

# Viskositätsuntersuchungen an niedermolekularen Kettenmolekülen mit Sauerstoffkettengliedern\*

von G. Bier

*Forschungsinstitut für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.  
jetzt Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius & Brüning,  
US-Administration, Frankfurt a. M.-Hoechst*

Eingegangen am 3. November 1950

## ZUSAMMENFASSUNG:

Um den Einfluß von Sauerstoffatomen auf die Viskositätszahl von Kettenmolekülen zu prüfen, wurden die Distearate von Glykol, Di-, Tri-, Tetra- und Hexaglykol hergestellt und ihre Viskositätszahl bestimmt. Als Vergleichssubstanzen wurden die Distearate von  $\alpha,\omega$ -Diolen, und zwar Butandiol, Hexandiol, Decandiol, Hexadecandiol, hergestellt und ebenfalls ihre Viskositätszahl bestimmt. Die aus den beiden Meß-Serien erhaltenen Kurven divergieren mit steigendem Molekulargewicht. Für die Serie I besteht ein Zusammenhang von  $Z_\eta$  und  $M$ , der geringer als linear ist. Für die Serie II besteht ein Zusammenhang der Form  $Z_\eta = K_{\text{äqu}} \cdot n - c$ . Sauerstoffkettenglieder erhöhen stark die innere Beweglichkeit von Kettenmolekülen.

## Einleitung

Die Durchführung von Viskositätsmessungen verdünnter Lösungen von Substanzen bekannter Konstitution soll

1. empirisch die Beziehungen zwischen Kettenlänge, Konstitution und  $Z_\eta$  ergeben,
2. dem Theoretiker das experimentelle Material in die Hand geben, die betreffenden hydrodynamischen Gleichungen zu prüfen und evtl. zu ergänzen.

In zwei Beiträgen<sup>1, 2</sup> wurde kürzlich gezeigt, daß kleine strukturelle

\* Herrn Prof. Dr. H. Staudinger zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Die Makromolekulare Chemie 4 (1949) 41.

<sup>2</sup> Die Makromolekulare Chemie 4 (1949) 124.

Unterschiede von Kettenmolekülen sich sehr deutlich auf die Viskositätszahl auswirken können.

Es wurde gezeigt, daß bei ungesättigten Kettenmolekülen die Substanzen mit der *trans*-Konfiguration eine höhere Viskositätszahl haben als die Substanzen mit der *cis*-Konfiguration. Es wurde ferner gefunden, daß bei verzweigten Molekülen die Konstitution von Hauptkette und Seitenkette von großem Einfluß auf die Viskositätszahl ist. So haben z. B. Ester mit kurzen Paraffinseitenketten eine erheblich geringere Viskositätszahl als gleichlange Paraffine mit entsprechend kurzen Carbalkoxylseitenketten.

Diese Ergebnisse regten an, den Einfluß von Heteroatomen in Paraffinketten zu untersuchen. Die bisherigen Messungen an unverzweigten Modellsubstanzen sprachen im großen und ganzen dafür<sup>3</sup>, daß es für die Viskosität (und damit Gestalt) der Fadenmoleküle ohne Belang ist, ob in der Kette ein CH<sub>2</sub>-Kettenglied oder ein NH-Kettenglied oder O-Kettenglied vorhanden ist. Diese Befunde lassen sich mit manchen Erfahrungen der organischen Chemie schlecht vereinbaren, nach denen ein -O-Kettenglied die Beweglichkeit der Kette vergrößert. So gelangt man bekanntlich nach den Arbeiten von Ruzicka, Carothers und Ziegler<sup>4</sup> nur mit schlechten Ausbeuten zu Paraffinringen C<sub>9</sub>—C<sub>13</sub>. Ersetzt man das mittlere CH<sub>2</sub>-Kettenglied durch ein -O-Kettenglied, so wird der Ringschluß nach Arbeiten von Stoll, Carothers und Ziegler erleichtert und die Ausbeute erheblich gesteigert<sup>5</sup>. Es war nun denkbar, daß der Einfluß eines Heteroatoms auf die Viskositätszahl so gering ist, daß er innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode übersehen wurde. Für einen solchen Einfluß sprechen allerdings auch Messungen von Staudinger und H. Schwalenstöcker<sup>6</sup> und Staudinger und H. Schmidt<sup>7</sup> an Estern und Polyestern von Glykolen, die kleinere Viskositätszahlen als erwartet ergaben. Die Ergebnisse wurden als feste Verkürzung der Kette infolge Mäanderbildung wie bei den nachher zitierten Polyäthylenoxydarbeiten gedeutet.

