

erwärm't, stark mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, mit Soda gut gewaschen, abgeäthert und destilliert. Es geht unter 11 mm nach einem ganz kleinen Vorlauf und unter Hinterlassung eines geringfügigen, dunklen Rückstandes bei 210^0 bis 216^0 als hellgelbes Öl über, das bei starkem Abkühlen erstarrt. Destilliert man noch einmal, so wird das im wesentlichen bei $213-215^0$ übergehende, farblose Öl schon in Eis fest. Die auf Ton abgepreßte, schneeweisse Krystallmasse erweicht um 30^0 und schmilzt bei 31^0 .

0.1008 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₁₈H₂₀O. Ber. C 85.71, H 7.94. Gef. C 85.31, H 8.28.

Das [β -Phenyl-äthyl]-[γ -phenyl-propyl]-keton, C₆H₅.[CH₂]₂.CO.[CH₂]₃.C₆H₅, zeigt sehr schwachen, aber angenehmen Geruch und ist außer in Petroläther in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Semicarbazone konnten wir nur als dickes, nicht krystallisierendes Öl erhalten.

31. H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer und S. Wehrli¹⁾: Über hochpolymere Verbindungen, 14. Mitteilung²⁾: Über das Polystyrol, ein Modell des Kautschuks³⁾.

Aus d. Chem. Laborat. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich u. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1928.)

Die Untersuchung des Polystyrols⁴⁾ wurde vor einigen Jahren in Angriff genommen, weil es uns ein Modell für den Kautschuk zu geben schien⁵⁾, gerade so, wie der Aufbau der Cellulose am Modell des polymeren Formaldehyds erforscht wurde⁶⁾. Bei diesem einfachen synthetischen Material hofften wir, die Konstitution aufzuklären zu können, also Aufschluß über Bau und Größe des Moleküls zu erhalten, und dadurch die auffallenden physikalischen Eigenschaften des kolloiden Produktes erklären zu können⁷⁾.

¹⁾ Der experimentelle Inhalt ist in den Dissertationen von M. Brunner, Zürich 1926, und S. Wehrli, Zürich 1926, niedergelegt. Die Arbeit wurde dann von K. Frey und endlich von P. Garbsch mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft fortgeführt. Der Hauptteil letzterer Untersuchungen wird später veröffentlicht.

²⁾ 13. Mitteil.: B. 61, 2427 [1928]; 12. Mitteil.: Ztschr. angew. Chem. 1929, Januar-Heft.

³⁾ Diese Arbeit ist im Frühjahr 1926 abgeschlossen worden. Über dieselbe wurde zusammenfassend B. 59, 3031 [1926] berichtet.

⁴⁾ Wir nennen das Produkt, statt wie früher Metastyrol, Polystyrol, um eine einheitliche Nomenklatur durchzuführen, da es sich um ein hochpolymeres Produkt handelt.

⁵⁾ vergl. Kautschuk 1925, Heft 1 u. 2.

⁶⁾ H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927].

⁷⁾ Ein größerer Block von Polystyrol wurde uns von der I.-G. Farbenindustrie, Werk Wolfen, zur Verfügung gestellt, weitere Präparate von anderen Firmen der I.-G. Farbenindustrie. Die I.-G. Farbenindustrie Ürdingen unterstützte die Untersuchungen durch Lieferung größerer Mengen monoimeren Styrols. Allen diesen Firmen sei hier der wärmste Dank ausgesprochen. Ebenso danke ich Hrn. Kollegen Finger, Darmstadt, für die liebenswürdige Übersendung eines Polystyrol-Präparates. Staudinger.

Dadurch sollten sich Rückschlüsse auf die Konstitution des Kautschuks ergeben.

I. Vergleich von Polystyrol und Kautschuk.

Kautschuk und Polystyrol müssen ein ähnliches Bauprinzip haben: beide sind Kohlenwasserstoffe, die in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, sehr hochviscose kolloide Lösungen geben⁸⁾. Im festen Zustand sind sie zwar verschieden. Ein Block von Polystyrol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein hartes, zähes Glas, das sich außerordentlich schwer bearbeiten lässt. Beim Erwärmen auf 100—120° wird es elastisch und dehnbar. Man kann also das Polystyrol mit einem auf tiefe Temperatur abgekühlten Kautschuk vergleichen, der unter diesen Bedingungen keine elastischen Eigenschaften besitzt.

Einer direkten Konstitutions-Aufklärung des Kautschuks setzen sich eine Reihe Schwierigkeiten entgegen, die hier kurz angeführt werden sollen, um die Bedeutung der Versuche an dem synthetischen Material zu zeigen.

1. Es ist häufig diskutiert worden, wieweit die wichtigen Eigenschaften des Kautschuks auf Beimengungen, z. B. von Eiweißstoffen, beruhen. Diese sind schwer zu entfernen, und es entzieht sich der Beurteilung, ob beim Reinigungsprozeß, z. B. nach dem Pummererschen Verfahren, nicht ein Abbau des Kautschuks eintritt. Lösungen von nach R. Pummerer gereinigtem Kautschuk sind viel weniger viscos, als solche von Rohkautschuk. Die relative Viscosität einer 1-proz. Rohkautschuk-Lösung ist etwa 100, einer solchen von Reinkautschuk 7,71⁹⁾.

2. Durch Polymerisation des Isoprens kann man natürlich reine Produkte herstellen. Der synthetische Kautschuk verhält sich aber in vieler Hinsicht anders als der natürliche. Er löst sich vielfach nicht, sondern quillt. Synthetische Kautschuke, die durch Polymerisation von Isopren in der Wärme hergestellt sind, geben nur niederviscose Lösungen.

Dieser Unterschied von natürlichem und synthetischem Kautschuk kann auf verschiedenen Ursachen beruhen: Die Verkettung des Isoprens zum Polypren kann, worauf Steimmig hinwies¹⁰⁾, bei der Synthese verschieden von der in der Natur verlaufen. Die Isopren-Moleküle können unsymmetrisch aneinander gelagert werden, während sie bekanntlich im Kautschuk symmetrisch miteinander verbunden sind. Weiter können, und dies ist weit wichtiger, die Polypren-Ketten beim Polymerisationsprozeß, vor allem bei Gegenwart von Katalysatoren, durch Cyclisierung verändert werden. Dabei kann diese Cyclisierung entweder in einem Molekül vor sich gehen oder zwischen verschiedenen. Die Cyclisierung braucht zwischen den Faden-Molekülen nur an einzelnen wenigen Stellen zu erfolgen. In diesem Fall entstehen 3-dimensionale Makro-moleküle. Produkte, die aus solchen Gebilden aufgebaut sind, können nicht mehr in Lösung gehen, sondern nur quellen.

⁸⁾ Die relative Viscosität $\eta = t_1/t_L$ ist bei beiden Stoffen von ungefähr gleicher Größenordnung:

Polystyrol 0.1-n in Benzol je nach dem Präparat ... $\eta = 5—25$ je nach der Darstellung.
Kautschuk 0.1-n. in Benzol $\eta = 5—25$ je nach der Reinigung.

⁹⁾ vergl. die gleichzeitig in den Annalen erscheinende Arbeit von H. Staudinger und H. F. Bondy.

¹⁰⁾ G. Steimmig, B. 47, 350, 852 [1914].

3. Der Kautschuk ist als ungesättigter Kohlenwasserstoff sehr autoxydabel. Bei Kautschuk-Lösungen kann die Autoxydation am Einzelmolekül eintreten, es können aber auch die Einzelmoleküle durch Sauerstoff-Brücken zu 3-dimensionalen Molekülen verkettet werden, und darauf dürften Alterungs-Erscheinungen des Kautschuks zum Teil zurückzuführen sein, die mit einer Molekül-Vergrößerung im Zusammenhang stehen müssen; denn man beobachtet, daß gealterter Kautschuk höherviscose Lösungen liefert¹¹⁾.

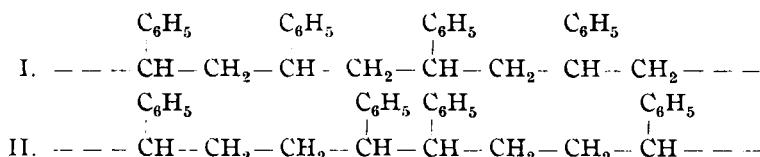
Diese Komplikationen sind beim Polystyrol nicht zu befürchten.

I. Hier liegt ein reiner Kohlenwasserstoff vor. Die Kolloidnatur muß also durch den besonderen Bau der Moleküle bedingt sein und kann nicht etwa von Verunreinigungen herrühren.

