

455. H. Staudinger und G. V. Schulz: Über hochpolymere Verbindungen, 126. Mitteil.¹⁾: Vergleich der osmotischen und viscosimetrischen Molekulargewichts-Bestimmungen an polymer-homologen Reihen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]
(Eingegangen am 11. November 1935.)

I. Bisherige Resultate.

In der voranstehenden Arbeit ist der Nachweis geführt, daß für ein Polyäthylenoxyd vom Durchschnitts-Molekulargewicht 12000 nach vier Methoden innerhalb der Fehlergrenze der gleiche Wert für sein Molekulargewicht erhalten wird, nämlich nach der kryoskopischen, der osmotischen, der viscosimetrischen und nach der Endgruppen-Bestimmung. So ist das Molekulargewicht dieses hemi-kolloiden Stoffes gesichert und die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden in diesem Gebiet gezeigt. Weiter zeigen diese Messungen, daß auch auf dem Gebiet der Meso-kolloide das Viscositäts-Gesetz gültig ist, ein Resultat, das sich schon durch die Auswertung früherer Versuche ergeben hatte²⁾. Wir führten diese Versuche weiter und bestimmten bei einer größeren Reihe synthetischer und natürlicher Polymerer das Molekulargewicht auf viscosimetrischem und osmotischem Wege; denn es sollte untersucht werden, ob auch auf dem Gebiet der Eu-kolloide das Viscositäts-Gesetz zur Bestimmung des Molekulargewichts brauchbar ist.

Lösungen der Eu-kolloide zeigen keine normalen Strömungs-Verhältnisse, sondern Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz; man könnte deshalb annehmen, daß sich die Kettenlänge, und somit das Molekulargewicht, einer hochmolekularen Verbindung auf Grund von Viscositäts-Messungen nicht zuverlässig berechnen läßt, und diese Ansicht ist auch mehrfach geäußert worden. Allerdings wurde schon wiederholt dargelegt³⁾, daß in ganz niederviscosen Lösungen, in denen die Viscositäts-Messungen zur Bestimmung des Molekulargewichts ausgeführt werden müssen, die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz sehr gering sind. Deshalb werden keine großen Fehler bei der Berechnung des Molekulargewichts aus Viscositäts-Messungen infolge dieser anomalen Strömungs-Verhältnisse gemacht, falls die Extrapolation des einfachen Viscositäts-Gesetzes auch für die eu-kolloiden Verbindungen erlaubt ist. Nach den folgenden Untersuchungen ist dieses der Fall, und die einfache Beziehung:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \quad (1)$$

ist für niedermolekulare, hemi-kolloide und eu-kolloide Verbindungen gültig. Hierbei bedeutet η_{sp} die spez. Viscosität ($\eta_r - 1$), c_{gm} die Konzentration in Grundmolen im Liter Lösung, M das Molekulargewicht, K_m eine Konstante.

Ein Vergleich der viscosimetrischen und osmotischen Molekulargewichts-Bestimmungen war weiter deshalb geboten, weil Molekulargewichts-Bestim-

¹⁾ 125. Mitteilung voranstehend.

²⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 465; im folgenden als „Buch“ zitiert. Vergl. ferner H. Staudinger, B. **67**, 92, 1242 [1934]; weiter Obogi u. Broda, Kolloid-Ztschr. **69**, 172 [1934].

³⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 210.

mungen von Poly-styrolen, die von R. Signer⁴⁾ nach der Svedbergschen Methode mittels der Ultra-zentrifuge ausgeführt waren, zu dem Ergebnis führten, daß hier zwar das Viscositäts-Gesetz gültig ist, daß also die Viscosität proportional mit dem Molekulargewicht ansteigt, jedoch die absoluten Werte für das Molekulargewicht nach der Svedbergschen Methode ungefähr doppelt so hoch als die nach der Viscositäts-Methode sind, eine Unstimmigkeit, die bisher nicht aufgeklärt werden konnte⁵⁾.

II. Eine neue Auswertungs-Methode für osmotische Molekulargewichts-Bestimmungen.

Eine Schwierigkeit bei der Auswertung der osmotischen Drucke von hochmolekularen Körpern besteht darin, daß diese zum Unterschied von niedermolekularen nicht dem Gesetz von van't Hoff gehorchen:

$$p_c = RTc/M \quad (2)$$

(p_c ist der osmotische Druck, c ist die Konzentration in g/l). Die p_c/c -Werte, die konstant sein sollten, steigen mit der Konzentration an, so daß man nach Gleichung (2) mit wachsender Konzentration abnehmende Molekulargewichte erhält. Auf diese häufig beschriebene Erscheinung wird in der nächsten Arbeit (127. Mittel.) eingegangen und dort gezeigt, daß derartige Abweichungen in größerem Umfang nur bei Linear-kolloiden eintreten, nicht aber bei Kugelkolloiden. Da diese mit der gegenseitigen Störung der Faden-Moleküle in Zusammenhang stehen, so können richtige Beziehungen zwischen osmotischem Druck und Molekulargewicht nach Gleichung (2) nur im Gebiete der Sol-Lösung, nicht aber in dem der Gel-Lösung, erwartet werden⁶⁾. Aus den Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht bei Faden-Molekülen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der Wirkungsbereich eines Faden-Moleküls mit dem Quadrat seiner Länge anwächst. Man kann danach berechnen, wie groß der Bereich ist und daraus wieder die Grenzkonzentration, also die Konzentration, bei der der gesamte Wirkungsbereich der gelösten Faden-Moleküle gleich dem Gesamtvolumen der Lösung ist. Da bei dieser Grenz-Konzentration schon eine starke gegenseitige Störung der Faden-Moleküle eintritt, so läßt sich für dieses Konzentrations-Gebiet nicht die Gültigkeit des van't Hoff'schen Gesetzes erwarten, sondern die Konzentration muß vielmehr $1/10$ und weniger der betreffenden Grenz-Konzentration sein, damit die Faden-Moleküle vollständig frei beweglich sind. Erst solche verdünnte Lösungen entsprechen 10-proz. Lösungen von niedermolekularen Körpern mit annähernd kugelförmigen Teilchen, für die Gleichung (2) gültig ist. In der folgenden Tabelle 1 sind für eine Reihe von hochmolekularen Verbindungen die Grenz-Konzentrationen samt den errechneten osmotischen Drucken bei diesen angegeben.

⁴⁾ R. Signer u. H. Groß, *Helv. chim. Acta* **17**, 59, 335, 726 [1934].

⁵⁾ E. O. Kraemer u. J. F. van Natta, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 4714 [1933], glaubten bei polymeren Oxy-decansäuren Abweichungen zwischen den auf viscosimetrischem Wege und den mittels der Ultra-zentrifuge ermittelten Molekulargewichten beobachtet zu haben; eine Auswertung dieser Versuche ergibt aber, daß auch diese Ergebnisse mit dem Viscositäts-Gesetz in Übereinstimmung stehen; vergl. H. Staudinger, *B.* **67**, 99 [1934].

⁶⁾ Über Sol- und Gel-Lösung, Grenz-Konzentration vergl. Buch, S. 131.

