

Zusammenfassung.

Nach Untersuchung der Bedingungen, die Viskositätskonzentrationsformeln erfüllen müssen, aus denen die Kenngrößen der Zähigung ermittelt werden sollen, werden die Bakersche und die Schulzsche Gleichung als die für praktische Zwecke günstigsten näher untersucht und über eine Reihenentwicklung miteinander verglichen. Es ergibt sich, daß für kleines η_{rel} jeder Schulzschen eine Bakersche Gleichung zugeordnet werden kann, beide Gleichungen in diesem Bereich also die gleichen Dienste leisten. Für höheres η_{rel} gilt nur die Bakersche Gleichung. Die in diese eingehende Konstante k besitzt für eine Reihe von Hochpolymeren den Wert 2,5, für andere Substanzen, insbesondere Zellulosederivate, den Wert 6 bis 8.

Da die Bakersche Gleichung in einem größeren Gebiet gültig ist, ist sie als geeignetster Ausdruck zur formelmäßigen Erfassung der Zähigung und zur praktischen Ermittlung ihrer Kennwerte anzusprechen.

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Kunststoffe Frankfurt/Main

Ein Beitrag zur Frage der Gültigkeit und Anwendung der Lorentz-Lorenz'schen Beziehung auf makromolekulare Stoffe

Von Leopold Horner

Mit 3 Abbildungen

Zur Kennzeichnung der Einheitlichkeit niedermolekularer chemischer Stoffe genügt im allgemeinen die Kenntnis des Schmelz- oder Siedepunktes, der Dichte und des Brechungskoeffizienten. Bei makromolekularen Stoffen verlieren Schmelz- und Siedepunkt schon wegen der Polymolekularität und auch wegen des hohen Molekulargewichtes ihre diagnostische Bedeutung. Dichte und Brechungsindex dagegen sind, wie anschließend gezeigt werden soll, sehr wohl zur Charakterisierung geeignet.¹⁾

Ein Blick in das Schrifttum zeigt, daß bis jetzt noch wenig Gebrauch von diesen Kennzahlen gemacht worden ist. Auch sind die vorliegenden Dichteangaben meist recht grob und ungenau.

Die Ursache für das Fehlen genauerer Dichtewerte ist vor allem methodischer Natur. Der harzartige, pulverförmige oder blasig-glasartige

¹⁾ In Kunststoffe 27, 213 (1937), empfiehlt R. Vieweg die Bestimmung des Brechungsindex zur Charakterisierung von Kunststoffen.

Erscheinungszustand der makromolekularen Stoffe erschwert außerordentlich die Entfernung letzter Lösungsmittelreste oder adsorbierter Luft, welche sehr stark die Benetzung durch die Pyknometer- oder Tauchflüssigkeit herabsetzen kann. Luftblasen und Lunkerstellen führen zwangsläufig zu niederen Werten. Ein Schnellverfahren, das besonders bei plastisch deformierbaren Stoffen gute Ergebnisse liefern soll, wurde von H. F. Palmer und Jones²⁾ angegeben. Eine Substanzprobe bekanntem Gewichts wird zur Entfernung von Hohlräumen in einen Zylinder bekannter Abmessung eingepreßt. Aus dem Füllvolumen kann die Dichte auf die zweite Dezimale genau abgelesen werden. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in dem apparativen Aufwand und in dem nach unten unzureichenden Meßbereich (von 0,96—1,8).

Die üblichen Methoden der Dichtebestimmung mit Pyknometer oder Mohrscher Waage sind bei makromolekularen Stoffen aus den oben angeführten Gründen ungenau und zeitraubend. Wie in dieser Abhandlung gezeigt werden soll, kann man sich mit Vorteil auf diesem Arbeitsgebiet der Refraktometrie bedienen, die auch früher schon bei niedermolekularen Stoffen zur Dichtebestimmung herangezogen worden war.

A) Theoretische Grundlagen des Verfahrens.

In der Lorentz-Lorenz'schen (L. L.)-Beziehung werden Dichte und Brechungsindex in einfacher Weise miteinander verknüpft.

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

MR	=	Molrefraktion
M	=	Molgewicht
d	=	Dichte
n	=	Brechungsindex

Hierbei ist die Molrefraktion gleich der Summe der Atomrefraktionen und der entsprechenden konstitutionsabhängigen Zusatzglieder.