2. Diese Polystyrol-Moleküle haben einen sehr einfachen Aufbau, denn hier ist nur eine Bindung der Einzelmoleküle zu langen Ketten möglich. Eine Verknüpfung der einzelnen Ketten durch normale Valenzen zu 3-dimensionalen Molekülen ist dagegen ausgeschlossen, da diese Ketten gesättigt sind¹²⁾. Cyclisierungen können deshalb nicht stattfinden.

3. Die Polystyrole sind weiter zum Unterschied von Kautschuk nicht autoxydabel. Alterungs-Erscheinungen wurden an diesen beständigen Stoffen deshalb nicht beobachtet.

Diese Zusammenlagerung der einzelnen Moleküle zu einer langen Kette erfolgt dabei symmetrisch nach Formel I und nicht asymmetrisch nach Formel II.



Formel I kann die leichte Entpolymerisation des Polystyrols zu Styrol, auf die in der folgenden Arbeit (S. 263) eingegangen wird, erklären¹³⁾.

Zum Unterschied von der Auffassung von H. Stobbe¹⁴⁾, der mit seinen Mitarbeitern die Polymerisation des Styrols besonders eingehend untersucht hat, existiert nun nicht ein Polystyrol, sondern je nach den Bildungs-Bedingungen kann man Produkte von verschiedenen physikalischen Eigenschaften erhalten. Dabei handelt es sich hier, wie bei allen hochpolymeren Stoffen, nicht um Verbindungen, die aus gleichgroßen Molekülen zusammengesetzt sind, sondern sie bestehen aus Gemischen von Molekülen gleichen Baues, aber wechselnder Kettenlänge. Es sind also Gemische von Vertretern einer polymer-homologen Reihe, gerade so wie das Paraffin ein Gemisch von Vertretern einer homologen Reihe ist. In homologen Reihen ändern sich die physikalischen Eigenschaften mit der Molekülgröße. Gleichermaßen ist in den polynier-homologen Reihen der Fall; da sämtliche Polystyrole das gleiche Bauprinzip haben, so ist hier nur die Frage zu lösen, wie groß im Durchschnitt die Moleküle sind, um

¹¹⁾ Dabei können auch die oben erwähnten Cyclisierungen eine Rolle spielen.

¹²⁾ vergl. H. Staudinger, „Die Chemie der hochmolekularen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre“ II, Abschn. IX, Zeitschr. angew. Chem. **1929**, Januar-Hefte.

¹³⁾ Auch Polyvinylacetat und Polyvinylbromid sind analog gebaut.

¹⁴⁾ H. Stobbe und G. Posnjak, A. **371**, 499 [1909]; H. Stobbe, A. **409**, 11 [1915].

die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Polystyrole zu erklären. Chemische Unterschiede zeigen die verschiedenen Produkte nicht, da sie alle das gleiche Bauprinzip haben.

II. Bildung von Polystyrolen beim Erhitzen.

Das Styrol polymerisiert sich in der Kälte sehr langsam, erst nach Monaten oder Jahren¹⁵⁾. Rasch verläuft die Polymerisation bei höherer Temperatur; bei 180° ist sie schon nach wenigen Stunden beendet. Auch bei 250° können noch polymere Produkte erhalten werden, da sich Polystyrol erst bei über 300° entpolymerisiert. Es wurde die Polymerisation des Styrols bei 115°, 130°, 160°, 190° und 240° durchgeführt. Die Produkte, die bei höherer Temperatur entstanden sind, haben nicht die Eigenschaften des in der Kälte hergestellten Polystyrols. Sie sind neue Stoffe mit charakteristischen Unterschieden von der in der Kälte hergestellten Verbindung, und zwar ändern sich die Eigenschaften nicht sprungweise, sondern allmählich, geradeso, wie es zwischen einem Weichparaffin und einem Hartparaffin alle möglichen Übergänge gibt.

Das in der Kälte hergestellte Polystyrol ist, wie gesagt, eine äußerst zähe, glasige Masse, die sich kaum mechanisch bearbeiten, hauptsächlich nicht pulverisieren lässt. Das Produkt quillt mit organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, stark auf und löst sich sehr langsam. Die Löslichkeit ist sehr gering. 10-proz. Lösungen lassen sich nicht herstellen. Ein Tl. Polystyrol mit 10 Tln. Lösungsmittel gibt eine Gallerte. Etwa 2-proz. Lösungen sind hochviscos.

Die bei höherer Temperatur hergestellten Polystyrole sind Gläser, die immer spröder werden, also immer mehr ihre Zähigkeit verlieren, je höher die Temperatur bei der Herstellung war. Bei 240° erhält man ein leicht pulverisierbares Produkt. Ob Unterschiede in der Ritzhärte zwischen den Produkten bestehen, konnte nicht sicher festgestellt werden¹⁶⁾; diese Unterschiede sind, wenn sie vorhanden sind, sehr klein. Dagegen sind die Unterschiede in der Reißfestigkeit, die allerdings bisher nicht quantitativ untersucht wurden, außerordentlich beträchtlich. Die Produkte sind um so leichter löslich, bei je höherer Temperatur sie hergestellt sind, und zwar lösen sich diese Polystyrole, die nach dem Zerreissen weiße Pulver darstellen, in Äther leicht auf, ohne daß vorher Quellung eintritt, während bei denen bei tiefer Temperatur hergestellten mit dem Abnehmen der Löslichkeit immer stärkere Quellung bemerkbar ist. Die Lösungen von bei höherer Temperatur hergestellten Polystyrolen erwecken nicht den Eindruck von Lösungen einer kolloiden Substanz, sondern von der einer niedermolekularen organischen Verbindung, da sie sehr niederviscos sind.

Bei Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol nach der kryoskopischen Methode ergab sich, daß das Durchschnitts-Molekulargewicht dieser Polystyrol-Gemische um so geringer ist, bei je höherer Temperatur die Produkte hergestellt wurden. Diese Bestimmungen sind bis zu einem Molekulargewicht von 8–10000 mit einer Genauigkeit von etwa 15% durchzuführen; die höheren Werte beruhen mehr auf Schätzungen, und noch höhere Werte

¹⁵⁾ Die Polymerisations-Geschwindigkeit kann durch Katalysatoren beeinflußt werden. Hydrochinon ist, wie Moureu angibt, ein Stabilisator.

¹⁶⁾ Beim Untersuchen mit der Härteskala.

als 15000 sind nach der kryoskopischen Methode auch mit feinen Instrumenten nicht mehr durchführbar.

Die besprochenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Dabei werden die relativ niedermolekularen Produkte, die noch keine charakteristischen Eigenschaften der Kolloide zeigen, als Hemi-kolloide bezeichnet und die typisch kolloiden Produkte, die quellen und hochviscose Lösungen geben, als Eukolloide.

Tabelle I^{19).}

Bezeichnung	Hemi-kolloide				Übergang		Eukolloid
Temperatur der Herstellung	240°	190°	160°	130°	75°	15 ¹⁷⁾	15 ¹⁸⁾
Durchschnitts-Mol-Gew.	3500	6000	6500	10000	>16000	>20000	ca. 100000
Durchschnitts-Polymerisationsgrad	33	58	62	100	>150	>200	ca. 1000
Verflüssigungs-Temperat.	120—160°	130—180°	130—180°	145—190°	170—250°	200—270°	250—300°
Ausflußzeit einer $\frac{1}{2}\text{-n.}$ Benzol-Lsg. $t_L = 38.4 \text{ sec.}$	59	73	81	114	356	>1000	nicht bestimmbar
η in 0.2-n. Lösung, Benzol = 1	1.22	1.32	1.38	1.65	3.19	ca. 7	50—600
Löslichkeit in Äther	leicht löslich		teilweise löslich		schwer löslich		fast unlöslich
Verhalten in Benzol	löslich ohne Quellung			etwas quellbar		stark quellbar	
Aussehen	leicht zerreibbares Pulver			zähre Pulver		zähe Flocken, nicht zerreibbar	außerordentlich zähe Masse

III. Hemi-kolloides Polystyrol aus Styrol mit Katalysatoren.

Zu hemi-kolloiden Polystyrolen kommt man, außer durch Polymerisation von Styrol bei höherer Temperatur, auch durch Polymerisation mit Zinn-tetrachlorid und ähnlichen Säurehaloiden in verdünnter Lösung. Im vorigen Abschnitt sahen wir, daß bei hoher Temperatur, also bei rascher Polymerisation, kleine Moleküle entstehen. Zinn-tetrachlorid beschleunigt die Polymerisation, so daß sie schon in verdünnter Lösung in der Kälte sehr

¹⁷⁾ Anfangsprodukt der Polymerisation, noch relativ niedermolekular.

¹⁸⁾ Eupolystyrole, die je nach Herkunft sehr wechselnde Eigenschaften haben.

