

Zur Bestimmung der Molekulargewichte von Polystyrolen.

Von Dr. ALEXANDER SMAKULA,

I. Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

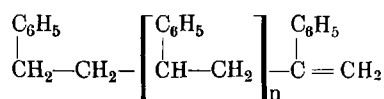
(Eingeg. 25. September 1934.)

Durch die Polymerisation des Styrols $C_6H_5-CH=CH_2$ erhielt Staudinger¹⁾ Polystyrole, deren Molekulargewichte bis zu einer halben Million reichen. Diese Verbindungen sind aus zwei Gründen von großem Interesse:

1. Sie dienen als Modelle für die Untersuchungen hochmolekularer Naturprodukte, wie Kautschuk, Cellulose, Eiweißstoffe, und

2. aus ihnen werden neuerdings künstliche Harze hergestellt, die für die Technik wichtig sind.

Nach Staudinger haben Polystyrole folgende Konstitution:



wobei $n = 1 - 5000$. Wir haben hier Moleküle, deren einzelne Gruppen sich mehrere tausend Male wiederholen.

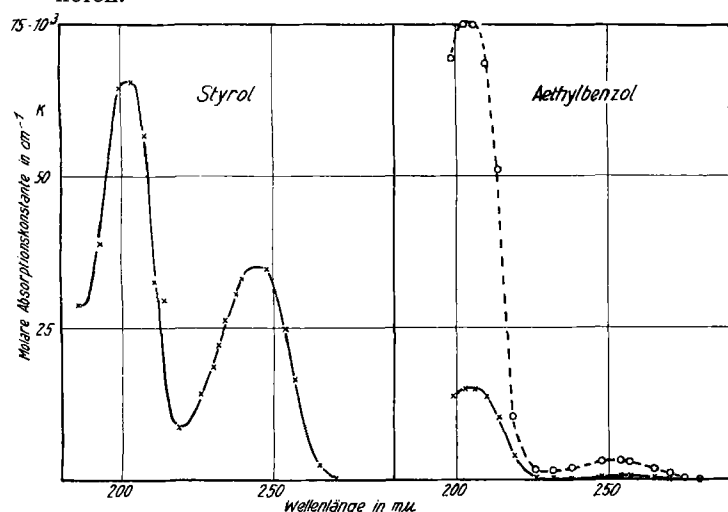


Abb. 1. Absorptionsspektren des Styrols und des Äthylbenzols in Äther. Die gestrichelte Kurve ist in einem fünfmal größeren Ordinatenmaßstab als angegeben gezeichnet.

¹⁾ H. Staudinger, Der Aufbau der hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932. Naturwiss. 22, 65 [1934].

Die Molekulargewichte der Polystyrole konnten nur bei niederen Gliedern bis zum Molekulargewicht 10 000 auf kryoskopischem Wege bestimmt werden. Bei den höheren Polystyrolen wurden die Molekulargewichte aus Viscositätsmessungen nach einer empirischen Formel von Staudinger

$$\eta = k \cdot c \cdot M$$

berechnet, wobei η = Viscositätskoeffizient, c = Konzentration, M = Molekulargewicht und k = eine Konstante. Bei der Berechnung der Molekulargewichte der hochmolekularen Polystyrole wurde angenommen, daß die Konstante k , die nur für niedermolekulare Polystyrole bestimmt wurde, auch für höhermolekulare denselben Wert hat. Die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für hochmolekulare Polystyrole wurde deshalb von manchen Autoren angezweifelt²⁾.

Es erschien wichtig, die Molekulargewichte der Polystyrole mit einer anderen Methode zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurden die Absorptionsspektren der Polystyrole aufgenommen.

Die Absorptionsspektren wurden lichtelektrisch (Doppelmonochromator, Photozellen) ausgemessen. Die molaren Absorptionskonstanten κ wurden nach der Gleichung

$$J = J_0 e^{-\kappa c d}$$

berechnet, wobei J_0 = auffallende Intensität, J = durchgelassene Intensität, c = Konzentration in Mol/l und d = Dicke der Küvette in Zentimeter.

Ein Polystyrol ist aus zwei Grundmolekülen zusammengesetzt, und zwar aus dem Styrol $C_6H_5-CH=CH_2$ und dem Äthylbenzol $C_6H_5-CH_2-CH_3$. Beide Gruppen können die Absorption hervorrufen. Um festzustellen, welchen Anteil jede von beiden Gruppen an der Absorption hat, wurden diese Verbindungen zunächst für sich untersucht (s. Abb. 1).

