

464. H. Staudinger und W. Heuer: Über hochpolymere Verbindungen, 30. Mitteil.¹⁾: Über die Assoziation und Solvatation von Poly-styrolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

Nach einer Auffassung von K. H. Meyer und H. Mark²⁾) enthält Kautschuk in der Benzol-Lösung „sehr große, stark solvatisierte Micellen“. Solche Micellen sollten unter dem Einfluß gewisser Solvenzien zerfallen, sei es in kleinere Aggregate von Hauptvalenz-Ketten, sei es in Hauptvalenz-Ketten selbst. „Unter diesem Gesichtspunkt würde der Kautschuk eine Mittelstellung einnehmen zwischen Seifen-Lösungen, deren Micellen sich im dauernden Gleichgewicht mit freien Fettsäure-Molekülen befinden, und der Cellulose und Stärke, in denen die Micellen durch keinerlei Lösungsmittel reversibel aufgespalten werden können“. Die Autoren übersehen dabei, daß Kautschuk ein ganz anderes Bauprinzip als die Seifen hat: ersterer ist homöopolar, letztere sind heteropolar³⁾.

Wenn für die hochmolekularen Naturstoffe, wie Kautschuk, ein micellarer Aufbau charakteristisch wäre, so müßte derselbe auch für synthetische Produkte gelten⁴⁾. Das Poly-styrol z. B. muß ein analoges Bauprinzip wie Kautschuk besitzen⁵⁾. Es ist dabei polymer einheitlich⁶⁾, eine Frage, die sich beim Kautschuk schwer entscheiden läßt. Darum sind Versuche an dem Poly-styrol geeignet, die Frage zu entscheiden, ob in einer kolloiden Lösung stark solvatisierte Micellen vorhanden sind oder ob, wie es unsere Auffassung fordert, Makro-moleküle gelöst sind.

Diese Frage sollte sich durch Viscositäts-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen aufklären lassen. Wenn solvatisierte Micellen vorliegen, dann müßten diese durch Temperatur-Erhöhung verändert, verkleinert werden, da ja zwischen-molekulare Kräfte von den chemischen Bindungen so zu unterscheiden sind, daß sie mit steigender Temperatur kontinuierlich abnehmen, und dieses müßte in einer Abnahme der relativen Viscosität der Lösungen zum Ausdruck kommen. Dabei darf die Temperatur nicht so weit erhöht werden, daß eine Verkrackung eintritt.

Viscositäts-Untersuchungen an hemi-kolloiden Poly-styrolen.

Zur Klärung dieser Frage untersuchten wir die Viscosität der Lösung eines niederpolymeren Poly-styrols, das mit Zinntetrachlorid hergestellt war, vom Durchschnitts-Molekulargewicht etwa 3000, bei verschiedenen

1) 29. Mitteilung voranstehend.

2) K. H. Meyer und H. Mark, B. **61**, 1945 [1928].

3) H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 70 [1929].

4) Man könnte denken, daß nur die Natur Micellen herstellen kann, und daß so nur die Naturprodukte einen micellaren Aufbau haben, während die synthetischen Stoffe anders konstituiert sind. Dies kann für das Poly-styrol nicht zutreffen; es muß ein analoges Bauprinzip wie Kautschuk haben; vergl. dazu H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer und S. Wehrli, Poly-styrol ein Modell des Kautschuks, B. **62**, 241—263 [1929], ferner Kautschuk **1929**, Juni-Heft.

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

6) Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 69 [1929], A. **474**, 154 [1929].

Temperaturen und Drucken. Wie nach der voranstehenden Arbeit zu erwarten war, gehorcht eine solche Lösung dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, und zwar nicht nur bei 20°, sondern auch bei 40° und 60°. Vergleicht man die relativen Viscositäten bei verschiedenen Temperaturen, so sind dieselben bei einer verdünnten, z. B. 1-molaren Lösung die gleichen.

Tabelle 1.

Relative Viscosität einer 1-molaren Lösung eines niederpolymeren Poly-styrols in Tetralin.				Relative Viscosität einer 1-molaren Lösung eines niederpolymeren Poly-styrols in Cyclohexanon.			
T°	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm	T°	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20°	2.3	2.3	2.3	20°	2.4	2.3	2.3
40°	2.2	2.2	2.2	40°	2.1	2.2	2.1
60°	2.1	2.1	2.1	60°	2.0	2.1	2.1

Danach sind die Kolloidteilchen, die die Viscosität hervorrufen, bei verschiedenen Temperaturen völlig gleichartig; es sind also Moleküle gelöst und nicht Micellen, und weiter ist die Solvation dieser Moleküle bei den verschiedenen Temperaturen eine völlig gleichartige, da ja sonst ebenfalls ein Unterschied in der Viscosität sich hätte bemerkbar machen müssen, wenn die Größe der Solvat-Hülle sich geändert hätte.