¹⁹⁾ vergl. auch die graphische Darstellung dieser Ergebnisse B. 59, 3031 [1926].

rasch verläuft. Dabei entstehen Produkte von der gleichen Größenordnung und den gleichen Eigenschaften wie bei 240²⁰). Die Pyrostyrole können also als identisch angesehen werden, soweit man von einer Identifizierung bei solchen Stoffgemischen überhaupt sprechen kann.

Es entstehen also hier mit Katalysatoren nicht andersartige Produkte, wie dies beim Cyclopentadien der Fall ist²¹⁾. Dort erhält man mit Zinn-tetrachlorid den Cyclopentadien-Kautschuk, der kolloid-löslich ist, während beim Erhitzen das unlösliche Polycyclopentadien entsteht. Es hat also den Anschein, daß beim Styrol die Geschwindigkeit, mit der die Polymerisation vor sich geht, die Eigenschaften des Polymeren bestimmt, die Art des Katalysators dagegen hier keinen Einfluß hat. Das ist verständlich, weil hier zum Unterschied vom Cyclopentadien die Polymerisation nur in einer Richtung unter Bildung einer langen Kette verlaufen kann.

Ein solches Polystyrol vom Durchschnitts-Molekulargewicht 3000--4000 stellt ein Gemisch von Polymer-homologen dar. Die Trennung eines solchen Produktes wurde in größerem Maßstabe durchgeführt, und durch Behandeln mit Lösungsmitteln wurde dasselbe in 5 Fraktionen zerlegt.

Tabelle 2.

	I. Fraktion leicht löslich	II. Fraktion	III. Fraktion	IV. Fraktion	V. Fraktion schwer löslich	Das nicht fraktionierte Gemisch	Zum Vergleich Polystyrol bei 240° hergestellt	Zum Vergleich Polystyrol bei 15° hergestellt
Bezeichnung	Hemi-kolloide						Eu- kolloid	
Durchschnitts- Mol.-Gew.	1100	3000	5300	7300	ca. 13000	2500	3500	ca. 100000
Durchschnitts- Polymerisations- grad	11	30	50	70	130	24	33	ca. 1000
Verflüssigungs- Temperatur	80--100°	110--140°	120--150°	125--160°	135--170°	100--150°	120--160°	250--300°
Ausflußzeit einer <i>1,2-n.</i> -Benzol-Lsg. Benzol 40 sec.	49.8	54.8	64.6	74.0	95	60	59 (Benzol 38.4 sec.)	nicht be- stimmt bar
η einer <i>o,2-n.</i> Lsg. Benzol = 1.....	1.09	1.13	1.21	1.28	1.45	1.16	1.22	50--600
Löslichkeit in Äther	leicht löslich		schwer löslich	unlös.	teilw. löslich	löslich	unlös.	
Aussehen	Pulver						zähe Masse	

²⁰⁾ Es ist eine interessante Frage, die noch weiter untersucht werden soll, ob man durch Katalysatoren, die schwächer wirken, also die das Styrol langsamer polymerisieren, Polystyrole von höherem Durchschnitts-Molekulargewicht erhalten kann.

²¹⁾ vergl. H. Staudinger und H. Bruson, A. 447, 97, 110.

Die leichtest löslichen Produkte hatten dabei das niederste Molekulargewicht, die Viscosität ihrer Lösungen war am kleinsten, und der Verflüssigungspunkt war am niedrigsten. Die physikalischen Eigenschaften ändern sich mit steigendem Durchschnitts-Molekulargewicht, wie Tabelle 2 zeigt.

Die Eigenschaften des ungetrennten Gemisches stellen einen Durchschnitt dar. Dabei ist der Durchschnitts-Polymerisationsgrad des Gemisches im Verhältnis zur Viscosität der Lösung verhältnismäßig gering. Bei der Trennung gehen nämlich niedermolekulare Polymere, die das Durchschnitts-Molekulargewicht stark herabdrücken, in den Mutterlaugen verloren. Auf die Viscosität der Lösung haben solche niedermolekularen Produkte geringen Einfluß.

IV. Hemi-kolloide.

Im Vorstehenden sind Polystyrole mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 3—10000 beschrieben worden. Dieselben sind in Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, leicht löslich. Man sollte erwarten, daß Produkte, die 30—100 Phenylgruppen im Molekül enthalten, unlöslich sein müßten, denn Tetraphenyl-äthan und Tetraphenyl-äthylen sind schon außerordentlich schwer lösliche Kohlenwasserstoffe. Weiter sind Paraffine mit dem Durchschnitts-Molekulargewicht 900—1000, wie sie von Franz Fischer und Tropsch²²⁾ hergestellt worden sind, und wie sie von W. Feist²³⁾ im hiesigen Laboratorium durch Reduktion von Polyvinylbromid erhalten wurden, außerordentlich schwer löslich. Man könnte deshalb vermuten, daß die Polystyrole nicht molekular gelöst sind, sondern, entsprechend einer viel diskutierten Auffassung, aus der unerwarteten Löslichkeit schließen, daß hier Assoziationsprodukte kleiner Moleküle vorliegen, so daß man aus den Molekulargewichts-Bestimmungen nichts über die wirkliche Molekülgröße aussagen kann. Man nahm nämlich an, daß solche Assoziationen ähnlich wie die Kolloidteilchen der Seifen zusammengesetzt sein könnten, ohne darauf zu achten, daß die Seifen aus heteropolaren Stoffen sich aufbauen, während diese Kohlenwasserstoffe homöopolar sind.

Die Löslichkeit der Polystyrole erklärt sich jedoch dadurch, daß diese Produkte amorph sind, und deshalb können sie nicht ohne weiteres mit den Paraffinen verglichen werden, die krystallisiert sind²⁴⁾. Bei den Polystyrolen tritt infolge der Phenylgruppe, evtl. auch infolge weiterer konstitutioneller Unterschiede, die im Abschnitt IX diskutiert werden sollen, Krystallisation nicht ein. Zwischen die asymmetrisch gebauten Moleküle kann das Lösungsmittel leichter eindringen als zwischen die symmetrischen Kohlenwasserstoff-Ketten der Paraffine.

Weiter erhält man bei verschiedenen Konzentrationen gleiche Molekulargewichte; lägen Assoziationen vor, so müßten sie sich ändern. Endlich hat W. Heuer in einer kürzlich ausgeführten Arbeit auch in Campher ungefähr die gleichen Molekulargewichte wie in Benzol erhalten.

²²⁾ B. **60**, 1330 [1927].

²³⁾ vergl. W. Feist, Dissertat., Freiburg i. Br. 1928.

²⁴⁾ vergl. J. Hengstenberg, Ztschr. Krystallogr. **67**, 583 [1927].

²⁵⁾ Gleches gilt für die Polyphenyl-äthylen. Asym. Polyphenyl-paraffine krystallisieren allgemein schlecht, da sich die Moleküle weniger leicht in ein Gitter einordnen können, als das Tetraphenyl-äthan; sie sind weiter viel leichter löslich, als die symmetrischen.

Daß die Polystyrole nicht Assoziationen kleiner Moleküle, sondern Gemische Polymer-homologer sind, zeigt schließlich die Trennung eines solchen Gemisches in einzelne Fraktionen, die ganz gleich der eines Gemisches von Paraffinen verläuft. Nur ist bei Paraffinen die Trennung auch durch Destillation möglich, bei den Polystyrolen kann dagegen nur mit Lösungsmitteln getrennt werden, weil der Siedepunkt dieser schon relativ hochmolekularen Verbindungen auch im Vakuum weit höher ist als der Zersetzungspunkt.

Eine Darstellung von Polystyrolen, die aus einheitlich großen Molekülen zusammengesetzt sind, durch Fraktionieren des Gemisches zu erreichen, ist ein ziemlich aussichtsloses Bemühen. Denn die physikalischen Eigenschaften benachbarter Glieder der polymer-homologen Reihe, z. B. des Polystyrols vom Molekulargewicht $[C_8H_8]_{30}$ und des von $[C_8H_8]_{31}$, variieren so wenig, daß diese geringen Unterschiede in der Löslichkeit nach den heutigen Methoden nicht ausreichen, um eine Trennung durchzuführen²⁶⁾. Schon die Trennung eines Paraffins in einheitliche Produkte stößt nach den Untersuchungen von Krafft auf erhebliche Schwierigkeiten, obwohl es sich hier um die Trennung von Produkten mit viel niedrigerem Molekulargewicht handelt. Die Unterschiede in den Eigenschaften zweier benachbarter Glieder werden sowohl in den homologen wie in den polymer-homologen Reihen immer geringer, je größer das Molekulargewicht ist.