Das Styrol hat eine Absorptionsbande bei 202 mμ ($\kappa_m = 65 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) und eine zweite bei 245 mμ ($\kappa_m = 35 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Die Absorption des Äthylbenzols ist wesentlich anders. Die kurzwellige Absorptionsbande liegt bei

²⁾ Siehe z. B. K. Heß, Naturwiss. 22, 469 [1934] (Literatur).

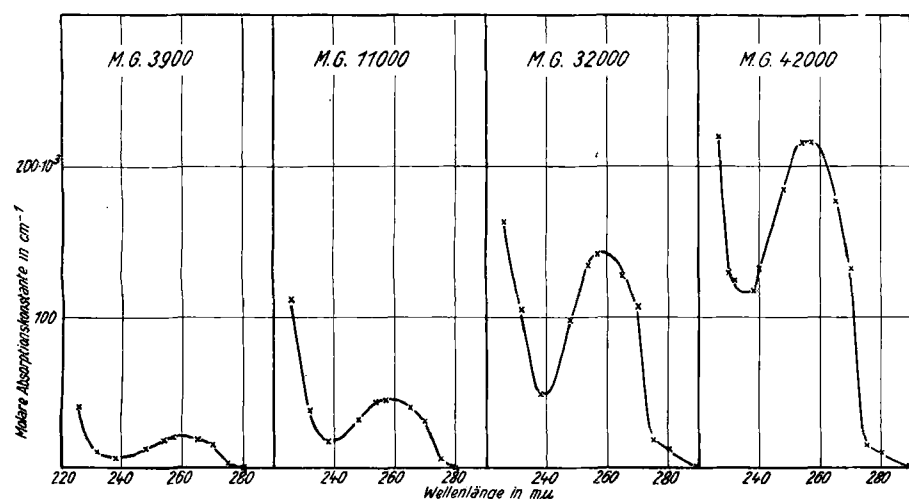


Abb. 2. Absorptionsspektren der Polystyrole vom Molekulargewicht 3900—42 000 in Cyclohexan.

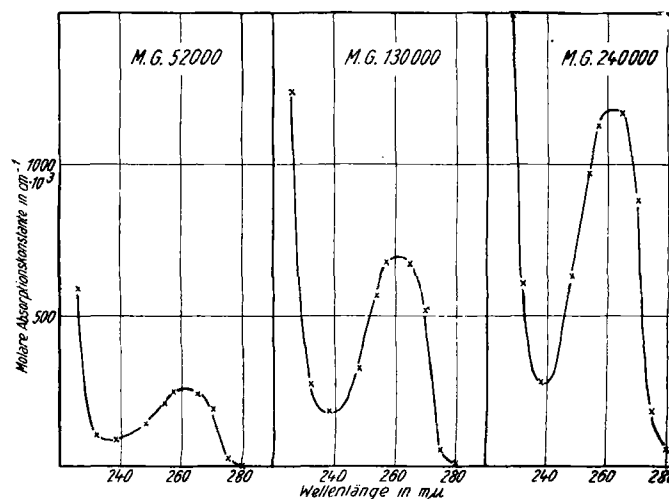


Abb. 3. Absorptionsspektren der Polystyrole vom Molekulargewicht 52 000—240 000 in Cyclohexan.

205 $m\mu$ ($\kappa_m = 15 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$), die langwellige bei 252 $m\mu$ ($\kappa_m = 0,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Die Absorption des Äthylbenzols ist identisch mit der Absorption des Benzols. Die langwellige Bande des Äthylbenzols ist rund sechzigmal schwächer als die des Styrols.

Die Absorptionskurven der Polystyrole, die in Cyclohexanolösung aufgenommen wurden, sind in Abb. 2 und 3 zusammengestellt. Die maximalen Absorptionskonstanten sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Molekulargewicht	3900	11 000	32 000	42 000	52 000	130 000	240 000
Maximale Absorptionskonstante cm^{-1}	$22 \cdot 10^3$	$46 \cdot 10^3$	$144 \cdot 10^3$	$217 \cdot 10^3$	$260 \cdot 10^3$	$680 \cdot 10^3$	$1180 \cdot 10^3$

Allen untersuchten Polystyrolen ist eine Absorptionsbande bei 260 $m\mu$ gemeinsam. Die Höhe der Absorptionsbanden nimmt mit dem Molekulargewicht zu.

Die Erhöhung der Absorptionsbanden mit dem Molekulargewicht könnte durch zwei Nebeneffekte vorge-täuscht werden:

1. Durch die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes bei den Polystyrolen und

2. durch Verunreinigung der höhermolekularen Polystyrole durch niedermolekulare.

Zur Prüfung des Beerschen Gesetzes wurde die Absorption des Polystyrols mit dem Molekulargewicht 52 000 bei vier verschiedenen Konzentrationen bestimmt. In Tab. 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2.