Um diese Frage zu klären und evtl. größere und besser meßbare Effekte zu erzielen, wurden einheitliche Substanzen mit mehreren Sauerstoffatomen in der Kette hergestellt, nämlich unpolare Derivate niederer Polyäthylenoxyhydrate.

---

<sup>3</sup> H. Staudinger u. Mitarbeiter, *Makromol. Chem.* **3** (1949) 251.

<sup>4</sup> Zusammenfassung bei K. Ziegler, *Ber.* **67 A** (1934) 140.

<sup>5</sup> Zusammenfassung bei K. Ziegler u. H. Holl, *Ann.* **528** (1937) 143.

<sup>6</sup> H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, *Ber.* **68** (1935) 727.

<sup>7</sup> H. Staudinger u. H. Schmidt, *J. prakt. Chem.* **155** (1940) 129.

*Bisherige Messungen an Polyäthylenoxyhydraten*

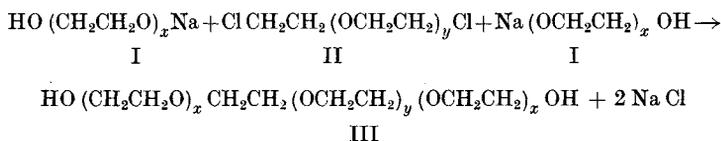
Die Viskosität von Polyäthylenoxyden wurde schon früh in der Staudingerschen Schule untersucht<sup>8, 9</sup>. Dabei ergab sich, daß der  $K_m$ -Wert der Staudingerschen Viskositätsgleichung (1)

$$Z_{\eta} = K_m \cdot M \quad (1)$$

$$Z_{\eta} = K_{\eta_{qu}} \cdot n \quad (1a)$$

zunächst mit steigendem Molekulargewicht stark abnahm und schließlich schwach abnahm und evtl. einem Grenzwert zustrebte. Bei den Diacetaten der Polyäthylenoxyde ist der Gang wesentlich geringer. Als Hauptursache des Ganges von  $K_m$  bei den Polyäthylenoxydhydraten wurde mit gutem Recht eine Assoziation angesehen, die mit steigendem Molekulargewicht (Abnahme des OH-Anteils) abnahm. Als zweite Ursache wurde die Ausbildung einer Mäanderform bei den höheren Homologen angesehen.

Fordyce, Lovell und Hibbert<sup>10</sup> stellten einheitliche Polyäthylenoxydhydrate nach folgender Reaktion dar:



Sie fanden, daß für diese Substanzen eine modifizierte Staudingersche Gleichung gilt,

$$Z_{\eta} = K_m' \cdot M + \beta \quad (2)$$

wobei  $\beta$  bei niederen Molekulargewichten größer ist als  $K_m' \cdot M$ .

Es ist bei den Substanzen der amerikanischen Autoren nicht untersucht, ob in den Lösungen tatsächlich unassoziierte Moleküle vorliegen. Es ist auch nicht wahrscheinlich, daß die beschriebenen Substanzen ganz einheitlich sind. Die oben beschriebene Reaktion erstreckt sich über mehrere Stunden bei Temperaturen  $>100^\circ$ . Es ist klar, daß gebildetes III von noch unreaktiertem I das Na austauschen und seinerseits weiterreagieren kann, so daß schwer trennbare Gemische entstehen. Eine Diskrepanz der Meßwerte von Staudinger und Fordyce ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die Produkte von Staudinger gemäß ihrer Herstellung sehr uneinheitlich sind und die Produkte von Fordyce relativ einheitlich sind.

<sup>8</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organ. Verbindungen 1932, S. 287 ff.

