

scheinungen besonders groß und lassen sich durch Änderungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, wie durch Elektrolyt-Zusatz beeinflussen, wie es bei Eiweißstoffen an zahlreichen Beispielen bekannt ist.

Schlußbemerkung.

Das Verhalten einer Leim-Lösung, das sich von dem der Lösungen niedermolekularer Stoffe wesentlich unterscheidet, hat bekanntlich Graham dazu geführt, diese und ähnliche Stoffe von den niedermolekularen abzutrennen und als Kolloide zu bezeichnen. Dabei wurde in den letzten Jahrzehnten meist versucht, die kolloiden Phänomene dieser Lösungen durch physikalische Untersuchungen an denselben aufzuklären, ohne dabei den inneren Aufbau der organischen Kolloidteilchen zu ergründen. Das physikalische Verhalten dieser organischen Molekül-Kolloide kann aber nur dann völlig verstanden werden, wenn die Konstitution ihrer Makro-moleküle nach den Methoden der organischen Chemie aufgeklärt ist. Dann ergeben sich bei diesen hochmolekularen Stoffen Beziehungen zwischen ihren physikalischen Eigenschaften und der Größe und Gestalt ihrer Makro-moleküle. Zur Aufklärung der kolloiden Phänomene wird also hier genau so verfahren, wie beim Studium der physikalischen Eigenschaften niedermolekularer Verbindungen. Wie in den homologen Reihen letzterer einfache Zusammenhänge zwischen der Flüchtigkeit und Löslichkeit der Stoffe, der Viscosität ihrer Lösungen und dem Bau und der Größe ihrer Moleküle bestehen, so finden wir auch bei den polymer-homologen Reihen der Hochmolekularen einfache Beziehungen zwischen dem physikalischen Verhalten der festen Stoffe, den kolloiden Eigenschaften ihrer Lösungen und der Größe ihrer Makro-moleküle. So wird das Gebiet der organischen Molekül-Kolloide ein Teilgebiet der organischen Chemie, das nach deren Methoden erforscht werden muß.

334. H. Staudinger und E. Husemann: Über hochpolymere Verbindungen, 118. Mitteil.¹⁾: Viscositäts-Untersuchungen an organischen Sphäro- und Linear-kolloiden²⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Brsg.]

(Eingegangen am 17. Juli 1935.)

I) Über die Gültigkeit des Einsteinschen Viscositäts-Gesetzes.

Nach Einstein³⁾ hängt bekanntlich die relative Viscosität η_r einer Lösung mit kugel-förmigen Teilchen lediglich vom Volum-Anteil φ der dispersen Phase im System ab:

$$\eta_r = 1 + 2.5 \eta \dots \dots \dots (1)$$

Rechnen wir die Konzentration c der Lösung in Prozenten und berücksichtigen die Dichte s des Gelösten, so geht Gleichung 1 über in:

$$\eta_{sp} = 0.025 c/s$$

wobei η_{sp} ⁴⁾ = $\eta_r - 1$, und schließlich:

$$\eta_{sp} \cdot s/c = 0.025 \dots \dots \dots (2)$$

¹⁾ 117. Mitteilung voranstehend. ²⁾ Zur Nomenklatur vergl. voranstehende Arbeit.

³⁾ A. Einstein, Ann. Physik **19**, 289 [1906], **34**, 591 [1911].

⁴⁾ η_{sp} = spezifische Viscosität; vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930]; H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 75 [1930].