Tabelle 1.
Berechnete osmotische Drucke einiger Eu-kolloide bei ihrer Grenz-Konzentration.

| Substanz | Mol.-Gew. | Poly- meri- sat.- Grad | Grenz-Kon- zentration in | | Molarität der Lösung bei der Grenz- Konzentration | Osmot. Drucke bei Grenz-Kon- zentration in Atmosphären |
|-------------------------------|-----------|---------------------------------|-----------------------------|-------|--|---|
| | | | gd.- mol. | % | | |
| Poly-styrol | 100 000 | 1000 | 0.023 | 0.24 | 2.3×10^{-5} | 5.2×10^{-4} |
| | 500 000 | 5000 | 0.0046 | 0.048 | 1.0×10^{-6} | 2.0×10^{-5} |
| Polypren (Kautschuk) . . . | 68 000 | 1000 | 0.035 | 0.24 | 3.5×10^{-5} | 7.9×10^{-4} |
| | 136 000 | 2000 | 0.018 | 0.12 | 9.0×10^{-6} | 2.0×10^{-4} |
| Cellulose-triacetat . | 87 000 | 300 | 0.026 | 0.76 | 8.7×10^{-5} | 2.0×10^{-3} |
| Cellulose-trinitrat . | 223 000 | 750 | 0.0105 | 0.31 | 1.4×10^{-5} | 3.1×10^{-4} |
| Cellulose | 122 000 | 750 | 0.014 | 0.23 | 1.9×10^{-5} | 4.3×10^{-4} |

Wenn man auch nicht ohne weiteres die aus Viscositäts-Messungen sich ergebenden Vorstellungen über die Konzentrations-Grenzen einer Sol- und Gel-Lösung auf osmotische Messungen übertragen darf, so kann man doch aus Tabelle 1 erkennen, wie stark der Einfluß der Moleküllänge auf das Verhalten derartiger Lösungen⁷⁾ ist, und man ersieht daraus, daß bei Hochmolekularen nur in außerordentlich verdünnten Lösungen gearbeitet werden darf, wenn man das Molekulargewicht aus osmotischen Messungen nach der Formel (2) bestimmen will; dabei entsteht aber die Schwierigkeit, daß die osmotischen Drucke außerordentlich gering sind. Dadurch werden die Messungen sehr ungenau.

Es ist weiter vorgeschlagen worden, so z. B. von Wo. Ostwald⁸⁾, aus einer Konzentrations-Reihe des osmotischen Druckes die p_c/c -Werte nach $c = 0$ zu extrapolieren und so aus der Gleichung:

$$M = \frac{RT}{\lim_{c \rightarrow 0} p_c/c} \quad (3)$$

das Molekulargewicht zu ermitteln. Diese Methode hat die Schwierigkeit, daß bei hochmolekularen Verbindungen die p_c/c -Werte schon bei sehr niedrigen Konzentrationen erheblich ansteigen⁹⁾, und daß dadurch bei der Extrapolation infolge der Meßfehler größere Ungenauigkeiten unterlaufen können. Deshalb sind nach diesem Verfahren osmotische Bestimmungen nur bei Meso-kolloiden bis zum Molekulargewicht 100 000 mit einiger Sicherheit durchzuführen, nicht aber bei Eu-kolloiden von höherem Molekulargewicht.

Dagegen gelang es uns, im folgenden ein Verfahren aufzufinden, aus dem man aus den osmotischen Bestimmungen bei höherer Konzentration, also

⁷⁾ vergl. Buch, S. 101, 128. R. Signer wurde durch die Untersuchung von Faden-Molekülen mittels der Ultra-zentrifuge ebenfalls zu der Vorstellung geführt, daß ihr Wirkungsbereich weit größer ist als das Eigenvolumen, nur ändert er sich nicht im Quadrat der Länge, sondern im Kubus der Länge; vergl. R. Signer u. H. Groß, l. c., ferner Helv. chim. Acta 18, 701 [1935]. Danach würde das Konzentrations-Gebiet, bei dem Gleichung (2) gültig ist, bei Hochmolekularen noch viel geringer sein, falls bei osmotischen Messungen der Wirkungsbereich proportional l^3 ist und nicht l^2 .

⁸⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 49, 60 [1929].

⁹⁾ vergl. die auf S. 2336 folgende Mitteilung.

unter Bedingungen, bei denen die osmotischen Abweichungen schon sehr erheblich sind, richtige Molekulargewichte errechnen kann, und zwar auf Grund von Beziehungen, die der eine von uns für die Abweichungen von dem van't Hoff'schen Gesetz aufgefunden hat.

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde¹⁰⁾, gehorcht der osmotische Druck der vereinfachten van der Waalsschen Gleichung:

$$p_c = R'Tc/M(1-b) \quad (4)$$

wobei p_c der bei der Konzentration c beobachtete osmotische Druck und b die van der Waalssche Volumen-Korrektur (Covolumen) ist. Führen wir, wie in der ersten Arbeit¹⁰⁾ ausgeführt, das spez. Covolumen s ein, d. h. das Covolumen, das auf 1 g Trockengewicht des Gelösten in der Lösung entfällt, so erhält man aus Gleichung (4):

$$p_c = R'Tc/M(1-cs) \quad (5)$$

Durch Umformung der Gleichungen (4) und (5) erhält man¹¹⁾:

$$p_c - p_0 = bp_c = cs p_c, \quad (6)$$

wobei $p_0 = R'Tc/M$ ist.

Man sieht daraus, daß der Überdruck $p_c - p_0$ zum spezifischen Covolumen in Beziehung steht. Ohne hier auf die physikalische Bedeutung des Covolumens näher einzugehen, sei darauf hingewiesen, daß dieses mit der Faden-Form der Moleküle in Beziehung steht, da bei kugel-förmigen Molekülen s nicht konzentrations-abhängig ist¹²⁾.

Das spez. Covolumen nimmt nun, wie die Durchrechnung vieler Beispiele zeigt, mit wachsender Konzentration, also steigendem osmotischen Druck, ab. Es ließ sich nachweisen, daß diese Abnahme durch folgende Beziehung quantitativ erfaßt wird:

$$p_c = k \cdot s^{-v}, \quad (7)$$

die mit der Gleichung für Quellungsdrucke von Freundlich und Posniak¹³⁾ identisch ist. Man prüft diese Beziehung nach, indem man sich zunächst bei Meso-kolloiden einige Molekulargewichte durch Extrapolation der osmotischen Bestimmungen errechnet und dann nach der Gleichung (8), die sich durch Umrechnung der Formel (5) ergibt, die s -Werte berechnet:

$$s = 1/c - RT/p_c M \quad (8)$$

Stimmt die durch Gleichung (7) ausgedrückte Beziehung zwischen p und s , dann bekommt man eine Gerade, wenn man $\log s$ als Funktion von $\log p_c$ aufträgt, da sich Gleichung (8) folgendermaßen umformen läßt:

$$\log p_c = \log k - v \log s \quad (9)$$

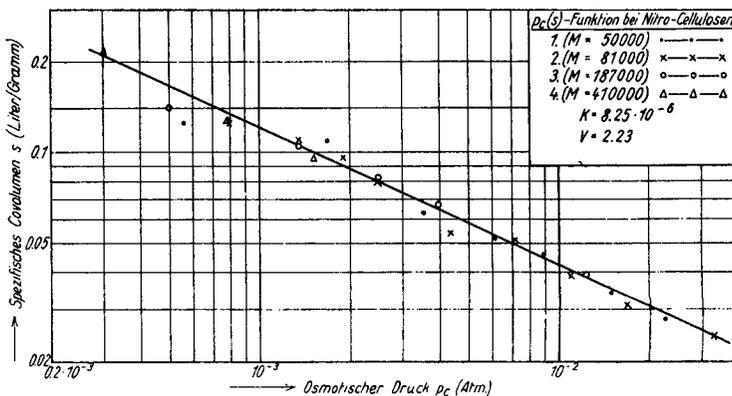
¹⁰⁾ vergl. G. V. Schulz, Ztschr. physikal. Chem. (A) **158**, 237 [1932], **159**, 374 [1932], **160**, 409 [1932].