Vergleicht man aber die relativen Viscositäten von sehr konzentrierten, hochviscosen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen, so sind sie bei 20° wesentlich höher als bei 60° (s. Tabelle 2). Für diesen Unterschied kann nicht eine verschieden starke Solvatisierung verantwortlich gemacht werden, denn diese hätte sich auch in verdünnter Lösung bemerkbar machen müssen; sondern es tritt in dieser konzentrierten Lösung eine starke Assoziation der langen Moleküle ein, und diese ist in der Kälte natürlich stärker als in der Wärme. Diese Assoziation wird mit zunehmender Konzentration immer größer. In einer etwa 9-fachmolaren Lösung ist sie schon sehr hoch, der Unterschied zwischen den relativen Viscositäten bei 20° und bei 60° also sehr beträchtlich (vergl. Tabelle 3).

Tabelle 2.

Relative Viscosität einer Lösung von 2.0010 g niederpolymerem Poly-styrol in 5.0 ccm Tetralin (ca. 3.8-mol.).				Relative Viscosität einer Lösung von 2.0010 g niederpolymerem Poly-styrol in 5.0 ccm Cyclohexanon (ca. 3.8-mol.).			
T°	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm	T°	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20°	17.4	17.0	16.6	20°	20.7	20.2	19.8
40°	12.0	11.6	11.7	40°	13.2	12.8	13.2
60°	8.8	8.6	8.7	60°	9.7	9.5	9.3

Bei weiterer Konzentration oder beim Abkühlen können dann die stark assoziierten Moleküle zur Ausscheidung kommen. Die Ausscheidung dieser amorphen Substanz erfolgt also prinzipiell nicht anders, als die einer kristallisierten höhermolekularen Substanz, wie z. B. der Poly-äthylenoxyde^{6a)}. Bei zunehmender Konzentration werden die parallel gelagerten Moleküle, sei es im amorphen, sei es im kristallisierten Zustande, ausgeschieden.

Diese Untersuchungen wurden nicht nur in Tetralin-, sondern auch in Cyclohexanon- und Pyridin-Lösung ausgeführt. Die relativen Viscositäten

^{6a)} Vergl. H. Staudinger und O. Schweitzer, B. **62**, 2395 [1929].

von niederpolymerem Poly-styrol in verschiedenen Lösungsmitteln sind in verd. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Drucken gleich. Also die relativ kleinen Moleküle beeinflussen gleichartig die Strömungs-Verhältnisse der verschiedenartigen Flüssigkeiten. In konz. Lösung ist aber die Assoziation der Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden] groß. Hier seien nur die Resultate für eine Tetralin- und eine Cyclohexanon-Lösung angeführt.

Tabelle 3.

Relative Viscosität einer Lösung von
2.3330 g niederpolymerem Poly-styrol
in 5.0 ccm Tetralin (ca. 4.5-molar).

T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm
20 ⁰	26.2	25.7	25.2
40 ⁰	16.8	16.5	16.5
60 ⁰	11.9	11.6	11.5

Relative Viscosität einer Lösung von
2.3330 g niederpolymerem Poly-styrol
in 5.0 ccm Cyclohexanon (ca. 4.5 molar).

T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm
20 ⁰	33.6	32.8	32.0
40 ⁰	19.4	18.8	18.4
60 ⁰	13.3	13.1	12.9

Relative Viscosität einer Lösung von
4.4524 g niederpolymerem Poly-styrol
in 5.0 ccm Tetralin (ca. 8.5-molar).