Der Ausdruck $\eta_{sp} \cdot s/c$ muß hierbei in Lösungen von Kugel-Kolloiden unabhängig von der Größe der Teilchen und der Konzentration sein, solange sich die Teilchen nicht gegenseitig behindern. Dieses hat Bancelin⁵⁾ an Gummigutt-Suspensionen bewiesen. Seine nach Formel (2) umgerechneten Resultate sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

Spez. Viscosität von Gummigutt-Suspensionen nach Bancelin ($s = 0.94$).

c	η_r	η_{sp}/c	$\eta_{sp} \cdot s/c$
0.24	1.0069	0.029	0.027
0.33	1.0088	0.027	0.025
0.53	1.0128	0.024	0.023
0.66	1.0167	0.025	0.024
1.02	1.0276	0.026	0.024
2.11	1.0571	0.027	0.025

Viscositäts-Messungen an Schwefel-Solen mit kugel-förmigen Teilchen hat Sven Odén⁶⁾ in einem großen Konzentrations-Bereich durchgeführt. Die umgerechneten Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben. In niederen Konzentrationen hat $\eta_{sp} \cdot s/c$ annähernd den berechneten Wert; auch sehr hochkonzentrierte Lösungen sind im Vergleich zu Lösungen von Linear-kolloiden relativ niederviscos.

Tabelle 2.

Spez. Viscosität von 1-proz. Schwefel-Solen bei 20°, berechnet nach den Messungen von Sven Odén ($s = 1.9$).

c in Gewichts-Prozenten	η_{abs}	η_r	η_{sp}/c	$\eta_{sp} \cdot s/c$
1.28	0.01023	1.019	0.0148	0.028
3.84	0.01087	1.083	0.0216	0.046
7.68	0.01227	1.223	0.0289	0.055
15.36	0.01494	1.488	0.0318	0.060
24.14	0.02019	2.011	0.0419	0.079
30.72	0.02442	2.432	0.0466	0.088
48.28	0.05283	5.262	0.0883	0.168
5	0.01083	1.079	0.0158	0.030
12.51	0.01279	1.274	0.0219	0.041
25.02	0.01717	1.710	0.0284	0.054
50.03	0.03702	3.687	0.0537	0.102
5	0.01088	1.084	0.0168	0.032
5	0.01126	1.096	0.0192	0.036
5	0.01202	1.197	0.0394	0.075
5	0.01112	1.108	0.0216	0.041
5	0.01102	1.098	0.0196	0.037
5	0.01103	1.099	0.0198	0.038

Aber nicht nur bei kolloiden Lösungen mit kugel-förmigen Teilchen^{6a)} sind die $\eta_{sp} \cdot s/c$ -Werte ungefähr 0.025, sondern auch bei echten Lösungen nieder-

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1382 [1911].

⁶⁾ Sven Odén, Ztschr. physikal. Chem. 80, 720 [1912].

^{6a)} Eine Ovalbumin-Lösung mit kugel-förmigen Makro-molekülen hat ebenfalls einen $\eta_{sp} \cdot s/c$ -Wert von 0.025, vergl. voranstehende Mitteilung.

molekularer organischer Substanzen mit annähernd kugel-förmigen Molekülen⁷⁾; die spez. Viscosität dieser Lösungen nimmt in einem großen Konzentrations-Bereich annähernd proportional mit ihrer Konzentration zu, zum Unterschied von Lösungen mit Faden-Molekülen (vergl. die Tabellen 3—7).

Tabelle 3.

Spez. Viscosität von 1-proz. Lösungen von Zuckern^{7a)} und mehrwertigen Alkoholen⁸⁾ in Wasser bei 20°.

	η_{sp}/c	$\eta_{sp} \cdot s/c$
Glucose	0.027	0.043
Galaktose	0.027	0.043
Maltose	0.034	0.054
Lactose	0.029	0.046
Saccharose	0.026	0.042
Erythrit	0.025	0.040
Mannit	0.026	0.042

Tabelle 4.

Spez. Viscosität von Lösungen von Glucose und Saccharose bei verschiedener Konzentration in Wasser⁸⁾.

Glucose				Saccharose			
c	η_r	η_{sp}/c	$\eta_{sp} \cdot s/c$	c	η_r	η_{sp}/c	$\eta_{sp} \cdot s/c$
1.00	1.027	0.027	0.043	1.00	1.026	0.026	0.042
2.11	1.062	0.029	0.045	2.00	1.054	0.027	0.043
4.63	1.131	0.028	0.045	4.85	1.141	0.029	0.046
10.20	1.316	0.031	0.049	9.98	1.329	0.033	0.053
15.72	1.619	0.039	0.062	14.78	1.570	0.039	0.062
20.14	1.901	0.045	0.072	20.10	1.917	0.046	0.073
24.03	2.216	0.051	0.082	—	—	—	—

Tabelle 5.