Polystyrol-Moleküle von dieser Größenordnung sind relativ beständig. Beim Erhitzen für sich oder in Lösung auf $150\text{--}200^{\circ}$ werden dieselben nicht verändert, worüber später gemeinsam mit W. Heuer ausführlich berichtet wird.

V. Über das eukolloide Polystyrol.

Auf Grund der Untersuchungen bei den hemi-kolloiden Polystyrolen ist es möglich, ein Urteil über die Durchschnitts-Molekülgroße des eukolloiden Styrols zu gewinnen. Die Hemi-kolloide sind, wie gesagt, Gemische von Polymer-homologen mit dem Durchschnitts-Molekulargewicht von $3\text{--}10000$, und diese entstehen bei hoher Temperatur. Je tiefer die Temperatur ist, bei der die Polymerisationen durchgeführt werden, um so größere Ketten können sich bilden. Denn nach den allgemeinen Erfahrungen in der organischen Chemie nimmt die Unbeständigkeit der Stoffe bei höherer Temperatur mit wachsender Molekülgroße in homologen Reihen zu. Bei den Paraffinen sind Methan und Äthan noch bei sehr hohen Temperaturen existenzfähig, die Kette des Dimyrycyls wird dagegen bei $5\text{--}600^{\circ}$ verkrackt, und noch längere Paraffin-Ketten sind noch unbeständiger. Größere Moleküle sind also zerbrechlicher als kleinere, gerade so wie lange, dünne Glasfäden viel instabiler sind als kleine Stücke eines Glasfadens desselben Durchmessers. Die Bindung zweier Kohlenstoffatome wird also im Äthan viel schwerer gesprengt als im Dimyrycyl, obwohl sie gleichartig ist. Für die polymer-homologen Polystyrol-Ketten gilt das Gleiche. Die Beständigkeit nimmt also mit zunehmender Temperatur ab.

Bei dem Polymerisationsprozeß können höchstens Ketten von solcher Länge entstehen, daß sie bei der entsprechenden Temperatur nicht verkrackt werden: also bei höherer Temperatur bilden sich kleinere Ketten als bei tieferer Temperatur. Bei der Polymerisation bei gewöhnlicher

²⁶⁾ Solche Versuche wurden von W. Heuer im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Temperatur können sich danach sehr große Moleküle bilden, also Ketten von einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 100000—200000. Diese Größe kann allerdings nur geschätzt werden. Wir nehmen also an, daß die Moleküle mit den primären Kolloidteilchen, die eine solche Größe haben, identisch sind. Diese Moleküle werden als Makro-moleküle bezeichnet. Der Aufbau des Polystyrols aus solchen Makro-molekülen läßt die besonderen physikalischen Eigenschaften dieses Produktes verstehen, da die Makro-moleküle besonders große zwischenmolekulare Kräfte haben. So erklärt sich die geringe Löslichkeit, das Quellungsvermögen, weiter die Zähigkeit des Stoffes und endlich die hohe Viscosität der Lösungen, also die Eigenschaften, die, wie eingangs gesagt, für die Hochmolekularen charakteristisch sind.

Infolge ihrer Größe sind die Makro-moleküle instabil; sie werden beim Erhitzen verkrackt. Nach dem Verkracken haben die Lösungen im Ostwaldschen Viscosimeter eine größere Ausflußgeschwindigkeit, da kleinere Moleküle, wie oben gezeigt, weniger viscose Lösungen geben als große. Dies zeigt folgender Versuch, bei dem eukolloides Polystyrol in Kohlensäure-Atmosphäre auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurde und nachher die Viscosität der Lösung gemessen wurde.

Tabelle 3.

	Ausflußzeit einer 0.2-n. η Benzol-Lösung	
Eukolloides Polystyrol, unver-		
ändert	1415 sec.	370
nach 60-stdg. Erhitzen auf 130°	412 „	108
„ 60- „ „ 160°	323 „	85
„ 24- „ „ 187°	114 „	30
„ 24- „ „ 240°	7 „	1.8
Benzol	3.8 „	1.0

Eukolloide sind danach Stoffe, deren Moleküle die Größe von primären Kolloidteilchen haben, die also aus instabilen²⁷⁾ Makro-molekülen aufgebaut sind.

Eukolloide und Hemi-kolloide sind natürlich, wie sich aus dem Gesagten von selbst versteht, nicht etwa scharf getrennt, sondern kontinuierlich durch Übergänge verbunden. Wenn wir annehmen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Stoffe mit dem Molekulargewicht von 100000—200000 existenzfähig sind, dann sind bei 100° Stoffe mit dem Molekulargewicht von 30000—50000 beständig und haben für diese Temperatur eukolloiden Charakter. Es liegen dann eben bei dieser Temperatur Moleküle vor, die bei weiterer Temperatur-Erhöhung verkrackt werden.

VI. Viscositäts-Untersuchungen.

Erhitzt man eine Lösung von eukolloidem Polystyrol, so wird die Viscosität geringer, und zwar nimmt sie um so mehr ab, je höher wir

²⁷⁾ Durch Abbau der Polystyrol-Ketten bei einer bestimmten Temperatur entstehen nicht Bruchstücke der gleichen Größenordnung, wie bei der Polymerisation des Styrols bei gleicher Temperatur. Darüber wird später gemeinsam mit J. Garbsch berichtet.

die Temperatur steigern. Aus diesen Viscositäts-Änderungen schließen wir, wie oben gesagt, auf einen Abbau der Moleküle, denn diese Viscositäts-Änderung ist irreversibel: es stellt sich beim Abkühlen und Stehen die ursprüngliche Viscosität nicht wieder ein. Letzteres müßte der Fall sein, wenn das Kolloidteilchen durch Assoziation kleiner Moleküle gebildet wäre. Bei den Seifen beobachtet man diese reversiblen Viscositäts-Änderungen. Die Kolloidteilchen der Seife sind Micellen, zu deren Bildung elektrische Ladungen der Ionen notwendig sind. Beim Erwärmen einer Seifen-Lösung werden die Micellen verkleinert resp. normal gelöst, die Viscosität der Lösung nimmt deshalb ab, um aber beim Abkühlen wieder den ursprünglichen Betrag anzunehmen.

Verändert sich aber die Viscosität eines eukolloiden Polystyrols beim Erhitzen, so entsteht ein neuer Stoff mit neuen Eigenschaften, ein Abbauprodukt, das aus niederen Gliedern der polymer-homologen Reihe zusammengesetzt ist.

Die niederviscosen Lösungen der hemi-kolloiden Polystyrole erleiden beim Erwärmen keine Viscositäts-Änderung, da die Moleküle der Hemi-kolloide relativ stabil sind. Sie unterscheiden sich dadurch von den Lösungen der Eukolloide.

Die Viscosität der Lösungen der Hemi-kolloide steigt proportional der Konzentration, ein Zeichen, daß Einzelmoleküle sich frei beweglich in Lösung befinden. Diese Beobachtung macht man aber nur bei Polystyrolen mit relativ kleinem Durchschnitts-Molekulargewicht. Bei Polystyrolen mit dem Durchschnitts-Molekulargewicht 10 000, und vor allem mit höherem Durchschnitts-Molekulargewicht, steigt die Viscosität mit zunehmender Konzentration nicht proportional, sondern viel stärker an.

Bei proportionaler Änderung der Viscosität gilt die Gleichung $\frac{t_n + t_{1/2}}{2} = t_{1/2,n}$, wobei t_n die Ausflußzeit einer Normallösung ist, $t_{1/2,n}$ einer $1/2$ -normalen Lösung und $t_{1/2}$ endlich die des Lösungsmittels in einem Ostwaldschen Viscosimeter.

Bei Stoffen mit hohen Molekulargewichten ist also der gefundene Wert kleiner, als der berechnete. Ebenso ist bei höheren Konzentrationen die Abweichung größer, als bei geringeren, wenn man nach obiger Gleichung die Ausflußzeit für verschiedene Konzentrationen berechnet.

Tabelle 4.

		Ausflußzeiten in sec. einer $1/x\text{-}n.$ Benzol-Lösung im Ostwaldschen Viscosimeter											
		$t_b = 38.4$											
Polystyrol hergestellt	Mol.-Gew.	$t_{1.5\text{-}n}$	$t_{1.5\text{-}n}$	$t_{1.0\text{-}n}$	$t_{1.0\text{-}n}$	$t_{0.75\text{-}n}$	$t_{0.75\text{-}n}$	$t_{0.5\text{-}n}$	$t_{0.5\text{-}n}$	$t_{0.25\text{-}n}$	$t_{0.25\text{-}n}$	(0.2-n.)	(0.2-n.)
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.		
bei 240°	3500	135	161	89	103	72	76	59	61	48	49		
bei 190°	6000	219	288	127	159	97	105	73	77	54	56		
bei 160°	6500	276	—	151	197	120	123?	81	93	57	60		
bei 130°	10000	—	—	259	—	174	204	114	129	70	70		
bei 115°	10000	1227	1750?	393?	829	257	304	156	184	85	97		
bei 75°	16000	—	—	—	—	741	—	356	507	122	136		
bei 15°	20000	—	—	—	—	—	—	—	—	207	—	(0.2-n.)	(0.2-n.)

