

mit, daß die Viscosität von Serum-Lösungen beim Durchströmen durch enge Platindüsen sinkt, und fragte nach einer Erklärung dieses Phänomens. Diese Versuche wurden von uns bis jetzt noch nicht wiederholt. Es ist aber naheliegend, dieses Phänomen in der gleichen Weise zu erklären: daß durch turbulente Strömungen Eiweiß-Moleküle in Lösung abgebaut werden.

---

**227. H. Staudinger und W. Heuer: Über hochpolymere Verbindungen, 94. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über ein unlösliches Poly-styrol<sup>2)</sup>.**

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 28. November 1933.)

**I. Über begrenzt und unbegrenzt quellbare Poly-styrole.**

Bekanntlich existiert neben einem kolloid-löslichen noch ein unlöslicher, nur quellbarer Kautschuk; sie werden als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kautschuk unterschieden<sup>3)</sup>. Der  $\alpha$ -Kautschuk geht beim Stehen in den  $\beta$ -Kautschuk über, und dieser Übergang ist scheinbar reversibel, da beim Mastizieren der Kautschuk wieder löslich wird. Man nahm deshalb an, daß diese Übergänge auf Veränderungen im micellaren Bau der Teilchen zurückzuführen seien. Bei der Unbeständigkeit des Kautschuks war es schwierig, in diese Verhältnisse einzudringen. Als aber nachgewiesen war, daß der lösliche Kautschuk aus Faden-Molekülen besteht, wurde angenommen, daß diese beim Übergang in unlöslichen Kautschuk zu 3-dimensionalen und daher unlöslichen Makro-molekülen verknüpft werden. Letztere können durch Abbau leicht wieder zerstört werden, wobei sich allerdings Faden-Moleküle von geringerer Länge, als sie der ursprüngliche Kautschuk besitzt, bilden; so entsteht ein löslicher, relativ niedermolekularer Kautschuk<sup>4)</sup>.

Für die Aufklärung der beschriebenen Umwandlungen war es wichtig, im Poly-styrol einen hochmolekularen Stoff zu besitzen, der in Lösung dieselben kolloiden Eigenschaften wie Kautschuk zeigt. Nur tritt infolge der gesättigten Natur der Faden-Moleküle des Poly-styrols weder beim längeren Lagern, noch beim Stehen der Lösungen an der Luft eine Veränderung ein, also weder eine Bildung von unlöslichem Poly-styrol, noch ein Abbau. Auch nach jahrelangem Stehen sind die Eigenschaften eines hochmolekularen Poly-styrols vom Molekulargewicht 500 000 noch unverändert dieselben; auch die Löslichkeit und ebenso die Viscosität der Lösungen ist dieselbe. Um so merkwürdiger war die Beobachtung, daß ein von der Technik zur Verfügung gestelltes monomeres Styrol beim Erhitzen auf 60—100° in ein hochmolekulares Poly-styrol-Glas übergang, das zum Unterschied von den früheren löslichen Poly-styrol-Sorten in allen Lösungsmitteln unlöslich und je nach der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger stark quellbar war. Wurde dagegen

---

<sup>1)</sup> 93. Mitteil. vorstehend.

<sup>2)</sup> vergl. unsere früheren Mitteilungen über das Poly-styrol im Buch von H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932), S. 157. Im folgenden als „Buch“ zitiert.

<sup>3)</sup> vergl. P. Bary, Revue gén. Caoutchouc **2**, Nr. 2, S. 5, Nr. 21, S. 3 [1926]; weiter P. Bary u. E. A. Hauser, Kautschuk **1928**, 97.

<sup>4)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **488**, 153 [1931]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, Buch, S. 442.

dieses technische Styrol bei 150° polymerisiert, so wurden relativ niedermolekulare lösliche Polymerisate erhalten. Dieses unlösliche Poly-styrol-Glas gleicht in Aussehen und Härte völlig dem löslichen. Es liegen hier aber zwei völlig verschiedene Poly-styrol-Sorten vor.