Spez. Viscosität von Glucose-pentacetat bei 20°.

Lösungsmittel	c	η_r	η_{sp}/c
Aceton ⁹⁾	4.761	1.122	0.0256
	5.544	1.142	0.0256
m-Kresol ¹⁰⁾	2.8	1.072	0.0257

Tabelle 6.

Spez. Viscosität von Hexamethylentetramin in Chloroform bei 20° (s = 1.3).

c	η_r	η_{sp}/c	$\eta_{sp} \cdot s/c$
2.8	1.084	0.030	0.039
5.6	1.188	0.034	0.044
7.0	1.237	0.034	0.044
8.4	1.285	0.034	0.044

⁷⁾ Infolge der Solvatation der gelösten Moleküle sind die Werte häufig etwas höher; vergl. Einstein, l. c.

^{7a)} Umgerechnet nach den Viscositäts-Messungen von O. Pulvermacher, Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 141 [1920].

⁸⁾ H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) **158**, 52, Anmerk. 1 [1932].

⁹⁾ Messungen von A. Werner.

¹⁰⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberg, A. **501**, 166 [1933].

Tabelle 7.

Spez. Viscosität von Triphenyl-chlor-methan¹¹⁾ in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°
($\eta = 1.26$) (Messungen von H. Schwalenstöcker).

c	η_r	η_{sp}/c	$\eta_{sp} \cdot s/c$
3.01	1.062	0.0206	0.026
3.01	1.064	0.0213	0.027
5.03	1.117	0.0233	0.029
5.18	1.122	0.0235	0.030

2) Herstellung von synthetischem Latex.

Die Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes wurde weiter an einigen Emulsionen hochmolekularer synthetischer Polymerer nachgeprüft, wie sie nach dem Verfahren der I.-G. Farbenindustrie A.-G. gewonnen werden¹²⁾. Die Untersuchungen an diesen hatten das weitere Interesse, daß man aus kolloiden Lösungen, die kugel-förmige Teilchen enthalten, sehr leicht durch Lösen der polymeren Produkte in organischen Lösungsmitteln kolloide Lösungen herstellen kann, in denen Faden-Moleküle gelöst sind. So kann die spez. Viscosität eines Sphäro-kolloids mit der eines Linear-kolloids bei einem und demselben Stoff verglichen werden.

Zur Herstellung der Emulsions-Polymerisate wurde nach Angabe der genannten Patentschriften der monomere Stoff, z. B. das Styrol, durch Schütteln mit einer 5-proz. Natrium-oleat-Lösung emulgiert. Man kann so leicht Emulsionen herstellen, die 20—50% Styrol enthalten. Durch 2—6-tägiges Erhitzen auf 30—100° läßt sich in dieser feinverteilten Form das monomere Styrol leicht polymerisieren. Man erhält einen Poly-styrol-Latex von genau demselben Aussehen wie Kautschuk-Latex. Die mikroskopische Untersuchung dieses synthetischen Latex zeigt, daß die Teilchen kugel-förmig und meist noch kleiner sind als die Teilchen in einem Kautschuk-Latex. Die Teilchengröße der verschiedenen Präparate ist aber je nach der Emulgierung ganz verschieden. Es ist bemerkenswert, daß die Polymerisation des Styrols in Emulsion so außerordentlich schnell verläuft; denn reines Styrol geht erst nach 1—2 Monate langem Erhitzen auf 30—60° in das Polymere über. Man muß also annehmen, daß bei der Emulsions-Polymerisation an der Oberfläche der Kolloidteilchen sich zahlreiche aktive Stellen ausbilden können, die Anlaß zur Ketten-Reaktion¹³⁾ geben.