T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm
20 ⁰	317.1	308.0	301.7
40 ⁰	124.5	122.4	120.4
60 ⁰	63.5	63.1	61.5

Relative Viscosität einer Lösung von
4.4524 g niederpolymerem Poly-styrol
in 5.0 ccm Cyclohexanon (ca. 8.5-molar)

T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm
20 ⁰	536.7	526.6	510.7
40 ⁰	164.8	163.6	163.7
60 ⁰	78.3	77.0	77.5

In einer Cyclohexanon-Lösung ist die Assoziation größer als in einer Tetralin-Lösung. Wir führen dies darauf zurück, daß das Poly-styrol im Cyclohexanon schwerer löslich ist als im Tetralin, darum stärker assoziiert und so früher zur Ausscheidung kommt. Untersuchungen in weiteren Lösungsmitteln sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Also sind die Hemi-kolloide dadurch charakterisiert, daß sie dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz auch bei verschiedenen Temperaturen gehorchen. In hochkonzentrierter Lösung ist die relative Viscosität bei verschiedenen Temperaturen verschieden, da hier Assoziationen eintreten, gleich denen niedermolekularer Substanzen in konz. Lösung. Für diese Assoziationen darf nicht der Name Micell-Bildung gebraucht werden, da sie prinzipiell verschieden sind von der Bildung einer elektrisch geladenen Seifen-Micelle. Sie sind auch verschieden von dem Micell Nägelis, dem Krystallit.

Viscositäts-Untersuchungen an makro-molekularen Poly-styrolen.

Es wurde weiter die Viscosität von makro-molekularen Poly-styrolen in verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen in Tetralin-Lösung untersucht. Eine 0.05-molare Lösung hat ungefähr die gleiche relative Viscosität wie eine 1-molare Lösung des Niederpolymeren im Tetralin. Aber während diese dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorcht, zeigt die Lösung des hochpolymeren Poly-styrols Abweichungen (vergl. voranstehende Arbeit). Die relative Viscosität dieser Lösung ist bei 20⁰, 40⁰ und 60⁰ völlig die gleiche. Danach ist auch bei diesem sehr makro-molekularen Poly-styrol in verd. Lösung keine Assoziation ein-

getreten, ebenso ist die Solvat-Hülle bei verschiedenen Temperaturen dieselbe. Es kann sich also hier nicht um stark solvatisierte Micellen nach K. H. Meyer und Mark handeln, denn sowohl die Solvatation, wie die Micellgröße müßte mit steigender Temperatur abnehmen und dieses durch eine Abnahme der relativen Viscosität sich bemerkbar machen, und diese Ansicht ist deshalb für den Kautschuk nicht gültig, da dieser nicht ein prinzipiell verschiedenes Bauprinzip haben kann⁷⁾.

Tabelle 4.

Relative Viscosität einer 1-molaren Lösung von niedropolymerem Poly-styrol in Tetralin.				Relative Viscosität einer 0.05-molaren Lösung von hochpolymerem Poly-styrol in Tetralin.			
T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm	T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm
20 ⁰	2.3	2.3	2.3	20 ⁰	4.7	3.7	3.2
40 ⁰	2.2	2.2	2.2	40 ⁰	4.7	3.8	3.3
60 ⁰	2.1	2.1	2.1	60 ⁰	4.6	3.7	3.3

Eine 0.2-molare Lösung eines hochpolymeren Poly-styrols hat ungefähr dieselbe relative Viscosität wie eine 4.5-molare Lösung eines niedropolymeren Poly-styrols. Erstere zeigt ausgesprochen makro-molekulare Viscositäts-Erscheinungen im Gegensatz zu letzterer; bei den verschiedenen Temperaturen (20⁰, 40⁰ und 60⁰) ist die relative Viscosität fast gleich, während sie bei der äquiviscosen niedermolekularen Poly-styrol-Lösung mit wachsender Temperatur stark abnimmt.

Eine 0.4-molare Lösung des hochpolymeren Poly-styrols ist endlich ungefähr gleich viscos wie eine 8.5-molare niedropolymeren Poly-styrol-Lösung; die relative Viscosität nimmt aber bei Temperatur-Erhöhung sehr viel weniger ab als die der niedropolymeren Poly-styrol-Lösung.

Tabelle 5.

Relative Viscosität einer ca. 4.5-molaren Lösung von niedropolymerem Poly-styrol in Tetralin.				Relative Viscosität einer 0.2-molaren Lösung von hochpolymerem Poly-styrol in Tetralin.			
T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm	T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm
20 ⁰	26.2	25.7	25.2	20 ⁰	26.4	17.4	12.1
40 ⁰	16.8	16.5	16.5	40 ⁰	24.2	15.9	11.7
60 ⁰	11.9	11.6	11.5	60 ⁰	22.6	14.6	10.6