Diese in der Tabelle 4 dargestellten Abweichungen beruhen darauf, daß die langen Moleküle in der Lösung eine Strukturierung der Flüssigkeit hervorrufen. Dadurch wird die normale Beweglichkeit der Moleküle, also das normale Strömungs-Verhältnis, verändert. Dieses anomale Verhalten ist bei eukolloiden Polystyrol-Lösungen ganz besonders bemerkbar. Bei einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 100000—200000 haben solche Moleküle, falls sie langgestreckt sind, die Länge von ca. 0.2 μ ; solche langen Molekül-Fäden verhindern schon in sehr geringer Konzentration die freie Beweglichkeit der Flüssigkeits-Moleküle; deshalb ist hier die Viscosität der Lösung abnorm groß und wächst mit zunehmender Konzentration weit stärker, als bei den Hemi-kolloiden.

Tabelle 5.

	Ausflußzeiten in sec. einer $1/x\text{-}n.$ Benzol-Lösung im Ostwaldschen Viscosimeter				
	$t_{0.5\text{-}n.}$	$t_{0.2\text{-}n.}$	$t_{0.2\text{-}n.}$	$t_{0.1\text{-}n.}$	$t_{0.1\text{-}n.}$
Eukolloides Polystyrol, nur teilweise polymerisiert, relativ niedermolekular	93.2	17.7	39.6	8.7	10.8
Sammlungspräp. I, leichter löslich	3130	143	1254	30.3	73.5
Sammlungspräparat II, sehr schwer löslich		1400	—	—	—
Sammlungspräparat III, O-haltig	310	35.6	126	13.0	19.7

Auf anomale Erscheinungen lyophiler Kolloide hat vor allem W. R. Hess²⁸⁾ aufmerksam gemacht und gezeigt, daß diese bei Eiweiß- und Stärke-Lösungen auf einer Verschiebungs-Elastizität beruhen. Diese Erscheinungen sind darauf zurückzuführen, daß auch in den Lösungen dieser Stoffe sehr große Moleküle vorhanden sind, die, wie oben gesagt, die normale Beweglichkeit der Moleküle verhindern. Die Gesetze über Viscosität wurden ja von der Annahme abgeleitet, daß die Moleküle kugelförmig seien. Bei eukolloiden Stoffen, zu denen, außer dem Eupolystyrol, Kautschuk, Eiweißstoffe und Stärke gehören, ist die Abweichung ganz besonders groß.

VII. Quellung.

Eine charakteristische Eigenschaft hochmolekularer Substanzen ist die Quellung. J. R. Katz²⁹⁾ hat in seinen ausführlichen Monographien über die Quellung die Frage eingehend diskutiert, ob die Quellung nicht auf die Existenz großer Moleküle zurückzuführen sei. Nur konnte bei den hochmolekularen Naturprodukten, bei denen die Quellungs-Verhältnisse eingehend untersucht worden sind, nie ein Zusammenhang zwischen Quellung und Molekulargewicht sicher nachgewiesen werden, da ja weder die Konstitution, noch die Molekülgröße der Naturprodukte einwandfrei aufgeklärt worden ist. Hier beim Polystyrol gelingt es zum erstenmal nachzuweisen, daß Quellung nur dann eintritt, wenn ein Stoff aus

²⁸⁾ Kolloid-Ztschr. **13**, 88 [1913].

²⁹⁾ vergl. die zusammenfassenden Arbeiten von J. R. Katz in den Kolloidchem. Beiheften **9**, 1 [1917], weiter in den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften **1926** und **1927**, und endlich den Beitrag von J. R. Katz in Hess' Cellulose-Chemie.

großen Molekülen aufgebaut ist. Bei den verschiedenen Polystyrolen tritt Quellung umso stärker ein, je höher das Durchschnitts-Molekulargewicht ist (vergl. Tab. I). Da hier verschiedene Glieder der polymer-homologen Reihe existieren, hat man die Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen Quellung und Molekulargewicht auch quantitativ zu verfolgen³⁰⁾.

Da mit steigendem Molekulargewicht die Lösung allmählich in Quellung übergeht, ist es wahrscheinlich, daß die Quellung nicht prinzipiell von der Lösung unterschieden ist. Bei dem Lösungsvorgang werden kleine Moleküle abgetrennt und gehen solvatisiert in Lösung. Nimmt die Molekülgröße zu, so wachsen die zwischenmolekularen Kräfte, das Lösungsmittel kann nicht mehr Einzelmoleküle sofort herauslösen, sondern dringt zuerst zwischen die Moleküle ein, solvatisiert dieselben, und erst wenn dieselben vollständig solvatisiert sind, können Einzelmoleküle herausgelöst werden. Der Quellungsvorgang ist also, worauf schon J. R. Katz hinwies, eine intermolekulare und nicht eine intermicellare Erscheinung. Von intermicellaren Quellungen im Sinne Nägelis kann man nur sprechen, wenn, wie bei der Cellulose, durch die Quellung der Verband der Kry stallite unter sich stärker gelockert wird, als der Zusammenhalt der langen Moleküle, die den Krystallit aufbauen, also wenn ein Stoff aus Krystalliten, d. h. Micellen im Sinne Nägelis, und amorpher Substanz zusammengesetzt ist.

Da die Polystyrol-Modifikationen, die quellen, ein Durchschnitts-Molekulargewicht von ungefähr 100000 haben müssen, so ist anzunehmen, daß auch die anderen hochmolekularen Stoffe, welche quellen, wie Kautschuk, Eiweiß, Cellulose-Derivate, Stärke, sehr große Moleküle besitzen, denn bei einem Durchschnitts-Molekulargewicht von nur 3–15000 wurden weder hier, noch in anderen Fällen Quellungs-Erscheinungen beobachtet.

VIII. Zähigkeit und Molekülgröße.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft der hochmolekularen Naturkörper ist ihre Zähigkeit. Diese bedingt ja die wertvollen Eigenschaften von Kautschuk, Eiweißstoffen wie Horn, Cellulose-Derivaten und Kunststoffen³¹⁾. Bei dem Polystyrol kann man zum erstenmal feststellen, daß diese Zähigkeit von der Molekülgröße abhängt. Polystyrole verschiedener Durchschnitts-Molekülgröße, also Produkte, die bei verschiedener Temperatur hergestellt sind, haben ungefähr dieselbe Ritzhärte³²⁾, unterscheiden sich aber ganz bedeutend in der Zähigkeit, derart, daß die Zähigkeit mit wachsender Molekülgröße zunimmt. Genauere Versuche, z. B. Zermürbungs-Versuche und Reiß- und Festigkeits-Versuche, sollen noch unternommen werden, um einen bestimmten Zusammenhang zwischen diesen physikalischen Eigenschaften und der Molekülgröße zu finden, der nach den qualitativen Beobachtungen besteht. Dies wäre für den Kautschuk von besonderer Bedeutung. Dort lassen sich aber solche Untersuchungen nicht so systematisch anstellen, da Polymerisationsprodukte mit verschiedener Molekül-Länge wegen der im ersten

³⁰⁾ Solche Arbeiten sind im Gange.

³¹⁾ Die Zähigkeit von Filmen ist von der Molekülgröße abhängig.

³²⁾ Die Ritzhärte ist nach den Arbeiten von A. Reiß und L. Zimmermann konstitutionell begründet; vergl. Ztschr. physikal. Chem. **102**, 289. Da hier Produkte gleichen Baues vorliegen, sind nur geringe Unterschiede in der Ritzhärte zu erwarten.

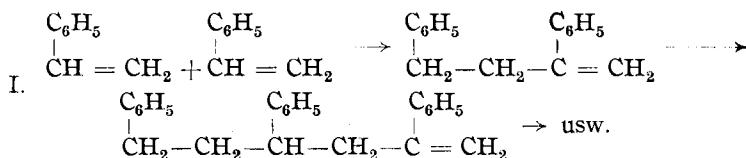
Kapitel geschilderten Schwierigkeiten sich nicht einwandfrei herstellen lassen.

