

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.

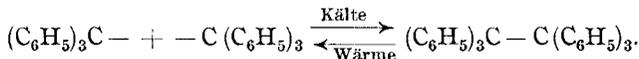
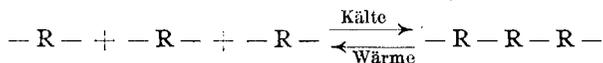
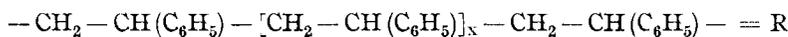
²⁾ 27. Mitteilung siehe voranstehend.

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

Die Viscosität dieser Poly-styrol-Lösung wird durch Erhitzen und weiter durch Zusatz von Reagenzien, wie Brom, verringert. So unterscheidet sich dieses Eukolloid von den hemi-kolloiden Poly-styrolen. Diese sind Harze oder glasartige Massen, die sich leicht pulverisieren lassen und sich in organischen Lösungsmitteln, ohne zu quellen, leicht lösen, so daß man 5—10-fach molare, also ca. 50-proz. Lösungen herstellen kann. Ihre verdünnten Lösungen sind viel weniger viscos, als gleichkonzentrierte Lösungen des eukolloiden Produktes. Ihre Viscosität wird weder durch Erhitzen, noch durch Zusatz von Reagenzien geändert.

Da bei den Hemikolloiden mit steigendem Durchschnitts-Molekulargewicht die Viscosität⁴⁾ ihrer Lösungen steigt, so nahmen wir an, daß das makro-molekulare Poly-styrol (Eupolystyrol) infolge der hohen Viscosität seiner Lösungen ein sehr hohes Molekulargewicht besitzt, ca. 100000, so daß ca. 1000 Grundmoleküle zu fadenförmigen Kolloid-molekülen vereinigt sind.

Um aber das andersartige Verhalten, vor allem die auffallende Unbeständigkeit der eukolloiden Lösung gegen Brom zu erklären, nahmen wir in einer früheren Publikation⁵⁾ an, die Moleküle einer eukolloiden Lösung seien so groß, daß sie teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur verkracken. Dabei entstehen lange Ketten, die 3-wertige Kohlenstoffe an den Enden haben. Diese können sich wieder zu größeren Molekülen vereinigen. Es sollte somit in einer eukolloiden Lösung ein Gleichgewicht zwischen kürzeren Bruchstücken und sehr langen Molekülen bestehen, das mit dem Gleichgewicht zwischen Triphenylmethyl und Hexaphenyl-äthan zu vergleichen sei⁶⁾:



Bei den beständigen Hemi-kolloiden sind dagegen die Endvalenzen, die 3-wertigen Kohlenstoffatome durch Ringschluß abgesättigt, und diese im Verhältnis zu den Makro-molekülen relativ kleinen Moleküle sind viel stabiler. Die besonders hohe Viscosität der Eukolloide führten wir also auf das Auftreten von außerordentlich langen Molekülfäden zurück, die durch Vereinigung einer Reihe von Bruchstücken entstehen⁷⁾.

⁴⁾ vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3031 [1926]. Ferner H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson und S. Wehrli, Helv. chim. Acta **12**, 934 [1929].

⁵⁾ vergl. Kautschuk **1925**, Heft 1, 8.

⁶⁾ Wir machten dabei die Annahme, daß bei der Bildung des Kolloid-moleküls so lange durch eine Kettenreaktion einzelne Moleküle an die lange Kette gebunden würden, bis schließlich die Enden der Kette infolge der Molekülgröße nicht mehr reaktionsfähig genug seien, um neue Einzel-moleküle anzulagern.

⁷⁾ Die gleichen Annahmen machten wir auch beim Kautschuk, dessen Lösungen ebenfalls eukolloid sind. Wenn G. Scheibe und R. Pummerer, B. **60**, 2163 [1927], meinen, auf Grund der Untersuchungen des Absorptionsspektrums des Kautschuks diese Auffassung widerlegen zu können, so kann ich ihrer Argumentierung nicht beipflichten, weil die geringe Zahl der 3-wertigen Kohlenstoffatome, die eine solche Lösung enthalten müßte, sich spektroskopisch nicht erkennen ließe, denn bei der obigen Annahme über die Molekülgröße des Kautschuks käme auf 500—1000 Isopren-Reste ein 3-wertiges Kohlenstoffatom. Eine Kautschuk-Lösung entspräche also einer äußerst verdünnten Lösung von Triphenylmethyl, die ebenfalls keine Absorptionsbande zeigt.