Relative Viscosität einer ca. 8.5-molaren Lösung von niedropolymerem Poly-styrol in Tetralin.				Relative Viscosität einer 0.4-molaren Lösung von hochpolymerem Poly-styrol in Tetralin.			
T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm	T ⁰	p = 10cm	p = 30cm	p = 60cm
20 ⁰	317.1	308.0	301.7	20 ⁰	236.8	120.1	69.6
40 ⁰	124.5	122.4	120.4	40 ⁰	211.7	114.3	65.7
60 ⁰	63.5	63.1	61.5	60 ⁰	185.4	100.8	58.5

Daraus ergibt sich, daß in den hochviscosen konzentrierten Lösungen der Niedropolymeren die Moleküle stark assoziiert sind, während in einer äquiviscosen verdünnten Lösung der Hoch-

⁷⁾ Poly-styrol, ein Modell des Kautschuks, B. 62, 241—263 [1929].

polymeren die Assoziation gering ist. Betrachtet man dagegen die Viscosität von gleichkonzentrierten Lösungen, so treten in einer 0.4-molaren Lösung eines Niederpolymeren keine Assoziationen ein, während in einer gleichen Lösung des hochpolymeren Kolloids die Makromoleküle schon teilweise assoziiert sind. Eine 1-molare Lösung des makromolekularen Poly-styrols ist schon außerordentlich hoch viscos. Die Lösung ist bereits sehr zäh, sodaß hier schon eine starke Assoziation anzunehmen ist, während eine 1-molare Lösung des Niederpolymeren sich völlig normal verhält.

Eine grundmolare Lösung des niederpolymeren Hemi-kolloids enthält mindestens 20-mal mehr Einzelmoleküle als eine solche eines hochpolymeren Makromolekül-kolloids, weil die Molekulargewichte sich wie 5000 zu schätzungsweise 100000 verhalten⁸⁾. Die zahlreichen kleinen Moleküle sind frei beweglich, während die an Zahl viel geringeren Makromoleküle schon stark assoziiert sind.

Diese Assoziation ist nicht etwa nur für die hochmolekularen Substanzen charakteristisch, sondern es ist eine allgemeine Erfahrungstatsache der organischen Chemie, daß die zwischen-molekularen Kräfte mit wachsender Molekülgröße zunehmen; diese Eigenschaften der Hochpolymeren sind verständlich, wenn man sie im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre betrachtet⁹⁾.

Untersuchungen über die Molekülgröße der Hochpolymeren dürfen daher nur in solchen Konzentrationen ausgeführt werden, wo Assoziationen noch nicht eingetreten sind, also beim makromolekularen Poly-styrol in einer höchstens 0.2-molaren Lösung. Auch bei anderen Kolloiden kann auf gleiche Weise das Temperatur-Gebiet festgestellt werden, in dem nur Einzelmoleküle gelöst sind. Darüber soll in weiteren Arbeiten berichtet werden.

Viscositäts-Untersuchungen in verschiedenen Viscosimetern.

In der voranstehenden Arbeit wurde die Ansicht entwickelt, daß durch die Makromoleküle die normalen Strömungs-Verhältnisse, also die normale Bewegung der Flüssigkeits-Moleküle, behindert wird, und daß so die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zu erklären sind.

Wenn unsere Erklärung richtig ist, so sollte die relative Viscosität einer hochpolymeren Lösung sich mit der Capillaren-Weite¹⁰⁾ und -Länge ändern, die einer niederpolymeren Lösung sollte dagegen, in Viscosimetern verschiedener Dimensionen gemessen, gleich sein.

Die Lösung eines Hochpolymeren erscheint beim Durchfließen durch lange Capillaren viscoser als in kurzen gleichen Durchmessers, da durch die langen Fadenmoleküle hier die Behinderung der normalen Strömung stärker eintritt. Dagegen sind die prozentualen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz bei verschiedenen Drucken in einem langen Viscosimeter kleiner als in einem kurzen, weil auf dem längeren Wege durch die

⁸⁾ Nach den interessanten Berechnungen von Wo. Ostwald, *Ztschr. Kolloidchem.* **49**, 60 [1929], werden unsere Annahmen über die Molekülgröße eines Hochpolymeren gestützt.

⁹⁾ vergl. Staudinger, *Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre*, B. **59**, 3019 [1926].

¹⁰⁾ vergl. voranstehende 27. Mitteilung, Anm. 6.