Die löslichen Poly-styrole bestehen aus Faden-Molekülen verschiedener Länge; hier ist eine polymer-homologe Reihe bekannt von den hemikolloiden Produkten mit niederen Molekulargewicht bis zu den eu-kolloiden vom Molekulargewicht 600000. Bei den eu-kolloiden Produkten tritt vor dem Lösen starke Quellung ein. Diese Quellungs-Erscheinungen beruhen, wie früher auseinandergesetzt<sup>5)</sup>, darauf, daß das Lösungsmittel schneller zwischen die langen Moleküle eindringt, als diese in Lösung gehen können. Der Lösungsvorgang ist bei den eu-kolloiden Poly-styrolen infolge des großen Wirkungsbereiches<sup>6)</sup> der langen Moleküle ein sehr langsamer. Daß bei diesem Poly-styrol neben der Quellung auch gleichzeitig Lösung eintritt, kann man bald daran erkennen, daß nach einigem Stehen mit Lösungsmittel die Oberfläche des gequollenen Produktes sich verändert, da von dort aus Moleküle in Lösung gehen. Wir haben es also bei diesen Poly-styrol-Sorten mit unbegrenzt quellbaren Produkten zu tun.

Bei dem neuen unlöslichen Poly-styrol<sup>7)</sup> werden dagegen beim Behandeln mit Lösungsmitteln anfangs geringe Anteile herausgelöst. Diese haben bei einem bei 60° polymerisierten Poly-styrol nach Viscositätsmessungen ein Molekulargewicht von etwa 60000<sup>8)</sup>. Die Quellung des unlöslichen Hauptanteiles schreitet aber bis zu einem gewissen Punkt vor. Die Größe der Quellung ist dabei je nach dem Lösungsmittel sehr verschieden; in manchen Fällen ist sie außerordentlich groß, so daß das Volumen des gequollenen Produktes mehr als das 10-fache des ursprünglichen Stückes betragen kann. Die Quellung ist nach einigen Tagen, je nach Größe des Stückes, beendet, nimmt dann auch nach mehrjährigem Stehen nicht mehr zu, und es tritt auch danach keine Lösung ein. Bei dieser Quellung bleibt die Gestalt des ursprünglichen Produktes vollständig erhalten, da keine Moleküle abgelöst werden; es vergrößern sich nur die Dimensionen des Stückes, und zwar gleichmäßig nach allen Richtungen. Ein kleines zylindrisches Stück Poly-styrol-Glas geht also in einen größeren Zylinder gequollenen Poly-styrols über, dessen Formen auch nach mehrjährigem Stehen im Quellungsmittel erhalten bleiben. Nimmt man nun das gequollene Stück aus dem Quellungsmittel heraus, so schrumpft die gequollene Masse in dem Maße, in dem das Quellungsmittel verdampft, zu einem Stück der ursprünglichen Größe wieder zusammen<sup>9)</sup>. Ein mechanisches Auspressen des Quellungsmittels ist dagegen nicht möglich. Hier liegt also eine neue Poly-styrol-Sorte vor, die zum Unterschied von den früher untersuchten Produkten nur begrenzt quellbar ist.

Die Existenz eines solchen unlöslichen Poly-styrols schien mit unseren Anschauungen über die Konstitution des Poly-styrols und

<sup>5)</sup> Kolloid-Ztschr. 54, 135 [1931]; B. 62, 241 [1929]; Buch, S. 138.

<sup>6)</sup> Buch, S. 128.

<sup>7)</sup> Buch, S. 187.