2. 0.4-molare Lösung von Poly-styrol in Schwefelkohlenstoff (bei 0° polymerisiert, gibt höherviscose Lösung als das vorige Präparat) nach Zusatz von 1 Mol. Brom auf 50 Grundmoleküle Styrol. Ausflußzeit des Schwefelkohlenstoffes 3.2 sec.

Reaktionsdauer bei 20° in

Minuten	0	60	90	120	150	210	1050	1200	2660
Ausflußzeit in Sekunden	454	138	91	60	50	35	23	21	14.6
Relative Viscosität η	142	43.2	28.4	18.8	15.6	10.9	7.19	6.56	4.56

Es wurde weiter untersucht, welches die kleinste Menge Brom ist, die die Viscosität einer Lösung herabsetzt. Bei Zusatz von 1 Mol. Brom zu 1000 Grundmolekülen einer Poly-styrol-Lösung tritt keine bemerkbare Viscositäts-Änderung ein. Dagegen schon mit der doppelten Menge von Brom. Wir dachten anfangs, so die Kettenlänge der Spaltstücke bestimmen zu können. Die Versuche sind aber nicht ganz sicher, da nicht nur Addition, sondern auch Substitution von Brom erfolgt¹⁰⁾.

Aber schon aus den obigen Versuchen kann man ersehen, daß eine sehr geringe Menge Brom, ungefähr 1 Mol. auf 100 Grundmoleküle Styrol, die Viscosität stark herabsetzt. Da 2 Mol. Brom auf 1 Mol. des Polymeren nach obiger Formel einwirken und dieses spalten, so müssen mindestens 200 Grundmoleküle zu einem Ring vereinigt sein.

Die Viscositäts-Änderung kann hier bei den homöopolaren Kolloidmolekülen nicht darauf zurückgeführt werden, daß durch den Brom-Zusatz die Ladungen und dadurch die Größe und event. die Solvation von Kolloidteilchen, also z. B. von Micellen, verändert wird. Solche Erscheinungen treten bei den Eiweißstoffen, ebenso bei den heteropolaren Kolloidteilchen ein, wie z. B. beim poly-acrylsauren Natrium, bei dem durch Zusatz von Säure die Viscosität stark herabgedrückt wird. Daß hier solche Einflüsse nicht maßgebend sein können, sieht man daran, daß bei nachträglichem Zusatz von Basen, wie Dimethylamin und Pyridin, die Viscosität nicht erhöht wird. Weiter wurde auch das mit Brom behandelte Poly-styrol ausgefällt, mit Ammoniak und Alkohol gewaschen, ohne daß dadurch die Viscosität erhöht wird; also Kolloidteilchen der ursprünglichen Größe bilden sich nicht zurück, und dies hätte der Fall sein können, wenn die Kolloidteilchen aus Micellen aufgebaut wären. Daß die Wirkung des Broms auf einer chemischen Reaktion beruht und nicht auf einer Änderung der Teilchengröße infolge Änderung der elektrischen Ladung, geht schließlich daraus hervor, daß die Einwirkung von Brom langsam verläuft, und daß das Brom entfärbt, also verbraucht wird. Das ausgefällte Produkt ist brom-haltig und verliert seinen Brom-Gehalt auch nicht nach dem Waschen mit Ammoniak und Alkohol¹¹⁾.

Einwirkung verschiedener Reagenzien auf eukolloides Poly-styrol.

Wenn die Viscositäts-Verminderung, die eine eukolloide Poly-styrol-Lösung bei Zusatz von Brom erfährt, auf einer Zerstörung einer Micellar-

¹⁰⁾ Außerordentlich wichtig ist, daß bei diesen Versuchen das Poly-styrol sehr gut gereinigt wird, hauptsächlich von monomerem Styrol befreit ist. Nachdem wir jetzt die Darstellung und Reinigung des Poly-styrols in den letzten Jahren verbessert haben, sollen solche Versuche, die zum Teil schon mehrere Jahre zurück liegen, von neuem aufgenommen werden.