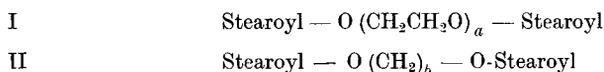
<sup>9</sup> H. Staudinger, Ann. 505 (1933) 41.

<sup>10</sup> Fordyce, E. L. Lovell, H. Hibbert, J. Am. chem. Soc. 61 (1939) 1905, 1910, 1912.

*Eigene Versuche*

Um das Problem des Einflusses von O in der Kette zu verfolgen, wurden Distearate von einheitlichen niederen Polyäthylendioxyhydraten (1—6), ferner Distearate von ( $\alpha$ ,  $\omega$ ) Polymethylenglykolen hergestellt. Es wurde die langkettige Stearinsäure als Säurekomponente verwendet, da nach Staudinger erst bei Kettenlängen über 30 Kettengliedern ein gesetzmäßiges Verhalten nach Gleichung (1a) erwartet werden konnte.

Die beiden Reihen haben die allgemeine Formel:



Wenn ein O ohne Einfluß auf die Viskosität in Lösung ist, müssen bei der graphischen Darstellung der  $Z_{\eta}$ -Werte in Abhängigkeit von der Kettengliederzahl die Meßpunkte der beiden Serien auf einer Kurve liegen.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Meßwerte angegeben. Es wurde in solcher Konzentration gemessen, daß die  $\eta_r$ -Werte zwischen 1,05 und 1,06 lagen. Die Durchlaufzeit im Ostwald-Viskosimeter betrug ca. 300 Sek. Von jeder Substanz wurden mindestens 2 Lösungen hergestellt. Jede Lösung wurde mindestens dreimal gemessen. Die angegebenen  $Z_{\eta}$ -Werte sind Mittelwerte mit einer Streuung von  $\pm 0,2$ — $0,3 \cdot 10^{-4}$ . Bei der Messung der II. Serie stellte sich heraus, daß die höheren Glieder der Reihe bei 20° nicht genügend löslich waren. Diese Reihe wurde daher bei 25° gemessen und an Hand von vorliegenden Testmessungen der  $Z_{\eta}$ -Wert von 20° berechnet ( $Z_{\eta}$  20° ca. 1,8 0/0 höher als  $Z_{\eta}$  25°). Der eventuell durch die summarische Berechnung entstandene Fehler liegt sicher innerhalb des Meßfehlers.

**Tab. 1. Die Viskositätszahlen der Distearate von Polyäthylendioxyhydraten in Benzol**

Substanz	n	.M	$Z_{\eta} \cdot 10^{-4}$ 20°	$Z_{\eta}/n$
(Stearinsäureanhydrid	37	550	32,9*	0,89)
Glykoldistearat	40	594	35,0	0,87 <sub>5</sub>
Diglykoldistearat	43	638	37,1	0,86 <sub>f</sub>
Triglykoldistearat	46	682	39,1	0,85
Tetraglykoldistearat	49	726	41,0	0,83 <sub>d</sub>
Hexaglykoldistearat	55	814	43,3	0,78 <sub>7</sub>

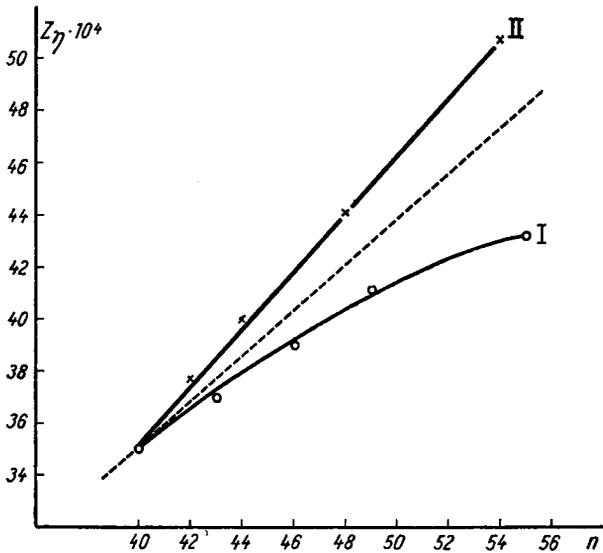
\* Ältere Messung

Die  $Z_{\eta}$ -Werte sind in der Abbildung 1 graphisch dargestellt. Die gestrichelte Kurve gibt die Werte wieder, die nach Gleichung (1a) berechnet wurden ( $K_{äqu} = 0,88 \cdot 10^{-4}$ ).