¹¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **49**, 60 [1929], gibt dagegen folgende Gleichung an: $p_c - p_0 = K \cdot c^n$, wobei K und n Konstanten sind.

¹²⁾ Adair, Proceed. Royal Soc. (A) **109**, 292 [1925], **120**, 573 [1928]; Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2524 [1927]; H. H. Weber u. Stöver, Biochem. Ztschr. **259**, 269 [1933].

¹³⁾ Freundlich u. Posniak, Kolloid-chem. Beihefte **3**, 442 [1912]. Dies geht nach G. V. Schulz, l. c., vor allem auch daraus hervor, daß die Konstanten k und v für die gleiche Substanz im gelösten und im gequollenen Zustand übereinstimmen, wobei im letzten Falle an Stelle des spez. Covolumens das spez. Quellungsvolumen tritt.

Unsere Versuche ergaben, daß dieses bei verschiedenen polymer-homologen Reihen der Fall ist, z. B. bei Nitro-cellulose, Poly-äthylenoxyd, Poly-styrol. Als Beispiel führen wir die Nitro-cellulose an.



Figur 1.

Ein wesentliches Ergebnis, das durch Figur 1 wiedergegeben wird, besteht darin, daß die $p_c(s)$ -Funktion der verschiedenen Vertreter ein und derselben polymer-homologen Reihe auf einer Geraden liegen. Innerhalb einer polymer-homologen Reihe gilt daher die folgende, aus Formel (5) und (7) abgeleitete Gleichung:

$$M = \frac{R \cdot T \cdot c}{p_c (1 - c \sqrt{k/p_c})} \quad (10)$$

wobei die Konstanten k und v für alle Glieder der Reihe denselben Wert haben.

Kennt man also durch Versuche an meso-kolloiden Vertretern einer polymer-homologen Reihe diese Konstanten k und v , so kann man bei Eukolloiden bei höherer Konzentration, also im Gebiet der Gel-Lösung, wo die van't Hoffsche Beziehung nicht mehr gilt, das Molekulargewicht aus dem osmotischen Druck errechnen, und es ist nicht mehr notwendig, hier wie bei den früheren Verfahren die Limes-Werte durch Extrapolation zu ermitteln; dadurch gewinnen die osmotischen Molekulargewichts-Bestimmungen der Eukolloide erheblich an Sicherheit. Ohne das genaue Zahlenmaterial (dies soll an anderer Stelle geschehen) an dieser Stelle anführen zu wollen, sollen im folgenden nur die experimentellen Resultate angegeben werden, d. h. die Molekulargewichte von einigen hochpolymeren Stoffen, die auf osmotischem Weg nach diesem Verfahren ermittelt wurden; diese werden dann mit den durch Viscositäts-Messungen bestimmten verglichen. Wir haben dabei eine Reihe hochpolymerer Naturprodukte, wie auch synthetischer Hochpolymerer, untersucht.

III. Vergleich der osmotischen und viscosimetrischen Molekulargewichte bei Cellulose-Derivaten.

a) Cellulose-acetate.

Cellulose-acetate wurden von uns nicht untersucht, weil nur mesokolloide Vertreter dieser Reihe bekannt sind¹⁴⁾. An Meso-kolloiden ergab sich schon durch frühere Versuche bzw. deren Umrechnung, daß in diesem Gebiet das Viscositäts-Gesetz gültig ist; denn bei diesen wurde die gleiche K_m -Konstante gefunden wie bei den Hemi-kolloiden und bei den niedermolekularen Oligosaccharid-acetaten Zechmeisters, wie folgende Zusammenstellung nochmals zeigt:

Tabelle 2.

K_m -Konstanten von Acetyl-cellulosen.

| | M (osmot.) | $K_m \cdot 10^4$ |
|--|----------------|------------------|
| Umrechnung ¹⁵⁾ der Versuche von Herzog und Deripasko ¹⁶⁾ | 23 000—74 000 | 8.4—9.5 |
| Umrechnung ¹⁷⁾ der Versuche von Büchner und Samwell ¹⁸⁾ | 33 000—45 000 | 10.25 |
| Versuche von W. Hertz ¹⁹⁾ | 27 000—80 000 | 11.0 |
| Messungen von Obogi und Broda ²⁰⁾ | 20 000—100 000 | 9.8—6.5 |
| Hemi-kolloide Cellulose-acetate ²¹⁾ | 3 000—15 000 | 10.3 |
| Cellulose-pentase-acetat Zechmeisters ²²⁾ | 1542 | 10.3 |

b) Nitro-cellulosen.

Wir untersuchten vor allem Nitro-cellulosen, weil hier eu-kolloide Produkte leicht zugänglich sind. Büchner und Steutel²³⁾ hatten an Nitro-cellulosen vom Molekulargewicht 19 000—200 000 osmotische Bestimmungen und Viscositäts-Messungen ausgeführt. Die Umrechnung²⁴⁾ dieser Versuche führte im Durchschnitt zu einer K_m -Konstante von $7.10 \cdot 10^{-4}$. Weiter wurden von A. Dobry²⁵⁾ viscosimetrische und osmotische Messungen an einer Nitro-cellulose veröffentlicht.

Nimmt man deren Grund-Molekulargewicht zu 280, so errechnet sich aus ihren Versuchen die Viscosität einer grundmolaren Lösung:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = \eta_{sp} (28\%) = 80$$

¹⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. H. Eilers, B. **68**, 1611 [1935].

¹⁵⁾ vergl. H. Staudinger, Buch, S. 465, ferner B. **67**, 98 [1934].

¹⁶⁾ R. O. Herzog u. A. Deripasko, Cellulose-Chem. **13**, 25 [1932].

¹⁷⁾ H. Staudinger, B. **67**, 96 [1934].

¹⁸⁾ E. H. Büchner u. P. Samwell, Transact. Faraday Soc. **29**, 32 [1933]. Die Autoren geben dort irrtümlicherweise an, daß ihre Versuche mit dem Viscositäts-Gesetz in Widerspruch stehen, während die richtige Umrechnung dieser Messungen gerade eine gute Bestätigung für dieses liefert; vergl. H. Staudinger, B. **67**, 98 [1934].

¹⁹⁾ Cellulose-Chem. **15**, 95 [1934].

²⁰⁾ Obogi u. Broda, Kolloid-Ztschr. **69**, 172 [1934].

²¹⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, Buch, S. 466.

²²⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **67**, 479 [1934]; H. Staudinger u. H. Freudenberger, A. **501**, 162 [1933].

²³⁾ E. H. Büchner u. Steutel, Kgl. Acad. Wetensch. Amsterdam **36**, 671 [1933].

²⁴⁾ H. Staudinger, B. **67**, 1250 [1934].

²⁵⁾ A. Dobry, Journ. Chim. Phys. **31**, 568 [1934], **32**, 50 [1935].

denn die spez. Viscosität²⁶⁾ einer 1-proz. Aceton-Lösung errechnet sich nach den Messungen der Autorin zu 0.29. Da das Molekulargewicht durch osmotische Messungen zu 100000 bestimmt ist, so finden wir eine K_m -Konstante von 8.10^{-4} .