¹¹⁾ Über den Brom-Gehalt dieser Produkte sollen noch weitere Untersuchungen gemacht werden.

struktur beruhte, oder auf einer Änderung der Solvataion der Kolloidteilchen, dann sollte eine große Reihe von Reagenzien eine ähnliche Wirkung wie das Brom haben. Wird dagegen die Viscositäts-Verminderung durch eine Molekül-Verkleinerung hervorgerufen, dann bewirken nur solche Stoffe eine Viscositäts-Änderung, die Kohlenstoffketten sprengen können. Und letzteres ist der Fall. Außer Brom setzt noch Chlor die Viscosität herab, allerdings nicht so stark, wie das Brom; diese auffallende Erscheinung beruht wohl darauf, daß das Chlor schneller Wasserstoffatome in der Kette substituiert als das Brom und deshalb hier nicht so weitgehend die Ketten spalten kann. Jod setzt die Viscosität einer Lösung nicht herab, weil es zur Spaltung von Kohlenstoffketten zu reaktionsträge ist. Außer Brom und Chlor wirken vor allem Oxydationsmittel, wie die Stickoxyde, Benzopersäure und vor allem Ozon, viscositäts-vermindernd¹²⁾. Dagegen haben Säuren und Basen keinen Einfluß, weil durch diese Reagenzien die Kohlenstoff-Bindungen nicht gespalten werden¹³⁾.

Zu den folgenden Versuchen benutzten wir eine 0.2-molare Lösung von eukolloidem Poly-styrol, das durch Umfällen, und zwar durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol, von niedermolekularen Bestandteilen befreit war. Ein solches Produkt ist selbst im Hochvakuum außerordentlich schwer von Methylalkohol zu befreien; zur Reinigung wurde deshalb das Produkt in Benzol gelöst, im Vakuum das Lösungsmittel mehrmals verdampft und so die Reste Methylalkohol entfernt. Das so vorbereitete Produkt wurde dann im Hochvakuum getrocknet und so von der Hauptmenge des Lösungsmittels befreit. Für die nachstehenden Versuche ist dabei nicht notwendig, es bis zur völligen Gewichtskonstanz zu trocknen, da die Versuche in Benzol-Lösung ausgeführt wurden.

10 ccm einer 0.2-molaren Lösung dieses eukolloiden Poly-styrols in Benzol wurden mit 1 ccm einer 0.1-molaren Lösung der verschiedenen Reagenzien in Benzol versetzt und diese Mischung in zugeschmolzenen Reagenzgläsern 15 Tage im Thermostaten bei 20° stehen gelassen. Es wurde bei diesen Versuchen 1 Mol. des betr. Stoffes mit 20 Grundmolekülen des Poly-styrols zur Einwirkung gebracht. Die Ausfluß-Geschwindigkeiten wurden hier wie bei den früher angegebenen Versuchen im Ostwaldschen Viscosimeter bestimmt und mit der der ursprünglichen Lösung in gleicher Konzentration verglichen (s. 1. Tabelle auf S. 2917).

Eine Reihe Versuche wurden dann mit einer höherviscosen eukolloiden 0.2-mol. Poly-styrol-Lösung wiederholt und die Versuche 5 Tage stehen gelassen (s. 2. Tabelle auf S. 2917).

¹²⁾ Ebenso Sauerstoff bei höherer Temperatur.

¹³⁾ Die gesamten Beobachtungen über die Viscositäts-Beeinflussung ließen sich auch sehr gut mit der Annahme erklären, daß 3-wertige Kohlenstoffatome am Ende der Ketten in Reaktion treten, und daß so eine Vereinigung der kleineren Bruchstücke zu größeren verhindert wird. Wir ließen deshalb Triphenylmethyl und Dianisylstickstoff auf eine Lösung von eukolloidem Poly-styrol einwirken und erwarteten hier eine ähnliche Viscositäts-Beeinflussung, wie bei Zusatz von Brom, wenn 3-wertige Kohlenstoffatome vorhanden wären. Da aber keine Einwirkung erfolgt, so wird auch hier die obige Annahme nicht bestätigt.