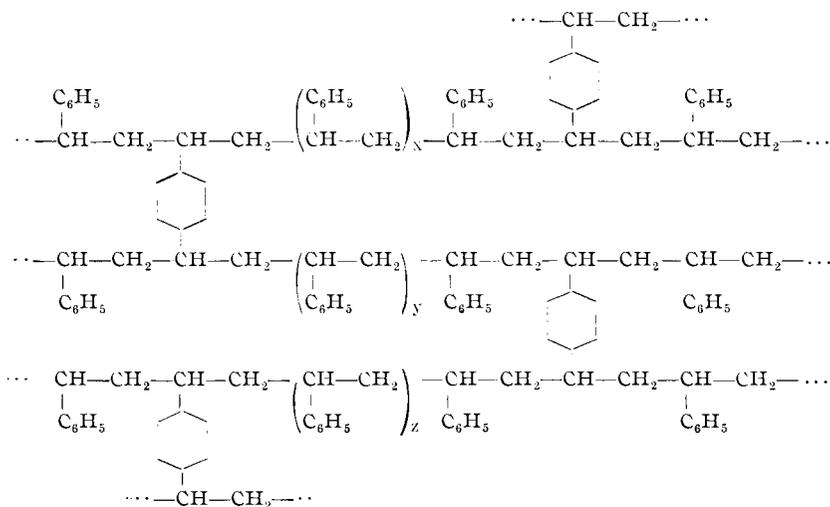
<sup>8)</sup> Daher kann man die Unlöslichkeit des Hauptanteiles dieses Poly-styrols nicht darauf zurückführen, daß es besonders große Moleküle enthält; denn ein Poly-styrol vom Molekulargewicht 600000 ist noch unter Quellen löslich.

<sup>9)</sup> Dieses Zusammenschrumpfen des gequollenen Poly-styrols erfolgt sehr rasch durch Zusatz von Methylalkohol oder Aceton, also Lösungsmitteln, in denen das Poly-styrol unlöslich ist.

anderer hochmolekularer Verbindungen, die aus Faden-Molekülen aufgebaut sind, im Widerspruch zu stehen; denn bei der Polymerisation des monomeren Styrols können sich nur Faden-Moleküle bilden, und solche Poly-styrole sind auch dann noch löslich, wenn sie ein Molekulargewicht von über 600000 besitzen, da die seitenständigen Phenylgruppen die Löslichkeit der Paraffin-Kette stark erhöhen<sup>10)</sup>.

## II. Begrenzt quellbare Poly-styrole sind Misch-polymerisate aus *p*-Divinyl-benzol und Styrol.

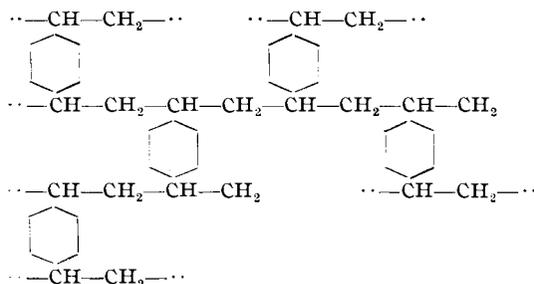
Schließlich erfuhren wir, daß die uns von der Technik zur Verfügung gestellten beiden Styrol-Sorten nach unterschiedlichen Verfahren dargestellt waren und deshalb verschiedenen Reinheitsgrad besaßen. Wir fanden, daß das Styrol, welches bei der Polymerisation lösliche Polymere lieferte, ein reines Produkt war, daß aber das Styrol, welches unlösliche, nur quellbare Polymerisate bildete, geringe Mengen von *p*-Divinyl-benzol enthielt, das durch Destillation nicht vollständig abgetrennt war. Fraktioniert man dieses unreine Produkt sorgfältig, so gibt das so gereinigte Styrol wieder normale lösliche Polymerisate. Das durch *p*-Divinyl-benzol verunreinigte Styrol wird in der Technik durch Dehydrieren eines Äthyl-benzols gewonnen, dem noch von der Darstellung her eine geringe Menge von *p*-Diäthyl-benzol beigemischt ist. Letzteres liefert dann bei der Dehydrierung *p*-Divinyl-benzol. Es genügt dabei die außerordentlich geringe Menge Divinyl-benzol von 0.01%, um bei der Polymerisation des Styrols ein unlösliches, begrenzt quellbares Produkt zu liefern. Deshalb war die Aufklärung dieses Sachverhaltes schwierig. Es ist also das unlösliche, begrenzt quellbare Produkt kein reines Poly-styrol, sondern ein Misch-polymerisat, das aus einem Gemisch von wenig *p*-Divinyl-benzol und viel Styrol entstanden ist. Durch die Moleküle des Divinyl-benzols werden die Faden-Moleküle des Poly-styrols zu 3-dimensionalen Makromolekülen verknüpft, deren Aufbau durch folgende Formel wiedergegeben werden kann:



<sup>10)</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta **15**, 221 [1932].