Tab. 2. Die Viskositätszahlen der Distearate von Polymethylenglykolen in Benzol

Substanz	n	M	$Z_{\eta} \cdot 10^{-4}$ 25°	$Z_{\eta} \cdot 10^{-4}$ 20° ber.	$Z_{\eta} 20^{\circ}/n$
Glykoldistearat	40	594	34,5	35,1	0,88
1.4-Butandioldistearat	42	622	37,0	37,7	0,90
1.6-Hexandioldistearat	44	650	39,3	40,1	0,91
1.10-Hexandioldistearat	48	706	43,3	44,1	0,92
1.16-Hexadecandioldistearat	54	790	49,8	50,7	0,94

Es ergibt sich folgendes interessante Bild: Die Viskosität der Substanzen der Reihe I nimmt geringer als linear proportional der Kettenlänge zu (Abnahme von  $Z_{\eta}/n$ ). Die Viskosität der Substanzen der Reihe II nimmt stärker



zu, als man nach Gleichung (1 a) berechnet (Zunahme von  $Z_{\eta}/n$ ). Für 15 Kettenglieder nimmt  $Z_{\eta}$  in der Reihe I um  $8,3 \cdot 10^{-4}$ , in der Reihe II um  $16 \cdot 10^{-4}$  zu. Es geht aus der Kurve I hervor, daß für die Reihe I wahrscheinlich eine exponentielle Beziehung gilt der allgemeinen Form:

$$Z_{\eta} = K' \cdot n^{\alpha} \quad (2)$$

wobei  $\alpha < 1$

Die Meßpunkte der Serie II kann man durch eine Gerade verbinden, die durch die Gleichung:

$$Z_{\eta} = 1,12 \cdot 10^{-4} \cdot n - 9,8 \cdot 10^{-4} \quad (3)$$

Viskositätsuntersuchungen an niedermol. Kettenmolekülen mit Sauerstoffkettengliedern wiedergegeben wird. Extrapoliert man diese Gleichung auf die Kettengliederzahl, bei der die Summanden der rechten Seite gleich groß sind, d. h. auf denjenigen Paraffinkohlenwasserstoff, der die Viskosität des Lösungsmittels nicht erhöht, so gelangt man zum Nonan. Tatsächlich haben die Paraffine mit der Kettengliederzahl  $n < 9$  eine geringere,  $n > 9$  eine größere Viskosität als Benzol. Nonan hat ungefähr dieselbe Viskosität wie Benzol. Ob die angegebene Deutung richtig ist, oder der Befund nur zufällig ist, kann erst gesagt werden, wenn mehrere Meßreihen vorliegen.

Diese Ergebnisse (bes. der Reihe I) sind unerwartet, denn bisher wurde sowohl von experimenteller Seite<sup>11</sup> wie von theoretischer Seite<sup>12</sup> betont, daß im niedermolekularen Bereich die von Staudinger aufgestellte lineare Beziehung 1 gilt.

Eine qualitative Auswertung der Reihe I ist schwierig, wie folgende Überlegung ergibt:

Wir stellen hochverdünnte Lösungen der polymerhomologen Substanzen  $A_1$  und  $A_2$  mit den Kettenlängen  $n_1$  und  $n_2$  her. Dann haben  $A_1$  und  $A_2$  die Viskositätszahlen

$$Z_{\eta, A_1} = K_1 \cdot n_1^x \text{ und } Z_{\eta, A_2} = K_1 \cdot n_2^x \quad (3a)$$

wobei  $c$  in g/l berechnet ist. Wir lassen einen evtl. 2. Summanden der Viskositätsgleichung bewußt weg, damit die Gleichungen nicht zu kompliziert werden. Für den folgenden Gedankengang ist das ohne Belang.