Konzentration in Mol/l	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$0,84 \cdot 10^{-5}$	$0,42 \cdot 10^{-5}$
Maximale Absorptionskonstante cm^{-1}	$248 \cdot 10^3$	$250 \cdot 10^3$	$260 \cdot 10^3$	$252 \cdot 10^3$

Die Konzentrationen der Polystyrole, bei denen die Absorption gemessen wurde, bewegten sich zwischen $4,20 \cdot 10^{-4}$ und $4,33 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. Die Konzentration des niedersten Polystyrols war noch fünfmal größer als die größte Konzentration des Styrols mit dem Molekulargewicht 52 000, an dem das Beersche Gesetz geprüft wurde. Wegen der schweren Löslichkeit konnte eine noch größere Konzentration nicht hergestellt werden. Deshalb wurde die Absorption des niedersten Polystyrols bei einer zehnmal kleineren Konzentration bestimmt. Aber auch hier wurde keine Abweichung vom Beerschen Gesetz gefunden.

Die Prüfung auf eine mögliche Verunreinigung der Polystyrole durch die niederen Homologen wurde auf zwei verschiedenen Wegen vorgenommen.

Die Löslichkeit der Polystyrole im Äther nimmt sehr stark mit steigendem Molekulargewicht ab. Im benutzten Konzentrationsbereich lösen sich nur die Polystyrole bis zum Molekulargewicht 32 000. Die höheren sind praktisch unlöslich. Zur Prüfung der Verunreinigung wurden die Polystyrole mit den Molekulargewichten 52 000 und 130 000 mit Äther ausgewaschen. Wenn diese Polystyrole durch niedere Homologen verunreinigt werden, so müßten die letzteren in den Äther übergehen. Der Waschäther zeigte aber keine Absorption. Daraus können wir schließen, daß die Polystyrole keine Verunreinigungen enthielten.

Außerdem wurde das Polystyrol mit dem Molekulargewicht 52 000 von Prof. Staudinger fünfmal umgefällt

und eine Woche im Hochvakuum gehalten. Die Höhe der Absorptionsbande des umgefällten Präparates stimmte mit der des ursprünglichen Präparates vollkommen überein. Auch dieses Resultat spricht dafür, daß die Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden von Polystyrolen mit dem Molekulargewicht den Polystyrolen selbst zuzuschreiben ist.

In Abb. 4 ist der Zusammenhang zwischen der Höhe der Absorptionsbanden und dem Molekulargewicht der

Polystyrole graphisch dargestellt. Die Intensität der Absorptionsbanden nimmt direkt proportional mit dem Molekulargewicht zu. Die kleinen Abweichungen der Meßpunkte erklären sich aus geringen Konzentrationsschwankungen: die Polystyrole sind auch in Cyclohexan schwer löslich.

Aus dem Vergleich der Absorption der Grundmoleküle (Styrol und Äthylbenzol) mit der der Polystyrole ergibt sich die Zuordnung:

Die langwellige Absorptionsbande des Styrols ist sechzigmal so stark wie die des Äthylbenzols. Da beide Gruppen in den Polystyrolen durch gesättigte Kohlenwasserstoffe voneinander getrennt sind, können wir annehmen, daß sie sich gegenseitig nicht merklich beeinflussen, wie das auch bei den anderen Verbindungen der Fall ist³⁾. Ein Styrolkern kann also so stark absorbieren

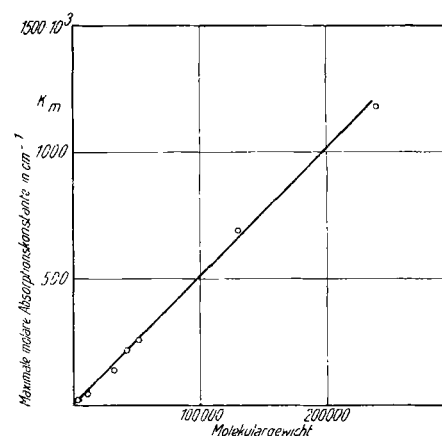


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der maximalen molaren Absorptionskonstante und dem Molekulargewicht der Polystyrole.

wie 60 Äthylbenzolkerne. Der Styrolkern soll nach der Formel (1) in allen Polystyrolen nur einmal im Molekül vorkommen. Falls die Absorptionsbanden der Polystyrole dem Styrol angehören, müßte ihre Höhe bei allen Gliedern konstant sein. Oder aber die Anzahl der Styrolkerne müßte mit dem Molekulargewicht zunehmen. Es würde dann auf ein Molekulargewicht von 6500, d. h. auf rund 60 Grundmoleküle, ein Styrolkern entfallen. Nach den Raman-Untersuchungen von Signer und Weiler⁴⁾ kommt in den Polystyrolen weniger als eine Äthylenbindung (Styrolkern) auf 250 Grundmoleküle.