Der Polymerisations-Prozeß geht dabei voraussichtlich von den Divinyl-benzol-Molekülen aus, die leichter aktiviert werden als die Moleküle des Styrols; denn reines Divinyl-benzol polymerisiert weit schneller als reines Styrol.

Zur Bestätigung unserer Auffassung machten wir Polymerisations-Versuche mit reinem *p*-Divinyl-benzol und mit Mischungen von Divinyl-benzol und Styrol. Reines Divinyl-benzol polymerisiert schon nach kurzem Erhitzen auf 100° und geht dabei in ein Glas über, das ähnliches Aussehen wie das Poly-styrol-Glas hat, im Gegensatz zu diesem aber brüchig ist. Es ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich und quillt nur sehr wenig. Das Polymerisat stellt ein 3-dimensionales Makro-molekül dar, das durch folgende Formel<sup>11)</sup> wiedergegeben werden kann:



Mischungen von Styrol und *p*-Divinyl-benzol gaben glas-artige Polymerisate; in manchen Fällen entstanden auch undurchsichtige Massen. Die Polymerisate sind unlöslich und wenig quellbar, wenn sie einen hohen Gehalt von Divinyl-benzol aufweisen, also 1% davon enthalten; es werden bei diesen Produkten bei der Quellung nur sehr geringe Anteile herausgelöst. Misch-polymerisate, die weniger Divinyl-benzol enthalten, also unter 0.01%, lassen größere Anteile von löslichen Polymerisaten extrahieren. Dabei sind bei diesen Produkten die Quellungs-Erscheinungen ganz besonders stark. Die Quellbarkeit ist also um so größer, je weniger Divinyl-benzol bei der Polymerisation zugesetzt ist, d. h. je weniger die Faden-Moleküle 3-dimensional verknüpft sind. Es ist durch diese Versuche folgendes bewiesen: Die unbegrenzt quellbaren, also löslichen Produkte sind aus Faden-Molekülen aufgebaut. Die ganz unlöslichen, kaum quellbaren Produkte bestehen aus 3-dimensionalen Molekülen, bei denen die Atomgruppen nach 3 Richtungen sehr stark verbunden sind. Die begrenzt quellbaren Stoffe, die z. T. sehr starke Quellungs-Erscheinungen zeigen, sind merkwürdige Gebilde, bei denen fadenförmige Moleküle an einzelnen wenigen Stellen zu 3-dimensionalen Molekülen verbunden sind. In diesen können die fadenförmigen Teile der Makro-moleküle wie einfache Faden-Moleküle solvatisiert werden, also sich mit Lösungsmittel-Molekülen einhüllen; so werden die begrenzten Quellungs-Erscheinungen hervorgerufen, da die fadenförmigen Molekül-Teile nicht wie einfache Faden-Moleküle herausgelöst werden können. Die Möglichkeit solcher Quellung ist natürlich um so größer, je weniger die Faden-Moleküle miteinander durch Brücken verknüpft sind. Es müssen hier

<sup>11)</sup> Die Verzweigungen finden nach 3 Richtungen hin statt.

noch weitere Versuche über die Größe der Quellbarkeit mit fallendem Divinylbenzol-Gehalt gemacht werden, und ebenso soll die kleinste Menge Divinylbenzol bestimmt werden, die noch zu einem unlöslichen Poly-styrol führt.

