

Natrium in 50 ccm Aceton gewonnen. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt er aus. Aus Äthanol: Rechteckige, glänzende Blättchen. Ausbeute 4.6 g (= 78% d. Th.). Schmp. 196°.

0.1102 g Sbst.: 18.4 ccm N (20°, 748 mm, 23-proz. Lauge).

$C_{18}H_{23}O_4N_5$. Ber. N 18.2. Gef. N 18.7.

Wir danken der I.-G. Farbenindustrie A.-G. für die Überlassung verschiedener Präparate. Außerdem sprechen wir der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die weitgehende Unterstützung auch dieser Arbeit unseren besten Dank aus.

27. H. Staudinger und W. Heuer: Über hochpolymere Verbindungen, 33. Mitteilung¹⁾: Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht bei Poly-styrolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1929.)

Bei synthetischen hochpolymeren Stoffen wurde nachgewiesen, daß zwischen Durchschnitts-Molekulargewicht verschiedener Vertreter ein und derselben polymer-homologen Reihe und der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen dieser Stoffe ein Zusammenhang besteht, und zwar nimmt die Viscosität mit steigendem Molekulargewicht zu²⁾. Schon früher ist von verschiedenen Forschern³⁾ ein derartiger Zusammenhang vermutet worden, aber bei den Stoffen, die in diesen Arbeiten untersucht wurden, z. B. bei den polymeren Kohlehydraten, war es fraglich, wie die Kolloidteilchen in der Lösung gebaut sind, und es war bis jetzt unentschieden, ob hier Moleküle in der Lösung vorliegen, oder Molekül-Assoziate, Micellen⁴⁾ etc. Darum war aus diesen früheren Untersuchungen kein definitiver Aufschluß über einen solchen Zusammenhang zu erhalten, und ein solcher mußte naturgemäß von allen den Forschern abgelehnt werden, die einen micellaren Aufbau der Kolloidteilchen postulierten; denn es wurde von diesen Autoren angenommen, daß aus ein und demselben Grundmolekül Micellen verschiedener Größe resultieren könnten⁵⁾.

Viel günstigere Verhältnisse als bei den Naturprodukten liegen bei synthetischen hochpolymeren Stoffen vor, da diese rein hergestellt werden können; von solchen wurden vor allem synthetische Kohlenwasserstoffe untersucht, da diese homöopolaren Produkte keine koordinativen Bindungen eingehen und somit hier besonders einfache Verhältnisse vorliegen.

Bei hemi-kolloiden Vertretern dieser Reihe, die ein Durchschnitts-Molekulargewicht von ca. 1000 bis ca. 10000 haben, wurde der oben genannte Zusammenhang geklärt; denn bei diesen Produkten ließ sich das

¹⁾ 32. Mittel.: *Helv. chim. Acta* **12**, 1183 [1929].

²⁾ H. Staudinger, *B.* **59**, 3031 [1926]; vergl. ferner die Dissertationen M. Brunner und S. Wehrli, Zürich 1926.

³⁾ vergl. Wo. Ostwald, *Grundriß d. Kolloidchemie*, 7. Aufl., S. 217; W. Biltz, *Ztschr. physikal. Chem.* **83**, 703 [1913]; *B.* **46**, 1533 [1913].

⁴⁾ vergl. z. B. die Arbeiten von R. O. Herzog, K. H. Meyer, H. Mark u. a.

⁵⁾ So können z. B. auf Grund der Auffassungen von R. Pummerer Viscositäts-Untersuchungen nicht zur Konstitutions-Ermittlung von hochpolymeren Körpern dienen. Vergl. ferner auch P. Karrer, *Helv. chim. Acta* **12**, 1148 [1929].

Molekulargewicht nach den normalen Methoden bestimmen⁶⁾. Solche Untersuchungen wurden bei den Poly-styrolen⁷⁾, Poly-indenen⁸⁾, Poly-anetholen⁹⁾ und Poly-vinylacetaten¹⁰⁾ durchgeführt.

Von welcher Art die quantitativen Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viscosität sind, darüber wurde in den früheren Arbeiten nichts gesagt¹¹⁾. Nach unseren bisherigen Versuchen ist es auch sehr schwer, darüber etwas auszusagen. Auf keinen Fall dürfen, worauf schon verschiedentlich aufmerksam gemacht wurde¹²⁾, Rückschlüsse von einer polymer-homologen Reihe auf die andere gezogen werden, da auch bei gleicher Kettenlänge die Viscosität von gleichkonzentrierten Lösungen verschieden konstituierter Körper ganz verschieden sein kann; denn die Viscosität der Lösungen ist nicht nur von der Molekülgröße, sondern auch von der Konstitution der gelösten Stoffe abhängig. So ist auch die Viscosität von reinen Flüssigkeiten konstitutiv bedingt; Flüssigkeiten von gleichem Molekulargewicht weisen ganz verschiedene Zähigkeiten auf. Man darf also nicht etwa, wenn ein Stoff eine hochviscose Lösung liefert, ohne weitere Untersuchung annehmen, daß die hohe Viscosität durch besonders große Moleküle verursacht sei. Dafür gibt die Untersuchung der Poly-acrylsäure¹³⁾ ein Beispiel.