Diese additive Beziehung kann man bei einfürmig gebauten Verbindungen, in welchen sich also das gleiche Bauelement rhythmisch wiederholt, in zweckmäßiger Weise anders ausdrücken. Am Beispiel der einfachsten Verbindungsklasse der Paraffine, soll diese Umformung erläutert werden.

Bei normalen Paraffinen der allgemeinen Summenformel $H(CH_2)_nH$ kann man die Gesamtmolrefraktion in der üblichen Summenbeziehung $(2n + 2) \times MR_H + n \times MR_C$ wiedergeben. Übersichtlicher wird die Formulierung, wenn die Molrefraktion der Grundmolekel — im Falle der Paraffine — CH_2 — benutzt wird. Der Gesamtwert der Molrefraktion läßt sich dann durch $n \times MR_{CH_2} + 2 \times MR_H$ ausdrücken. Die prakti-

²⁾ Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. Bd. 13, 864 (1941).

schen Konsequenzen, die sich aus der Einführung der Grundmolekel ergeben, sollen am Beispiel einiger Paraffin-Kohlenwasserstoffe diskutiert werden.

Wenn man von der aus Dichte und Brechungsindex berechneten Molrefraktion der Kohlenwasserstoffe den Molrefraktionswert der zwei endständigen Wasserstoffatome substrahiert, erhält man die Molrefraktion $n \times (\text{CH}_2)$. Division durch n gibt die Molrefraktion der Grundmolekel — CH_2 — die für alle normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffe identisch sein sollte. Wie Tabelle I zeigt, ist dies beim Pentan, Heptan und Nonan der Fall.

Tabelle I.

	Gesamtmolrefraktion für die D-Linie	Molrefraktion für $(\text{CH}_2)_n$	Molrefraktion für CH_2
<i>n</i> -Pentan	25,23	23,03	4,74
<i>n</i> -Heptan	34,54	32,34	4,62
<i>n</i> -Nonan	43,80	41,60	4,60

Aus diesen wenigen Beispielen ergibt sich für die Molrefraktion der Grundmolekel normaler aliphatischer Kohlenwasserstoffe der Wert 4,6, der, wie Tabelle II zeigt, auch bei höhermolekularen, normalen Kohlenwasserstoffen die optische Brechung in quantitativer Hinsicht gut beschreibt (siehe Lupulen in Tab. II).

Wenn man fortschreitend die Zahl der Grundmolekeln steigert, gelangt man zu immer höher molekularen Produkten und schließlich zu den typischen makromolekularen Stoffen, den Polyäthylenen oder Lupulen. Es ist nun leicht einzusehen, daß bei solchen Riesenmolekülen die Molrefraktion der endständigen Wasserstoffatome (in den schematisierten Formeln I und II: R) bei der Berechnung der Gesamtmolrefraktion überhaupt nicht mehr ins Gewicht fällt. Maßgebend für die Gesamtbrechung ist bei hochpolymeren Stoffen also nur die Grundmolekel, in welcher sich die Wechselwirkung zwischen Licht und Bindungselektronen abspielt.

Diese Schlußfolgerung wird in einleuchtender Weise bestätigt, wenn man in der L. L.-Formel das Molgewicht, bezw. die Molrefraktion des makromolekularen Stoffes ausdrückt als Produkt als Molgewicht bezw. Molrefraktion der Grundmolekel und dem Polymerisationsgrad P

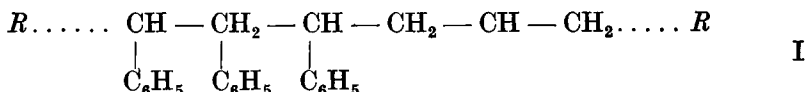
$$P \cdot MR_{\text{GM}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{P \cdot M_{\text{GM}}}{d} \quad \begin{array}{l} MR_{\text{GM}} = \text{Molrefraktion der Grundmolekel} \\ M_{\text{GM}} = \text{Molgewicht der Grundmolekel} \end{array}$$

Aus dieser Gleichung geht ohne weiteres hervor, daß bei einheitlichen makromolekularen Stoffen bekannten Aufbaus das Gesamt molgewicht

nicht eingeht und die optische Brechung einzig und allein durch die Grundmolekel gekennzeichnet ist. Diese einfache Betrachtungsweise, die sich aus dem Additivitätsprinzip ergibt, hat sich bis jetzt lückenlos an einheitlichen, makromolekularen Stoffen bewährt (siehe Tabelle II).

