

## Gefrierpunkte von Polystyrollösungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und A. J. Renner.

Aus dem 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 31. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Um die Anwendbarkeit der kryoskopischen Methode zur Molekulargewichtsbestimmung an Polystyrollösungen zu überprüfen, haben wir an einer Polystyrolfraktion osmotische Drucke und Gefrierpunktserniedrigungen in Benzollösung gemessen. Es wurde die fünfte Fraktion eines ohne Peroxydzusatz bei 150° erhaltenen und durch fraktionierte Fällung in sechs Fraktionen zerlegten Polystyrols verwendet; Grundviskosität in Toluol  $[\eta] = 0,0450$  l/g.

Die kryoskopischen Messungen wurden nach der *Beckmannschen* Methode<sup>1</sup> ausgeführt und ergaben zwar sehr kleine (0,02 bis 0,06°), aber gut reproduzierbare Werte, die jedoch in scharfem Widerspruch zu den Ergebnissen der osmotischen Messungen<sup>1</sup> stehen. Am besten sieht man das, wenn man aus den Gefrierpunktserniedrigungen die thermodynamisch entsprechenden osmotischen Drucke berechnet; für Benzollösungen gilt

$$\pi \approx 4 \Delta T$$

( $\pi$ : osmotischer Druck in Atmosphären;  $\Delta T$ : Absolutwert der Gefrierpunktserniedrigung in °C).

In Abb. 1 sind die berechneten, reduzierten osmotischen Drucke  $\pi/c$  ( $c$ : Konzentration des Polymeren in g/l) dem bei 20° C gemessenen gegenübergestellt. Bei der äußerst geringen Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes ist der Temperaturunterschied von etwa 15° praktisch belanglos.

Die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Werte sind ein Mehrfaches der direkt gemessenen. Es besteht kein Zweifel, daß es sich

<sup>1</sup> Die genaue Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation von A. J. Renner, Wien 1950.

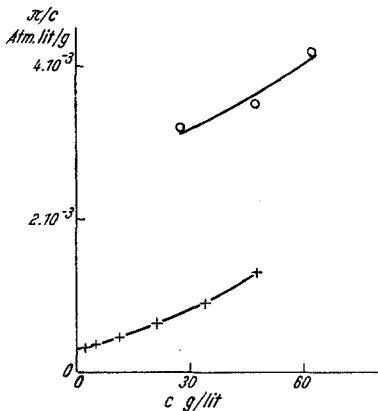


Abb. 1. Reduzierte osmotische Drucke von Polystyrol F 5 in Benzollösung.

C: berechnet aus der Gefrierpunktserniedrigung bei 5,5° C.  
+ : gemessen bei 20° C.

bei dem osmotischen Effekt um wirkliche Gleichgewichtswerte handelt. Es wären höchstens ganz kleine Fehler durch geringe permeationsfähige Anteile möglich, aber auch solche sind nach dem Verlauf der Messungen unwahrscheinlich.

Wir haben die bei der Gefrierpunktmessung ausgeschiedene feste Phase auf ihre Zusammensetzung untersucht. Diese feste Phase war niemals reines Benzol, sondern hatte in allen Fällen einen fast ebenso großen Prozentgehalt an Polystyrol wie die flüssige Phase<sup>2</sup>. Die Beweglichkeit der Polystyrolfadenmolekel als Ganzes ist offenbar zu gering, um bei der während der kryoskopischen Messung vorhandenen Kristallisationsgeschwindigkeit des Benzols von den Stellen, an denen sich festes Benzol bildet, wegdiffundieren zu können.

Die gemessenen Temperaturen sind also keine Gleichgewichtstemperaturen. Auch Messungen in anderen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff) lieferten analoge Ergebnisse.

Den zu großen kryoskopischen Effekten entsprechend, sind die daraus berechneten Molgewichte zu klein. Das trifft auch für die von *Breitenbach* und *Schneider*<sup>3</sup> angegebenen Werte zu. Die richtigen Molgewichte dieser Polymerisate können aus den dort mitgeteilten  $[\eta]$ -Werten mit der in der folgenden Mitteilung angegebenen, für unfraktionierte Polystyrole gültigen Grundviskositäts-Molgewichtsbeziehung erhalten werden.

## Die Beziehung zwischen Grundviskosität und Molekulargewicht für unfraktionierte Polystyrole.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**J. W. Breitenbach, A. J. Renner, H. P. Frank und E. Kindl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Wir haben an zwölf Polystyrolen, die unter kinetisch definierten Bedingungen gewonnen worden waren, osmotische und Viskositätsmessungen ausgeführt. In der Tabelle 1 sind die Entstehungsbedingungen der Polymerisate, in Tabelle 2 die ermittelten osmotischen und Viskositätswerte zusammengestellt.

---

<sup>2</sup> Ganz analoge Ergebnisse wurden schon von *R. Pummerer*, *A. Andriessen* und *W. Gündel*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2628 (1929) bei der Kryoskopie von Kautschuk-Benzol-Lösungen erhalten.

<sup>3</sup> *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1088 (1943).