Aber auch beim Vorliegen von Produkten ein und derselben polymer-homologen Reihe ist es schwer, Genauer über den Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht auszusagen; denn es können äquiviscose Lösungen gleicher Konzentration aus Produkten von verschiedenem Durchschnitts-Molekulargewicht hergestellt werden, oder mit andern Worten können Produkte von gleichem Durchschnitts-Molekulargewicht in gleichkonzentrierter Lösung eine verschiedene Viscosität aufweisen. Dies hängt, worauf

⁶⁾ Wenn H. Fikentscher und H. Mark in ihrer Arbeit, *Kolloid-Ztschr.* **49**, 138 [1929], angeben, daß sie leider noch keine Reihe von polymer-homologen Produkten vom Durchschnitts-Molekulargewicht 1000—10000 finden konnten, so übersehen sie, daß schon in früheren Arbeiten zahlreiche solche Hemi-kolloide beschrieben worden sind, und daß deren Untersuchung ganz wesentlich zur Aufklärung des Baues der Molekül-Kolloide beigetragen hat. Diese Beweise sind zusammenfassend in dem Vortrag auf der Düsseldorfer Naturforscher-Versammlung veröffentlicht worden (vergl. H. Staudinger, *B.* **59**, 3019 [1926]). H. Mark mag diese Arbeit entgangen sein, da er damals ganz andere Anschauungen über den Bau der hochmolekularen Stoffe hatte; vergl. seine Ausführung *B.* **59**, 2920 [1926].

⁷⁾ vergl. Dissertat. M. Brunner, Zürich 1926, Dissertat. S. Wehrli, Zürich 1926; ferner H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer, S. Wehrli, *B.* **62**, 241 [1929].

⁸⁾ vergl. Dissertat. M. Brunner u. S. Wehrli; ferner H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson u. S. Wehrli, *Helv. chim. Acta* **12**, 934 [1929].

⁹⁾ vergl. M. Brunner, Dissertat.; ferner H. Staudinger, M. Brunner, *Helv. chim. Acta* **12**, 972 [1929].

¹⁰⁾ vergl. H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, *B.* **60**, 1782 [1927]; ferner Dissertat. W. Starck, Freiburg 1928.

¹¹⁾ H. Fikentscher und H. Mark führen in ihrer Arbeit, *Kolloid-Ztschr.* **49**, 136 [1929], an, daß in der Arbeit von H. Staudinger und Bondy, *A.* **468**, 1 [1929], Proportionalität angenommen worden sei. Dies beruht auf einem Irrtum, denn in der zitierten Arbeit sind keine Angaben darüber gemacht.

¹²⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, *A.* **468**, 3, Anm. 4 [1929]. Ferner: Dissertat. M. Brunner, Zürich 1926; H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson, S. Wehrli, *Helv. chim. Acta* **12**, 938 [1929].

¹³⁾ vergl. Dissertation Urech, Zürich 1927; ferner *Helv. chim. Acta* **12**, 1107 [1929].

schon früher hingewiesen wurde¹⁴⁾, damit zusammen, daß bei Molekulargewichts-Bestimmungen vor allem die relativ kleinen Moleküle sich bemerkbar machen und das Durchschnitts-Molekulargewicht herabdrücken. Für die Viscosität kommen diese wenig in Betracht. Die Viscosität der Lösungen wird dagegen hauptsächlich durch die langen Moleküle ganz wesentlich vergrößert, solche Moleküle, die wieder bei der Molekulargewichts-Bestimmung die Werte relativ wenig beeinflussen. Wenn also ein Gemisch von Polymer-homologen aus relativ kleinen und sehr großen Molekülen zusammengesetzt ist, so kann es ein relativ niederes Durchschnitts-Molekulargewicht besitzen und doch hochviscose Lösungen geben. Ein polymer-homologes Gemisch, das dagegen ziemlich einheitlich aus Produkten mittleren Molekulargewichts besteht, wird trotz des höheren Molekulargewichts geringere viscose Lösungen liefern, als obiges Gemisch. Wenn man nun Produkte ein und derselben polymer-homologen Reihe auf ihr Durchschnitts-Molekulargewicht und die Viscosität ihrer Lösungen untersucht, so hängt das ganz von der Darstellung und den ev. angewandten Trennungsverfahren ab, ob ein Gemisch von ganz verschiedenartig langen Molekülen vorliegt, oder ob die Moleküle einigermaßen einheitliche Kettenlänge haben; davon werden Durchschnitts-Molekulargewicht und Viscosität stark beeinflußt.

Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht und Viscosität der Lösung werden sich nur ergeben können, wenn die Gemische von Polymer-homologen nach einheitlichen Methoden dargestellt sind, zum Beispiel bei den Polystyrolen durch Erhitzen von Styrol auf verschiedene Temperaturen, oder wenn man ein Poly-styrol-Gemisch nach einem einheitlichen Verfahren fraktioniert. Um solche Zusammenhänge zu finden, haben wir die hemikolloiden Polystyrole, die von S. Wehrli und M. Brunner¹⁵⁾ durch Polymerisation von Styrol mit Zinntetrachlorid hergestellt worden sind, erneut dargestellt, nochmals sorgfältig fraktioniert und sowohl das Molekulargewicht wie auch die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen bestimmt¹⁶⁾.

