

ermüdlische Ausdauer und ihre Mitarbeit an einem Thema, dessen theoretische Grundlagen gerade in den letzten Jahren so vielfach angezweifelt wurden, auf das herzlichste danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen, daß sie die experimentellen Untersuchungen, die zu dieser Arbeit notwendig waren, so tatkräftig unterstützt hat. Ebenso möchte ich den Direktionen der I.-G. Farbenindustrie Höchst, Leverkusen, Ludwigshafen und Ürdingen für das rege Interesse und die hilfreiche Unterstützung an meinen Arbeiten an dieser Stelle aufrichtig danken.

461. H. Staudinger und K. Frey¹⁾: Über hochpolymere Verbindungen, 27. Mittel. ²⁾: Viscositäts-Untersuchungen an Polystyrol-Lösungen (I.).

[Aus d. Chem. Instituten d. Techn. Hochschule in Zürich u. d. Universität Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

Lösungen von einem in der Kälte hergestellten eukolloidem Polystyrol zeigen anomale Viscositäts-Erscheinungen; sie gehorchen nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz (vergl. nachstehende 29. Mitteilung).

Solche Abweichungen sind vielfach beobachtet worden, z. B. bei Gelatine-Lösungen, Seifen und Farbstoff-Lösungen. Sie wurden von Wolfgang Ostwald³⁾ als „Struktur-Viscosität“ bezeichnet, da sie auf das Vorhandensein von Strukturen, d. h. mechanischen Zusammenhängen innerhalb des dispersen Systems, zurückgeführt wurden. Die Viscosität solcher kolloiden Lösungen wird häufig durch mechanische Einflüsse verändert, da die Strukturen zerstört werden. Sie sind tixotrop⁴⁾, wie z. B. eine Gelatine-Lösung.

Um zu untersuchen, ob die hohe Viscosität von diesen eukolloiden Polystyrol-Lösungen derartigen Einflüssen verdankt wird, studierten wir, ob und wie sich die Viscosität derselben unter den verschiedensten Einflüssen ändert. Diese Arbeiten waren bei Beginn unserer Untersuchungen über die Konstitution der hochpolymeren Substanzen von Bedeutung, denn wenn die Viscosität solcher Lösungen z. B. durch rein mechanische Einflüsse verändert werden könnte, so wären die Rückschlüsse, die wir jetzt aus der Viscosität einer Lösung auf deren Molekulargewicht ziehen, nicht richtig. Die Erscheinung besonders hoher Viscosität wäre nicht auf das Vorliegen von langen Molekülen zurückzuführen, sondern sie wäre ein Kolloidphänomen, wie bei Vanadinpentoxyd-Solen, wo sich einzelne Teilchen zu größeren Gebilden zusammenlagern. Ein Urteil über die Konstitution des Körpers könnte durch Viscositäts-Untersuchungen nicht erhalten werden. Viscositäts-Unterschiede der Lösungen wären darauf zurückzuführen, daß eine mehr oder weniger starke

¹⁾ Diese Untersuchungen wurden im Jahre 1925/26 durchgeführt.

²⁾ 26. Mitteilung voranstehend.

³⁾ W. Ostwald, Ztschr. Kolloidchem, **36**, 99 [1925]; vergl. auch Ztschr. physikal. Chem. **111**, 62 [1924].

⁴⁾ Nach einem Vorschlag von Péterfi, vergl. Freundlich, B. **61**, 2227 [1928].

Strukturierung der einzelnen Teilchen vorhanden wäre. Und dies würde der Auffassung vieler Kolloidchemiker entsprechen.

Wir schüttelten deshalb Lösungen eines Poly-styrols, das durch Polymerisation in der Kälte hergestellt war, und das schon in verd., 1-proz. Lösung sehr hochviscose Lösungen liefert, tagelang intensiv auf der Schüttelmaschine mit dem Ergebnis, daß sich dabei die Viscosität nicht verändert⁵⁾. Es ist einerlei, ob man in Sauerstoff- oder in Kohlensäure-Atmosphäre schüttelt. Die Poly-styrol-Lösungen werden also in der Kälte, zum Unterschied von Kautschuk-Lösungen, nicht autoxydiert, und dies ist für die Messungen und für die weiteren Untersuchungen der folgenden Arbeiten wichtig.

Tabelle Nr. 1.