Zugesetzter Stoff	Ausflußzeit in sec. der Poly-styrol-Lösung	Relative Viscosität η Benzol = 4,6 sec.
Lösung ohne Zusatz	125	27,1
Nach Zusatz von Chlor	70	15,2
„ Brom	34	7,1
„ Jod	124	26,9
„ Chlorwasserstoff	120	26,1
„ Bromwasserstoff	115	25,0
„ Jodwasserstoff	124	26,9
„ Stickstofftrioxyd	07	14,5
„ Stickstoffdioxyd ¹⁴⁾	31	6,7
„ Salpetersäure	115	25,0
„ Nitro-benzol	119	25,8
„ Schwefel	128	27,8
„ Schwefelchlorür	111	24,1
„ Schwefelsäure, konz.	122	26,5
„ Schwefeldioxyd	124	26,9
„ Essigsäure	125	27,1
„ Trichlor-essigsäure	125	27,1
„ Diphenyl-essigsäure	127	27,6
„ Diphenylketen	120	26,0
„ Thio-phenol	125	27,1
„ Diphenylstickstoff	125	27,1
„ Triphenyl-methyl	122	26,5
„ Diphenyl-diazo-		
methan	124	26,9
„ Piperidin	125	27,1
„ Cholesterin	127	27,6

Zugesetzter Stoff	Ausflußzeit in Sekunden	Relative Viscosität η Benzol = 4,6 sec.
Lösung ohne Zusatz	177	38,5
Nach Zusatz von Brom	14	3,04
„ Chlor	78	16,9
„ Bromwasserstoff	166	36,0
„ Jodwasserstoff	176	38,2
„ Stickstoffdioxyd	126	27,4
„ Stickstofftrioxyd	136	29,5
„ Nitroso-benzol	174	37,8
„ Cyclopentadien	176	38,2
„ Schwefelchlorür ¹⁵⁾	161	35,0
„ Diphenylketen	174	37,8
„ Dianisylstickstoff	173	37,6

Sehr stark wirkt endlich auch Ozon auf eine eukolloide Poly-styrol-Lösung ein. In einer 0,2-molaren Poly-styrol-Lösung in CCl_4 , die die Ausflußzeit 390 sec. hatte, $\text{CCl}_4 = 3,2$ sec., $\eta = 121,8$, die also sehr hochviscos war, wurde 10 Min. Ozon eingeleitet und dann 24 Stdn. stehen gelassen. Dabei wurde die Lösung sehr dünnflüssig, die Ausflußzeit sank auf 15 sec.,

¹⁴⁾ Nach 70-tägigem Stehen.

¹⁵⁾ Auch bei anderen Versuchen bewirkte Schwefelchlorür eine Viscositätsverringernng; möglicherweise tritt auch hier eine Spaltung der C-C-Kette ein; z. B. sank die Ausflußzeit einer 0,2-molaren eukolloiden Poly-styrol-Lösung in CCl_4 von 369 sec. auf 90 sec. nach Zusatz von 2 Tropfen Schwefelchlorür zu 20 ccm nach 14 Tagen.

$\eta = 4.7$. Allerdings ist auch diese abgebaute Poly-styrol-Lösung immer noch weit viscoser, als eine gleichkonzentrierte Lösung eines hemi-kolloiden Poly-styrols, dessen relative Viscosität 1.2—1.6 beträgt.

Bei hemi-kolloiden Poly-styrolen tritt nach Zusatz von Brom keine Viscositäts-Änderung ein, und zwar wurden die hemi-kolloiden Poly-styrole, die durch Polymerisation mit Zinntetrachlorid hergestellt waren, in dieser Richtung untersucht, ebenso auch hemi-kolloide Poly-styrole, die durch Polymerisation in der Hitze hergestellt waren.

Wie bei einer makro-molekularen Poly-styrol-Lösung, so wird auch bei einer Kautschuk-Lösung die Viscosität durch eine große Reihe von Reagenzien herabgesetzt. Hier wirken nicht nur Brom und Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure und Nitroso-benzol¹⁶⁾, ein, sondern sehr stark auch Schwefelchlorür und endlich auch, wie aus den Versuchen von Spence und Kratz¹⁷⁾ hervorgeht, auch Trichlor-essigsäure. Daß sehr viel mehr Reagenzien auf Kautschuk spaltend einwirken, als auf Poly-styrol, führen wir darauf zurück, daß die C-C-Kette hier infolge der Doppelbindungen sehr viel labiler ist, als die gesättigte C-C-Kette des Poly-styrols¹⁸⁾. Wenn sich darum Kautschuk mit Halogenen, Halogenwasserstoff, Schwefelchlorür, Stickoxyden und Nitroso-benzol umsetzt, dann erfolgt zuerst eine Molekül-Verkleinerung durch Aufspaltung der langen Ketten, was sich durch eine starke Viscositäts-Verminderung der Lösungen bemerkbar macht; dann erst treten Umsetzungen der kleinen Moleküle mit den betreffenden Reagenzien unter Aufhebung der Doppelbindungen ein.