Also die Umrechnung bisheriger Versuche ergibt bei Nitro-cellulosen eine K_m -Konstante, die etwas niedriger ist als die der Acetyl-cellulose. Eine Nachprüfung war uns von Interesse, weil, die gleichen Solvatations-Verhältnisse vorausgesetzt, Acetyl-cellulose und Nitro-cellulose genau die gleichen K_m -Konstanten hätten ergeben sollen. Die nachstehenden Versuche lieferten auch bei Nitro-cellulose im Durchschnitt eine K_m -Konstante von 10.10^{-4} , also die gleiche wie bei Acetyl-cellulose, und zwar bei meso- und eu-kolloiden Vertretern. Somit ist wieder bewiesen, daß das Viscositäts-Gesetz (1) nicht nur bei Hemi-kolloiden und Meso-kolloiden, sondern auch bei Eu-kolloiden Gültigkeit hat. Die Befürchtung, daß bei eu-kolloiden Stoffen infolge der anormalen Strömungs-Verhältnisse ihrer Lösungen Viscositäts-Messungen zur Bestimmung ihrer Molekulargewichte nicht brauchbar seien, trifft also nicht zu. In Tabelle 3 führen wir nochmals die bisher bei Nitro-cellulosen gefundenen Konstanten an.

Tabelle 3.

K_m -Konstanten für Nitro-cellulosen.

| | Mol.-Gew. | $K_m \cdot 10^4$ |
|---|--------------|------------------|
| Umrechnung der Versuche von Büchner und Steutel | 19000—200000 | 7.0 |
| Umrechnung der Versuche von Dobry | 100000 | 8 |
| Neue Bestimmungen | 59000—450000 | 9.5—11.8 |

Die von uns untersuchten Nitro-cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades werden durch Nitrierung von Linters verschiedenen Bleichungsgrades²⁷⁾ erhalten²⁸⁾. Der Stickstoffgehalt der Produkte betrug 12.0—12.4%. Die ersten vier in Tabelle 4 angegebenen Produkte sind unfraktioniert. Berücksichtigt man, daß ihr Polydispersitätsgrad wahrscheinlich verschieden ist, so ist die Übereinstimmung der gefundenen K_m -Werte befriedigend. Das 5. Produkt ist eine mittlere Fraktion aus der Nitro-cellulose 2. Man sieht, daß durch die bei der Fraktionierung erfolgte Vereinheitlichung — wie zu erwarten — der K_m -Wert merklich (um 15%) erniedrigt wird. (In ihrem osmotischen Verhalten fügt sich indessen diese Substanz völlig den anderen ein.)

Die Viscositäts-Messungen wurden im Ostwaldschen Viscosimeter in sehr verdünnter Lösung vorgenommen, wobei auch bei den höchstmolekularen Produkten die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, wie ausgeführt, vernachlässigt werden können. Da bei den höchstmolekularen Produkten die η_{sp}/c_{gm} -Werte auch in Sol-Lösungen nicht konstant sind, wurden

²⁶⁾ Die spez. Viscosität η_{sp} ist bei unseren Arbeiten = $\eta_r - 1$; vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 225 [1930]. In Arbeiten von Duclaux und seinen Mitarbeitern bedeutet die spez. Viscosität = $\log \eta_r/c$, ist also mit unserer K_c -Konstante identisch; vergl. Buch, S. 59.

²⁷⁾ Durch das Bleichen werden die Cellulose-Moleküle oxydativ abgebaut. Die stärkst gebleichten Linters haben einen geringeren Polymerisationsgrad als die schwach gebleichten.

²⁸⁾ Die Nitrierung von Cellulose ist von H. Haas im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht worden, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

die Limes-Werte durch graphische Extrapolation ermittelt und zur Errechnung der Molekulargewichte benutzt²⁹⁾. Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß das aus osmotischen Messungen bestimmte Molekulargewicht mit dem aus Viscositätsmessungen errechneten in guter Übereinstimmung steht, wenn man zur Berechnung des letzteren die bei den Acetyl-cellulosen erhaltene K_m -Konstante $10 \cdot 10^{-4}$ verwendet.

Tabelle 4.

Vergleich der viscosimetrischen mit den osmotischen Molekulargewichten bei Nitro-cellulosen in Aceton.

| Nitro-cellulosen hergestellt aus: | M | lim. | M | $K_m \cdot 10^4$ |
|-------------------------------------|----------|--------------------|--------------------------|------------------|
| | (osmot.) | η_{sp}/c_{gm} | (viscos.) | (gefunden) |
| | | | $K_m = 10 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1) Linters, schwach gebleicht | 443000 | 450 | 450000 | 10.2 |
| 2) Linters, stärker gebleicht | 176000 | 210 | 210000 | 11.2 |
| 3) Linters, stark gebleicht | 82000 | 82 | 82000 | 10.1 |
| 4) Viscose-Seide | 51000 | 59 | 59000 | 11.8 |
| 5) Fraktioniertes Produkt | 189000 | 180 | 180000 | 9.5 |

c) Methyl-cellulosen.

Es wurde weiter eine Reihe von Methyl-cellulosen untersucht³⁰⁾. Diese Produkte, die durch Methylieren von mehr oder weniger stark abgebauten Cellulosen dargestellt worden waren, haben ungefähr übereinstimmenden Methoxylgehalt von 22.5—25.3%. Durch Lösen in kaltem Wasser und Erhitzen der wäßrigen Lösung wurde die Methyl-cellulose ausgeschieden; dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt und so das Produkt gereinigt. Die folgende Tabelle 5 zeigt, daß auch hier die osmotisch bestimmten Molekulargewichte mit den aus Viscositätsmessungen ermittelten in guter Übereinstimmung stehen, wenn man die Konstante $10 \cdot 10^{-4}$ benutzt.

Tabelle 5.

Vergleich der viscosimetrischen mit den osmotischen Molekulargewichten bei Methyl-cellulosen in Wasser³¹⁾.

| Methyl-cellulose | M | lim. | M | $K_m \cdot 10^4$ |
|--------------------------|----------|--------------------|-----------|------------------|
| | (osmot.) | η_{sp}/c_{gm} | (viscos.) | (gefunden) |
| schwächer abgebaut | 82000 | 90 | 90000 | 11.0 |
| desgl. | 79000 | 80 | 80000 | 10.15 |
| stärker abgebaut | 49000 | 56 | 56000 | 11.4 |
| desgl. | 46000 | 43 | 43000 | 9.35 |

Nach unseren Messungen ergibt sich also bei Nitro-cellulose in Aceton und Methyl-cellulose in Wasser die gleiche K_m -Konstante wie bei Acetyl-cellulose in Aceton oder *m*-Kresol, und zwar im Durch-

²⁹⁾ vergl. R. Signer u. H. Groß, Ztschr. physikal. Chem. (A) **165**, 161 [1933]; E. Elöd u. H. Schmidt-Bielenberg, Ztschr. physikal. Chem. (B) **25**, 27 [1934]; H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 163 [1934].

³⁰⁾ Der Direktion der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt/Main-Höchst, danken wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Präparate.