Die Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden mit dem Molekulargewicht und die angeführten Raman-Untersuchungen sprechen gegen die Annahme, daß die Absorption der Polystyrole durch die Äthylenbindungen verursacht wird. Wahrscheinlich sind in den Polystyrolen überhaupt keine Äthylenbindungen vorhanden.

Wir müssen die Absorption der Polystyrole den Äthylbenzolkerne oder, besser gesagt, deren Phenylresten zuschreiben. Jeder Phenylrest wird dabei als ein selbständiger Chromophor betrachtet. Mit dieser An-

³⁾ A. Smakula, diese Ztschr. 47, 657 [1934].

⁴⁾ R. Signer u. J. Weiler, Helv. chim. Acta 15, 649 [1932].

nahme stimmt nicht nur die Zunahme der Absorption mit dem Molekulargewicht, sondern auch die absolute Intensität der Absorptionsbanden überein. Die maximale molare Absorptionskonstante der langwelligen Absorptionsbande des Äthylbenzols beträgt $0,60 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Aus der Absorption der Polystyrole ergibt sich für ein Grundmolekül die Absorptionskonstante zu $0,55 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten ist überraschend gut. Die Absorption der Polystyrole setzt sich demnach additiv aus der Absorption der einzelnen Phenylreste zusammen, d. h. die Absorptionsintensität eines Polystyrols ist der Zahl der im Molekül vorhandenen Phenylreste direkt proportional.

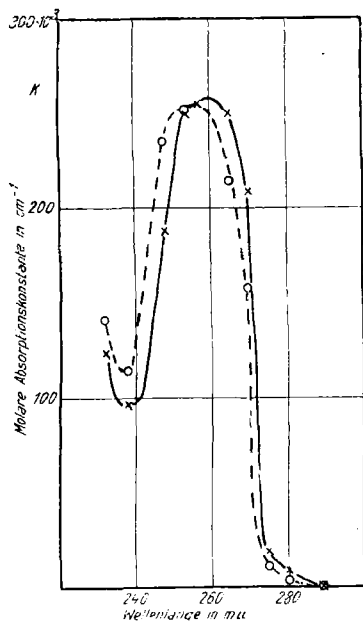


Abb. 5. Absorptionsspektren des Polystyrols mit dem Molekulargewicht 52 000 in Cyclohexan.

× — × = normal,
o — o = besonders gereinigt.

Polystyrole ermitteln. Beide Werte stimmen bis auf 10% überein. Dieses Ergebnis stimmt mit den von *Staudinger* durch Viskositätsmessungen ermittelten Molekulargewichten überein.

Zwischen dem Molekulargewicht der Polystyrole M und der maximalen molaren Absorptionskonstante κ besteht die Beziehung:

$$M : \kappa = M_0 : \kappa_0,$$

wobei M_0 = Molekulargewicht des Grundmoleküls (Äthylbenzol) und κ_0 = maximale molare Absorptionskonstante des Grundmoleküls. Die rechte Seite der Gleichung läßt sich aus den Daten des Äthylbenzols, die linke aus den der

Einer besonderen Erwähnung bedürfen noch die Resultate an mehrmals umgefällten bzw. besonders gereinigten Polystyrolen. Diese Präparate zeigen zwar keine Änderung der Absorptionsbanden gegenüber ihren Ausgangsprodukten in der Intensität, aber in der Lage. Während bei den normalen Polystyrolen die Absorptionsbanden bei $260 \text{ m}\mu$ liegen, sind sie bei den besonders gereinigten bei $255 \text{ m}\mu$ (Abb. 5). Diese Verschiebung der Absorptionsbanden, die durch den Reinigungsprozeß hervorgerufen wird, liegt wahrscheinlich an einer inneren Umlagerung in den Polystyrolen. Merkwürdig ist, daß auch Präparate, die eine Woche lang im Hochvakuum gehalten wurden, dieselbe Verschiebung der Absorptionsbanden nach kurzen Wellen zeigen.

Zusammenfassung.