Aus dem synthetischen Poly-styrol-Latex läßt sich das Poly-styrol durch die gleichen Lösungsmittel ausfällen wie Kautschuk aus Kautschuk-Latex, also durch Zusatz von Säuren, Alkohol oder Aceton. Wir wandten das letztere Verfahren an. Das ausgeschiedene Poly-styrol ist eine feste Masse. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol oder Aceton läßt es sich in faseriger Form von gleichem Aussehen erhalten wie ein aus reinem Styrol bei gleicher Temperatur hergestelltes Eu-polystyrol. Die Molekulargewichts-Bestimmung

¹¹⁾ Bei diesen Stoffen mit kugel-förmigen Molekülen wirkt die Phenylgruppe nicht viscositäts-erhöhend zum Unterschied von solchen, die einen Phenylrest als Kettenglied eines Faden-Moleküls enthalten, vgl. H. Staudinger u. A. Steinhöfer, A. 517, 54 [1935].

¹²⁾ I.-G. Farbenindustrie, Brit. Pat. Nr. 307936 u. Französ. Pat. 709592.

¹³⁾ Über die Polymerisation als Ketten-Reaktion vgl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932), S. 149, 225; H. Staudinger u. H. W. Kohlschütter, B. 64, 2093 [1931].

dieses umgefällten Produktes ergab, daß ein Emulsions-Polymerisat trotz rascher Polymerisation ungefähr das gleiche Molekulargewicht besitzt wie ein reines Poly-styrol, das in langsamer Polymerisation bei gleicher Temperatur erhalten wurde (vergl. Tabelle 8). Es ist also die Emulsions-Polymerisation zur raschen Herstellung hochmolekularer Produkte von eu-kolloidem Charakter von Vorteil.

Tabelle 8.
Molekulargewichte von Poly-styrolen¹⁴⁾.

Polymerisations-Temperatur	als Latex polymerisiert	als reines Styrol polymerisiert
30°	750 000	600 000
60°	{ 400 000	350 000
	{ 275 000	
100°	175 000	120 000

3) Viscositäts-Untersuchungen an synthetischem Latex.

Die Viscosität der Poly-styrol-Latex-Emulsionen wurde nach geeigneter Verdünnung untersucht und ihre spez. Viscosität, also die Viscositäts-Erhöhung, die die Latex-Tröpfchen in der Seifen-Lösung hervorbringen, aus ihren η_r -Werten^{14a)} bestimmt, die sich folgendermaßen ergaben:

$$\eta_r = \frac{\text{Ausflußzeit der verdünnten Latex-Lösung}}{\text{Ausflußzeit der verdünnten Seifen-Lösung}}$$

Weiter wurde auch die spez. Viscosität der Poly-styrol-Lösung in sehr niedriger Konzentration gemessen, um das Molekulargewicht der betreffenden Poly-styrol-Sorte bestimmen zu können. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Nach Tabelle 9 sind die $\eta_{sp} \cdot s/c$ -Werte¹⁵⁾ von Poly-styrol-Latex ungefähr die gleichen wie von einer Gummigutt-Emulsion, also 0.025. Sie sind unabhängig von der Teilchengröße der Latex-Tröpfchen und weiter vom Molekulargewicht der Poly-styrole, aus denen sich die Latex-Tröpfchen aufbauen. Weiter sind die η_{sp}/c -Werte in einem relativ großen Konzentrations-Bereich annähernd konstant; der Latex gehorcht also als Sphäro-kolloid dem Einsteinschen Gesetz.

Dagegen ist die spez. Viscosität gleichkonzentrierter Benzol-Lösungen der Poly-styrole je nach der Länge der gelösten Faden-Moleküle sehr verschieden; diese Lösungen haben erst in 100-fach geringerer Konzentration eine spez. Viscosität von annähernd gleicher Größenordnung wie 1-proz. Latex-Lösungen. Die η_{sp}/c -Werte sind, wie in zahlreichen früheren Arbeiten gezeigt wurde, nur im Gebiet der verdünnten Sol-Lösungen konstant, um im Gebiet der Gel-Lösung stark anzusteigen.