³¹⁾ Die osmotischen Drucke der Methyl-cellulose gehorchen nicht der Gleichung (10), sondern zeigen eine kompliziertere Konzentrations-Abhängigkeit. Daher wurden hier die Molekulargewichte durch Extrapolation bestimmt.

schnitt $10 \cdot 10^{-4}$ ³²⁾. Wie schon früher ausgeführt, ist diese Konstante höher als für eine einfache Kette von 5 Kettengliedern berechnet wird. Der Pyranring hat wie andere 6-Ringe eine viscositäts-erhöhende Wirkung. Die gleichen Erfahrungen macht man bei Viscositäts-Messungen an Cyclohexyl-derivaten. Berechnet man aus letzteren die Konstante für die Cellulose, so ergibt sich der Wert 7.5×10^{-4} ³³⁾, also der aus einfachen niedermolekularen Verbindungen errechnete Wert für die K_m -Konstante der Cellulose differiert mit dem an obigen Cellulose-Derivaten gefundenen nur um 30%. Die Abweichung kommt dadurch zustande, daß die hochmolekularen Produkte polydispers sind. Berücksichtigt man dies, so kommt man zu einer Übereinstimmung, die noch viel größer ist, ein Zeichen, daß gerade in diesem Gebiet die Zusammenhänge zwischen Kettenlänge, also Molekülgröße, und Viscosität richtig erkannt sind.

Daraus, daß die verschiedenen Cellulose-Derivate die gleiche K_m -Konstante 10×10^{-4} besitzen, zeigt sich an einem weiteren Beispiel, daß die spez. Viscosität von Lösungen mit Faden-Molekülen nur von der Länge der Moleküle abhängt und ihrer Konzentration, daß aber ihr besonderer Bau, z. B. Unterschiede in den Seitenketten, ohne Einfluß auf die Viscosität ist, vorausgesetzt natürlich, daß die Solvations-Verhältnisse der verschiedenen Stoffe annähernd gleich sind, daß also die Stoffe in guten Lösungsmitteln gelöst sind³⁴⁾.

IV. Viscosimetrische und osmotische Molekulargewichte bei Polypranen und Polyprenen.

Zahlreiche Molekulargewichts-Bestimmungen von Kautschuk und Balata sind nach der osmotischen Methode von W. A. Caspari³⁵⁾ ausgeführt. Derselbe hat auch Viscositäts-Messungen an Lösungen dieser Produkte vorgenommen; leider lassen sich dieselben nicht zur Bestimmung einer K_m -Konstante verwerten, da die relative Viscosität der Lösungen in der Arbeit nicht angegeben ist. Bei seinen osmotischen Bestimmungen erhielt Caspari für Kautschuk Molekulargewichte von 100 000—200 000, für Guttapercha von 35 000. Durch Viscositäts-Messungen wurden ungefähr die gleichen Werte erhalten³⁶⁾, so daß hier keine starken Abweichungen zwischen den viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Molekulargewichten bestehen.

Bestimmungen des Molekulargewichts der reinen Polyprene auf osmotischem Weg sind außerordentlich schwierig durchzuführen, denn die

³²⁾ Die K_m -Konstante 10×10^{-4} kann also zur Bestimmung des Molekulargewichts von Cellulose-äthern und -estern aus Viscositäts-Messungen benutzt werden, und zwar bei hemi-, meso- und eu-kolloiden Produkten, vorausgesetzt daß diese in Lösungsmitteln gelöst sind, die gut solvatisieren. Die Viscosität der Nitro-cellulose ist weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel (unveröffentlichte Versuche von M. Sorkin), ebenso wie die der Acetyl-cellulose in gut solvatisierenden Lösungsmitteln. Die Viscosität der Äthyl-cellulose in verschiedenen Lösungsmitteln unterscheidet sich dagegen sehr beträchtlich.

³³⁾ H. Staudinger u. A. Steinhöfer, A. 517, 57 [1935]; vergl. auch H. Staudinger u. F. Staiger, A. 517, 69 [1935].

³⁴⁾ vergl. Buch, S. 77. H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 171, 129 [1934].

³⁵⁾ W. A. Caspari, Journ. chem. Soc. London 105, 2139 [1914].

³⁶⁾ Buch, S. 393 ff.

reinen, von Anti-katalysatoren befreiten Kohlenwasserstoffe³⁷⁾ sind außerordentlich sauerstoff-empfindlich und werden schon durch den im Lösungsmittel gelösten Sauerstoff weitgehend abgebaut³⁸⁾. Deshalb müssen zu den osmotischen Bestimmungen in gleicher Weise wie zu den Viscositätsmessungen die Lösungsmittel durch Destillation im Stickstoff-Strom von Sauerstoff befreit werden und die Messungen unter völligem Luft-Ausschluß durchgeführt werden. Natürlich ist es bei den osmotischen Messungen schwierig, beim Füllen der Zellen den Zutritt von Luft völlig zu vermeiden, und deshalb sind bei Polyprenen die osmotischen Molekulargewichts-Bestimmungen nicht so leicht auszuführen wie die viscosimetrischen. Wir untersuchten bisher Balata (siehe Tabelle 6); das osmotische Molekulargewicht ist etwas höher als das viscosimetrische; es läßt sich auf Grund unserer bisherigen Versuche noch nicht aussagen, ob hier evtl. Versuchsfehler vorliegen, die durch die experimentellen Schwierigkeiten bedingt sind, oder ob hier das Viscositäts-Gesetz nicht streng gültig ist³⁹⁾.

Bei Hydro-kautschuk, der durch katalytische Reduktion von Kautschuk in der Wärme hergestellt worden ist⁴⁰⁾, ist der Unterschied zwischen dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht und dem viscosimetrischen erheblich. Daraus zeigt sich, daß der Hydro-kautschuk nicht polymer einheitlich ist, also daß seine Moleküle nicht aus regelmäßig gebauten Faden-Molekülen bestehen, in denen sich der C_5H_8 -Rest ständig wiederholt, sondern es ist wahrscheinlich, daß neben der Reduktion noch Nebenreaktionen herlaufen, z. B. Cyclisierungen, die zu einer Verknüpfung der Faden-Moleküle führen⁴¹⁾, und daß so Moleküle komplizierteren Baues entstehen.

Tabelle 6.

Vergleich der viscosimetrischen und osmotischen Molekulargewichte bei Balata und Hydro-kautschuk in Toluol.

| Präparat | M (osmot.) | lim. η_{sp}/C_{gm} | M (viscos.) $K_m =$ 3.6×10^{-4} | $K_m \cdot 10^4$ (gefunden) |
|-----------------------|---------------|----------------------------|--|--------------------------------|
| Balata | 44000 | 12.25 | 34000 | 2.8 |
| Hydro-kautschuk | 72500 | 12.65 | 35000 | 1.75 |

³⁷⁾ Wahrscheinlich hatte Caspari, wie übrigens auch viele andere Autoren, die auf diesem Gebiet arbeiten, nicht völlig reinen Kautschuk verwendet, sondern Produkte, die noch die Anti-katalysatoren enthielten und so gegen Autoxydation relativ beständig waren.

³⁸⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

³⁹⁾ Durch Verknüpfung von Faden-Molekülen mittels Sauerstoffatomen kann auch hier eine Molekül-Vergrößerung eintreten, so daß das osmotisch bestimmte Molekulargewicht höher ist als das viscosimetrisch ermittelte.

⁴⁰⁾ H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta **5**, 785 [1922]; H. Staudinger u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **13**, 1334 [1930].