Die Zähigkeit der hemi-kolloiden Polystyrole mit einem Molekulargewicht von 3-10000 ist noch sehr gering. Diese besondere Zähigkeit der eukolloiden Styrols muß deshalb mit dem Aufbau dieses Produktes aus sehr langen Molekülen zusammenhängen, und zwar müssen diese Makro-moleküle unregelmäßig gelagert sein, da die Zähigkeit nach allen Richtungen die gleiche ist. Lagern die Makro-moleküle sich durch Zug parallel, so erhält man wie L. Hock³³⁾ zeigte, ein faseriges Produkt. Der Zusammenhalt ist hier in den verschiedenen Richtungen verschieden groß. Die Spaltung erfolgt parallel zu den langen Molekülen, da hier die Atome nur durch zwischenmolekulare Kräfte in Beziehung stehen, während sie in der Zugrichtung durch normale Valenzen gebunden sind.

IX. Über den Bau der Polystyrol-Moleküle.

Auf Grund der Molekulargewichts-Bestimmungen und der Viscositäts-Untersuchungen ist eine Kenntnis über die Länge der Moleküle der verschiedenen Polystyrol-Modifikationen gewonnen worden. Dadurch ergeben sich die geschilderten Zusammenhänge zwischen Molekülgröße und physikalischen Eigenschaften. Über den definitiven Bau des Moleküls kann man dagegen noch nichts aussagen. Bei einer einfachen Aneinanderkettung von Styrol-Molekülen zu einer langen Kette müßten sich am Ende derselben 3-wertige Kohlenstoffatome befinden. Diese Annahme wurde früher von einem von uns vorgeschlagen, hat sich aber für die hemi-kolloiden Polystyrole nicht als richtig erwiesen, da bei diesen relativ kleinen Molekülen sich 3-wertige Kohlenstoffatome leicht hätten nachweisen lassen müssen. Gerade bei diesen relativ niedermolekularen Verbindungen muß sich die Frage des endgültigen Baues entscheiden lassen. Dafür liegen folgende Möglichkeiten vor:

I. Die Polymerisation des Styrols kann so vor sich gehen, daß ein Molekül sich unter Wanderung des Wasserstoffatoms an ein anderes anlagert, an das so entstandene Distyrol ein weiteres Styrol usw. Es fände dann eine kondensierende Polymerisation statt, wie sie beim Acetaldehyd zum Aldol und weiter zu höher molekularen Produkten führt.



In dieser Weise tritt die Polymerisation beim Styrol aber nicht ein, aus folgenden Gründen: Das primär entstehende Distyrol ist ein Derivat des α -Methyl-styrols. Dessen Polymerisation wurde von F. Breusch in der letzten Zeit genau untersucht, mit dem Resultat, daß dieses Styrol-Derivat sich viel schwerer als das einfache Styrol polymerisiert.

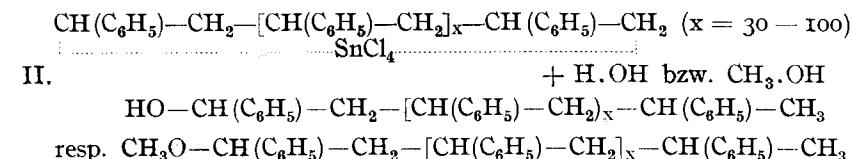
Bei einem solchen Polymerisations-Verlauf müßte sich ein Gemenge von Distyrol mit den höheren Polymeren als Polymerisationsprodukt auf-

³³⁾ vergl. L. Hock, Kautschuk 1925, 123.

finden lassen. Niedermolekulare Produkte treten aber bei der Polymerisation mit Zinntetrachlorid, wie beim Erhitzen nur spurweise auf. Schließlich müßten die hemi-kolloiden Polystyrole pro Mol eine Doppelbindung enthalten. Eine solche konnte aber auch bei sorgfältiger Titration mit Brom nicht nachgewiesen werden.

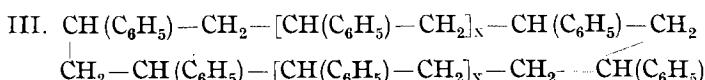
2. Die Polymerisation des Styrols verläuft, wie schon früher angenommen wurde, als Ketten-Reaktion³⁴⁾. Einzelne ungesättigte Moleküle werden durch Licht oder Katalysatoren aktiviert und lagern dann die andern Styrol-Moleküle an. Die Polymerisation an die ungesättigten Valenzen findet so lange statt, bis sich ein so großes Molekül gebildet hat, daß es gerade noch bei der entsprechenden Temperatur existenzfähig ist. Für diese Auffassung sprechen auch die Versuche von Stobbe und Posnjak³⁵⁾, nach denen die Polymerisation des Styrols ein autokatalytischer Prozeß ist.

Bei der Polymerisation mit Zinntetrachlorid entstehen dabei orangefarbene bis braungefärbte Additionsprodukte, die noch nicht in freiem Zustand isoliert worden sind. Wir nahmen an, daß diese Produkte folgendermaßen zu formulieren seien:



Bei der Aufarbeitung einer solchen Komplexverbindung durch Zusatz von Wasser hätte dann das eine Ende der Kette mit einer Hydroxylgruppe besetzt werden können. Diese eine Hydroxylgruppe ist bei einem Produkt vom Durchschnitts-Molekulargewicht von 3—10000 analytisch sehr schwer nachzuweisen, da der Kohlenstoff-Gehalt nur um 0.2 bis höchstens 1% von dem für einen Kohlenwasserstoff berechneten sich unterscheiden würde. Arbeitet man nach der Polymerisation mit Zinntetrachlorid durch Zusatz von Chlorwasserstoff, Methylalkohol oder Essigsäure auf, so hätten die Endvalenzen der Kette durch Chlor, Methoxyl und Acetylreste besetzt werden müssen — Gruppen, die sich infolge der charakteristischen Eigenschaften auch bei großen Molekülen sicher identifizieren lassen müssen. Solche Gruppen konnten aber auch bei sorgfältiger Untersuchung nicht nachgewiesen werden. Die Polystyrol-Moleküle sind deshalb nicht wie die Polyoxymethylen-Moleküle gebaut, bestehen also nicht aus solchen Ketten, deren Endvalenzen durch andere Gruppen besetzt sind^{35a)}.

3. Die Polystyrole bestehen quantitativ aus Kohlenwasserstoff, und andere Gruppen lassen sich in ihnen nicht nachweisen. Man muß deshalb annehmen, daß bei der Polymerisation die Endvalenzen unter Ringschluß sich vereinigen. Die Polystyrole stellen demnach ein Gemisch von vielgliedrigen Ringen dar:



³⁴⁾ H. Staudinger, B. 53, 1081 [1920].

³⁵⁾ A. 371, 259 [1909].

^{35a)} vergl. H. Staudinger und M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 41 [1925].

Nach der bekannten Arbeit von L. Ruzicka über höhergliedrige Ringsysteme hat eine solche Auffassung nichts Ungewöhnliches mehr.

Diese Annahme erklärt auch am einfachsten³⁶⁾, daß die Polystyrole nicht krystallisieren, daß also die Moleküle sich nicht zu einem Gitter anordnen können. Bei Ketten oder bei Faden-Molekülen hätte man Krystallisation erwarten können³⁷⁾. Das eukolloide Polystyrol, bei dem 1000 Styrol-Moleküle durch normale Covalenzen gebunden sind, ist danach ein außerordentlich vielgliedriger Ring. Diese Ringe lagern sich durch Zug parallel, so wie es Gummiringe tun, mit denen man diese Ringe vergleichen könnte. Dadurch tritt die Ausbildung eines Krystallgitters ein, wie von R. Hauser³⁸⁾ nachgewiesen wurde. Wir treffen hier also ähnliche Verhältnisse wie beim Kautschuk.

Früher wurde angenommen, daß die eukolloiden Moleküle so instabil sind, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen³⁹⁾. In der Lösung wäre dann ein Gleichgewicht zwischen den Bruchstücken, die am Ende den 3-wertigen Kohlenstoff haben, und längeren Ketten. Diese Annahme scheint aber auf Grund von Versuchen, die von K. Frey und von J. Garbsch im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, unwahrscheinlich⁴⁰⁾.

X. Über den Bau des Kautschuks.

Wie eingangs gesagt, müssen Kautschuk und Polystyrol mit ihrem gleichartigen Verhalten ein gleiches Bauprinzip haben. Das eukolloide Polystyrol ist das Endglied der polymer-homologen Reihe der Polystyrole. Gleiche muß man für den Aufbau des Kautschuks annehmen: er ist das Endglied der polymer-homologen Reihe der Polyprene mit einem sehr hohen Durchschnitts-Molekulargewicht. Dadurch kann man die Eigenschaften des Kautschuks weitgehend erklären, wie in einer gleichzeitig in den „Annalen“ erscheinenden Arbeit gezeigt wird.