Für das Auffinden solcher Zusammenhänge ist natürlich Voraussetzung, daß man sowohl die Molekulargewichts-Bestimmungen wie auch die Viscositäts-Untersuchungen in solchen Konzentrationen vornimmt, in denen noch keine Assoziationen vorhanden sind. Bei Hemi-kolloiden mit dem Molekulargewicht 1000—10000 darf man in höchstens 0.5-molarer Lösung arbeiten, also in 5-proz. Lösung. In molarer, also 10-proz. Lösung tritt schon geringe Assoziation ein. Dies kann man daran erkennen, daß die relative Viscosität bei Temperatur-Erhöhung von 20° auf 60° etwas geringer wird, wie die Untersuchungen von W. Heuer ergeben haben¹⁷⁾. In konzentrierter Lösung ist die Assoziation dagegen beträchtlich; dies ist dadurch bemerkbar, daß mit steigender Temperatur die relative Viscosität sich stark verringert, weil die Assoziationen, die in der Kälte sich bilden, bei Temperatur-Erhöhung immer mehr in Einzelmoleküle gelöst werden.

¹⁴⁾ vergl. Dissertat. M. Brunner, Zürich 1926, S. 63, H. Staudinger, A. A. Ash-down, M. Brunner, H. A. Bruson, S. Wehrli, *Helv. chim. Acta* **12**, 942 [1929].

¹⁵⁾ vergl. H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer, S. Wehrli, *B.* **62**, 241 [1929], ferner Dissertat. von M. Brunner u. S. Wehrli, Zürich 1926.

¹⁶⁾ vergl. Dissertat. W. Heuer, Freiburg i. Br., die demnächst erscheint.

¹⁷⁾ vergl. H. Staudinger und W. Heuer, *B.* **62**, 2933 [1929]. In dieser Arbeit wurde die geringe Viscositäts-Erniedrigung bei 60° nicht weiter hervorgehoben.

Auch die Molekulargewichts-Bestimmungen, die in der Regel in 1—2-proz. Lösung ausgeführt wurden, sind bei Hemi-kolloiden in der Größenordnung richtig. Störende Faktoren, die bei eukolloiden Stoffen durch den Quellsdruck¹⁸⁾ eintreten, kommen hier noch nicht, oder höchstens ganz untergeordnet, in Betracht. Dies sieht man daraus, daß bei wechselnder Konzentration die annähernd gleichen Werte für das Molekulargewicht gefunden werden¹⁹⁾, während dasselbe bei Assoziationen wechseln müßte.

Viscositäts-Änderungen mit zunehmender Konzentration.

Die Viscosität einer Lösung von Molekül-Kolloiden wächst mit deren zunehmender Konzentration nicht proportional, sondern steigt sehr viel stärker als diese. In früheren Arbeiten²⁰⁾ wurde die Annahme gemacht, daß die Viscosität sich proportional der Konzentration ändern müßte, wenn die Moleküle nicht assoziieren. Es sollte dann die Beziehung gelten:

$$\frac{t_c + t_L}{2} = t_{1/2} n$$

wobei t_c die Ausflußzeit der Lösung bei einer bestimmten Konzentration ist, t_L die Ausflußzeit des Lösungsmittels. Diese Berechnung gilt nur annähernd für niedermolekulare Produkte in sehr verdünnter Lösung.

Diese Beziehung zwischen Viscosität einer Lösung und ihrer Konzentration ergibt sich aus der Einsteinschen Formel²¹⁾:

$$\eta_0 = \eta_0 \left(1 + K \frac{N \cdot \varphi}{v} \right) \dots \dots \dots (1)$$

wobei K eine Konstante ist, N die Zahl der suspendierten Teilchen im Volumen v , φ das Eigenvolumen der Teilchen. Der Ausdruck $\eta_c/\eta_0 =$ relative Viscosität η_r ²²⁾:

$$\eta_r = 1 + K \frac{N \cdot \varphi}{v} \dots \dots \dots (2)$$

Die relative Viscosität des Lösungsmittels ist = 1. Der Ausdruck:

$$\eta_c/\eta_0 - 1 = \eta_{r1} - 1$$

ist daher die Viscositäts-Erhöhung, die in einem Lösungsmittel durch den gelösten Stoff hervorgerufen wird. Sie ist, wie in einer weiteren Arbeit gezeigt wird, nicht unabhängig vom Lösungsmittel, sondern ändert sich von einem Lösungsmittel zum anderen, da die Viscosität durch die Beweglichkeit der gelösten Moleküle im Lösungsmittel bedingt ist; diese Beweglichkeit hängt

¹⁸⁾ vergl. Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **49**, 60 [1929]. In dieser Arbeit wird gezeigt, wie man bei eukolloiden Stoffen Molekulargewichte bestimmen kann. Nur führen wir diesen störenden Faktor nicht auf eine Solvatation zurück, vergl. H. Staudinger und W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

¹⁹⁾ Die Molekulargewichte wurden in allen Fällen mehrfach bestimmt und ein Mittelwert genommen; die Übereinstimmung der nachher angegebenen Konstanten zeigt, daß die Molekulargewichte der hemi-kolloiden Poly-styrole richtig bestimmt wurden.

²⁰⁾ H. Staudinger und H. F. Bondy, A. **468**, 19 [1929]; vergl. ferner B. **62**, 241 u. 250 [1929] und Helv. chim. Acta **12**, 976 [1929].

²¹⁾ Einstein, Ann. Physik [4] **19**, 301 [1906].

²²⁾ Für die relative Viscosität wird auch sehr häufig der Ausdruck z , in anderen Arbeiten der Ausdruck η gebraucht. Wir verwenden hier den Ausdruck η_r .

nicht nur vom Bau der gelösten Moleküle, sondern auch von der Natur des Lösungsmittels ab.