Capillare auch bei langsamer Strömung die langen Moleküle mehr Gelegenheit haben, sich parallel zu lagern als auf einem kurzen. Sobald diese Orientierung erfolgt ist, tritt das Hagen-Poiseuillesche Gesetz wieder in Kraft. Schließlich sind bei hohen Temperaturen die prozentualen Abweichungen etwas geringer als bei tiefen, weil bei abnehmender Zähigkeit der Flüssigkeit sich die Moleküle leichter parallel lagern können. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche bestätigen also unsere Auffassung über die Beschaffenheit der Lösungen der Hemi-kolloide und Makromolekül-kolloide auf das beste.

Tabelle 6.

a)

Viscosimeter kurz

Relative Viscosität einer ca. 8.5-molaren Lösung von niederpolymerem Poly-styrol in Tetralin.

T ⁰	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20°	354.0	347.8	344.8
40°	144.9	142.6	141.1
60°	74.3	74.1	73.9

b)

Viscosimeter kurz

Relative Viscosität einer 0.4-molaren Lösung von hochpolymerem Poly-styrol in Tetralin.

T ⁰	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20°	232.2 (100)	130.4 (56)	78.7 (34)
40°	226.0 (100)	124.3 ¹¹⁾ (55)	75.4 (33) ¹¹⁾
60°	194.8 (100)	113.6 (58)	70.4 (36)

a)

Viscosimeter mittel

Relative Viscosität einer ca. 8.5-molaren Lösung von niederpolymerem Poly-styrol in Tetralin.

T ⁰	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20°	364.2	354.4	351.9
40°	149.2	145.2	144.1
60°	79.5	78.3	78.1

b)

Viscosimeter mittel

Relative Viscosität einer 0.4-molaren Lösung von hochpolymerem Poly-styrol in Tetralin.

T ⁰	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20°	269.7 (100)	188.1 (70)	128.0 (47)
40°	255.9 (100)	181.7 (71)	125.6 (49)
60°	229.5 (100)	168.0 (73)	118.0 (51)

a)

Viscosimeter lang

Relative Viscosität einer ca. 8.5-molaren Lösung von niederpolymerem Poly-styrol in Tetralin.

T ⁰	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20°	364.3	361.7	354.6
40°	148.3	146.0	145.7
60°	79.5	78.2	77.4

b)

Viscosimeter lang

Relative Viscosität einer 0.4-molaren Lösung von hochpolymerem Poly-styrol in Tetralin.

T ⁰	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20°	300.7 (100)	222.7 (74)	161.7 (54)
40°	288.9 (100)	213.9 (74)	153.0 (53)
60°	252.9 (100)	194.8 (77)	144.4 (57)

¹¹⁾ Die kleinen Abweichungen können auf Versuchsfehlern beruhen.

Viscositäts-Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Schon vor längerer Zeit hat P. Garbsch¹²⁾ festgestellt, daß die relative Viscosität eines eukolloiden Poly-styrols in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. Gleiche Beobachtungen machte auch H. Machemer¹³⁾, der die Viscositäts-Erscheinungen an Hochpolymeren ebenfalls in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchte. Sie sind weiter auch lange beim Kautschuk bekannt¹⁴⁾ und wurden je nach der Stellungnahme des Forschers auf Unterschiede in der Aggregation bzw. Solvation zurückgeführt. Nach unseren Untersuchungen sind in ganz verd. Lösungen Einzelmoleküle gelöst, und zwar nicht derart, daß dieselben mit einer großen Solvat-Hülle umgeben sind, vielmehr sind die zwischen-molekularen Kräfte hier nur auf eine mono-molekulare Schicht wirksam, ähnlich wie die van-der-Waals'schen Kräfte sich nur von Molekül zu Molekül bemerkbar machen, und wie durch Adsorption nur mono-molekulare Schichten gebunden werden. Die Vorstellung starker Solvation, die man von Seifen-Micellen auf die hochmolekularen hom.öpolaren Substanzen übertragen hat, ist also hier unrichtig. Bei den Seifen-Micellen wird die Solvation durch die elektrischen Ladungen, also durch Kräfte ganz anderer Größenordnung, verursacht: die Solvation dieser Kolloidteilchen ist mit der der Ionen zu vergleichen. Sie ist auch, wie in einer weiteren Arbeit gezeigt werden soll, bei heteropolaren Makromolekül-kolloiden, wie den poly-acrylsauren Salzen, sehr stark.

