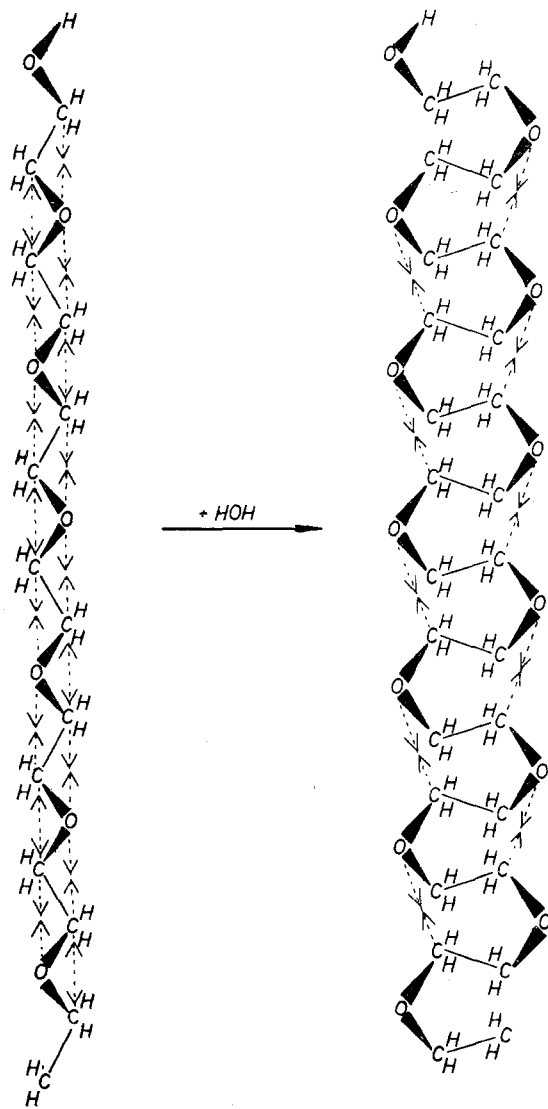


Abb. 1. Anordnung der Dipole und ihre Anziehung in der Zickzackkette *a* und der Mäanderkette *b* des Polyäthylendioxyds

zu einem Zug durch die O-Atome zusätzlich herrscht. Die koaxial beiderseits der Hauptvalenzachse des Moleküls *a* der Abb. 1 wirkenden elektrostatischen Dipolkräfte wären nach diesen Überlegungen unsymmetrisch und es ergäben sich also Spannungen innerhalb der Zickzack-Kette des Polyäthylendioxyds. Dabei ist stillschweigend die vereinfachende Voraussetzung gemacht worden,

daß die zwischenmolekularen Dipolkräfte nur innerhalb ein und desselben Moleküls wirksam sind. Man darf sie wohl bei den Polyäthylendioxyd-Derivaten als überwiegend gelten lassen, da innerhalb des Moleküls die Entfernungen geringer sind als zwischen den Molekülen und zwischen Dipolen die Anziehungskräfte proportional d^4 abnehmen. Außerdem sei auch daran erinnert, daß Äther, im Gegensatz zu Wasser und Alkoholen, nicht assoziieren.

Bei genauer Betrachtung der Zickzack-Polyäthylendioxyd-Kette wird noch zu berücksichtigen sein, daß die Abstände der CH_2 voneinander nicht exakt die gleichen sind wie ihre Abstände von den O-Atomen. Auch erkennt man, wenn man die Kette des Modells *a* horizontal hält, daß die Schwerpunkte der O-Atome und der CH_2 -Gruppen nicht genau auf einer Geraden liegen.

Im Schnitt beträgt der Abstand der Dipole voneinander etwa 2,3 Å. Berücksichtigt man nun, daß die Coulombschen Kräfte im Fall der Anziehung von Dipol zu Dipol

$$K_{DD} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{d^4},$$

so läßt sich diese Formel in unserem Fall vereinfachen, denn es ergibt sich, da hier $\mu_1 = \mu_2$:

$$K_{DD} = \frac{\mu^2}{d^4}.$$

Setzen wir willkürlich für μ den Wert 1,3 D (des Dimethyläthers)¹⁾ ein, für d den oben angegebenen Durchschnittswert von 2,3 Å, so erhalten wir

$$K_{DD} = 0,07 \cdot 10^{-4} \text{ Dyn.}$$

Für die Anziehungskraft der Ionenbeziehung eines fiktiven NaCl-Moleküls (z. B. für gasförmiges NaCl) errechnet Klages $2,37 \cdot 10^{-4} \text{ Dyn.}$ Im Vergleich zu diesem Wert beträgt der oben errechnete rund $1/34$ tel. Um aber nur in die Größenordnung von Atombindungen zu gelangen, bedarf es jedoch nicht etwa des 34fachen unseres gefundenen Wertes, sondern schätzungsweise nur des 10–20fachen. Stellen wir uns nun einfach die Vervielfachung von $0,07 \cdot 10^{-4} \text{ Dyn}$ in den Zickzack-Polyäthylendioxyd-Ketten durch die aneinandergereihten CH_2 -O- CH_2 -Gruppen vor, so würden deren sich summierende Anziehungskräfte ab mindestens 11 Äthylendioxyd-Gruppen in die Größen-