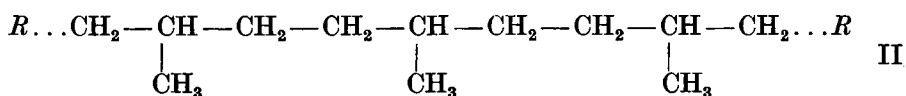
Von den vier Größen, die in der L. L.-Formel auftreten, sind Brechungsindex und Dichte experimentell zugänglich. Wenn man außer diesen beiden Werten rein hypothetisch die Molrefraktion der Grundmolekel in die L. L.-Formel einsetzt, ergibt sich für M das Molgewicht der Grundmolekel.

Beim Polystyrol I z. B. baut im Wesentlichen die Gruppierung —CH—CH_2 die Kette auf.



Wenn man, wie oben angedeutet, Dichte und Brechungsindex sowie die Molrefraktion der Grundmolekel als Summe der Atomrefraktionen in die L. L.-Formel einführt, erhält man für M den Wert 104, der mit dem theoretischen Molgewicht der Grundmolekel 104 übereinstimmt. Wie die Tabelle II zeigt, ist diese Beziehung zwischen Brechungsindex und Dichte bei allen untersuchten makromolekularen Stoffen bekannten Aufbaus erfüllt.

Sehr einleuchtend wird der eben skizzierte innere Zusammenhang beim Polyisobutylen II bestätigt.



Wie die Formel II zeigt, hat die für diese Berechnung verantwortliche Grundmolekel die Zusammensetzung C_4H_8 oder $4 \times (\text{CH}_2)$. Man weiß aus der systematischen Erforschung isomerer, aliphatischer Heptane,³⁾ daß bei wenig verzweigten Kohlenwasserstoffen die Abweichung von der Additivität gering ist. Dies ist auch die Ursache dafür, daß die Brechungsindices von Polyisobutylen und Polyäthylen (Lupulen) fast identisch sind. Man kann infolgedessen auch beim Polyisobutylen die Methylengruppe als Grundmolekel und kleinstes Resonanzsystem betrachten.

Es ist weiterhin vorauszusehen, daß nicht nur einheitliche Makromolekeln, sondern auch Mischpolymerisate mit zwei und drei Kompo-

³⁾ J. P. Wibaut u. Mitarbeiter, Rec. trav. chim. Pays-Bas 58, 329 (1939).

Tabelle 2.

Stoff	Methode d. Dichtebest.	Brechungsindex n _D ²⁰	Molrefr. ber.	Mol.-Gewicht nach theoret. L. L. gef.	Dichten experimentell ber. n. L. L.	bish. bek.	Brechungsindex. bish. bekannt	Kompensatorstellung
Polystyrol L	Hg pykn.	1,5851 ±0,0002	33,343	104,4 104	1,051 1,045	1,05	1,610*	34
Polystyrol IV	MK	1,5873	33,343	103,8 104	1,041	1,05	—	34
	Hg pykn.	1,5873 ±0,0002	"	106,2 104	1,065 1,035	1,05	—	
Oppanol 15 Polyisobutylen	Hg pykn.	1,5099	18,472	56 56	0,906	—	—	40
	"	"	"	55,8 56	0,902	—	—	
	"	"	"	57,5 56	0,931 0,931	—	—	
Oppanol B 115 Polyisobutylen	H ₂ O pykn.	1,5092 ±0,0003	18,472	57,9 56	0,938	0,95 (Opp. B200)	—	40
	Hg pykn.	1,5170	4,618	14,1 14	0,922	—	—	
Lupulen 8—9000 Polyäthylän	"	"	"	13,9 14	0,912	—	—	39
	"	"	"	13,7 14	0,90	—	—	
	"	±0,0002	"	"	0,917	—	—	
Polyvinylacetat Mowilith 20	MK	1,4680	20,126	84,8 86	1,164	—	—	42
	Hg pykn.	"	"	91,0 86	1,253	—	—	
	"	"	"	87,3 86	1,206	—	—	
	"	"	"	86,5 86	1,194	—	—	
Polyvinylacetat Mowilith 50	MK	1,4671	20,126	86,4 86	1,191	—	—	42
	Hg pykn.	"	"	86,5 86	1,193	—	—	
	"	"	"	87,5 86	1,204	—	—	
Polyvinylchlorid PCU 3	MK	±0,0002	14,103	60,8 62,5	1,336	—	—	42
Polyacrylsäureäthyl- ester	Hg pykn.	1,4680 ±0,0002	24,744	98,6 100	1,108	—	—	42
	Folie H ₂ O pykn.	1,6847 ±0,0002	59,190	190,7 193	1,238	1,2	—	5
Igamid 50	Hg pykn.	1,5172 ±0,0002	31,141	112,4 113	1,095	1,13	—	39,5