Vergleicht man gleichmolare Lösungen, was anschaulicher ist ( $c = \text{Mol/l}$ ), dann gilt

$$\text{für } A_1: Z_{\eta, \text{molar } A_1} = K_1 \cdot G \cdot n_1^{x+1} = K_2 \cdot n_1^{x+1} = K_2 \cdot n_1^y \quad (3b)$$

$$\text{für } A_2: Z_{\eta, \text{molar } A_2} = K_1 \cdot G \cdot n_2^{x+1} = K_2 \cdot n_2^{x+1} = K_2 \cdot n_2^y$$

( $G = \text{Gewicht eines Kettengliedes}$ )

Hängt man nun die beiden Ketten  $n_1$  und  $n_2$  zusammen, so gilt:

$$Z_{\eta(A_1+A_2)} = K_1 \cdot (n_1 + n_2)^x \text{ bzw.} \quad (4a)$$

$$Z_{\eta, \text{molar}(A_1+A_2)} = K_1 \cdot G \cdot (n_1 + n_2)^{x+1} = K_2 \cdot (n_1 + n_2)^{x+1} = K_2 (n_1 + n_2)^y \quad (4b)$$

Aus den Gleichungen 4a und 4b geht hervor, daß man einem bestimmten Kettenglied oder Kettenteil nicht generell einen konstanten Viskositätsbeitrag zuschreiben kann. Der Einfluß des angehängten  $n_2$  auf die Viskositätszahl hängt von dem schon vorhandenen  $n_1$  ab und umgekehrt.

<sup>11</sup> H. Staudinger u. Mitarbeiter, *Makromol. Chem.* **3** (1949) 251.

<sup>12</sup> W. Kuhn u. H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **26** (1943) 1444.

Es gibt nur einen Fall unter unendlich vielen möglichen, wonach einem bestimmten Kettenglied ein bestimmter Viskositätsbeitrag  $\Delta \frac{\eta_{sp}}{c}$  zugeschrieben werden kann, unabhängig von der Gesamtkettenlänge. Das ist der Fall, wenn  $x = 1$  (bzw.  $y = 2$ ) ist, wenn also Gleichung (1 a) gilt.

Bei den beiden mitgeteilten Meßreihen ist die quantitative Auswertung besonders schwierig, da keine Kontinuität in der Anordnung der Kettenglieder vorliegt.

Wir haben z. B. im Hexaglykoldistearat 2 Stearylreste, für die die Gleichung

$$Z_{\eta}^{\text{molar Paraffin}} = K_{\text{äqu}} \cdot n_1^{y_1} - c_1$$

und einen Hexaglykolrest, für den die Gleichung

$$Z_{\eta}^{\text{molar Polyglykol}} = K_{\text{äqu}_2} \cdot n_2^{y_2} - c_2 \text{ gelten mag.}$$

$$Z_{\eta}^{\text{molar (Paraffin + Polyglykol)}} = ??$$

Es ist nicht möglich, die Viskositätszahl bzw. molare Viskositätszahl der Gesamtkette zu berechnen. Es ist auch nicht möglich, aus der gemessenen Viskositätszahl bzw. molaren Viskositätszahl den Beitrag der einzelnen Kettenteile zu ermitteln, da uns die  $K_{\text{äqu}}$ ,  $y$ - und  $c$ -Konstanten nicht oder nicht genau bekannt sind. Noch komplizierter wird das Problem, wenn  $x$  bzw.  $y$  wiederum von der Kettenlänge abhängig ist<sup>13</sup>. Die hydrodynamische Lösung eines solchen Problems ist uns nicht bekannt.

Man kann allgemein aus den Kuven entnehmen, daß die Äthylenoxydkette viel beweglicher oder geknäuelter ist als eine Paraffinkette.