¹⁾ Das Moment des Äthylendioxyds selbst beträgt sogar 1,88, so daß bei dieser und der folgenden Rechnung möglicherweise mit noch stärkeren Zugkräften zu rechnen ist.

ordnung einer Atombindung gelangen, die Spannungen längs der Hauptvalenzachse des Moleküls würden dann die Atombindungen aus ihrer Richtung verdrehen können. Voraussichtlich wird jetzt, bevor die Valenzen „abgebogen“ werden, die freie Drehbarkeit der C-C-Valenzen in Anspruch genommen. Mit anderen Worten, die spannungsschwächeren Stellen der Polyäthylenoxyd-Kette werden auszuweichen und das geht nur senkrecht zur Molekülebene bzw. Papierebene des Modells *a* in Abb. 1 nach oben oder unten. Es resultiert ein Umklappen der keilförmigen C-O-Bindungen und eine Umformierung des gesamten Moleküls in die Anordnung der Form *b*. Hier haben aber jetzt die O-Atome Gelegenheit, sich den durch die punktierten Anziehungspfeile gekennzeichneten Methylengruppen zu nähern, womit die Anziehung sich kontinuierlich verstärkt. Dieser Kontraktionsvorgang kommt zum Stillstand, wenn O-Atom und „zugehörige“ Methylengruppe ihre höchstmögliche Näherung erreicht haben. Diese Näherung sowie die hierdurch bedingte gegenseitige Abschirmung der miteinander korrespondierenden O-Atome und Methylengruppen lassen sich in der Papierebene der Abb. 1, Form *b*, nicht so schön demonstrieren wie etwa mit den an der eingangs erwähnten Stelle (1) gebrachten Kalotten-Modellen. Es ergibt sich eine gefaltete Mäanderkette des Polyäthylenoxyds, die im Querschnitt in grober Annäherung einem Quadrat oder Rechteck gleichkommt, in dem die Dipole ungefähr gemäß der Abb. 2 verteilt sind, wobei die —-Pole mit O-Atomen, die + -Pole mit den Methylengruppen zusammenfallen, so daß ihre Zusammenlagerung den optimalen Zustand erreicht hat.

Wir müssen uns nun aber noch einem anderen Effekt zuwenden, welcher durch die Eigenart der in der vorliegenden Polyäthylenoxyd-Kette vorhandenen Atombindungen hervorgerufen wird.

Die C-O-Bindung stellt eine polare Atombindung dar, d. h. die Bahn der Bindungselektronen nimmt eine unsymmetrische Lage an infolge unterschiedlicher Rumpfladungen der beiden Atome. Mit anderen Worten bedeutet das, daß sich im Mittel die Bindungselektronen mehr beim Sauerstoff als beim Kohlenstoff aufhalten werden. Die neuere organische Chemie kennzeichnet den hierdurch hervorgerufenen Polarisierungseffekt durch einen in Richtung des Schwerpunktes des Bindungselektronenpaares keilförmig verbreiterten Valenzstrich. Dies ist auch in den

Strukturformeln der Abb. 1 geschehen, und sollte also zur Veranschaulichung der durch polare Atombindung hervorgerufenen Polarität dienen.

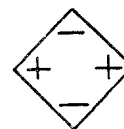
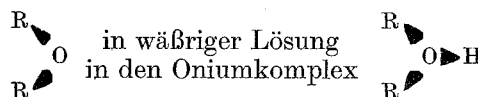


Abb. 2. Dipolanordnung im Querschnitt der Polyäthylenoxydmäanderkette (schematisch)

Da die polare Atombindung einen Übergang zur Ionenbeziehung darstellt, drückt man das Maß ihrer Polarität mittels des prozentualen Ionencharakters aus. Erhöht sich die Polarität, so zeichnet man den Valenzkeil entsprechend stärker.

In unserem Fall wird nun eine solche Verstärkung der Polarität auftreten, wenn der normalerweise schwach polarisierte Körper



übergeht. Nehmen wir einmal an, daß infolge einer solchen Verstärkung der Polarität – wie sie auch in Abb. 1 durch die breiten Keile der Mäanderkette demonstriert wird – das Moment μ eines jeden Dipols der Polyäthylenoxyd-Kette 2,0 *D* erreichen würde, so können wir jetzt unter den Voraussetzungen obiger Rechnung für die elektrische Anziehung der Dipole schreiben:

$$K_{DD} = \frac{4,0 \cdot 10^{-36}}{25,7 \cdot 10^{-32}} = 0,155 \cdot 10^{-4} \text{ Dyn.}$$

Bei Verzehnfachung dieses Wertes, also bei $1,55 \cdot 10^{-4}$ Dyn, sind bereits 50% der Bindungskraft eines fiktiven NaCl-Moleküls beträchtlich überschritten. Die Trennungsarbeit der C-C-Bindung sowie der C-O-Bindung liegt in der Größenordnung von etwa 50–80 kcal/Mol, und die Anziehungskraft der 10 Dipole erreicht etwa diese Größenordnung. Es läßt sich also denken, daß die sich im Polyoxoniumkomplex des wässrigen Polyäthylenoxyds und seiner Derivate summierenden stärker polarisierten Dipole diese noch eher zu einer Umlagerung zwingen können als die schwächer polarisierten Äthylenoxydeinheiten in den wasserfreien Substanzen.