Beim Kautschuk nimmt Pummerer⁴¹⁾ an, er bestehe aus einem Grundmolekül $[C_6H_5]_8$, das assoziiert. Für die Polystyrole kommt ein derartiger Aufbau aus kleinen Grundmolekülen nicht in Betracht. Er ist deshalb auch für den Kautschuk nicht wahrscheinlich. In einer im letzten Heft der „Berichte“⁴²⁾ erschienenen Arbeit wurde gezeigt, daß die Beobachtungen, die Pummerer zu seiner Annahme führen, anders erklärt werden müssen.

Nach K. H. Meyer⁴³⁾ baut sich der Kautschuk aus Micellen auf, die dadurch entstehen, daß Hauptvalenz-Ketten⁴⁴⁾, die aus 50—100 Isoprenen

³⁶⁾ Eine ungleichartige räumliche Anordnung der Phenylgruppen (*cis-trans*-Stellung) könnte die Krystallisation ebenfalls erschweren.

³⁷⁾ Röntgenometrische Untersuchungen der Polystyrole sind von J. Hengstenberg im hiesigen Physikalischen Institut vorgenommen worden. Dabei wurde ein amorpher Ring beobachtet. J. Katz (vergl. Kautschuk 1927, 220) wies nach, daß 2 amorphe Ringe im Debye-Scherrer-Diagramm auftreten. Möglicherweise hängt letzteres damit zusammen, daß hier nicht Ketten, sondern Ringe vorliegen.

³⁸⁾ vergl. Kautschuk 1927, 526.

³⁹⁾ vergl. H. Staudinger, Kautschuk 1925, Heft 1 u. 2.

⁴⁰⁾ Über diese Versuche wird später berichtet.

⁴¹⁾ Pummerer, Kautschuk 1927, 233.

⁴²⁾ H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy und R. Signer, B. 61, 2575 [1928].

⁴³⁾ K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 942 [1928]; vergl. auch K. H. Meyer und H. Mark, B. 61, 1939 [1928].

⁴⁴⁾ Beweis für das Vorliegen von Hauptvalenz-Ketten: H. Staudinger und J. Fritschi, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922].

bestehen, sich zu Micellen zusammenlagern. Diese Micellen sollen eine Zwischengröße^{44a)} zwischen den Molekülen und den makroskopisch sichtbaren Bestandteilen darstellen. Solche Micellen hat bekanntlich Nägeli beim Aufbau organisierter Substanzen angenommen. Für den Aufbau des eukolloiden Kautschuks und des eukolloiden Polystyrols ist die Annahme in dieser Form sicher nicht richtig; denn Polystyrol-Ketten, die sich aus 50—100 Styrolen aufbauen, bilden hemi-kolloide Substanzen. Diese Produkte haben noch nicht die charakteristischen kolloiden Eigenschaften der Eukolloide. Eukolloide müssen viel höher molekular sein, und beim eukolloiden Polystyrol kamen wir zur Annahme, daß etwa 1000 Grundmoleküle durch normale Covalenzen zu einer langen Kette gebunden sind. Die gleiche Größenordnung haben auch die Moleküle des Kautschuks. Die Makromoleküle sind auch hier mit den primären Kolloidteilchen identisch. Durch die osmotischen Messungen von K. H. Meyer und H. Mark⁴⁵⁾, sowie von H. Kroepelin und W. Brumshagen⁴⁶⁾ wurde die Teilchengröße des Kautschuks in Benzol-Lösung zu ca. 200000 bestimmt. Hier liegt unseres Erachtens eine Messung des Durchschnitts-Molekulargewichts vor. Es ist nicht die Micellen-, sondern die Molekülgröße festgestellt worden. Moleküle dieser Größenordnung haben, wie oben beschrieben, besondere Eigenschaften und rufen das auffallende Verhalten des Kautschuks wie des Polystyrols hervor.

Micellen im Sinne Nägelis sind in Lösungen des Kautschuks wie des Polystyrols nicht vorhanden. Dagegen sind Micellen in der Cellulose-Faser enthalten. Es sind das die Krystallite, die diese aufbauen. Als Micellen im Sinne Nägelis könnte man auch die Krystallite bezeichnen, die sich beim Dehnen des Kautschuks ausbilden. Da die Krystallite ein Makro-molekül-Gitter haben, so können solche krystallisierten Gebilde nicht eine Grenzfläche haben, wie die Krystalle aus kleinen Molekülen. Infolge der unregelmäßigen Gestaltung der Oberfläche, wie sie z. B. durch die Abbildung in B. 61, 2430 [1928] wiedergegeben wird, haben solche Krystallite starkes Adsorptionsvermögen, und damit erklärt sich dieses auffallende Verhalten solcher krystallisierten Gebilde.

XI. Zusammenfassung.

1. Bei der Polymerisation des Styrols bildet sich die polymerhomologe Reihe der Polystyrole.

2. Polystyrole vom Durchschnitts-Molekulargewicht 3000—10000 haben den Charakter von Hemi-kolloiden. Das eukolloide Polystyrol hat ein weit höheres Molekulargewicht; es sind in der Größenordnung 1000 Styrol-Moleküle durch normale Covalenzen gebunden. Die Makro-moleküle haben hier die Größe von primären Kolloidteilchen.

3. Die auffallenden Eigenschaften des eukolloiden Polystyrols, die Zähigkeit des festen Produktes, das Quellungsvermögen und die hohe Viscosität der Lösung, sind durch den Aufbau aus Makro-molekülen bedingt.

4. Kautschuk hat ein gleiches Bauprinzip wie das Polystyrol. Auch hier sind in der Größenordnung 1000 Polypren-Moleküle zu einer langen Kette durch normale Covalenzen verbunden.

^{44a)} H. Mark, Naturwiss. 1928, 892.

⁴⁵⁾ B. 61, 2441 [1928].

⁴⁶⁾ B. 61, 1945 [1928].

Beschreibung der Versuche.

Arbeitsmethoden: Für das Arbeiten mit hochpolymeren Stoffen müssen besondere Methoden angewandt werden. Auf dieselben wird in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit über den Kautschuk⁴⁷⁾ genauer eingegangen. Hier sei nur auf einige wesentliche Punkte hingewiesen.

1. Reinigung, Trocknung und Aufbewahrung der Produkte: Zum Reinigen werden die Produkte umgefällt, und zwar in Benzol oder Essigester gelöst und mit Alkohol gefällt. Die Reinheit der Produkte kann hier durch Analyse kontrolliert werden⁴⁸⁾, da eine Kontrolle durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt bei diesen amorphen Produkten nicht durchzuführen ist. Wichtig ist die Befreiung der Produkte von anorganischen Verunreinigungen und geringen Mengen Aschen-Bestandteilen. Zur Kontrolle werden Lösungen im Ultramikroskop untersucht. Reine Lösungen der Hemi-kolloide wie der Eukolloide sind optisch leer⁴⁹⁾. Vor der Analyse und vor allem der Molekulargewichts-Bestimmung müssen diese Substanzen im Vakuum bei 0.1—0.01 mm sehr sorgfältig auf Gewichtskonstanz getrocknet werden, evtl. unter schwachem Erwärmen. Dies dauert bei Hemi-kolloiden einige Tage, bei Eukolloiden häufig Wochen. Die Frage, ob bei einem Eukolloid infolge des starken Quellungs- und Absorptions-Vermögens das Lösungsmittel durch Evakuieren überhaupt vollständig entfernt werden kann, wird noch besonders behandelt.

2. Molekulargewichts-Bestimmungen: Die Molekulargewichts-Bestimmungen, die in dieser Arbeit angeführt sind, wurden nach der kryoskopischen Methode in der Regel in Benzol ausgeführt. Dazu dienten Thermometer, die genaue Ablesungen von 0.001° gestatten. Jeder angegebene Wert ist der Mittelwert von mehreren Bestimmungen.

3. Viscositäts-Bestimmungen: Viscositäts-Bestimmungen wurden im Ostwaldschen Viscosimeter durchgeführt, und zwar wurde bei einer Versuchsreihe immer dasselbe Viscosimeter benutzt⁵⁰⁾. Es werden dabei die Ausflußzeiten angegeben, weiter die relative Viscosität $\eta = t_1/t_L \cdot s_1/s_L$, wobei t_1 die Ausflußzeit der Lösung, t_L die Ausflußzeit des Lösungsmittels bedeutet. Die spezif. Gewichte s_1 und s_L werden hier nicht berücksichtigt, da sie nur wenig differieren. Als „Verflüssigungs-Temperatur“ bezeichnen wir bei diesen amorphen Produkten die Temperatur, bei der das Produkt zusammenschmilzt. Sie ist nur sehr ungenau zu bestimmen.

Polymerisation des Styrols bei verschiedenen Temperaturen.

Die Polymerisation des Styrols erfolgt in der Kälte meist außerordentlich langsam. Manche Präparate sind noch nach Jahren unpolymerisiert, andere nach Monaten schon weitgehend polymerisiert. Katalysatoren spielen dabei eine große Rolle.