⁴¹⁾ Das Molekulargewicht einer reinen Hydro-balata, die in sehr verdünnter Lösung durch katalytische Reduktion hergestellt ist, vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **67**, 304 [1934], soll noch bestimmt werden, denn es ist zu erwarten, daß dort eine bessere Übereinstimmung zwischen dem osmotischen und dem viscosimetrischen Molekulargewicht erhalten wird.

V. Vergleich der osmotischen und viscosimetrischen Molekulargewichte bei synthetischen Hochpolymeren.

a) Poly-äthylenoxyde.

In Fortsetzung der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Versuche wurden die höchstmolekularen Poly-äthylenoxyde untersucht, Produkte, die nahezu eu-kolloiden Charakter haben. Die Präparate wurden durch Polymerisation von Äthylenoxyd mit Strontium- und Calciumcarbonat hergestellt⁴²⁾, durch Umfällen gereinigt, aber nicht sorgfältig fraktioniert. Dieses hochmolekulare Poly-äthylenoxyd wird in wäßriger Lösung durch Einwirkung von Licht und Luft besonders beim Erwärmen sehr rasch abgebaut, während es im Dunkeln unter Sauerstoff-Ausschluß beständiger ist⁴³⁾. Wir untersuchten noch, ob etwa während der osmotischen Messung ein Abbau der gelösten Moleküle eintrat, indem wir mehrmals vor und nach der Messung die Viscosität der Lösung bestimmten. Es zeigte sich hierbei, daß diese während der Versuchs-Zeit unverändert blieb, also kein Abbau eintrat. In Tabelle 7 sind die auf osmotischem Weg ermittelten Molekulargewichte angegeben und mit den nach der viscosimetrischen Methode erhaltenen verglichen. Diese beiden Werte differieren nicht sehr stark, aber die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden bestimmten Molekulargewichte ist nicht so gut wie in der Cellulose-Reihe.

Tabelle 7.

Vergleich der osmotischen und viscosimetrischen Molekulargewichte bei Poly-äthylenoxyden in wäßriger Lösung.

| Herstellung | M (osmot.) | lim. η_{sp}/c_{gm} | M (viscos.) $K_m = 1.8 \times 10^{-4}$ | $K_m \cdot 10^4$ (gefunden) |
|--|---------------|----------------------------|---|--------------------------------|
| I. Katalysator $SrCO_3$ | 94000 | 14.1 | 78500 | 1.5 |
| II. Katalysator $CaCO_3$ | 88500 | 10.8 | 60000 | 1.22 |
| III. Abbauprodukt ⁴⁴⁾ | 39300 | 5.05 | 28000 | 1.29 |

Diese Abweichungen können auf der Poly-dispersität der Poly-äthylenoxyde beruhen⁴⁵⁾. Sie können aber auch daran liegen, daß ihre K_m -Konstante nicht genau bekannt ist. Diese läßt sich nicht berechnen, da hier keine gestreckten Faden-Moleküle vorliegen; denn die Poly-äthylenoxyd-Kette ist mäander-förmig gekrümmt, wie sich sowohl aus den Viscositäts-Messungen⁴⁶⁾ als auch aus den Röntgen-Untersuchungen⁴⁷⁾ ergibt. Aus den früheren Viscositäts-Messungen geht weiter hervor, daß die K_m -Konstante der Poly-äthylenoxyde mit steigendem Molekulargewicht etwas abnimmt. Der Grenzwert ist dabei möglicherweise nicht 1.8×10^{-4} , sondern etwas tiefer. Dieses würde darauf hinweisen, daß die Mäander-Form der Poly-äthylenoxyde noch etwas ausgeprägter ist, als durch die frühere Formulierung angegeben wurde.

⁴²⁾ H. Staudinger u. H. Lohmann, A. 505, 41 [1933].

⁴³⁾ Gleiche Erfahrungen wurden auch bei anderen Hochpolymeren gemacht; genaue Untersuchungen darüber sollen später veröffentlicht werden.

⁴⁴⁾ Entstanden durch Einwirkung der Luft auf Poly-äthylenoxyd II.

⁴⁵⁾ W. Kern, B. 68, 1439 [1935].

⁴⁶⁾ H. Staudinger u. H. Lohmann, Buch, S. 287 ff.

⁴⁷⁾ E. Sauter, Ztschr. physikal. Chem. (B) 21, 161 [1933].

b) Poly-styrole.

Bei der Untersuchung von hemi-kolloiden Poly-styrolen, die mit Zinn-tetrachlorid als Katalysator gewonnen werden⁴⁸⁾, ergab sich eine K_m -Konstante von 1.8×10^{-4} , also ein Wert, der mit dem aus Viscositäts-Messungen errechneten gut übereinstimmt⁴⁹⁾. Da die K_{aqu} -Konstante 0.93×10^{-4} ist, so muß die K_m -Konstante der Poly-styrole 1.86×10^{-4} betragen, da das Grundmolekül zwei Kettenglieder enthält. Deshalb war es auffallend, daß R. Signer und H. Groß⁵⁰⁾ bei ultra-zentrifugalen Messungen für zwei meso-kolloide Poly-styrole, die durch Wärme-Polymerisation erhalten waren, die doppelten Molekulargewichte fanden, als sich aus den Viscositäts-Messungen errechnen. Wir bestimmten das Molekulargewicht dieser Produkte auf osmotischem Wege in Toluol-Lösung und fanden so dieselben Werte wie sie von R. Signer und H. Groß erhalten wurden.

Tabelle 8.

Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Molekulargewichte der Poly-styrole.

| Poly-styrol | M (osmot.) | M (ultra-zentr.) | M (viscos.) |
|-----------------------|------------|------------------|-------------|
| Meso-kolloid I | 37000 | etwa 35000 | 15000 |
| Meso-kolloid II | 89000 | 80000 | 31000 |

Zur Erklärung dieses Unterschieds könnte man die einfache Annahme machen, daß die mit Katalysatoren hergestellten hemi-kolloiden Poly-styrole aus einfachen Faden-Molekülen aufgebaut sind, während die durch Wärme-Polymerisation ohne Katalysator hergestellten Polymerisate Moleküle enthalten, die nicht einfache Faden-Moleküle sind, sondern hochmolekulare Ringe darstellen. Diese sind gewissermaßen mit Doppelfäden zu vergleichen, und hätten deshalb bei gleicher Länge das doppelte Gewicht wie die einfachen Faden-Moleküle. Schon früher wurde von uns eine derartige Annahme für den Bau der synthetischen Hochpolymeren verschiedentlich diskutiert⁵¹⁾.

Die weitere Untersuchung von Wärme-Polymerisaten ergab aber, daß hier kompliziertere Verhältnisse vorliegen; denn die nach der osmotischen Methode bestimmten Molekulargewichte unterscheiden sich von den nach der viscosimetrischen errechneten umsomehr, bei je höherer Temperatur die Poly-styrole hergestellt sind. In Tabelle 9 sind von einer Reihe von Poly-styrolen, die durch Polymerisation von Styrol bei verschiedenen Temperaturen ohne Katalysator hergestellt wurden, die osmotisch bestimmten Molekulargewichte angegeben und weiter die nach der viscosimetrischen Methode erhaltenen. Daraus ersieht man, daß die bei hoher Temperatur hergestellten Poly-styrole ein annähernd 4-mal größeres osmotisches Molekulargewicht besitzen als es sich nach der viscosimetrischen Methode errechnet, während bei den bei 20° hergestellten Produkten die Unterschiede zwischen den nach beiden Methoden bestimmten Molekulargewichten nicht sehr erheblich sind.