*) Rec. trav. chim. Pays-Bas 52, 709 (1933).

nennten bei bekanntem Prozentgehalt die L. L.-Gleichung erfüllen. Anstelle der einfachen Molrefraktion und des einfachen Molgewichts treten die additiven Werte, die sich aus dem Prozentgehalt der einzelnen Komponenten leicht errechnen lassen. Bei den Buna *S* und Buna-*N*-Sorten wechselnder Zusammensetzung sowie einem ternären Gemisch war die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Wert gut (siehe Tabelle).

Theoretisch ist auch die Gültigkeit der L. L.-Beziehung in ihrer Anwendung auf Gemische von makromolekularen Stoffen zu fordern. Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, zeigten aber, daß der Brechungsindex weitgehend von dem Bedeckungsanteil des Prismas durch die einzelnen Komponenten und damit von allen jenen Faktoren abhängt, die man gewöhnlich als „Verträglichkeit“ von Kunststoffen bezeichnet.⁴⁾

Aus den besprochenen Beispielen geht hervor, daß auch bei makromolekularen Verbindungen Dichte und Brechungsindex über die Molrefraktion und das Molgewicht der Grundmolekel im Sinne der L. L.-Gleichung miteinander verknüpft sind. Durch die Bestätigung der L. L.-Beziehung, auch an Mischpolymerisaten, wird erneut die Anschauung gestützt, daß der Brechungsindex praktisch unabhängig von der Gestalt und Größe der Molekel ist. Auch die Reihenfolge der einzelnen Bausteine scheint auf den Brechungsindex keinen Einfluß zu haben. Der direkte experimentelle Beweis für die Unabhängigkeit des Brechungsindex für die Molekülgröße läßt sich auch sehr leicht durch die Vermessung von Substanzen verschiedenen Molekulargewichts erbringen (siehe Tabelle).

Bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse ist es demnach nicht möglich, auf der Grundlage der Refraktometrie eine Molekulargewichtsbestimmung aufzubauen. Theoretisch wäre eine Abhängigkeit des Brechungsindex von der Molgröße dann zu erwarten, wenn die beiden Endgruppen *R* (siehe Formel I und II) bekannt und bei der Refraktion ins Gewicht fallen würden. Dies ist aber bei den untersuchten Beispielen nicht der Fall.

Nachdem so die Bedeutung des Einzelbausteins für die Brechung erkannt und gesichert ist, kann man jetzt umgekehrt bei Kenntnis des Brechungsindex, der Molrefraktion und des Molgewichts der Grundmolekel makromolekularer Stoffe die Dichten errechnen. Den so gewonnenen Dichtewerten ist aus den eingangs erwähnten Gründen der Vorzug zu geben. Jedoch soll nicht versäumt werden, auf die Grenze dieser Bestimmungsmethode aufmerksam zu machen.

⁴⁾ Nähere Einzelheiten sind aus Abschnitt C zu ersehen.

Die L. L.-Formel wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Wellenlänge des die Schwingung anregenden Lichts unendlich groß gegen die Eigenfrequenz des zu untersuchenden Stoffes ist. Beim Arbeiten mit sichtbarem Licht ist diese Forderung bei Stoffen, deren Eigenabsorption bei sehr kurzen Wellen liegt, hinreichend erfüllt. Bei Stoffsystemen dagegen, deren Absorptionsbereich bereits im Sichtbaren liegt, gelangt man in das Gebiet der anormalen Dispersion, wo die L. L.-Beziehung ihre Gültigkeit verliert. Es ist deshalb zweckmäßig, tiefgefärbte, technische Produkte durch Umfällen vorher zu reinigen.

Ein weiterer grundsätzlicher Einwand gegen diese Methode der Dichtebestimmung besteht in der Konstitutionsabhängigkeit der Atomrefraktionen. Es ist z. B. nicht gleichgültig, ob ein Kohlenstoffatom primär, sekundär oder tertiär in einer Verbindung vorliegt. Diese Verhältnisse sind sehr gut bei den verschiedenen Heptanen untersucht.⁵⁾ Es zeigt sich nämlich, daß die Polarisierbarkeit um so mehr absinkt, je kompakter die Molekel gebaut ist.