Die Unterschiede in der Viscosität in verschiedenen Lösungsmitteln, die von uns bei verschiedenen Temperaturen und Drucken festgestellt wurden (s. Tabelle 7), sind also nicht auf verschieden große Solvat-Hüllen, sondern auf andere Ursachen zurückzuführen. So können die Strömungs-Verhältnisse der einzelnen Lösungsmittel durch die Makro-moleküle verschieden beeinflusst werden. Dies wird mit der verschiedenen Gestalt der Moleküle

Tabelle 7¹⁵⁾.

Relative Viscosität einer 0.2-molaren Lösung*) von hochpolymerem Poly-styrol in CCl ₄ .				Relative Viscosität einer 0.2-molaren Lösung*) von hochpolymerem Poly-styrol in Pyridin.			
T ^o	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm	T ^o	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20 ^o	48.2	33.7	23.4	20 ^o	34.8	24.1	17.6
40 ^o	42.6	29.7	22.1	40 ^o	32.1	23.2	17.5
60 ^o	42.4	28.9	21.1	60 ^o	30.5	22.2	16.7

*) Gemessen im engen Viscosimeter, siehe experimenteller Teil.

Relative Viscosität einer 0.4-molaren Lösung †) von hochpolymerem Poly-styrol in Essigester.				Relative Viscosität einer 0.4-molaren Lösung †) von hochpolymerem Poly-styrol in Pyridin.			
T ^o	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm	T ^o	p = 10 cm	p = 30 cm	p = 60 cm
20 ^o	123.7	66.5	40.6	20 ^o	186.5	100.4	60.3
40 ^o	106.9	60.3	38.1	40 ^o	150.8	85.0	51.9
60 ^o	96.4	55.0	34.5	60 ^o	140.1	79.0	49.0

†) Gemessen im weiten Viscosimeter, siehe experimenteller Teil.

¹²⁾ Unveröffentlichte Versuche.

¹³⁾ vergl. voranstehende Arbeit.

¹⁴⁾ Kirchhoff, Ztschr. Kolloidchem. 15, 30 [1914].

¹⁵⁾ vergl. weiter Tabelle 2 und 3.

zusammenhängen; weiter kann die Solvatations-Energie, also die Energie, mit der die mono-molekulare Schicht des Lösungsmittels an die Makromoleküle gebunden ist, von Einfluß sein. Daß eine unterschiedliche Tendenz zur Assoziation nicht mitspielt, darüber geben Versuche in ganz verd. Lösung Aufschluß, über die später berichtet werden soll.

Beschreibung der Versuche.

Im folgenden soll ein kurzes Bild der Arbeitsweise bei den vorliegenden Untersuchungen gegeben werden.

Die Messungen der Viscosität wurden in einem von Ubbelohde¹⁶⁾ angegebenen Capillar-viscosimeter ausgeführt, bei dem durch Druck-Erhöhung in einem Schenkel eine variable Fließgeschwindigkeit erreicht werden konnte. Als Thermostaten wurden 3-Liter-Bechergläser benutzt, in denen Wasser unter gutem Rühren mittels eines Thermoregulators auf der erforderlichen Temperatur gehalten wurde. Die Lösungen wurden so hergestellt, daß die abgewogene Menge Substanz in einem abgemessenen Volumen Lösungsmittel gelöst wurde. Aus den beiden Daten wurde die Molarität der Lösung errechnet. Bei verd. Lösungen ist hierbei die Abweichung vom richtigen Wert gering, während in konzentrierteren der Fehler erheblich größer wird. Bei letzteren ist daher auch immer die Menge des Lösungsmittels und der Substanz angegeben. Um ein Eindringen von Fremdkörpern in das Viscosimeter zu verhindern, wurden die Lösungen durch eine Druck-Nutsche aus Glas, die unten zu einer Capillaren ausgezogen war, direkt in das Viscosimeter filtriert. Dabei wurden gehärtete Filter verwendet. Zu Beginn und am Ende einer jeden Bestimmung wurde der Druck am Manometer abgelesen, das Mittel der beiden Ablesungen wurde in die Rechnung eingesetzt. Je nach der Übereinstimmung der erhaltenen Werte wurden bei den verschiedenen Drucken je 2—3 Einzelmessungen ausgeführt.

Die großen Unterschiede in der Zähigkeit der Lösungen erlauben es nicht, sämtliche Lösungen in demselben Viscosimeter zu messen. Es wurden daher für die meisten Messungen zwei Viscosimeter, eines mit enger Capillare (p.t für Tetralin bei $20^0 = 1291$)¹⁷⁾ und eines mit weiterer Capillare (p.t für Tetralin bei $20^0 = 45.7$) verwendet. Bei den vergleichenden Bestimmungen in Viscosimetern mit verschiedener Capillaren-Länge ist die Weite der Capillaren die gleiche¹⁸⁾.