Eine Verknüpfung von Faden-Molekülen des Poly-styrols zu 3-dimensionalen Molekülen ist von uns schon mehrfach beobachtet worden. So kann z. B. das lösliche Polymerisat durch Stehen mit Thionylchlorid unter Licht-Ausschluß in ein unlösliches quellbares Produkt verwandelt werden. Bei der Polymerisation von Styrol mit ultraviolettem Licht bildet sich neben löslichem Poly-styrol auch ein unlösliches unquellbares Polymerisat; wahrscheinlich werden die Faden-Moleküle unter Wasserstoff-Abspaltung zu 3-dimensionalen Molekülen verknüpft, und zwar muß bei der letzteren diese Verknüpfung eine sehr starke sein, da diese Produkte nicht quellen<sup>12)</sup>.

### III. Über die Quellung des unlöslichen Poly-styrols.

Es liegen zahlreiche Arbeiten darüber vor, daß die Quellung eines hochmolekularen Stoffes mit der Natur des Lösungsmittels außerordentlich stark variiert. Vor allem ist diese Quellung beim Kautschuk sehr eingehend bearbeitet worden<sup>13)</sup>. Beim löslichen wie beim unlöslichen Kautschuk hat man aber den Nachteil der großen Veränderlichkeit durch Autoxydation. Dagegen ist nicht nur das lösliche Poly-styrol, sondern auch das unlösliche außerordentlich beständig; darum haben wir hier Quellungs-Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Wir wählten dabei ein Misch-polymerisat, das sehr starke Quellungs-Erscheinungen zeigte, bei dem also die Faden-Moleküle nur wenig durch *p*-Divinylbenzol verknüpft waren. Das Produkt enthielt neben den unlöslichen 3-dimensionalen Molekülen noch geringe Mengen löslichen Polystyrols, die beim Quellungs-Vorgang teilweise herausgelöst wurden. Diese löslichen Anteile waren aber so gering, daß beim Herauslösen eine Formänderung der gequollenen Masse nicht eintrat. Darum konnten die Quellungs-Volumina durch Ausmessen der glasartigen, zylindrischen Stücke des Polymerisats vor und nach der Quellung bestimmt werden. Da die gequollenen Massen außerordentlich beständig sind, so erhält man einwandfrei reproduzierbare Resultate. Die Größe der Quellung wechselt mit der Natur des Lösungsmittels, wie Tabelle I zeigt.

Den Unterschied der Quellung in den verschiedenen Lösungsmitteln führen wir darauf zurück, daß die Lösungsmittel-Moleküle die 3-dimensionalen Moleküle des Poly-styrols verschieden solvatisieren. Dabei verstehen wir unter Solvation die Bindung von Lösungsmittel-Molekülen an ein gelöstes Molekül durch van der Waalssche Kräfte. Wie schon früher ausgeführt, nehmen wir dabei an, daß die Solvat-Schicht, die sich um ein Molekül bildet<sup>14)</sup> und durch van der Waalssche Kräfte gebunden ist, nur monomolekular ist. Große Solvat-Schichten um ein Faden-Molekül, wie sie früher von vielen Autoren zur Erklärung der Quellungs- und der Viscositäts-Phänomene an-

<sup>12)</sup> vergl. Stobbe u. Posnjak, A. **371**, 259 [1909].

<sup>13)</sup> E. Posnjak, Kolloidchem. Beihefte **3**, 417 [1912]; F. Kirchhof, Kolloidchem. Beihefte **6**, 1 [1914]; Kolloid-Ztschr. **15**, 30 [1914]; D. Spence u. G. D. Kratz, Kolloid-Ztschr. **15**, 217 [1914]; Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **29**, 100 [1921]; M. Le Blanc u. M. Kröger, Kolloid-Ztschr. **33**, 168 [1923]; P. Stamberger, Kolloid-Ztschr. **45**, 239 [1928]; J. Salkind, B. **59**, 525 [1926].

<sup>14)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2939 [1929]; Buch, S. 126.

Tabelle I: Quellung eines begrenzt quellbaren Poly-styrols in verschiedenen Lösungsmitteln.