Verkracken von eukolloidem Poly-styrol bei verschiedenen Temperaturen.

Bekanntlich wird eine Kautschuk- und Guttapercha-Lösung durch Erhitzen niederviscos. Nach einer Arbeit von H. Staudinger und H. F. Bondy¹⁸⁾ ist diese Viscositäts-Änderung auf ein Verkracken der großen Moleküle in Lösung zurückzuführen. Dieser Zerfall tritt um so stärker ein, je höher die Temperatur ist. Beim Kochen einer Lösung von eukolloidem Poly-styrol in Tetralin erfolgt ebenfalls ein starker Abbau, wie folgender Versuch zeigt:

Eine 0.15-molare Lösung von makromolekularem Poly-styrol wurde unter Rühren und Durchleiten von CO₂ in einem Kolben mit Glasschliff am Rückflußkühler gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und die Ausfluß-Geschwindigkeit derselben in einem Ostwaldschen Viscosimeter gemessen.

Der Abbau in der Hitze ist also hier (vergl. 1. Tabelle auf S. 2919) sehr beträchtlich. Das Verhältnis der relativen Viscosität der Lösung vor dem Erhitzen zu der nach dem Erhitzen = $\eta_1/\eta_2 = t_1/t_2 = \text{ca. } 5.0$.

Beim Kochen einer 0.15-molaren Lösung in Xylol, vor allem in Benzol, ist der Abbau viel weniger beträchtlich. Nach 240-stdg. Kochen in Xylol:

¹⁶⁾ Die Resultate der Molekulargewichts-Bestimmungen des Kautschuk-isonitrons von R. Pummerer u. W. Gündel, B. **61**, 1591 [1928], sind auf einen derartigen Abbau der großen Kautschuk-Moleküle durch Nitroso-benzol zurückzuführen, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit gezeigt werden soll.

¹⁷⁾ Rubber Industry London **1914**, 144.

¹⁸⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **468**, 1 [1929].

$\eta_1/\eta_2 = t_1/t_2 = 2.16$. Nach 240-stdg. Kochen in Benzol: $\eta_1/\eta_2 = t_1/t_2 = 1.7$. Der Abbau ist also hier weit geringer, als der von Rohkautschuk und auch

Dauer des Erhitzens in Stunden	t in sec.	Relative Viscosität
Tetralin allein	10.9	—
Vor dem Sieden	$t_1 = 216.6$	$\eta_1 = 19.9$
16	6.4	5.87
40	62.4	5.72
88	55.8	5.12
112	53.7	4.92
160	52.2	4.78
216	48.7	4.47
404	44.2	4.05
476	$t_2 = 42.8$	$\eta_2 = 3.93$

geringer, als der von Reinkautschuk, dagegen größer, als der von Gutta-percha, wie folgende Zusammenstellung über den Abbau in ca. 0.15-molarer Lösung zeigt.

Nach Erhitzen in	η_1/η_2 bei Rohkautschuk	η_1/η_2 bei Reinkautschuk	η_1/η_2 bei Gutta-percha	η_1/η_2 bei Poly-styrol
Tetralin (206.5°)	82.8	6.21	2.32	5.0
Xylol (142°) ...	32.6	6.01	2.39	2.16
Toluol (110°) ..	6.6	2.81	1	—
Benzol (80°) ...	4.6	1.98	1	1.7

Das in kochender Tetralin-Lösung abgebaute Produkt wurde isoliert, und zwar wurde es aus der im Vakuum eingeeengten Tetralin-Lösung mit Methylalkohol ausgefällt. Das nach 2-maligem Umfällen aus Chloroform-Lösung erhaltene Produkt ist bröckelig und lange nicht so zäh, wie das Ausgangsprodukt.

Nach der Analyse ist keine Veränderung in der Zusammensetzung eingetreten.

3.811 mg Sbst.: 12.880 mg CO₂, 2.680 mg H₂O.

[C₈H₈]_x. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.18, H 7.87.

Die 0.15-molare Lösung des Produktes in Benzol zeigt eine Ausflußzeit von 200.4 sec. (Benzol = 39.6 sec.). Relative Viscosität = 5.06²⁰⁾.