Wichtig ist es, an dieser Stelle nochmals darauf hinzuweisen, daß es nicht möglich ist, Viscositäts-Bestimmungen an hochpolymeren Substanzen, die in Viscosimetern verschiedener Capillaren-Weite oder -Länge ausgeführt wurden, direkt miteinander zu vergleichen. Die Gründe hierfür sind im theoretischen Teil dieser Arbeit näher erläutert. Im folgenden seien nur noch einige Tabellen angeführt, um ein Bild von der Arbeitsweise bei diesen Versuchen zu geben.

¹⁶⁾ vergl. Abbildg. F. Kichhoff, Ztschr. Kolloidchem. **15**, 31 [1914]; ferner Anm. 18 der voranstehenden Mitteilung.

¹⁷⁾ Die weiteren Daten siehe in den folgenden Tabellen.

¹⁸⁾ Orientierende Versuche über verschiedene Capillarenweite sind schon ausgeführt und sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Tabellen zum experimentellen Teil.

0.4-molare Lösung von hochpolymerem Poly-styrol in Tetralin (weites Viscosimeter).

T°	Mittlerer Druck p in cm	Ausflußzeit t in Sek.	$k_1 = p \cdot t$	Mittelwert $k_1 = p \cdot t$	$\frac{k_1}{k_2}$	$k_2 = p \cdot t$ des Lösungsmittels
20°	10.85	1017.6	11041	10820	236.8	45.7
	10.50	1009.4	10599			
	31.00	176.6	5475	5487	120.1	
	30.90	178.0	5500			
	60.70	52.2	3169	3181	69.6	
	60.25	53.0	3193			
40°	10.25	684.6	7017	6965	211.7	32.9
	10.45	661.6	6914			
	30.00	126.4	3792	3762	114.3	
	30.25	123.4	3733			
	60.63	35.3	2140	2162	65.7	
	59.00	37.0	2183			
60°	10.35	467.6	4840	4857	185.4	26.2
	10.25	475.6	4875			
	29.90	88.8	2655	2641	100.8	
	30.27	86.8	2627			
	60.60	25.4	1539	1534	58.5	
	60.20	25.4	1529			

0.05-molare Lösung von hochpolymerem Poly-styrol in Tetralin (enges Viscosimeter).

T°	Mittlerer Druck p in cm	Ausflußzeit t in Sek.	$k_1 = p \cdot t$	Mittelwert $k_1 = p \cdot t$	$\frac{k_1}{k_2}$	$k_2 = p \cdot t$ des Lösungsmittels
20°	10.15	614.8	6240	6126	4.7	1290.9
	11.00	550.2	6025			
	9.90	617.6	6114			
	30.50	158.0	4819	4830	3.7	
	30.30	159.8	4842			
	30.10	160.4	4828			
60.60	69.2	4194	4189	3.2		
60.13	69.6	4185				
40°	11.00	372.8	4101	4131	4.7	884.7
	10.55	394.4	4161			
	30.00	111.0	3330	3322	3.8	
	30.30	109.4	3315			
	60.15	48.0	2887	2881	3.3	
	60.63	47.4	2874			
60°	10.30	295.4	3043	3044	4.6	655.2
	10.30	295.6	3045			
	30.80	79.0	2433	2434	3.7	
	30.75	79.2	2435			
	60.48	35.4	2141	2138	3.3	
	60.30	35.4	2135			

1-molare Lösung von niederpolymerem Poly-styrol in Tetralin (enges Viscosimeter).

T°	Mittlerer Druck p in cm	Ausflußzeit t in Sek.	$k_1 = p \cdot t$	Mittelwert $k_1 = p \cdot t$	$\frac{k_1}{k_2}$	$k_2 = p \cdot t$ des Lösungsmittels
20°	10.45	285.2	2980	2985.5	2.3	1290.9
	10.25	291.8	2991			
	30.35	97.6	2962	2952	2.3	
	30.65	96.0	2942			
	61.33	47.8	2932	2933.5	2.3	
	60.90	48.2	2935			
40°	11.14	172.6	1923	1926	2.2	884.7
	11.14	173.2	1929			
	30.40	62.8	1909	1909	2.2	
	30.30	63.0	1909			
	60.40	32.0	1933	1916	2.2	
	60.85	31.2	1899			
60°	10.82	126.0	1363	1363	2.1	655.2
	10.82	126.0	1363			
	30.40	44.6	1356	1358.5	2.1	
	30.25	45.0	1361			
	60.30	22.4	1351	1354.5	2.1	
	60.10	22.6	1358			

2.3330 g Niederpolymeres in 5.0 ccm Tetralin

ca. 4.5-molare Lösung von niederpolymerem Poly-styrol in Tetralin (weites Viscosimeter).