Der große Unterschied zwischen den Lösungen der Sphäro- und Linear-kolloide zeigt sich hauptsächlich in höherer Konzentration. So kann die spez. Viscosität einer 1-proz. Poly-styrol-Lösung mehr als 1000-mal höher

¹⁴⁾ Die Versuche sind schwer reproduzierbar, da kleine Verunreinigungen, z. B. durch Sauerstoff und Peroxyde, den Polymerisations-Verlauf beeinflussen.

^{14a)} Bei der Bestimmung von η_r können die spez. Gewichte von Lösung und Lösungsmittel vernachlässigt werden, da sie annähernd gleich sind.

¹⁵⁾ $s = 1.06$ und kann deshalb vernachlässigt werden.

Tabelle 9.

Spez. Viscosität von Poly-styrol-Emulsionen in Seifen-Lösung und Poly-styrol-Lösungen in Benzol ($s = 1.06$).

Verdünnte Latex-Lösung hergestellt aus	Latex in Seifen-Lösung bei 20°			Poly-styrol in Benzol bei 20°				Mol.- Gew.
	c	η_r	η_{sp}/c^*	c	η_r	$\eta_{sp}/c \cdot 100^*$	η_{sp} gd-mol. $\eta_{sp}(10.4\%)^*$	
I) Techn. 33-proz. Poly- styrol-Latex, bei 30° polymerisiert	3	1.080	0.027	0.0208	1.28	0.14	140	750 000
	6	1.17	0.028	0.104	1.98	0.19	198	
	12	1.53	0.043					
II) Techn. 40-proz. Po- ly-styrol-Latex, bei 60° polymerisiert	3	1.084	0.028	0.0208	1.15	0.072	75	400 000
	6	1.172	0.029	0.104	1.89	0.086	89	
	12	1.43	0.036					
III) 40-proz. Poly- styrol-Latex, bei 60° polymerisiert	3	1.073	0.024	0.0208	1.098	0.047	49	275 000
	6	1.171	0.029	0.104	1.47	0.045	47	
	12	1.35	0.029					
IV) 40-proz. Poly- styrol-Latex, bei 100° polymerisiert	3	1.078	0.026	0.0208	1.062	0.030	31	175 000
	6	1.172	0.029	0.104	1.32	0.031	32	
	12	1.40	0.033					

*) Berechnet aus den η_r -Werten der nebenstehenden Spalten.

sein als die eines Latex, wie Tabelle 10 zeigt. Gerade ein Vergleich dieser 1-proz. Lösungen läßt besonders deutlich erkennen, wie sehr die Viscosität einer kolloiden Lösung durch die Gestalt ihrer Kolloidteilchen bedingt ist; deren Gewicht spielt keine Rolle, denn ein Kolloidteilchen in der Poly-styrol-Emulsion hat ungefähr das 10^8 — 10^9 -fache Gewicht eines Poly-styrol-Moleküls.

Tabelle 10.

Vergleich der spez. Viscosität von 1-proz. Poly-styrol-Latex und von 1-proz. Poly-styrol-Lösungen in Benzol.

	Mol.-Gew. des Poly-styrols	η_{sp} (1%) des Latex	η_{sp} (1%) der Poly-styrol-Lösung ¹⁶⁾
Latex I	750 000	0.027	180.0
II	400 000	0.028	32.6
III	275 000	0.024	10.5
IV	175 000	0.026	5.6

Zu dem gleichen Ergebnis führten auch Viscositäts-Messungen an einem 20-proz. Emulsions-Polymerisat aus Vinylacetat und Vinylbutyrat und den entsprechenden Lösungen. Aus dem Latex wurde das Misch-polymerisat durch Eindampfen gewonnen und in Aceton-Lösung die spez. Viscosität bestimmt. Daraus wurde das Molekulargewicht berechnet. Das Grund-molekulargewicht dieses Misch-polymerisates ist dabei 100; eine gd-mol. Lösung ist also 10-proz.; als K_m -Konstante wurde auch hier wie beim Poly-styrol 1.8×10^{-4} angenommen.