1	2	3	4	5	6	7
Lösungs- mittel	Vol. d. un- gequollen. Poly- styrols in $\text{mm}^3 = v_1$	Vol. d. ge- quollen. Poly- styrols in $\text{mm}^3 = v_2$	$\frac{v_2 - v_1}{v_1}$	Zahl der Moleküle des Lösungsmittels pro Grundmolekül Poly-styrol	$\eta_{sp}/c = \eta_{sp}(10.4\%)$ eines Poly-styrols*) vom Mol.-Gew. 60000	Löslichkeit = Mol. Methanol Mol. Lösungsmittel eines Poly-styrols vom Mol.-Gew. 60000
Cyclohexan . . . .	150.8	421	1.8	1.8	unlös.	unlös.
Essigester . . . .	167.5	654	2.9	3.1	3.9	0.22
Butylacetat . . .	138.0	888	5.4	4.3	6.0	0.44
Toluol . . . . .	155.0	1315	7.5	7.4	10.0	0.80
Dioxan . . . . .	146.5	1325	8.0	9.9	9.1	1.06
Chloroform . . . .	209.3	1930	8.2	10.8	11.1	0.68
Benzol . . . . .	155.0	1626	9.5	11.3	10.9	0.71
Pyridin . . . . .	129.9	1435	10.1	13.1	9.9	—
Tetrachlorkoh- lenstoff . . . . .	134.0	1580	10.8	11.8	9.3	0.61
Tetralin . . . . .	142.5	1800	11.6	9.0	9.8	—
Schwefelkohlen- stoff . . . . .	117.3	1655	13.1	22.9	9.1	—

\*) Messungen in 0.02-gd-mol. Lösung bei 20°.

genommen wurden<sup>15)</sup>, können nicht entstehen, da ja van der Waalssche Kräfte nur von einem Molekül zum nächsten wirksam sind. Aus der Größe der Quellung, also aus der Menge des aufgenommenen Lösungsmittels, kann man sich nun ein Bild machen, wie viele Lösungsmittel-Moleküle pro Grundmolekül des Poly-styrols aufgenommen werden<sup>16)</sup>. So ergeben sich die Zahlen der Spalte 5 aus Tabelle I. Danach werden in den meisten Lösungsmitteln 8—12 Lösungsmittel-Moleküle von einem Grundmolekül Poly-styrol, gebunden. Lediglich beim Schwefelkohlenstoff, der ein kleines Molekül besitzt, kommen pro Grundmolekül Poly-styrol 23 Mol. Lösungsmittel<sup>17)</sup>.

Für die Unterschiede in der Quellbarkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ergibt sich nun folgende Erklärung: Die van der Waalsschen Kräfte, die von der Phenylgruppe ausgehen, sind etwas andere als die der Paraffin-Kette, d. h. die Phenylgruppe kann durch andere Lösungsmittel solvatisiert werden, wie die Paraffin-Kette. Ein Vergleich von aromatischen und analogen aliphatischen Kohlenwasserstoffen zeigt, daß die ersteren in sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln, wie Essigester und Butyl-acetat, leichter löslich sind als die letzteren. So sind z. B. hemi-kolloide Poly-styrole in Essigester und Butyl-acetat leicht löslich, während polymer-analoge Hydro-polystyrole sich in diesen Lösungsmitteln nicht lösen, sondern nur in den „guten Lösungsmitteln“ des Poly-styrols, wie Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Auch

<sup>15)</sup> vergl. z. B. H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929].

<sup>16)</sup> Bei der Berechnung kann man außer Acht lassen, daß ein Mischpolymerisat aus Divinyl-Benzol und Styrol vorliegt.