Die Viscosität der Lösung dieses Produkts wird zum Unterschied von der makro-molekularen Poly-styrol-Lösung durch Zusatz von Brom kaum beeinflußt. Nach 3-tägigem Stehen mit 3 Tropfen Brom sank die Ausflußzeit von 200 sec. auf 178 sec. Dies abgebaute Produkt hat also den Charakter eines Hemi-kolloides, wenn auch die Viscosität der Lösung weit höher ist, als die der mit Zinntetrachlorid hergestellten hemi-kolloiden Poly-styrole. Ein mit Zinntetrachlorid hergestelltes hemi-kolloides Poly-styrol vom Durchschnitts-Molekulargewicht 12000 hat in 0.25-molarer Lösung die relative Viscosität = 1.56 und erst in 1-molarer Lösung die relative Viscosität = 5.

²⁰⁾ Die relative Viscosität ist etwas höher, als in Tetralin-Lösung, da beim Umfällen niedermolekulare Anteile verloren gegangen sind.

Das Durchschnitts-Molekulargewicht des obigen Abbauproduktes muß also noch weit höher sein als 12000.

Wir untersuchten weiter das Verkracken von Poly-styrol in Benzol-Lösung bei Gegenwart von Eisessig durch 240-stdg. Erhitzen auf 200⁰, in der Hoffnung, daß evtl. Acetylreste an die Enden der Ketten herantreten könnten. Dadurch hätte sich eine Möglichkeit eröffnet, durch Bestimmung des Acetyl-Gehaltes die Größe dieser Ketten zu bestimmen. Die Ausflußzeit der Lösung vor dem Erhitzen betrug 92 sec., nach dem Erhitzen 23 sec. (Benzol = 4.6 sec.). Also hat wieder ein starker Abbau stattgefunden.

($t_1/t_2 = 4.0$). Das Reaktionsprodukt ist eine faserige, weiße Masse; es ließ sich weder durch Analyse, noch nach dem Verseifen nachweisen, daß Essigsäure mit dem Poly-styrol in Reaktion getreten war.

3.644 mg Sbst.: 12.330 mg CO₂, 2.500 mg H₂O.

[C₈H₈]_x. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.30, H 7.68.

Doch sollen in dieser Richtung neue Spaltungsversuche vorgenommen werden.

Schließlich versuchten wir, ob in Tetralin-Lösung bei 200⁰ Styrol sich zu Polymerisaten von gleichem Durchschnitts-Molekulargewicht polymerisiert, wie sie beim Abbau aus makro-molekularem Poly-styrol in Tetralin-Lösung erhalten werden. Eine 10-proz. Styrol-Lösung in Tetralin liefert nach 14-tägigem Erhitzen auf 200⁰ ein pulveriges Poly-styrol, das wieder durch Ausfällen mit Methanol isoliert wurde.

3.811 mg Sbst.: 12.880 mg CO₂, 2.680 mg H₂O.

[C₈H₈]_x. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.18, H 7.87.

Das Produkt hat die Eigenschaften eines niedermolekularen Hemikolloids, wie sie durch Polymerisation mit Zinntetrachlorid erhalten werden. Es ist pulverig, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und bildet niederviscose Lösungen.

Ausflußzeit der 1-mol. Benzol-Lösung = 72.2 sec. Relative Viscosität 1.83 (Benzol = 39.6 sec.). Ein mit Zin tetrachlorid hergestelltes Poly-styrol vom Durchschnitts-Molekulargewicht 3000 besaß in Benzol die relative Viscosität 2.0.

Danach entstehen bei der Polymerisation von Styrol in Tetralin bei 200⁰ viel niederermolekulare Produkte, als bei der Spaltung des makro-molekularen Poly-styrols unter gleichen Bedingungen. Bei der Bildung hört bei höherer Temperatur das Wachstum der Ketten infolge Ringschlusses bald auf, und so entstehen relativ kleine Moleküle, während beim Verkracken sich verhältnismäßig große Bruchstücke bilden, da solche bei dieser Temperatur noch beständig sind. Es entstehen nicht etwa in beiden Fällen Teilchen derselben Größenordnung, wie man es erwarten sollte, wenn die Kolloidteilchen Assoziationsprodukte von niedermolekularen Stoffen darstellten.