In der Arbeit wurden die Absorptionsspektren der Polystyrole mit den Molekulargewichten 3900 bis 240 000 lichtelektrisch ausgemessen. Alle untersuchten Polystyrole zeigen eine Absorptionsbande bei $260 \text{ m}\mu$. Die Intensität der Absorptionsbanden nimmt direkt proportional mit dem Molekulargewicht zu. Durch den Vergleich der Absorption der Polystyrole mit der des Styrols und des Äthylbenzols ergibt sich, daß die Absorptionsbanden den Phenylresten angehören. Aus der Intensität der Absorptionsbanden wird geschlossen, daß die von *Staudinger* aus Viskositätsmessungen ermittelten Molekulargewichte der Polystyrole richtig sind. Besonders gereinigte Polystyrole zeigen eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach kurzen Wellen. Wahrscheinlich treten während des Reinigungsprozesses innenmolekulare Umlagerungen auf.

Herrn Prof. *Pohl* danke ich herzlich für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und das dauernde Interesse am Fortgang meiner Untersuchung. Herrn Prof. *Staudinger* danke ich noch besonders für die Überlassung der Präparate und für viele wertvolle Diskussionen. Auch Herr Dr. *Signer* hat mich durch seine Ratschläge unterstützt, wofür ich ihm ebenfalls danken möchte.

[A. 111.]

Über die Einwirkung von Jod auf Tussahseide.

Von Dr. H. LECUS.

Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg, Anorgan. Labor.

(Eingeg. 13. Juli 1934.)

In dem Bestreben, ein neutrales Lösungsmittel für Jod zur Wundbehandlung zu finden, hatten *K. A. Hofmann* und ich vor einiger Zeit festgestellt, daß Seide — Maulbeer und Tussah — Jod in auffallend hohem Maße, bis zu $0,186 \text{ g Jod pro g Seide}$, aufnimmt¹⁾; während Cellulosefasern wie Hanf, Jute, Ramie und andere nach gleicher Behandlung mit Jodlösung ihr Jod schnell verlieren, nimmt der Jodgehalt der Seide nur sehr langsam ab, so daß diese Fähigkeit der Seide, Jod zu lösen, in der Chirurgie für Verbandstoffe und Nähfäden praktisch bereits ausgewertet werden konnte (*Seta-Jod*²⁾). Schon damals stellten wir fest, daß die Seide neben dem freien absorbierten Jod, das sich mit Thiosulfatlösung wagt, titrieren läßt, noch überdies Jod chemisch bindet. Im folgenden habe ich das Verhalten von Tussahseide gegen freies Jod genauer untersucht.

Bei allen Versuchen wurde Tussahseide, also der Spinnfaden des chinesischen Eichenspinners *Antheraea Pernyi* verwandt.

Die Einwirkung von Jod auf entbastete Seide.

50 g Seide wurden fünf- bis sechsmal mit je $1 \text{ l } 5\%$ iger Ammoniaklösung und $20 \text{ g Ammoncarbonat}$ je 5 h ausgekocht (Wasserbad), dann heiß mit 5% iger Essigsäure, danach nochmals mit verdünntem Ammoniak und schließlich gründlich mit heißem Wasser behandelt und nach einmaligem Extrahieren mit heißem Alkohol an der Luft getrocknet. Diese lufttrockene vorbehandelte Seide bildet das Ausgangsmaterial für alle Versuche.

Die Seide wurde in Streifen von etwa 1 g mit je 100 cm^2 einer $\frac{1}{10}$ KJ_3 -Lösung, geschützt vor direktem Sonnenlicht, bei konstanter Temperatur ($19,5^\circ$) unter öfterem Umschütteln bis zu sechs Wochen aufbewahrt; durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung wurde dann festgestellt, wie weit eine Reaktion zwischen Jod und Seide eingetreten war. Aus der Abnahme des freien Jodes findet man die Menge des in der Seide substituierten Jodes + Jod-reduziert in der Seide + Jod-reduziert in der Flüssigkeit.

- Zur Bestimmung des absorbierten Jodes wurde die Seide nach der Behandlung mit Jodlösung zwischen Filterpapier abgepreßt, 24 h an der Luft verhängt, dann 24 h in ein Natronkalkvakuum gebracht, mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung versetzt und nach $4-6 \text{ h}$ (umschütteln) mit $\frac{1}{10}$ KJ_3 -Lösung zurücktitriert.
- Zur Ermittlung des gebundenen Jodes wurde die vom titrierbaren Jod befreite Seide mehrere Male mit 10% iger Thiosulfatlösung, darauf mit 5% iger Ammoniak-

¹⁾ S.-B. preuß. Akad. Wiss. 1931, 536. Siehe auch *Takeo Takahashi*, Chem. Ztrbl. 1928, II, 951.

²⁾ *A. Horwitz*, Über ein neues automatisch steril bleibendes Verband- und Wundmittel, Archiv für klinische Chirurgie 167, 749 [1931].