In wässriger Lösung kann also die Mäanderform des Polyäthylenoxyds bevorzugt auftreten vor der Zickzackform. Wir vermögen auf Grund der – allerdings nur groben – Rechnungen abzuschätzen, daß in den wasserfreien Polyäthylenoxyd-Derivaten der Poly-

merisationsgrad von etwa 10 überschritten werden muß, damit die sich summierenden koaxial wirkenden Dipolkräfte einen Modifikationswechsel der Kette hervorrufen, daß dagegen aber in wäßriger Lösung die stärker gewordenen Zugkräfte schon bei geringerem Polymerisationsgrad eine Kontraktion der Kette hervorrufen können.

Daß diese drei Erscheinungen noch beeinflusst werden von den an den Kettenenden befindlichen Substituenten liegt auf der Hand.

Zusammenfassung

Der hier vorgenommene Versuch, die Möglichkeiten einer Kontraktion von Polyäthylenoxyd-Ketten valenz-

theoretisch zu erklären, stützt sich auf zwei Effekte:

- a) die elektrostatische Anziehung der Dipole, die durch die Äthylenoxydeinheiten gebildet werden, und
- b) auf die verstärkte Polarisierung der C-O-Bindungen bei Übergang in die Oniumstruktur.

Der erstere Effekt läßt bei einer Übersichtsrechnung die Kontraktion solcher Polyäthylenoxyd-Ketten möglich erscheinen, die einen Polymerisationsgrad von mindestens 11 aufweisen. Der letztere Effekt ist geeignet, rechnerisch die Kontraktion auch von Polyäthylenoxyd-Ketten unterhalb dieser Polymerisationsstufe wahrscheinlich zu machen.

Die Darstellung läßt die zwischenmolekularen Kräfte von Molekül zu Molekül unberücksichtigt.

Schrifttum

- 1) Rösch, Kolloid-Z. **147**, 78 (1956).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch die Priorität. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der deutlich (Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H. Müller, Marburg/L., Calvinstraße 14.

Herausgeber und Verlag

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn

Periodische Erscheinungen bei Kaltverstreckung

Von F. H. Müller und Ad. Engelter

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1956)

Bei Kaltverstreckung von dünnen Terylenbändern ergaben sich häufig silberglänzende periodische Streifungen quer zur Streckrichtung. Abb. 1 gibt ein Beispiel. Weniger ausgeprägt hinsichtlich des Unterschiedes der periodisch schwankenden Transparenz können

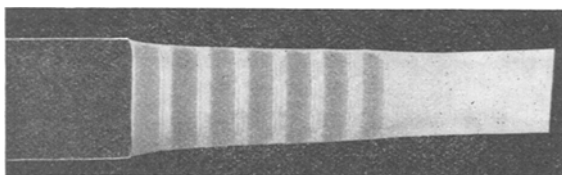


Abb. 1. Teilweise verstreckte Terylenprobe, Dicke 0,05 mm, Breite 6 mm (unverstreckt), Anfangslänge 40 mm, Verstreckungsgeschwindigkeit 0,15 mm/sec. Stahlfeder vorgeschaltet

auch Polyamidfolien der normalen Polyamidtypen diese Erscheinung zeigen. Bei dem Rilsan (Nylon 10–10) äußert sich der Effekt statt in Transparenzschwankungen in Dicken- und Orientierungsschwankungen. Die Streifen werden bei Betrachtung im polarisierten Licht gut sichtbar.

Dem Techniker ist diese Erscheinung als zuweilen auftretende, unerwünschte Störung der gleichmäßigen Verstreckung geläufig.

Nimmt man bei einer solchen Verstreckung mit periodischer Schwankung das Zugdehnungsdiagramm auf, so zeigt dieses mehr oder weniger ausgeprägt den in Abb. 2 skizzierten Charakter. Der Vergleich mit dem normalerweise bei Kaltverstreckung auftretenden Typus der Zugkraft-Dehnungs-Kurve (Abb. 3) legt folgende Erklärung nahe:

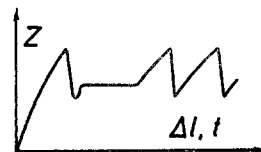


Abb. 2. Prinzipverlauf des zugehörigen Zugdehnungsdiagrammes (Kraft Z gegen Zeit oder Verlängerung)

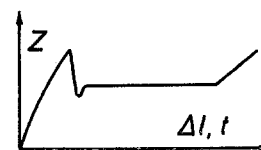


Abb. 3. Prinzipverlauf des normalen Zugdehnungsdiagrammes bei Kaltverstreckung (Kraft Z gegen Zeit t , bzw. Verlängerung Δl)