Besonders groß ist die Empfindlichkeit des Additivitätsprinzips gegen konstitutive Änderungen am System mit konjugierten Doppelbindungen, bei optisch aktiven Verbindungen und bei stereoisomeren Äthylenderivaten. Diese Anomalien gehen darauf zurück, daß sich die innermolekulare und zwischenmolekulare Polarisation gegenseitig verstärken aber auch abschwächen kann.

Für die im wesentlichen nach anderen Prinzipien aufgebauten makromolekularen Verbindungen, spielen diese noch unübersichtlichen Verhältnisse eine untergeordnete Rolle. Makromolekulare Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen z. B. sind noch unbekannt. Dagegen werden sicher die Eigenschaften cis-trans-Isomere hochmolekularer Äthylenderivate wesentlich durch die räumliche Anordnung bestimmt.⁶⁾ Weiterhin liegt bei den Polymerisationsprodukten von Vinylmonomeren das Verhältnis von sekundärem zu tertiärem Kohlenstoff so sehr zu Gunsten des sekundär gebundenen Kohlenstoffs, daß mit der Gültigkeit des Additivitätsprinzips zu rechnen ist.

Es steht also zu erwarten, daß die mit Hilfe des Brechungsindex unter Benützung der L. L.-Formel errechneten Dichtewerte in solchen einfacheren Fällen auch aus theoretischen Gründen einen hohen Grad von Sicherheit besitzen. Jedoch ist Reinheit und Einheitlichkeit sowie die Kenntnis des Aufbauprinzips die unerläßliche Voraussetzung zu einer erfolgreichen Bestimmung der Dichte. Deshalb müssen makromolekulare

⁵⁾ J. P. Wibaut u. Mitarbeiter, Rec. trav. chim. Pays-Bas 58, 329 (1939).

⁶⁾ Vielleicht läßt sich auf diesem Wege eine weitere Stütze für die Anschauung Staudingers über die cis-trans-Isomerie von Kautschuk und Balata beibringen.

Stoffe, in welche in sekundärer Reaktion Substituenten eingeführt werden, vor der refraktometrischen Auswertung auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden.

Es liegt nahe, auch die Lichtabsorption makromolekularer Stoffe auf den Einzelbaustein zurückzuführen. Houwink und Mitarbeiter⁷⁾ zeigten gelegentlich einer Untersuchung über Kondensations- und Polymerisationsabläufe mit Hilfe von Absorptionsmessungen und optischer Brechung, daß diese Parallele weitgehend besteht; jedoch wurden in dieser Arbeit keine allgemeineren Schlußfolgerungen gezogen.

B) Ergebnisse und Beschreibung der Versuche.

Wie aus dem theoretischen Teil der Arbeit hervorgeht, war zur Prüfung der Anwendbarkeit der L. L.-Beziehung auf makromolekulare Stoffe die Kenntnis ihrer Dichten notwendig. Die Dichtebestimmungsmethoden waren hierbei weitgehend durch die Eigenschaften der Stoffe vorgezeichnet.



Abb. 1.

Substanzen, die ohne Zersetzung plastisch werden, wie Superpolyamide, Kohlenwasserstoffe, und manche Vinylpolymerisate, wurden in ein einfaches Pyknometer eingeschmolzen, und mit Quecksilber als Füllmittel das Volumen bestimmt. Durch energisches Schütteln unter der Vakuumblocke wurden die letzten Luftreste entfernt. In der Tabelle ist diese Methode als „Hg pykn.“ bezeichnet.

Thermolabile Stoffe, wie die Cellulosederivate wurden zu blasenfreien Filmen gegossen, hier- auf zur Gewichtskonstanz gebracht und in üblichen 25 ccm Wasser Pyknometer das Volumen ermittelt. Auch hier hat sich das Anlegen von Vakuum zur Entfernung von Luftbläschen bewährt. Substanzproben, die von der Industrie in kompakter, blasenfreier Form geliefert wurden und nur wenig Verunreinigung enthalten, wurden ohne weitere Vorbehandlung direkt zur Dichtebestimmung gebracht. Die unter Benutzung eines Wasser-Pyknometers durchgeführten Dichtebestimmungen sind in der Tabelle mit der Abkürzung „H₂O pykn.“ geführt.