Vergleicht man aber die Viscosität in ein und demselben Lösungsmittel bei verschiedenen Konzentrationen oder bei verschiedenen Vertretern einer polymer-homologen Reihe, so ist durch Einführung des Ausdrucks $\eta_r - 1$ die Viscosität des Lösungsmittels ausgeschaltet. $\eta_r - 1$ soll deshalb als spezifische Viscosität η_{sp} bezeichnet werden. Nach der Einsteinschen Formel ist diese spezif. Viscosität proportional der Zahl der Teilchen, wenn das Volumen derselben gleich ist:

$$\eta_{sp} = K \frac{N \cdot \varphi}{v} \dots \dots \dots (3)$$

Da $N = \frac{a \cdot N_L}{M}$ ist, wobei a die angewandte Menge Substanz, N_L die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht ist, so kann man nach A. Einstein die Gleichung noch weiter umformen;

$$\eta_{sp} = K \frac{a \cdot N_L}{v \cdot M} \varphi \dots \dots \dots (4)$$

oder, da $a/v = c = \text{Konzentration}$ ist, so ist:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{M} \varphi \dots \dots \dots (5)$$

Danach sollte η_{sp}/c konstant sein, wenn ein und dieselbe Substanz in verschiedenen Konzentrationen gelöst wird:

$$\eta_{sp}/c = K \dots \dots \dots (6)$$

Dies ist auch für Suspensoide der Fall, z. B. für Gummigutt-Suspensionen, wie die folgende Tabelle zeigt, in der die von M. Bancelin²³⁾ gefundenen Werte nach obiger Gleichung 6) umgerechnet wurden.

Tabelle I.

c	η_{sp}	η_{sp}/c
0.24	0.0069	0.0029
0.33	0.0088	0.0027
0.53	0.0128	0.0024
0.66	0.0167	0.0025
1.05	0.0276	0.0026
2.11	0.0571	0.0027

Die Gleichung $\eta_{sp}/c = K$ gilt für Lösungen nur dann, wenn ihre Konzentration so gering ist, daß keine Assoziationen eintreten; z. B. sind im folgenden die von O. Pulvermacher²⁴⁾ erhaltenen Werte für Glucose und Saccharose umgerechnet worden. Danach ist der Wert η_{sp}/c für verdünnte Lösungen annähernd konstant. Bei höherer Konzentration treten starke Abweichungen ein, vergl. Tab. II.

²³⁾ M. Bancelin, Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1382 [1911].

²⁴⁾ O. Pulvermacher, Ztschr. anorgan. Chem. **118**, 141 [1920].

Tabelle II.

Glucose			Saccharose		
c	η_{sp}	η_{sp}/c	c	η_{sp}	η_{sp}/c
1.00	0.027	0.027	1.00	0.026	0.026
2.11	0.062	0.029	2.00	0.054	0.027
4.63	0.131	0.028	4.85	0.141	0.029
10.20	0.316	0.031	9.98	0.329	0.033
15.72	0.619	0.039	14.78	0.570	0.039
20.14	0.901	0.045	20.10	0.917	0.046
24.03	1.216	0.050			

Assoziation

Assoziation

Untersucht man nun die Viscosität der Poly-styrole^{24a)} in verschiedenen Konzentrationen, so zeigt sich, daß bei diesen der Ausdruck η_{sp}/c nicht konstant ist, sondern mit wachsender Konzentration zunimmt, wie folgende drei Tabellen (III, IV und V) zeigen:

Tabelle III.

Poly-styrol, polymerisiert durch Erhitzen auf 240°. Mol.-Gew. 3500.

Molarität c	Ausflußzeit in sec. im Ostwaldschen Viscosimeter (Benzol: 38.4 sec.)	Relat. Vis- cosität $\eta_r = \eta_c/\eta_L$	Spezif. Vis- cosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	η_{sp}/c	Ab- weichungen von η_{sp}/c in %
0.25	48.2	1.25	0.25	1.00	—
0.5	59.1	1.54	0.54	1.08	8 %
0.75	72.1	1.87	0.87	1.16	16 %
1.0	88.9	2.32	1.32	1.32	32 %
1.5	135.5	2.53	2.53	1.68	68 %
2.0	202.6	5.32	4.32	2.16	116 %

Tabelle IV.

Poly-styrol, polymerisiert durch Erhitzen auf 190°. Mol.-Gew. 6000.

Molarität c	Ausflußzeit in sec. im Ostwaldschen Viscosimeter (Benzol: 38.4 sec.)	Relat. Vis- cosität $\eta_r = \eta_c/\eta_L$	Spezif. Vis- cosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	η_{sp}/c	Ab- weichungen von η_{sp}/c in %
0.25	53.7	1.40	0.40	1.60	—
0.5	73.2	1.91	0.91	1.82	14 %
0.75	96.9	2.52	1.52	2.02	26 %
1.00	127.1	3.31	2.31	2.31	44 %
1.50	219.9	5.72	4.72	3.14	96 %
2.0	371.3	9.67	8.67	4.33	170 %

Es ist also nur in ganz niederen Konzentrationen die Abweichung von $K = \eta_{sp}/c$ relativ gering. In höherer Konzentration nimmt die spezif. Viscosität

²⁴⁾ Die Werte sind den Dissertationen M. Brunner und S. Wehrli [Zürich 1926] entnommen.

viel rascher, als die Konzentration zu; dies kommt auch in der früher veröffentlichten kurvenmäßigen Darstellung zum Ausdruck²⁵⁾.

Tabelle V.