50 ccm einer 0.1-mol. Poly-styrol-Lösung werden 9 Tage geschüttelt.

Lösung	Ausflußzeit Benzol = 3.4 sec. einer		relative Viscosität η einer	
	0.1- mol/Lösg.	0.05- mol/Lösg.	0.1- mol/Lösg.	0.05- mol/Lösg.
1. Nicht geschüttelte Lösung.	102.2 sec.	22.0 sec.	30	6.5
2. Mit CO ₂ geschüttelt	101.1 „	21.2 „	30	6.2
3. Mit O ₂ geschüttelt.	100.9 „	21.0 „	30	6.2

Die hochviscose Poly-styrol-Lösung verhält sich also ganz anders als tixotrope Kolloidlösungen.

Auch bei monatelangem Stehen ändert sich die Viscosität einer Poly-styrol-Lösung nicht, wenn dieselbe unter Luft-Abschluß zugeschmolzen aufbewahrt wird. Es tritt also hier keine Alterung ein, weil sich die Moleküle nicht verändern, im Gegensatz zu vielen Assoziations-kolloiden, wo eine Ordnung der einzelnen Teilchen erfolgen kann, die sich in Viscositäts-Änderungen bemerkbar macht. Wir ließen weiter eukolloide Poly-styrol-Lösungen einen Tag bei 0°, bei -80° bzw. -180° in verschiedenen Lösungsmitteln stehen, dann wurde die Ausflußzeit wieder bei 20° gemessen mit dem Ergebnis, daß keine Veränderung in der Viscosität erfolgt war, auch nicht, nachdem die Lösung völlig gefroren war.

Tabelle 2.

Lösung	0.1-mol/Benzol- Lösg. ⁶⁾	0.1-mol/CCl ₄ - Lösg.	0.05-mol/CS ₂ - Lösg.
Nicht gekühlte Lösung..	2170 sec.	250 sec.	65.4 sec.
Auf 0° gekühlte Lösg. . . .	2140 „	249 „	66.4 „
Auf -80° gekühlte Lösg.	—	—	66.2 „
Auf -180° „ „	2150 „	250 „	—

⁵⁾ Über die Zerstörung von Strukturen in Stärke-Lösung vergl. Hatscheck, Ztschr. Kolloidchem. **13**, 88 [1913].

⁶⁾ Die Ausflußzeit des Benzols 42.4 sec. Relative Viscosität danach 50. In dem engen Viscosimeter ist die relative Viscosität einer eukolloiden Poly-styrol-Lösung größer, als in einem weiten, worauf in der nachstehenden 30. Mitteilung noch eingegangen wird. Die Versuche in CCl₄- und CS₂-Lösung wurden in einem anderen Viscosimeter vorgenommen.

Endlich wurde versucht, ob die Viscosität einer Poly-styrol-Lösung sich verändert, wenn die Lösung verdünnt, nach dem Eindampfen im Vakuum wieder konzentriert und nachher wieder von neuem verdünnt wird. Strukturierungen hätten hierbei verändert werden müssen. Aber dies ist nicht der Fall.

Tabelle 3.

Lösung	Ausflußzeit CCl ₄ = 3.2 sec.	Relative Viskosität η
0.15-mol.-Lösung in CCl ₄	123 sec.	38.4
Diese Lösung verdünnt auf 0.0375-mol.	9.6 sec.	3.0
Diese Lösung konzentriert auf 0.15-mol.	123.2 ..	38.5
Diese Lösung wieder verdünnt auf 0.0375-mol.	9.4 ..	2.95

Wir versuchten noch, ob durch Zentrifugieren eine Trennung der Lösung in Schichten von höherer und niederer Viscosität sich erreichen ließe. Dies wäre möglich, wenn ähnlich wie bei den Suspensoiden disperse Teilchen verschiedener Größe in der Lösung vorhanden wären. Bei 1-stdg. Zentrifugieren mit einer Tourenzahl von 3000 Touren pro Minute ist kein wesentlicher Unterschied in der Ausflußzeit der oberen und unteren Schicht zu beobachten.

Tabelle 4.