Einige Dichtebestimmungen wurden zu Anfang der Untersuchung in einem 25 ccm Meßkölbchen vorgenommen. Es wurde auf dem Boden des Kölbchens ein blasenfreier Film erzeugt, der bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Durch Auswägen mit Quecksilber erhält man in einfacher Weise das Volumen; doch ist dieses Bestimmungsverfahren zeitraubend und wegen der Möglichkeit der Ablösung des Filmes von der Gefäßwand unsicher. Dieses Arbeitsverfahren ist in der Tabelle als „MK“ angegeben. Die Ermittlung des Brechungsindex wurde im Abbe-Refraktometer im reflektierten Licht vorgenommen. Die Substanzen werden gelöst und auf das Prisma des Abbe-Refraktometers aufgebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der zurückbleibende Film nach einem Tage ausgemessen. Die Brechung kann demnach nur an löslichen Stoffen bestimmt werden. Die Dicke der Filme beträgt 20—30 μ . Bei der geringen Schichtdicke sind diese Filme nach einem

⁷⁾ I. H. de Boer, R. Houwink, J. F. H. Custers, Rec. trav. chim. Pays-Bas 52, 709 (1933).

Tage praktisch lösungsmittelfrei, wofür auch die Konstanz des Brechungsindex spricht. Der Substanzaufwand ist außerordentlich gering. Wenige Milligramm reichen zu einer Bestimmung aus. Bei Einhaltung einer Filmdicke von 20—30 μ ist in den meisten Fällen die Scharfeinstellung der Trennungslinie zwischen Hell und Dunkel nicht schwierig. Bei sehr vielen makromolekularen Stoffen treten aber — besonders bei senkrechter Stellung des Fernrohrs, d. h. bei maximaler Beleuchtung — mehrere Linien auf, die bezüglich Sichtbarkeit und Schärfe außerordentlich stark von der Kompensatorstellung des Refraktometers abhängen. Um das Aufsuchen dieser Linien zu erleichtern, wurde die Kompensatoreinstellung maximaler Sichtbarkeit in der Tabelle niedergelegt.

Der Auswertung unter Benutzung der L. L.-Formel wurde im allgemeinen die Grenzlinie, d. h. der höchste Wert, zugrunde gelegt; doch wurden in manchen Fällen auch ausgeprägt starke Linien zur Berechnung herangezogen. Der äußerste Abstand der Linien kann beträchtlich sein. Bei Acetyl- und Nitrocellulose beträgt die Aufspaltung bis zu 5 Einheiten der dritten Dezimale des Brechungsindex.

* * *

Die meisten der zur Untersuchung gelangten makromolekularen Stoffe wurden vorher durch CH-Bestimmung auf ihre Reinheit geprüft. Die Analysenergebnisse befinden sich am Schluß der Abhandlung. Zur Berechnung der Molrefraktion wurden die Werte von Eisenlohr benutzt.⁹⁾

C) Beiträge zur analytischen Untersuchung makromolekularer Stoffe.

Nach der Entwicklung des Abbe-Refraktometers wurden viele Substanzen durch ihren Brechungsindex charakterisiert und bei strittigen Konstitutionsfragen zur Entscheidung herangezogen. Auch bei Makromolekeln kann man sich jetzt, nachdem die Bedeutung der Grundmolekel für die Brechung erkannt ist, des Brechungsindex in Verbindung mit der Dichte als Reinheitskriterium bedienen. Liegt ein Mischpolymerisat unbekannter Zusammensetzung vor, so kann der Anteil der einzelnen Komponenten in bekannter Weise aus einer Eichkurve abgelesen werden.

Diese Anschauung wird weitgehend durch Vermessung von Mischpolymerisaten vom Typ des Buna *S* und Buna *N* gestützt.¹⁰⁾ Buna *S* ist ein Mischpolymerisat aus Butadien und Styrol, Buna *N* ein solches aus Butadien und Acrylnitril. In der Abb. 2 ist die Mischreihe von Buna *S* graphisch dargestellt.