Poly-styrol, polymerisiert durch Erhitzen auf 115°. Mol.-Gew. > 10000.

Molarität c	Ausflußzeit in sec. im Ostwaldschen Viscosimeter (Benzol: 38.4 sec.)	Relat. Vis- cosität $\eta_r = \eta_c / \eta_L$	Spezif. Vis- cosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	η_{sp}/c	Ab- weichungen von η_{sp}/c in %
0.125	59.2	1.54	0.54	4.32	—
0.25	85.0	2.21	1.21	4.84	12 %
0.5	155.8	4.05	3.05	6.10	41 %
0.75	257.2	6.69	5.69	7.58	75 %
1.0	393.3	10.25	9.25	9.25	114 %
1.5	1226.7	32.0	31.00	20.66	378 %
2.0	2322.2	60.5	59.5	29.75	588 %

Diese Abweichungen werden um so größer, je höher das Molekulargewicht ist, wie folgende Tabelle VI zeigt, in der die prozentualen Abweichungen sowohl in einer 0.5-molaren wie molaren Lösung, bezogen auf eine 0.25-mol. Lösung, angegeben sind.

Tabelle VI.

Poly-styrole, durch Erhitzen polymerisiert.

Styrol, polymerisiert bei:	Mol.-Gew. in Benzol	Abweichung von k in %	
		0.5-mol. Lösg. in Benzol	1.0-mol. Lösg. in Benzol
240°	3500	8 %	32 %
190°	6000	14 %	44 %
160°	6500	14 %	53 %
130°	ca. 10000	19 %	75 %
115°	ca. 16000	41 %	114 %
75°	ca. 20000	80 %	—

Man könnte versucht sein, diese Resultate so zu deuten, daß mit steigendem Molekulargewicht der Poly-styrole ihre Assoziation stärker wird, und daß diese Abweichungen von K hier gerade so, wie bei obigen Zucker-Lösungen von der Assoziation herrühren. Diese Tendenz zur Assoziation ist natürlich bei höhermolekularen Poly-styrolen größer als bei niedermolekularen, und deshalb sind die Abweichungen hier größer. Diese Erklärung ist aber nicht ausreichend, da die relative Viscosität von Hemi-kolloiden in molarer Lösung bei 60° nur wenig geringer ist, als bei 20°²⁶⁾, und danach kann die Assoziation auch in molarer Lösung noch nicht so stark sein, daß damit die Größe der obigen Abweichung völlig erklärt wird²⁷⁾. Deshalb

²⁵⁾ vergl. H. Staudinger, B. 59, 3031, 3032 [1926].

²⁶⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. 62, 2933 [1929].

²⁷⁾ Diese Tendenz zur Assoziation mit zunehmender Molekülgröße soll nach der B. 62, 2933 [1929] angegebenen Methode genau geprüft werden.

nehmen wir an, daß die Einsteinsche Formel für Molekül-Kolloide, die aus Faden-Molekülen bestehen, nicht mehr ohne weiteres anzuwenden ist, und daß sie um so weniger gültig ist, je länger die Moleküle sind²⁸⁾.

Dies ist verständlich, da Einstein seine Formel unter der Annahme einer Suspension starrer Kugeln²⁹⁾ berechnet hat.

Viscosität und Molekulargewicht.

Sucht man auf Grund der Einsteinschen Formel eine Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht, so muß man sich eine Vorstellung über die Größe der Teilchen bilden. Das Volumen eines Faden-Moleküls kann dem eines langen Zylinders vom Radius r und der Höhe h gleichgesetzt werden, wobei in einer polymer-homologen Reihe das Molekulargewicht proportional der Molekül-Länge, also der Höhe h , zunimmt. Die Formel (5) läßt sich dann in folgender Weise schreiben:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L \cdot r^2 \pi h}{M} \dots \dots \dots (7)$$

Da h proportional dem Molekulargewicht in einer polymer-homologen Reihe wächst, so vereinfacht sich die Formel, da auch die Ausdrücke N_L und $r^2 \pi$ in die Konstante K einbezogen werden können:

$$\eta_{sp} = K \cdot c \dots \dots \dots (8)$$

Es sollte also bei einer bestimmten Konzentration die spezif. Viscosität η_{sp} immer gleich und unabhängig vom Verteilungsgrad sein. Es sollte also eine grundmolare Lösung von verschiedenen Poly-styrolen — in allen Fällen eine 10.4-proz. Lösung — nach der Einsteinschen Formel die gleiche Viscosität haben, einerlei, ob viele kurze oder wenige lange Moleküle in der Lösung enthalten sind.

Diese Konsequenz der Einsteinschen Formel, nämlich daß die Viscosität unabhängig vom Verteilungsgrad ist, ist schon verschiedene Male nachgeprüft worden. M. Bancelin³⁰⁾ fand, daß die Teilchengröße für die Viscosität von Gummigutt-Suspensionen in Übereinstimmung mit der Einsteinschen Formel ohne Einfluß sei, und daß es hier nur auf die Gesamtkonzentration ankommt. Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß diese Gummigutt-Lösungen Bancelins auch bei Konzentrations-Änderungen der Einsteinschen Formel gehorchen. Dagegen zeigte S. Odén³¹⁾ bei Schwefel-Solen, daß die Viscosität nicht unabhängig vom Verteilungsgrad ist, sondern daß das Schwefel-Sol mit höherem Dispersitätsgrad höherviscose Lösungen liefert, als dasjenige mit größeren Teilchen. Bei Zuckern ist die spezif. Viscosität dagegen unabhängig vom Verteilungsgrad: gleichkonzentrierte Lösungen von Mono- und Disacchariden haben ungefähr die gleiche spezif. Viscosität, obwohl die Lösung des Monosaccharides fast doppelt so viel Moleküle enthält, als die des Disaccharids (vergl. Tab. VII). Dies rührt daher, daß die Moleküle hier ungefähr Kugelgestalt haben und deshalb die Einsteinschen Voraussetzungen zutreffen.