0.1-mol/Poly- styrol-Lösung	Ausflußzeit Benzol = 41 sec.	Relative Viskosität η
Ausflußzeit vor dem Zentrifugieren	2400 sec.	58.5
„ der oberen Schicht	2320 .. ?)	56.6
„ der unteren „	2390 .. ?)	58.3

Nach den später veröffentlichten Versuchen von Svedberg⁸⁾ über die Trennung von Kolloiden mit der Ultra-Zentrifuge ist auch nicht zu erwarten, daß wir mit unseren Mitteln eine Trennung erreichen könnten. Sie ist im Falle des Poly-styrols nicht wahrscheinlich, da es sich hier nicht um kugelförmige Kolloidteilchen handelt, sondern um langgestreckte Fadenmoleküle.

Sämtliche Versuche zeigen also, daß hier die anomalen Viscositäts-Erscheinungen nicht auf eine Strukturierung innerhalb eines dispersen Systems zurückzuführen sind, und daß diese kolloide Lösung sich ganz anders verhält, als die eines Assoziations-kolloids, z. B. eine Seifenlösung, oder die eines heteropolaren und koordinativen Molekül-kolloids, wie eine Gelatine-Lösung.

Zu den Versuchen benutzten wir einen uns von der I.-G. Farbenindustrie, Werk Wolfen, zur Verfügung gestellten größeren Block von glasigem Poly-styrol.

Dieses Produkt war, wie gesagt, in der Kälte hergestellt und war besonders hochpolymerisiert, viel höher, als die gewöhnlichen technischen Prä-

?) Diese kleinen Differenzen fallen innerhalb der Versuchsfehler. Es ist nicht wahrscheinlich, daß sich eine Trennung des Gemisches von Polymer-homologen so erreichen läßt.

⁸⁾ Svedberg, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 430 [1926], **49**, 2920 [1927].

parate, die viel geringerviscose Lösungen geben, da durch Einwirkung von Luft-Sauerstoff Abbau der Ketten eintritt. Darauf wird noch in den nächsten Arbeiten eingegangen.

Tabelle 5.

Poly-styrol-Sorte	Ausflußzeit Benzol = 4.8 sec.			Relative Viscosität: η_r^9)		
	0.2- mol/Lösg.	0.1- mol/Lösg.	0.05- mol/Lösg.	0.2- mol/Lösg.	0.1- mol/Lösg.	0.05- mol/Lösg.
Farbloser, glasiger Poly-styrol-Block ..	515	121	32	107	25.2	6.6
Schwach gelbliches Poly-styrol der Fa. Siegfried	35	14	—	7.3	2.9	—
Schwach gelbliches Poly-styrol der Fa. Bender & Hobein	46	17	11	9.6	3.6	2.3
Schwach gelbliches Poly-styrol der Fa. Schuchart	49.5	17.5	9.5	10.3	3.6	2.0
Schwach gelbliches Poly-styrol der Fa. I.-G. Farben- industrie Agfa ..	57	20	10.5	11.7	4.2	2.2
Schwach gelbliches Poly-styrol der Fa. Kahlbaum	103.5	28.5	12.6	21.6	5.9	2.6

**462. H. Staudinger, K. Frey, P. Garbsch und S. Wehrli¹⁾:
Über hochpolymere Verbindungen, 28. Mitteil.²⁾: Über den Abbau
des makro-molekularen Poly-styrols.**

[Aus d. Chem. Instituten d. Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich u. d. Universität
Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

Wie in einer früheren Mitteilung³⁾ ausgeführt wurde, ist das durch Polymerisation in der Kälte hergestellte Poly-styrol eine glasige, außerordentlich zähe Masse, die mit organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, stark aufquillt und schließlich hochviscose Lösungen liefert. Man kann dabei nur relativ verdünnte Lösungen herstellen, je nach dem Präparat höchstens 0.5—1-molare Lösungen, also 5—10-proz. Versucht man, mehr Poly-styrol zu lösen, so erhält man Gallerten.

⁹⁾ Die Werte sind nicht mit denen der 29. u. 30. Mitteilung zu vergleichen, da hier mit einem Ostwaldschen Viscosimeter gearbeitet wurde.

¹⁾ vergl. Dissertat. S. Wehrli, Zürich 1926, Über die Polymerisation des Styrols. — Die Untersuchung wurde im Jahre 1924 von S. Wehrli in Zürich begonnen und von K. Frey und schließlich P. Garbsch in Freiburg weitergeführt.

²⁾ 27. Mitteilung siehe voranstehend.

³⁾ H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer, S. Wehrli, B. 62, 241 [1929].