### Schluß

In Untersuchungen der Staudingerschen Schule seit etwa 25 Jahren und in Untersuchungen in den USA seit etwa 20 Jahren wurden die wichtigsten Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Kettenlänge experimentell ermittelt. Es wurde der dominierende Einfluß der Kettenlänge festgestellt. Dagegen sind die Zusammenhänge zwischen Feinstruktur und Viskosität bisher weniger experimentell untersucht worden. Ein Beitrag sollen die hier mitgeteilten Ergebnisse aus dem Gebiet der niedermolekularen Chemie sein. Bei einer hauptsächlich paraffinartig aufgebauten Meßreihe wurde in einem Bereich der Kettengliederzahl  $n = 40$  bis  $n = 55$  gefunden, daß  $Z_{\eta}$

<sup>13</sup> Vgl. z. B. Badgley u. H. Mark, *Frontiers in Chemistry* (New York), vol. 6 (1948), und H. Batzer, *Makromol. Chem.* 5 (1950) 5.

Viskositätsuntersuchungen an niedermol. Kettenmolekülen mit Sauerstoffkettengliedern stärker ansteigt, als es nach den bisher angegebenen  $K_{\text{aqu}}$ -Konstanten erwartet wurde. Es wurde graphisch ermittelt, daß für diese Serie die Gleichung gilt:

$$Z_{\eta} = K \cdot n^x - c$$

wobei  $x$  in dem untersuchten Bereich = 1 ist.

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse liegt zwischen  $n = 8$  und  $n = 9$ , das ist die Kettenlänge eines Paraffins, das gleiche Viskosität wie das Lösungsmittel hat.

Es sei erwähnt, daß auch die von K. H. Meyer und van der Wyk<sup>14</sup> in  $\text{CCl}_4$  gemessenen Paraffine ( $n = 17$  bis  $n = 34$ ) der gleichen Gesetzmäßigkeit folgen (vgl. Tabelle 3). Es wurde graphisch die Gleichung 5 ermittelt.

$$Z_{\eta} = 1,41 \cdot 10^{-4} \cdot n - 10,5 \cdot 10^{-4} \quad (5)$$

Tabelle 3. Viskositätsmessungen von K. H. Meyer und van der Wyk

Kohlenwasserstoff	$Z_{\eta} \cdot 10^4$ gefunden	$Z_{\eta} \cdot 10^4$ berechnet n. (5)
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	13,6	13,4
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	14,9	14,9
$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	16,2	16,3
$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	20,7	20,5
$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	26,6	26,2
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	32,1	31,8
$\text{C}_{34}\text{H}_{70}$	37,2	37,4

Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse liegt bei  $n = 7,5$ , während man ihn — aus der Viskosität des Lösungsmittels geschlossen — bei  $n = 10$  erwartet.

Werden Polyglykolkettenglieder in eine Paraffinkette eingebaut, so nimmt  $Z_{\eta}$  geringer als linear proportional der Kettenlänge zu. Aus diesem Befund kann man, wie auch aus anderen Untersuchungen schon bekannt ist, schließen, daß die Beweglichkeit einer Kette an einem O-Kettenglied größer ist als an einem  $\text{CH}_2$ -Kettenglied.

### Experimenteller Teil

Die *niederen Glykole* können durch Polymerisation von Äthylenoxyd in Gegenwart von Glykol und Alkali erhalten werden, wobei mit dem Verhält-

<sup>14</sup> K. H. Meyer u. A. J. A. van der Wyk, *Helv. Chim. Acta* **18** (1935) 1067. Die Autoren eben, auf anderm Weg berechnet und mit anderer Konzentrationsangabe, die Gleichung n:

$$\eta_{\text{sp}} \cdot 10^3 = 195,6 \cdot n - 1421$$

nis Äthylenoxyd/Glykol der mittlere Polymerisationsgrad reguliert werden kann. Bis zum Tetraglykol war eine Trennung durch fraktionierte Destillation im Vakuum über eine Kolonne möglich.