Wenn auch die Kurve wegen fehlender Meßpunkte in ihrem Verlauf

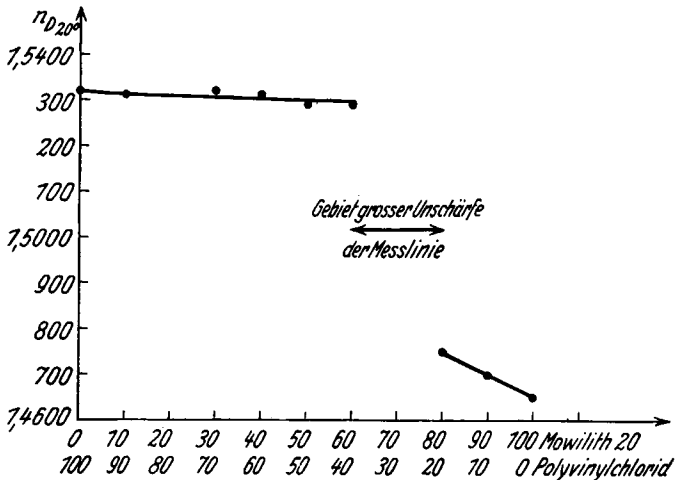
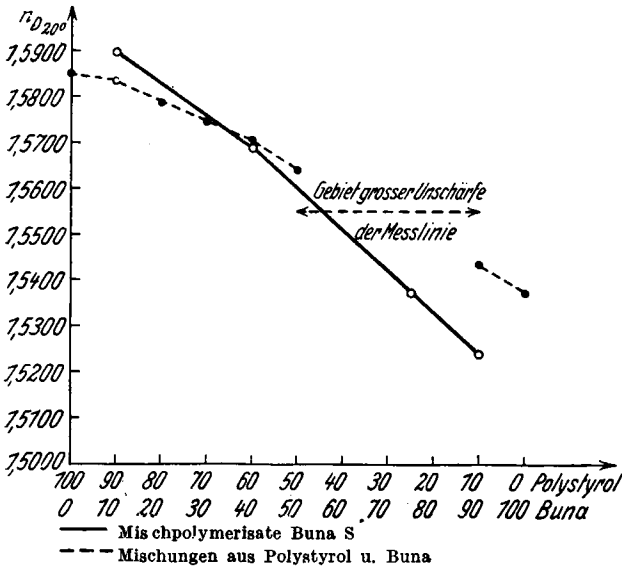
⁹⁾ Eisenlohr, Z. phys. Chem. 75, 585 (1910); 79, 129 (1912).

¹⁰⁾ Herrn Dir. Dr. E. Konrad, I. G. Farbenindustrie A. G., bin ich für die Überlassung von Mischpolymerisaten zu besonderem Dank verpflichtet.

noch nicht endgültig gesichert ist, so ist ihre analytische Brauchbarkeit ohne weiteres zu erkennen. Anders beim Buna N. Hier liegen wegen der

fast übereinstimmenden Größe des Molgewichts und der Molrefraktion von Butadien und Acrylnitril die Mischwerte sehr nahe beieinander (siehe Tabelle). Eine analytische Auswertung ist deshalb unmöglich.

Einen schwierig zu deutenden Befund ergibt die Bestimmung des Brechungsindex von Filmen, die durch Eintrocknen einer Lösung von zwei Kom-



ponenten gewonnen werden, z. B. Polyvinylacetat und Polyvinylchlorid oder Polystyrol und Buna. Unter der Voraussetzung, daß die Bedeckung des Prismas dem prozentualen Anteil der einzelnen Komponenten entsprechend erfolgte, wäre ein mit der Eichkurve der Mischpolymerisate weitgehend übereinstimmender Kurvenverlauf zu erwarten. Wie

Abb. 2 und 3 zeigen, wird das Bild weitgehend durch alle jene Vorgänge getrübt, die man unter dem Sammelbegriff „Verträglichkeit von Kunststoffen“ zusammengefaßt hat. Mischungen von Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat z. B. verhalten sich bei der refraktometrischen Vermessung so, als wenn bis zu einem Prozentgehalt von etwa 30% Polyvinylchlorid nur eine Komponente, nämlich das Polyvinylchlorid vorhanden wäre. Über ein Gebiet großer Unschärfe der Meßlinie erscheint ohne erkennbaren Übergang der Brechungsindex von Polyvinylacetat (siehe Abb. 2).