<sup>17)</sup> Wir betrachten dabei die obigen Zahlen nur als vorläufige Schätzungen, publizieren aber trotzdem die Ergebnisse, weil schon aus diesen zu sehen ist, daß trotz der enormen Quellung die Zahl der Lösungsmittel-Moleküle, die von einem Grundmolekül gebunden werden, relativ gering ist.

hochmolekulare Poly-isobutylene<sup>18)</sup> vom Molekulargewicht 30000—50000, ebenso Hydro-kautschuk sind in den oben genannten sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln unlöslich, lösen sich aber wieder in den „guten Lösungsmitteln“. Darum nehmen wir an, daß beim Lösen in Essigester oder Butylacetat, ebenso in Cyclohexan nur die Phenylgruppen der Poly-styrol-Kette solvatisiert werden. Es werden also nur von diesen Gruppen Lösungsmittel-Moleküle durch van der Waalssche Kräfte gebunden, nicht aber von der Paraffin-Kette. Dagegen wird in den anderen Lösungsmitteln, welche starke Quellung hervorrufen, sowohl die Phenylgruppe wie auch die Paraffin-Kette des Poly-styrols solvatisiert. Darum ist in einigen Lösungsmitteln die Quellbarkeit eine viel größere als in anderen<sup>19)</sup>.

Diese unsere Auffassung wird dadurch noch weiter gestützt, daß eine Parallele besteht zwischen den Quellungs-Erscheinungen des unlöslichen Poly-styrols in verschiedenen Lösungsmitteln, der Viscosität des löslichen Poly-styrols in denselben Lösungsmitteln und endlich in der Fällbarkeit solcher Poly-styrol-Lösungen mit Fällungsmitteln. Die spez. Viscosität von hochmolekularen eu-kolloiden Poly-styrolen in verschiedenen Lösungsmitteln ist auf Grund neuerer Untersuchungen nicht gleich, wie es bei niedermolekularen hemi-kolloiden Poly-styrolen der Fall ist<sup>19a)</sup>, sondern wechselt mit der Natur des Lösungsmittels. In Spalte 6 der Tabelle I sind die  $\eta_{sp}/c$ -Werte, also die spez. Viscosität einer 10.4-proz. Lösung eines Poly-styrols vom Molekulargewicht 60000 in den verschiedenen Lösungsmitteln bei 20° angegeben. Diese Unterschiede in der spez. Viscosität eines hochmolekularen Poly-styrols führen wir auf die gleiche Ursache wie die verschiedene Quellung zurück, nämlich daß in den verschiedenen Lösungsmitteln Unterschiede in der Solvation der gelösten Moleküle bestehen. In Lösungsmitteln, die stark solvatisieren, also in denen das Faden-Molekül von gebundenen Lösungsmittel-Molekülen vollständig umgeben ist, ist die Viscosität hoch; relativ geringe Viscosität tritt dagegen in den Lösungsmitteln auf, wo nur die Phenylgruppe solvatisiert ist. Wie in einer weiteren Arbeit gezeigt wird, ergibt sich daraus der Schluß, daß man nur dann das Molekulargewicht von hochmolekularen Stoffen mit Faden-Molekülen durch Viscositäts-Messungen verdünnter Lösungen bestimmen kann, wenn die gelösten Moleküle der hochmolekularen Stoffe in der gleichen Weise vollständig solvatisiert sind wie die der niedermolekularen hemi-kolloiden. Es müssen also die Viscositäts-Messungen in solchen Lösungsmitteln ausgeführt werden, in denen die zu untersuchenden Stoffe sehr gut löslich sind.

Der Unterschied zwischen guten und schlechten Lösungsmitteln zeigt sich besonders deutlich in der verschiedenen Fällbarkeit von Poly-styrol-Lösungen mit Methylalkohol. Durch dieses Fällungsmittel kann man die Poly-styrole aus ihren Lösungen ausfällen. Die Menge Methanol, die eine beginnende Ausfällung bewirkt, ist je nach der Natur des Lösungsmittels ganz verschieden. Bei guten Lösungsmitteln, die stark solvatisieren, wird mehr Methylalkohol gebraucht, um eine Trübung zu bewirken, als bei schlechten

<sup>18)</sup> Unveröffentlichte Versuche von G. Berger.

<sup>19)</sup> Es sollen die Quellungsdrucke entsprechend dem Verfahren von Posnjak, Kolloidchem. Beihefte 3, 417 [1912], gemessen werden. Es ist zu erwarten, daß diese Quellungsdrucke bei guten Lösungsmitteln viel stärker sind, als bei schlechten Lösungsmitteln.