⁴⁸⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 179ff.

⁴⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934].

⁵⁰⁾ R. Signer u. H. Gross, Helv. chim. Acta **17**, 335 [1934].

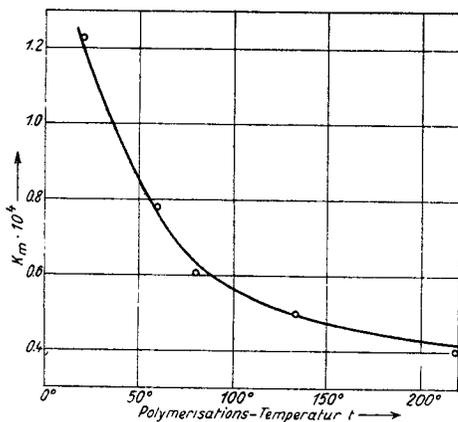
⁵¹⁾ vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3035 [1926]; H. Staudinger u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **12**, 942 [1929].

Tabelle 9.

Osmotische und viscosimetrische Molekulargewichte von Poly-styrolen in Toluol (Wärme-Polymerisate).

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------------------|---------------|------------|---------------------------------|---|--------------------------------|------------------------------|--|
| Poly- merisat.- Temp. | Frak- tion | M (osmot.) | lim $\cdot \eta_{sp}/c_{gm}$ | M (viscos.) $K_m = 1.8 \times 10^{-4}$ | $K_m \cdot 10^4$ (gefunden) | $K_m \cdot 10^4$ (mittel) | $\frac{M \text{ (osmot.)}}{M \text{ (viscos.)}}$ |
| 20° | I | 638000 | 79 | 440000 | 1.25 | 1.22 | 1.45 |
| | II | 402000 | 46 | 255000 | 1.15 | | 1.5 |
| | III | 193000 | 24 | 133000 | 1.25 | | 1.45 |
| 60° | I | 600000 | 50 | 280000 | 0.83 | 0.79 | 2.15 |
| | II | 336000 | 25 | 140000 | 0.75 | | 2.4 |
| 80° | I | 516000 | 33.2 | 185000 | 0.645 | 0.61 | 2.8 |
| | II | 420000 | 27.2 | 151000 | 0.65 | | 2.8 |
| | III | 364000 | 20.3 | 113000 | 0.56 | | 3.2 |
| | IV | 232000 | 13.5 | 75000 | 0.58 | | 3.1 |
| 135° | I | 302000 | 15.5 | 86000 | 0.51 | 0.50 | 3.5 |
| | II | 222000 | 10.3 | 57000 | 0.465 | | 3.9 |
| | III | 82000 | 4.2 | 23500 | 0.51 | | 3.55 |
| 220° | I | 157000 | 6.55 | 36500 | 0.42 | 0.415 | 4.35 |

Man könnte vermuten, daß die bei höherer Temperatur hergestellten Poly-styrole viel stärker polydispers sind als die bei tiefer Temperatur erhaltenen, und daß darauf die Abweichungen beruhen⁵²⁾. Deshalb wurde



Figur 2. Abhängigkeit der K_m -Konstante der Poly-styrole von der Polymerisations-Temperatur.

jedes Wärme-Polymerisat in Fraktionen zerlegt, die durch Umfällen gereinigt wurden. Von jeder Fraktion wurde das Molekulargewicht osmotisch bestimmt und dann aus den Viscositäts-Messungen die K_m -Konstante berechnet. Die Spalte 8 der Tabelle 9 zeigt, daß die verschiedenen Fraktionen eines bei einer bestimmten Temperatur hergestellten Polymerisates ungefähr die gleichen K_m -Konstanten besitzen. Danach haben die einzelnen Fraktionen eines Polymerisates unter sich annähernd einheitlichen Bau, und die Polydispersität der Polymerisate kann für die Abweichungen der nach

⁵²⁾ Über die Unterschiede von osmotischen und viscosimetrischen Molekulargewichten bei polydispersen Stoffen vergl. W. Kern, B. 68, 1349 [1935]; ferner G. V. Schulz, Ztschr. physikal. Chem. (B) 30, 393 [1935].

beiden Methoden bestimmten Molekulargewichte nicht verantwortlich gemacht werden, vielmehr müssen die bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Poly-styrole verschieden gebaut sein, da die K_m -Konstanten der bei höherer Temperatur hergestellten Poly-styrole kleiner sind als bei tiefer. Die Veränderung der K_m -Konstante der Poly-styrole mit steigender Temperatur zeigt Figur 2.

Zur Erklärung dieser Beobachtungen nehmen wir an, daß auch bei Poly-styrolen durch Viscositäts-Messungen die Länge der Faden-Moleküle bestimmt wird, nachdem die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes auch bei hemi-, meso- und eu-kolloiden Cellulose-Derivaten bewiesen ist. Das durch Viscositäts-Messungen ermittelte Molekulargewicht kann aber nur dann mit dem wirklichen Molekulargewicht, das nach der osmotischen Methode erhalten wird, übereinstimmen, wenn der Stoff aus Faden-Molekülen besteht, die durch regelmäßige Anordnung des Grundmoleküls aufgebaut sind; denn durch Viscositäts-Messungen wird im Grunde nur die Länge des Moleküls bestimmt und nicht seine Masse. Dieses geht noch deutlicher aus folgender Beziehung hervor:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = y \cdot n \quad (11)$$

die sich aus der Formel 1, wie früher angegeben⁵³⁾, durch eine einfache Umrechnung ergibt. Aus der durch Viscositäts-Messungen ermittelten Ketten-glieder-Zahl n kann man nur dann das Molekulargewicht einer Verbindung errechnen, wenn ihre Faden-Moleküle einen regelmäßigen Aufbau haben, wie es bei den normalen Paraffinen und bei Cellulose-Derivaten, bei natürlichem Kautschuk und Poly-äthylenoxyden der Fall ist. Für die Poly-styrole trifft dieses aber nicht zu. Es können hier auch nicht einfache Doppelfäden vorliegen, denn sonst müßte in allen Fällen das Verhältnis vom osmotischen zum viscosimetrischen Molekulargewicht 2:1 sein, sondern es müssen vielmehr im Bau der Faden-Moleküle der Poly-styrole infolge von Nebenreaktionen unbekannte Komplikationen auftreten, die in Verzweigungen der Faden-Moleküle bestehen, und diese Nebenreaktionen müssen umso stärker auftreten, je höher die Polymerisations-Temperatur ist^{53a)}. Deshalb wird das Gewicht ihrer Moleküle im Vergleich zu ihrer Länge immer größer, bei je höherer Temperatur die Polymerisate hergestellt sind⁵⁴⁾.

Die Ursache dieser Störungen im Bau der Poly-styrole liegt vermutlich in ihrer Bildung begründet. Sie bilden sich, wie schon früher ausgeführt, durch eine Ketten-Reaktion⁵⁵⁾. Dabei werden Styrol-Moleküle aktiviert, diese aktivierten Moleküle lagern neue an, und die so entstehenden größeren Moleküle haben am Ende wieder aktive Stellen. Man kann nun annehmen,

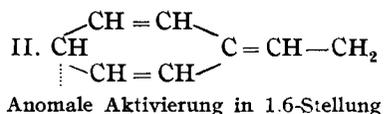
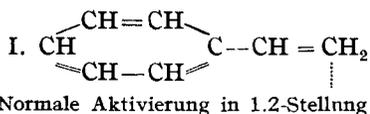
⁵³⁾ Buch, S. 70; H. Staudinger, B. **65**, 267 [1932].