²⁸⁾ Über die Anwendung der Formel von Arrhenius $\eta_r = A^c$ wird später berichtet, die eventuell umzuändern ist in $\eta_{sp} = A^c$.

²⁹⁾ A. Einstein, Ann. Physik 19, 289 [1906]; A. Einstein, Kolloid-Ztschr. 27, 137 [1920].

³⁰⁾ M. Bancelin, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1382 [1911].

³¹⁾ S. Odén, Ztschr. physikal. Chem. 80, 709 [1912]; vergl. dazu E. Hatschek, Kolloid-Ztschr. 11, 283 [1912].

Für diese Tabelle sind die von O. Pulvermacher³²⁾ angegebenen Werte umgerechnet worden und die spezif. Viscosität einer 1-proz. Lösung nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\eta_{sp} 1\% = \frac{\eta_{sp} c_a}{c_a} \dots \dots \dots (9)$$

wobei $\eta_{sp} c_a$ die spezif. Viscosität bei einer bestimmten Konzentration c_a ist.

Tabelle VII.

	η_{sp} in 1-proz. Lösung
Glucose	0.027
Galaktose	0.027
Maltose	0.034
Lactose	0.029
Saccharose	0.026

Bei den Poly-styrol-Lösungen liegen ganz andere Verhältnisse vor: in gleicher Konzentration gibt das höhermolekulare Poly-styrol eine viel höherviscose Lösung, als das niedermolekulare. Wenn also eine bestimmte Menge Substanz, z. B. ein Grundmolekül (104 g) Poly-styrol, sich in 1 l Lösungsmittel zu wenigen, aber großen Molekülen aufteilt, dann ist die Viscosität dieser Lösung weit höher, als wenn die gleiche Menge Substanz zu vielen, aber kleinen Molekülen gelöst wird. Die Viscosität ist natürlich am geringsten, wenn schließlich 1 Mol. monomeres Styrol (104 g) in 1 l des gleichen Lösungsmittels gelöst wird. Die Viscosität nimmt also mit wachsender Länge der Faden-Moleküle zu. Hier liegen die Verhältnisse also gerade umgekehrt, wie bei den Schwefel-Solen. Wie schon in einer früheren Arbeit ausgeführt, beruht hierauf ein wichtiger Unterschied zwischen Suspensoiden und Molekül-Kolloiden. Bei letzteren nimmt die Viscosität mit abnehmendem Dispersitätsgrad der Teilchen zu, während bei ersteren sie nach der Einsteinschen Formel entweder unabhängig vom Dispersitätsgrad ist, oder sogar mit wachsender Dispersion zunimmt³³⁾.

Dieses andersartige Verhalten eines Molekül-Kolloids beruht darauf, daß das Volumen, das ein solches Molekül in seiner Lösung beansprucht, nicht mit dem eines starren Zylinders zu vergleichen ist, sondern dieses Molekül ist frei um seinen Mittelpunkt beweglich^{33a)}. Das Volumen, welches von einem solchen bewegten Molekül beansprucht wird, ist also gleich einem flachen Zylinder, der die Höhe des Durchmessers des Moleküls $2r$ hat und dessen Grundfläche $(h/2)^2 \pi$ ist³⁴⁾. Danach läßt sich die Formel (5) wie folgt umformen:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{M} (h/2)^2 \pi \cdot 2r \dots \dots \dots (10)$$

³²⁾ O. Pulvermacher, Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 141 [1920].

³³⁾ H. Staudinger, B. **62**, 2907 [1929].

^{33a)} Für diese Berechnung ist es einerlei, ob ein Molekül ein einfaches Faden-Molekül ist oder ein hochmolekularer Ring, also ein Doppelfaden. Vergl. Helv. chim. Acta **12**, 947 [1929].

³⁴⁾ Da von diesen langen Faden-Molekülen ein viel größerer Raum beansprucht wird, als ihrem eigentlichen Volumen entspricht, so führte dies zu der Vorstellung einer starken Solvatation.

Da h in polymer-homologen Reihen proportional M wächst, so ergibt sich:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{4} h \cdot \pi \cdot 2r \dots \dots \dots (11)$$

$K \frac{N_L}{4} \pi \cdot 2r$ kann als neue Konstante K_m zusammengefaßt werden und dadurch wird:

$$\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot h \dots \dots \dots (12)$$

Auf Grund dieser Gleichung kann man das vorhandene Beobachtungsmaterial daraufhin prüfen, ob in gleichkonzentrierten Lösungen verschiedener polymer-homologer Poly-styrole die Viscosität proportional dem Molekulargewicht zunimmt, da h proportional M ist. Es ist also:

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot M \dots \dots \dots (13)$$

Danach muß sich das Molekulargewicht eines Poly-styrols aus der spezif. Viscosität errechnen lassen, wenn man die Größe K_m kennt, und diese läßt sich bei Hemi-kolloiden bestimmen, also bei den Stoffen, wo das Molekulargewicht und die spezif. Viscosität bekannt sind.