Beispiel für die Polymerisation von Äthylenoxyd:

(Vers. Nr. 20/7) 220 g Äthylenoxyd werden bei + 5° mit 372 g Glykole (enthält 1% KOH) versetzt und 4 Wochen bei dieser Temperatur gehalten. Die Grobdestillation ergab folgende Anteile:

Nr. d. Fr.	1	2	3	4	5	6	7
Kp	$\frac{114 - 125}{20 \text{ mm}}$	$\frac{125 - 140}{20 \text{ mm}}$	$\frac{140 - 165}{20 \text{ mm}}$	$\frac{125 - 140}{2 \text{ mm}}$	$\frac{140 - 160}{2 \text{ mm}}$	$\frac{160 - 170}{2 \text{ mm}}$	Rückstd.
Menge	152 g	91 g	167 g	60 g	72	17 g	25

Aus mehreren Polymerisationsansätzen wurden die gleichsiedenden Fraktionen vereinigt und durch 2fache scharfe Fraktionierung einheitliche Polyglykole erhalten.

	Kp		Kp
Diglykol	$\frac{98 - 99}{1 \text{ mm}}$	und	$\frac{128 - 130}{10 \text{ mm}}$
Triglykol	$\frac{143 - 144}{6 \text{ mm}}$	und	$\frac{116 - 118}{0,7 \text{ mm}}$
Tetraglykol	$\frac{130 - 132}{0,02 \text{ mm}}$		

Bei der Destillation des Rohproduktes wurde mehrfach beobachtet, daß mit der 1. Fraktion eine unbekannte Substanz in sehr kleinen Mengen mitging, die im Kühler erstarre. Das Produkt, vielleicht ein Ringhomologes des Dioxans, wurde nicht untersucht.

Das Hexaglykol wurde nach Fordyce und Hibbert aus  $\beta \cdot \beta'$ -Dibromdiäthyläther + Na-Diglykolat gewonnen. Ausbeute an reinem Produkt 34%.

Das Decandiol wurde durch Reduktion nach Bouveault aus Sebacinsäuredimethylester mit Isobutylalkohol und Na hergestellt. Ausbeute: 90%.

Das Hexadecandiol verdanken wir der Freundlichkeit von Professor Ruzicka, Zürich.

Der  $\beta \cdot \beta'$ -Dibromdiäthyläther kann neben der bekannten Synthese aus Diglykol + PBr<sub>3</sub> auch aus Dioxan mit wäßrigem HBr, PBr<sub>3</sub>, KBr + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten werden mit Ausbeuten von 30—50%.

Die Stearate wurden aus Stearinsäurechlorid + dem betreffenden Diol in Gegenwart eines wasserfreien Verdünners hergestellt.

Tabelle 5

Substanz	F	Summenformel	MG	C gef.	C ber.	H gef.	H ber.
Glykoldistearat	76	$C_{38}H_{74}O_4$	594,98	76,53	76,70	12,22	12,54
Di-Glykoldistearat	63,5—65,5	$C_{40}H_{78}O_5$	639,03	74,93	75,18	12,10	12,30
Tri-							
Glykoldistearat	60,5—62	$C_{42}H_{82}O_6$	683,08	73,63	73,85	11,83	12,10
Tetra-							
Glykoldistearat	49—52	$C_{44}H_{86}O_7$	727,14	72,64	72,67	11,93	11,92
Hexa-							
Glykoldistearat	47—48,5	$C_{48}H_{94}O_9$	815,24	70,64	70,71	11,58	11,62
1.4-Butandiol-							
distearat	69	$C_{40}H_{78}O_4$	623,03	77,07	77,11	12,46	12,62
1.6-Hexandiol-							
distearat	65—65,5	$C_{42}H_{82}O_4$	651,07	77,43	77,48	12,35	12,73
1.10-Decandiol-							
distearat	65,5—66,5	$C_{46}H_{90}O_4$	707,19	77,19	78,12	12,51	12,83
1.16-Hexadecandiol-							
distearat	72,5—73	$C_{52}H_{102}O_4$	791,35	78,81	78,90	12,74	13,00

Die Di-, Tri-, Tetra- und Hexaglykolstearate hatten ziemlich unscharfe Schmelzpunkte. Die Schmelzen waren trüb und wurden 1—3° über dem Schmelzpunkt klar.

Die Herstellung der Substanzen und die Viskositätsmessungen erfolgten im Herbst 1947 und Winter 1947/48. Die Analysen konnten z. T. erst nach der Währungsreform durchgeführt werden. Es war uns daher entgangen, daß das verwendete Decandiol-distearat nicht rein war (siehe obige Analysen).