Prinzipiell gleichartig, wenn auch wegen der chemischen Ähnlichkeit gemildert, liegen die Verhältnisse bei dem System Polystyrol-Buna (siehe Abb. 1). Ob eine starke Beeinflussung der Löslichkeit durch die Gegenwart der zweiten Komponente hierfür verantwortlich zu machen ist, oder sich sprunghafte Vorgänge wie an Emulsionen abspielen, kann mit der Refraktometrie allein nicht entschieden werden. Doch scheint es aussichtsreich, die Bestimmung des Brechungsindex zum Studium der Verträglichkeit von Kunststoffen und zur Erforschung des Aufbaus von Filmen aus mehreren Komponenten heranzuziehen.

Prüfung der Reinheit der verwandten makromolekularen Stoffe durch Verbrennung.

Polystyrol:

Polystyrol IV

3,924 mg Sbst.: 13,254 mg CO₂, 2,730 mg H₂O

(C₈H₈)_x (104) Ber. C 92,2 H 7,70
Gef. C 92,12 H 7,78.

Polystyrol L

3,367 mg Sbst.: 11,371 mg CO₂, 2,391 mg H₂O

Ber. C 92,2 H 7,70
Gef. C 92,11 H 7,95.

Oppanol bei 120° i. V. getrocknet:

10,622 mg Sbst. nehmen 0,198 mg ab

3,308 mg Sbst.: 10,281 mg CO₂, 4,120 mg H₂O

(C₄H₈)_x (56) Ber. C 85,6 H 14,3
Gef. C 84,76 H 13,93.

Lupulen 8000—9000:

7,524 mg Sbst. bei 150° i. V. getrocknet: Abnahme 0,026 mg

3,174 mg Sbst.: 9,935 mg CO₂, 4,064 mg H₂O

(CH₂)_x (14) Ber. C 85,6 H 14,3
Gef. C 85,37 H 14,33.

Polyvinylacetat:

5,548 mg Sbst.: bei 80° i. V. getrocknet: Abnahme 0,111 mg
 5,388 mg Sbst.: 10,880 mg CO₂, 3,383 mg H₂O
 (C₄H₆O₂)_x (86) Ber. C 55,8 H 6,97
 Gef. C 55,07 H 7,03.

Polyvinylchlorid PCU₃:

4,375 mg Sbst. bei 50° i. V. getrocknet: Abnahme 0,041 mg
 4,230 mg Sbst.: 5,872 mg CO₂, H 1,830 mg H₂O
 (C₂H₃Cl)_x (62,5) Ber. C 38,40 H 4,80
 Gef. C 37,86 H 4,84.

Igamid 50:

4,601 mg Sbst. bei 150° i. V. getrocknet: Abnahme 0,355 mg
 4,206 mg Sbst.: 9,858 mg CO₂, 3,749 mg H₂O
 (C₁₂H₂₂O₂N₂)_x (226) Ber. C 63,8 H 9,75
 Gef. C 63,92 H 9,97.

Cellit 800:

4,012 mg Sbst. bei 80° i. V. getrocknet: Abnahme 0,199 mg
 3,788 mg Sbst.: 6,897 mg CO₂, 1,915 mg H₂O
 (C₁₂H₁₆O₈)_x (288) Ber. C 49,9 H 5,55
 Gef. C 49,69 H 5,65.

Nitrocellulose E. 620 (Dinitrat):

12,938 mg Sbst. bei 70° i. V. getrocknet: Abnahme 0,330 mg =
 = 2,55%
 3,633 mg Sbst.: 3,749 mg CO₂, 1,134 mg H₂O
 4,235 mg Sbst.: 0,420 cm² N₂, 21°, 716 mm
 C₆H₈O₉N₂ (252) Ber. C 28,6 H 3,18 N 11,1
 Gef. C 28,16 H 3,49 N 10,85.

Buna:

4,295 mg Sbst.: 13,782 mg CO₂, 3,853 mg H₂O, 0,082 mg Rückstand
 (C₄H₆)_x (54) Ber. C 88,9 H 11,1
 Gef. C 89,27 H 10,23.

Dem Direktor des Deutschen Forschungsinstitut für Kunststoffe, Herrn Prof. Dr. Eugen Müller, der die Arbeit in der großzügigsten Weise unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank. Ebenso danke ich Herrn Direktor Dr. O. Bayer, I. G. Farbenindustrie A. G. und Herrn Dr. Schloffer, I. G. vielmals für die bereitwillige Unterstützung meiner Arbeit.

Fräulein Ria Brauneis und Fr. Liesel Rösch danke ich für ihre geschickte Mithilfe.