T°	Mittlerer Druck p in cm	Ausflußzeit t in Sek.	$k_1 = p \cdot t$	Mittelwert $k_1 = p \cdot t$	$\frac{k_1}{k_2}$	$k_2 = p \cdot t$ des Lösungsmittels
20°	10.65	112.4	1197	1198.5	26.2	45.7
	10.60	113.2	1200			
	30.10	39.2	1180	1178	25.7	
	30.00	39.2	1176			
	60.50	19.0	1150	1154	25.2	
	60.30	19.2	1158			
40°	10.13	54.6	553	552.5	16.8	32.9
	10.08	54.8	552			
	29.85	18.0	537	541.5	16.5	
	30.33	18.0	546			
	60.05	9.0	541	542.5	16.5	
	60.40	9.0	544			
60°	10.50	29.8	313	312	11.9	26.2
	10.50	29.6	311			
	30.50	10.0	305	304.5	11.6	
	30.38	10.0	304			
	59.78	5.0	299	300.5	11.5	
	60.45	5.0	302			

Schlußbemerkung.

Nach Niederschrift dieser Arbeit sehe ich im eben erschienenen Oktober-Heft der Kolloid-Zeitschrift eine Abhandlung von H. Fikentscher und H. Mark über Viscositäts-Untersuchungen an lyophilen Kolloiden¹⁹⁾, in der letzterer andere Ansichten vertritt als in der oben zitierten Arbeit mit K. H. Meyer über den Kautschuk²⁰⁾. H. Mark hat in grundlegenden Fragen seine Ansichten (früher Micellen, jetzt Hauptvalenz-Ketten = Fadenmoleküle in Lösung) geändert und in wesentlichen Punkten (Hochpolymere = Gemische von Polymer-homologen, polymer-homologe Reihen usw.) sich den von mir experimentell begründeten Ansichten angeschlossen²¹⁾.

Seine kritischen Bemerkungen werden größtenteils durch voranstehende Arbeiten erledigt. Daß Rückschlüsse auf das Molekulargewicht nur innerhalb einer polymer-homologen Reihe möglich sind, diese Feststellung betrachte ich als Ergebnis meiner verschiedenen Arbeiten über die Hemi-kolloide, und es ist z. B. schon in der Dissertation M. Brunner, Zürich 1926, darauf aufmerksam gemacht.

465. W. Borsche und J. Niemann: „Hoesch-Synthesen“ mit Rhodan-benzol (Nachtrag).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1929.)

Von Hrn. R. Adams werden wir freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß er bereits vor mehreren Jahren zusammen mit R. J. Kaufmann eine Untersuchung „über die Entstehung von Imino-thioestern bei der Kondensation von Thiocyanaten mit Resorcin und Phloroglucin“ veröffentlicht und bei dieser Gelegenheit auch schon die Vereinigung von Rhodan-benzol und Resorcin durch Chlorwasserstoff zu Dioxy-2.4-benzimino-thiophenyläther-Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}O_2NS$, HCl, beschrieben hat¹⁾. Wir möchten nicht versäumen, im Anschluß an unsere kleine Mitteilung ähnlichen Inhalts²⁾ noch nachträglich auf diese Arbeit hinzuweisen, die uns bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur zu unserm Bedauern völlig entgangen ist.

¹⁹⁾ Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929].

²⁰⁾ B. **61**, 1945 [1928].

²¹⁾ H. Staudinger, B. **59**, 3031 [1926]; vergl. dazu die Ansichten von H. Mark, B. **59**, 2998 u. 2999 [1926].

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1744 [1923].

²⁾ B. **62**, 1743 [1929].

Berichtigungen.

Jahrg. **62**, Heft 8, S. 2290, 50 mm v. o. lies „+ 3%“ statt „± 3%“.

Jahrg. **62**, Heft 8, S. 2293, 133 mm v. o. lies „eine“ statt „keine“.