¹⁶⁾ Diese Lösungen zeigen starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz.

Tabelle 11.

Spez. Viscosität eines 20-proz. Emulsions-Polymerisates aus Vinylacetat und Vinylbutyrat der I.-G. Farbenindustrie, Höchst.

Latex			Lösung in Aceton				
c	η_r	η_{sp}/c	c	η_r	η_{sp}/c	η_{sp} (10%)	Mol.-Gew.
3	1.070	0.023	0.1	1.058	0.58	5.8	32000
6	1.168	0.028	0.5	1.35	0.70	7.0	—
12	1.407	0.034	—	—	—	—	—
20	2.02	0.051	—	—	—	—	—

Schon in einer früheren Arbeit¹⁷⁾ wurde die spez. Viscosität von Kautschuk-Latex mit der von Kautschuk-Lösungen verglichen. Aus diesen Viscositäts-Messungen wurden durch Umrechnung die $\eta_{sp} \cdot s/c$ -Werte ermittelt. Diese sind bei frischem Latex auch annähernd 0.025, stimmen also mit dem erwarteten Wert ungefähr überein¹⁸⁾.

Tabelle 12.

Vergleich der Viscosität von Hevea-Latex mit Kautschuk-Lösungen in Benzol ($s = 0.914$).

frischer Latex				Kautschuk in Benzol				
c	η_r	η_{sp}/c	$\eta_{sp} \cdot s/c$	c	η_r	η_{sp}/c	$\frac{\eta_{sp} \cdot \text{gd-mol.}}{\eta_{sp} (6.8\%)}$	Mol.-Gew.
0.85	1.02	0.024	0.022	0.1	1.7	7	47.6	150000
1.7	1.05	0.029	0.027	0.3	5.0	13.3	90.7	—
3.4	1.11	0.032	0.029	0.6	15.5	24.2	164.4	—
6.8	1.24	0.035	0.032	—	—	—	—	—
13.6	1.58	0.043	0.039	—	—	—	—	—

Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß die Latex-Emulsionen keine Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zeigen¹⁹⁾, weiter läßt sich eingedickter Latex, z. B. Revertex, ohne Quellungs-Erscheinungen in Wasser emulgieren. Die Lösungen der Linear-kolloide gehorchen dagegen bei genügender Länge der Faden-Moleküle nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz und zeigen makro-molekulare Viscositäts-Erscheinungen²⁰⁾. Linear-kolloide im festen Zustand, also hochmolekulare Substanzen, die aus Faden-Molekülen aufgebaut sind, lösen sich ferner meist nur unter starken Quellungs-Erscheinungen²¹⁾.

So zeigen die Resultate dieser Arbeit die Berechtigung der in der voranstehenden Mitteilung vorgeschlagenen Einteilung der organischen Kolloide in Sphäro- und Linear-Kolloide.

¹⁷⁾ H. Staudinger, J. Joseph u. E. O. Leupold, A. 488, 150 [1931].

¹⁸⁾ Die Bestimmung der relativen Viscosität des Latex ist allerdings hier nicht so genau, wie bei Poly-styrol-Emulsionen, da die η_r -Werte durch Vergleich der Ausflußzeit des Latex mit der von reinem Wasser bestimmt wurden, während tatsächlich die Latex-Tröpfchen in einer ganz verdünnten Eiweiß-Lösung suspendiert sind.

¹⁹⁾ H. Staudinger, H. Joseph u. E. O. Leupold, A. 488, 150 [1931].

²⁰⁾ H. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2924 [1929]; H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 193; G. Boehm u. R. Signer, Helv. chim. Acta 14, 1370 [1931].

²¹⁾ Buch, S. 138.