^{53a)} Kürzlich wurde bei einem Lei 20° unter Stickstoff polymerisierten Poly-styrol ein osmotisches Molekulargewicht von 810 000 festgestellt: $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = 1.31$; K_m ist danach 1.6×10^{-4} , besitzt also annähernd den berechneten Wert.

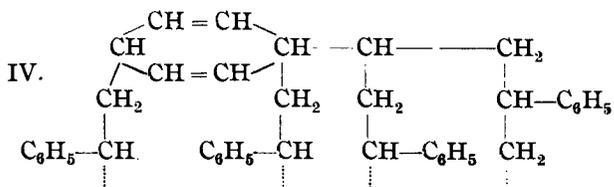
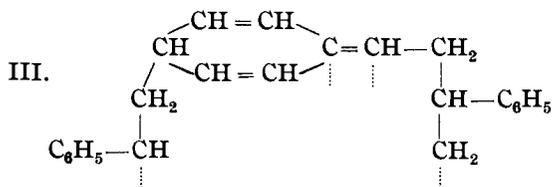
⁵⁴⁾ Zur Erklärung der Unterschiede des osmotischen und viscosimetrischen Molekulargewichts kann man nicht annehmen, daß die Poly-styrol-Ketten analog wie die Poly-äthylenoxyd-Ketten mäander-förmig gewunden sind, denn dann müßten bei höherer Temperatur Moleküle entstehen, deren Mäander-Form stärker ausgeprägt ist als bei tiefer Temperatur, und dies ist nicht wahrscheinlich.

⁵⁵⁾ Buch, S. 149, 255; vergl. ferner nachstehende 128. Mitteilung.

daß die Aktivierung der Styrol-Moleküle nicht vollständig gleichmäßig verläuft, sondern daß sie außer in 1.2-Stellung an der Äthylen-Bindung (I), auch noch in 1.6-Stellung (II) erfolgen kann:



Nach Anlagerung von weiteren Styrol-Molekülen an ein aktiviertes Molekül der Formel II entstehen Moleküle der Formel III mit einem chinoiden Ring, die in 2.3-Stellung besonders reaktionsfähige Doppelbindungen besitzen⁵⁶⁾. Diese werden daher besonders leicht aktiviert. Die weitere Anlagerung von Styrol-Molekülen in 2.3-Stellung gibt dann zu Verzweigungen Anlaß, die Formel IV veranschaulichen kann.



Es wird experimentell sehr schwierig sein, durch Untersuchung der fertigen Polymerisate die Art der Nebenreaktionen aufzuklären⁵⁷⁾, da diese nur in einem sehr kleinen Bruchteil des Gesamt-moleküls sich auswirken können; denn es braucht nur eine sehr geringe Menge von Styrol-Molekülen⁵⁸⁾ nach der Formel II aktiviert zu werden, um den Bau des fertigen Polymerisates stark zu verändern. Dieses zeigen gerade die Versuche an Misch-polymerisaten

⁵⁶⁾ vergl. dazu H. Staudinger u. Kon, A. 384, 54 [1911].

⁵⁷⁾ Um diese Frage zu entscheiden, soll die Polymerisation von *o*- und *p*-Methylstyrol untersucht werden, denn in *p*-Stellung sollte durch eine Methyl-Substitution die Aktivierung in 1.6-Stellung zurückgedrängt werden; deshalb sollte das Poly-*p*-methylstyrol weniger Verzweigungen aufweisen als ein Poly-styrol. Tatsächlich liefert ein bei 90° hergestelltes Poly-*p*-methoxy-styrol eine K_m -Konstante von 1.1×10^{-4} , während ein bei gleicher Temperatur hergestelltes Poly-styrol eine K_m -Konstante von 0.6×10^{-4} hat.

⁵⁸⁾ Die früheren Darlegungen über den Bau der Poly-styrole werden dadurch nicht berührt; denn die Hauptzahl der Styrol-Moleküle ist im Poly-styrol derart angeordnet, wie es in der früheren Arbeit von H. Staudinger u. A. Steinhöfer, A. 517, 35 [1935], gezeigt wurde.

aus Styrol und Divinyl-benzol, wo nachgewiesen werden konnte, daß durch außerordentlich geringe Zusätze des letzteren die Eigenschaften des Polystyrols weitgehend verändert werden⁵⁹⁾.

VII) Unterschiede zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren.

Auch bei anderen synthetischen Polymeren, die durch Ketten-Reaktion entstanden sind, machten wir dieselbe Beobachtung, daß das durch Viscositäts-Messungen ermittelte Molekulargewicht mit dem durch die osmotische Methode bestimmten nicht übereinstimmt, sondern daß letzteres mehrfach größer sein kann als ersteres, z. B. beim Poly-isobutylen. Voraussichtlich werden auch die Moleküle des synthetischen Kautschuks zum Unterschied von dem des natürlichen starke Verzweigungen aufweisen, so daß man auch hier erwarten kann, daß das osmotische Molekulargewicht weit größer ist als das durch Viscositäts-Messungen ermittelte⁶⁰⁾. Der kompliziertere Bau des synthetischen Kautschuks zeigt sich auch schon daran, daß bei der Polymerisation von Butadien und Isopren häufig unlösliche Polymerisate erhalten werden, die aus 3-dimensionalen Makro-molekülen aufgebaut sind. Letztere können sich nur bei einem unregelmäßigen Polymerisations-Verlauf bilden⁶¹⁾.

Durch die vorstehende Arbeit ist also nachgewiesen, daß viele synthetische Hochpolymere nicht in derselben Weise aus regelmäßig gebauten Faden-Molekülen wie die Cellulose-Derivate aufgebaut sind. Diese hochmolekularen Naturprodukte sind polymer-einheitlich aufgebaut, so daß man aus der Bestimmung ihrer Moleküllänge durch Viscositäts-Messungen auch ihr Molekulargewicht errechnen kann. Viele synthetische Hochpolymere bestehen dagegen nicht, wie anfangs angenommen, aus regelmäßig gebauten Faden-Molekülen, sondern ihre Makro-moleküle enthalten Verzweigungen, deren Größe man dadurch ermitteln kann, daß man das osmotische Molekulargewicht mit dem auf viscosimetrischem Wege bestimmten vergleicht. Aus den osmotischen Molekulargewichten läßt sich der Gesamt-polymerisationsgrad ermitteln, also die Gesamtzahl der Grundmoleküle, die im polymeren Molekül gebunden sind. Die viscosimetrischen Bestimmungen dagegen ergeben die Länge des Faden-Moleküls. Durch Vergleich beider Werte erhält man so Einblick in den Aufbau der synthetischen Hochpolymeren. Die Viscositäts-Messungen sind dabei für die Beurteilung der Eigenschaften von Bedeutung; denn gerade die wichtigen physikalischen Eigenschaften der Hochpolymeren hängen von der Länge ihrer Moleküle ab.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) sprechen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für die weitgehende Unterstützung dieser Untersuchungen aus.

⁵⁹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **67**, 1164 [1934]; H. Staudinger u. E. Husemann, B. **68**, 1618 [1935].

⁶⁰⁾ Versuche darüber sind im Gange.

⁶¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. **67**, 1164 [1934].