<sup>19a)</sup> vergl. Buch, S. 177.

Lösungsmitteln (wie z. B. den sauerstoff-haltigen, bei denen nur die Phenylgruppe solvatisiert ist). Die Menge Methylalkohol wurde bestimmt, die nötig ist, um gleichkonzentrierte Lösungen von Poly-styrolen vom Molekulargewicht 60000 in verschiedenen Lösungsmitteln auszufällen<sup>20)</sup>. Die Menge des Lösungsmittels und die Menge des zugesetzten Methylalkohols wurden in Mole umgerechnet. Das Verhältnis der Mole Methylalkohol zu den Molen Lösungsmittel gibt einen Maßstab für die Löslichkeit des Poly-styrols in verschiedenen Lösungsmitteln und damit für den Grad der Solvataion in diesen Lösungsmitteln; denn es muß mehr Methylalkohol zur Fällung angewendet werden, wenn das Faden-Molekül ganz solvatisiert ist. Diese Werte für die Löslichkeit sind in Spalte 7 der Tabelle I angegeben. Es ist damit gezeigt, daß die Quellbarkeit des unlöslichen Poly-styrols, die Viscosität und die Fällbarkeit der Poly-styrol-Lösungen auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind. Gute Lösungsmittel, die stark solvatisieren, rufen starke Quellung, große Löslichkeit und hohe Viscosität hervor; umgekehrt ist es bei schlechten Lösungsmitteln, in denen nur bestimmte Teile des Moleküls solvatisiert sind.

#### IV. Über lösliche und unlösliche Kautschuk-Sorten.

Diese Versuche über das lösliche und unlösliche Poly-styrol beweisen auch unsere Vorstellung über die Verknüpfung von Faden-Molekülen des Kautschuks beim Übergang von löslichem in unlöslichen Kautschuk<sup>21)</sup>. Wir hatten angenommen, daß durch Einwirkung von geringen Mengen Sauerstoff oder durch Licht-Einwirkung die Faden-Moleküle an einigen Stellen durch Sauerstoff-Brücken oder direkt durch Kohlenstoff-Brücken verbunden werden, und daß so aus dem löslichen, unbegrenzt quellbaren Kautschuk der unlösliche, begrenzt quellbare Kautschuk entsteht. Diese Versuche beweisen nun weiter, daß bei der Vulkanisation durch Schwefel oder Schwefelchlorür mit ganz ähnlichen Vorgängen zu rechnen ist, also mit einer mehr oder weniger starken Verknüpfung der Ketten-Moleküle des Kautschuks zu 3-dimensionalen Molekülen. Mit fortschreitender Verknüpfung nimmt dabei die Quellbarkeit des Kautschuks ab<sup>22)</sup>.

Endlich ergibt sich auch Klärung, warum bei der Polymerisation von Butadien zu Butadien-Kautschuk unter manchen Bedingungen unlösliche, begrenzt quellbare, unter anderen wieder lösliche, unbegrenzt quellbare Polymerisate entstehen. Bei der Bildung der unlöslichen, begrenzt quellbaren Polymerisate tritt eine Verknüpfung der Faden-Moleküle ein, dadurch daß beim Polymerisations-Vorgang die Butadien-Moleküle sich nicht regelmäßig in 1.4-Stellung aneinanderlagern, sondern auch unregelmäßig in 1.2-Stellung, wie es durch folgende Formel wiedergegeben werden kann:

---

<sup>20)</sup> Dabei wurde titrimetrisch die Menge von Methylalkohol bestimmt, bei der gerade Trübung, also Beginn der Ausfällung des Poly-styrols, erfolgt. Dieser Punkt ist sehr scharf und die Versuche sind gut zu reproduzieren.

<sup>21)</sup> vergl. Anm. 3) und 4).

<sup>22)</sup> vergl. dazu K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1939 [1928]. Über die Vulkanisation als chemischer Vorgang vergl. H. Staudinger u. I. Fritsch, *Helv. chim. Acta* **5**, 794 [1922].