Bei einer größeren Zahl von Hemi-kolloiden, sowohl bei den schon früher beschriebenen, als auch bei neu hergestellten, haben wir die Konstante K_m berechnet, und zwar wurde die Viscosität in 0.25-molarer Lösung bestimmt, also in möglichst geringer Konzentration, da hier die Assoziationen gering sind. In der Tabelle VIII sind die nach der Gleichung (13) errechneten Konstanten eingetragen, und man sieht, daß die meisten Resultate um den Durchschnittswert $K \cdot 10^8 = 0.25$ nur wenig schwanken.

Bei den rein hergestellten, fraktionierten Produkten schwankt die Konstante besonders wenig. Sie ist im Durchschnitt 0.20, also etwas geringer als der Gesamtdurchschnitt.

Diese Konstante muß natürlich noch genauer bestimmt werden; dazu werden Viscositäts-Bestimmungen in ganz verdünnten Lösungen ausgeführt werden müssen, ferner Molekulargewichts-Bestimmungen nach verschiedenen Methoden. Die Veröffentlichung dieser vorläufigen Resultate geschieht im Hinblick auf die Arbeit von Fikentscher und Mark³⁶⁾, die allerdings zu anderen Resultaten kommen, da sie eine starke Solvation der Hauptvalenz-Ketten annehmen, welche nach unseren Untersuchungen nicht in Betracht kommt³⁶⁾.

Mit dieser Konstanten kann nun die Molekülgröße der hochmolekularen Poly-styrole errechnet werden, also der Produkte, die durch Polymerisation in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen hergestellt sind und die eukolloiden Charakter haben. Ihr Molekulargewicht wurde bisher noch nicht bestimmt³⁷⁾. Diese makro-molekularen Produkte gehorchen allerdings nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, wodurch eine neue Fehlerquelle entsteht; die Viscositäts-Bestimmungen wurden deshalb in ganz verdünnter Lösung ausgeführt, in solchen Konzentrationen, daß die Lösungen mit denen der Hemi-kolloide äquiviscos sind, da in diesen geringen Konzentrationen

³⁶⁾ Fikentscher und Mark, Kolloid-Ztschr. 49, 135 [1929].

³⁶⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. 62, 2933 [1929].

³⁷⁾ Es ließe sich nach der Diffusions-Methode oder auf osmotischem Wege unter Zuhilfenahme der Formel von Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 49, 60 [1929], bestimmen. Solche Versuche werden ausgeführt.

Vers.-Nr.	Art der Darstellung	Substanz	Mol.-Gew. in Benzol	
1	Poly-styrole, mit SnCl_4 in verd. Lösung ^{37a)} polymerisiert und fraktioniert (Heuer)	Frakt. I, sehr leicht löslich in Aceton	1750	
2		Frakt. II, leicht löslich in Aceton	3000	
3		Frakt. III, schwer löslich in Aceton	4550	
4		Frakt. IV, schwer löslich in Aceton	5450	
5		unfraktioniertes Gemisch	2900	
6	Poly-styrole, mit SnCl_4 in konz. Lösung ^{37a)} polymerisiert und fraktioniert (Brunner)	Frakt. I	leicht löslich in Petroläther	1100
7		Frakt. II		3000
8		Frakt. III	schwer löslich in Petroläther	5300
9		Frakt. IV		7600
10		Frakt. V, unlöslich in Petroläther	ca. 13000	
11	unfraktioniertes Gemisch	2500		
12	Poly-styrole, durch Erhitzen polymerisiert, nicht fraktioniert (Wehrli)	1 Tag 240°	3400	
13		1 „ 190°	6000	
14		2 Tage 160°	6400	
15		2 „ 130°	9900	

die Abweichungen sich wenig bemerkbar machen^{37b)}. Errechnet man nun die Molekulargewichte nach Formel (13), so erhält man Werte von durchschnittlich 100000. Es wurde schon früher angegeben, daß die Moleküle der Eukolloide diese Größenordnung haben³⁸⁾.

Auch beim Kautschuk kommt man durch gleiche Berechnungen zu Molekulargewichten gleicher Größenordnung, wie in einer weiteren Arbeit gezeigt werden soll. Bei homöopolaren Molekül-Kolloiden stimmen also diese Werte in der Größenordnung mit den Berechnungen von Wo. Ostwald³⁹⁾ überein, unterscheiden sich aber sehr stark von den Ergebnissen von H. Fikentscher und H. Mark⁴⁰⁾, die viel geringere Werte für die Molekülgröße

^{37a)} In konz. Lösung entstehen auch hier höhermolekulare Produkte, als in verd. Lösung, wie bei der Polymerisation des Indens; vergl. *Helv. chim. Acta* **12**, 934 [1929].

^{37b)} H. Staudinger und H. Machemer, *B.* **62**, 2921 [1929].

³⁸⁾ H. Staudinger und J. Fritschi, *Helv. chim. Acta* **5**, 785 [1922].

³⁹⁾ Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* **49**, 60 [1929].

⁴⁰⁾ H. Fikentscher und H. Mark, *Kolloid-Ztschr.* **49**, 135 [1929].

belle VIII.

Relat. Viscosität $\eta_r = \eta_c/\eta_l$, einer 0.25-mol. Lösung. in Benzol	Spezif. Vis- cosität $\eta_{sp} = (\eta_l - 1)$	η_{sp}/c	$K_{III} = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} \cdot 10^{-3}$	Be- merkungen
I.123	0.123	0.492	0.28	unreines Produkt aus Mutterlauge
I.174	0.174	0.696	0.23	
I.239	0.239	0.956	0.21	
I.261	0.261	1.042	0.19	
I.195	0.195	0.780	0.27	fraktionierte, völlig reine Produkte
I.115	0.115	0.460	0.42	
I.165	0.165	0.660	0.22	
I.263	0.263	1.051	0.20	
I.353	0.353	1.411	0.19	
I.568	0.568	2.272	0.17	
I.205	0.205	0.821	0.33	
I.26	0.26	1.040	0.31	
I.40	0.40	1.60	0.27	
I.48	0.48	1.92	0.30	
I.82	0.82	3.28	0.33	unreines Produkt aus Mutterlauge

finden, da sie die Annahme einer starken Solvation der Moleküle machen. Bei diesen Autoren wird die hohe Viscosität dieser eukolloiden Lösungen größtenteils auf die große Solvat-Hülle und nicht auf die Molekülgröße zurückgeführt.

Tabelle IX.

Poly-styrole, durch Erhitzen polymerisiert (Machemer).

Substanz	Viscosität, gemessen in der Molarität	Relat. Viscosität $\eta_r = \eta_c/\eta_l$	Spezif. Viscosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	η_{sp}/c	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ $K_m = 0.25 \cdot 10^{-3}$
6 Stdn. 260°	0.35	2.178	1.178	3.365	13400
12 Stdn. 150°	0.09	2.103	1.103	12.26	49000
53 Tage 100°	0.03	1.678	0.678	22.6	90500
17 Tage 65°	0.03	1.909	0.909	30.3	121000
Styrol-Block I, in der Kälte hergestellt	0.02	2.011	1.011	56.0	200000

Die Konstante K_m .

Die Konstante K_m , nach der sich das Molekulargewicht errechnen läßt, hat natürlich nur Gültigkeit in ein und derselben polymer-homologen Reihe und in ein und demselben Lösungsmittel. Denn die Viscosität von Eukoloiden ändert sich, wie später gezeigt werden wird, von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Dies ist verständlich, da die Viscosität von der Stärke der Solvatation und der Gestalt der Lösungsmittel-Moleküle abhängt. Die im wesentlichen monomolekulare Schicht, in welcher das Lösungsmittel an der Oberfläche der Kolloid-Moleküle gebunden ist, haftet je nach der Natur des Lösungsmittels verschieden fest. Daß der sterische Bau des letzteren hier eine große Rolle spielt, zeigt sich daran, daß *cis*- und *trans*-Dichloräthylen eine verschiedene Viscosität aufweisen. So ist das *cis*-Dichloräthylen weniger viscos, als das *trans*-Dichloräthylen: η_{cis} bei $25^\circ = 0.003901$; $\eta_{trans} = 0.004553^{41}$.

Die Konstante K_m ändert sich weiter auch von einer polymer-homologen Reihe zur anderen, denn die spezif. Viscosität der Kolloid-Moleküle ist genau so verschieden, wie die Viscosität der Grundkörper; die Poly-anethole weisen z. B. eine höhere Viscosität auf, als die Poly-styrole, gerade so wie das Anethol im flüssigen Zustand höherviscos ist, als das Styrol⁴²). Es wird die Aufgabe sein, eine solche Konstante K_m in jeder polymer-homologen Reihe zu bestimmen. Dabei wird man sich vorläufig im wesentlichen auf polymere Kohlenwasserstoffe beschränken müssen; denn bei den Polysacchariden und vor allem bei den Eiweißstoffen liegen viel kompliziertere Verhältnisse vor, da hier die einzelnen Faden-Moleküle noch koordinativ untereinander gebunden sind und so die Kolloid-Moleküle einen viel komplizierteren Bau haben.

28. E. Zintl und S. Neumayr: Über einen einfachen Kryostaten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München.]
(Eingegangen am 3. Dezember 1929.)

Bei einer Reihe von Arbeiten mit verflüssigtem Ammoniak verwendeten wir einen automatischen Kryostaten, der sich seit einiger Zeit bewährt hat und ziemlich einfach zusammenzustellen ist.

Eine Übersicht über ältere Kryostaten-Konstruktionen findet sich bei J. R. Walters und A. G. Loomis¹). Neuerdings hat A. Simon²) einen Kryostaten angegeben, der auf dem vielfach verwendeten Prinzip der Verdampfung leichtflüchtiger Flüssigkeiten unter konstantem Druck beruht. Der Simonsche Kryostat ist durch seine einfache Ausführung bemerkenswert und gibt nach unseren Erfahrungen ausgezeichnete Resultate; verflüssigte Gase als Füllstoffe zur Herstellung von Temperaturen unter -40° sind aber nicht sehr bequem zu verwenden. G. F. Hüttig und R. Juza³) benützten eine Anordnung zur Regulierung des Dampfdruckes von flüssiger Luft und erreichten damit konstante Temperaturen zwischen 83.9° und 87.5° absolut.

⁴¹) vergl. W. Herz, Ztschr. Elektrochem. **23**, 24 [1917].

⁴²) vergl. H. Staudinger und M. Brunner, Helv. chim. Acta **12**, 972 [1929]; M. Brunner, Dissertat., Zürich 1926.

¹) Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2302 [1925].

²) B. **60**, 568 [1927].

³) Ztschr. anorgan. Chem. **177**, 313 [1928].