Um die Polymerisation bei höheren Temperaturen durchzuführen, wurde frisch destilliertes Styrol in ein mit Kohlensäure gefülltes Bombenrohr eingefüllt, dieses nach dem Evakuieren zugeschmolzen und im Bombenofen erhitzt. Zum Aufarbeiten wurden die Rohre zertrümmert,

⁴⁷⁾ vergl. H. Staudinger und H. F. Bondy, A. 1929.

⁴⁸⁾ Diese analytischen Daten werden in einer weiteren Arbeit publiziert.

⁴⁹⁾ vergl. M. Brunner, Dissert., Zürich 1926.

⁵⁰⁾ Bei den ersten Versuchen von S. Wehrli war das nicht immer der Fall.

der feste Inhalt in Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt, um unverändertes Styrol zu entfernen. Die Eigenschaften der Produkte sind in der Tabelle I angeführt, so daß hier nur das Resultat der Molekulargewichts-Bestimmungen und der Viscositäts-Untersuchungen angegeben wird.

Molekulargewichts-Bestimmungen⁵²⁾.

15°	0.239 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.003°, M = 22600, P. G. = 217 ⁵³⁾ .
	0.494 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.007°, M = 20020, P. G. = 193
75°	0.2864 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.005°, M = 16250, P. G. = 156 ⁵³⁾
	0.6068 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.011°, M = 15650, P. G. = 150.
130°	0.2776 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.008°, M = 9841, P. G. = 95.
	0.5251 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.015°, M = 9928, P. G. = 95.
160°	0.303 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.014°, M = 6138, P. G. = 59.
	0.633 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.028°, M = 6412, P. G. = 62.
190°	0.2782 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.013°, M = 6076, P. G. = 58.
	0.5552 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.027°, M = 5839, P. G. = 56.
240°	0.2850 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.024°, M = 3370, P. G. = 32.
	0.5925 g Sbst. in 17.6 g Benzol, dT = 0.049°, M = 3431, P. G. = 33.

Viscositäts-Bestimmungen.

Polystyrol bei 240° dargestellt.

(Styrol völlig polymerisiert bei Erhitzungsdauer von 24 Std.)

Normalität	2.0	1.5	1.0	0.75	0.5	0.25	0.0
Ausflußzeit gef.	202.6	135.5	88.9	72.1	59.1	48.2	38.4
Ausflußzeit ber.	—	161.5	103.0	76.3	60.8	48.7	—
η	5.32	3.53	2.32	1.87	1.54	1.25	—

Polystyrol bei 190° dargestellt.

(Styrol völlig polymerisiert bei Erhitzungsdauer von 24 Std.)

Normalität	2.0	1.5	1.0	0.75	0.5	0.25	0.2	0.0
Ausflußzeit gef.	371.3	219.9	127.1	96.9	73.2	53.7	—	38.4
Ausflußzeit ber.	—	288	159.2	104.8	77.4	56.8	50.7	—
η	9.67	5.72	3.31	2.52	1.91	1.40	—	—

Polystyrol bei 160° dargestellt.

(Styrol völlig polymerisiert bei Erhitzungsdauer von 48 Std.)

Normalität	1.5	1.0	0.75	0.5	0.25	0.2	0.0
Ausflußzeit gef.	276.5	151.3	120.0	80.8	56.7	—	38.4
Ausflußzeit ber.	—	197.2	123.1	92.9	59.6	53.1	—
η	7.2	3.94	3.12	2.10	1.48	—	—

Polystyrol bei 130° dargestellt.

(Styrol fast völlig polymerisiert bei Erhitzungsdauer von 48 Std.)

Normalität	1.0	0.75	0.5	0.25	0.2	0.0
Ausflußzeit gef.	259.4	174.5	113.7	70.0	—	38.4
Ausflußzeit ber.	—	204.1	129.2	76.1	63.7	—
η	6.76	4.54	2.96	1.82	—	—

⁵²⁾ vergl. die Dissertat. M. Brunner, Zürich 1926. — P. G. = Polymerisat.-Grad.

⁵³⁾ Die Molekulargewichts-Bestimmungen dieser Substanzen sind ungenau. Die beobachteten Depressionen röhren möglicherweise von niedermolekularen Substanzen her, die durch das sehr hochmolekulare Polystyrol adsorbiert sind. Nach den folgenden Viscositäts-Bestimmungen sollten diese Polystyrole ein höheres Molekulargewicht haben.

Polystyrol bei 115° dargestellt.

Styrol nicht völlig polymerisiert bei Erhitzungsdauer von 4 Tagen. Das Reaktionsprodukt ist noch plastisch, ist also eine Quellung von Styrol in Polystyrol.

Normalität	2.0	1.5	1.0	0.75	0.5	0.25	0.20	0.125	0.0
Ausflußzeit gef. .	2322.2	1226.7	393.3	257.2	155.8	85.0	—	59.2	38.4
Ausflußzeit ber. .	—	1750	829	304	183.9	97.1	75.6	61.7	—
η_i	60.5	32.0	10.25	6.69	4.05	2.21	—	1.54	—

Polystyrol bei 75° dargestellt.

Das Styrol ist nach 5 Wochen langer Erhitzungsdauer nur zum geringen Teil polymerisiert. Die hochviscose Lösung enthält viel unverändertes Styrol. Das ausgefälltte Produkt ist zäh und gibt einen festen Film, während die Filme der bei höherer Temperatur hergestellten Produkte zerbrechlich sind.

Normalität	0.75	0.5	0.3	0.2	0.1	0.0
Ausflußzeit gef.	741.4	356.2	185.3	122.4	73.6	38.4
Ausflußzeit ber.	—	507	229	136.3	80.4	—
η_i	19.3	9.27	4.83	3.19	1.92	—

Polystyrol bei 15° dargestellt.

Nach 10 Wochen langem Stehen unter Kohlensäure ist nur wenig Styrol polymerisiert. Der Hauptteil des Monoisopren wurde im Vakuum bei Zimmer-Temperatur abdestilliert, bis eine hochviscose Lösung entstanden war, und dann das Polymere ausgefällt. Es ist ebenfalls sehr zäh.

Normalität	0.2	0.1	0.0
Ausflußzeit gef....	267.4	125.1	38.4
Ausflußzeit ber. ...	—	153	—
η_i	6.96	3.25	—

Eukolloides Polystyrol.

Eine Reihe von Präparaten wurde uns, wie eingangs erwähnt, von Kollegen und der Technik in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt⁵⁴⁾. Die Produkte zeigten außerordentlich große Unterschiede in Zähigkeit, Löslichkeit und Viscosität. Die zähesten Produkte sind am schwersten löslich und geben die höchstviscosen Lösungen. Manche Präparate enthalten Sauerstoff. Die sauerstoff-haltige Verbindung lässt sich durch Umfällen nicht entfernen. Beim Destillieren eines solchen Polystyrols entsteht etwas Benzaldehyd, der als *p*-Nitrophenyl-hydrazon charakterisiert wurde. Wahrscheinlich ist also in solchen Styrolen ein hochmolekulares Autoxydationsprodukt enthalten, das analog dem Autoxydationsprodukt des *asymm.* Diphenyl-äthylens gebaut ist⁵⁵⁾. Dieses Polystyrol gibt relativ niederviscose Lösungen, vergl. Tabelle 6.

Darstellung von hemi-kolloidem Polystyrol mit Zinntetrachlorid.

Die Polymerisation des Styrols mit Zinntetrachlorid erfolgt, unverdünnt, unter starker Erwärmung. Zweckmäßig arbeitet man deshalb in Benzol-, Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstoff-Lösung. Dabei darf man allerdings

⁵⁴⁾ Da die vollständige Polymerisation hauptsächlich von reinem Styrol sehr lange dauert, so wäre es mir sehr wichtig, alte Sammlungspräparate zu weiteren Untersuchungen erhalten zu können. **Staudinger.**

⁵⁵⁾ H. Staudinger, B. 58, 1075 [1925].

nicht zu stark verdünnen, weil sonst beim Ausfällen mit Alkohol dadurch Verluste entstehen, daß die niederen Polymeren, die relativ löslich sind, nicht ausgefällt werden. Als Katalysator genügen 2—4% des angewandten Styrols an Zinntetrachlorid.

Bei der Polymerisation des Styrols mit Zinntetrachlorid färbt sich das-selbe mit zunehmender Polymerisation immer dunkler, es entsteht ein tief-orangefarbiges, in unverdünntem Zustand fast braunes Reaktionsprodukt. Die Farbe röhrt dabei von einer Komplexverbindung des polymeren Styrols her, denn beim Zusatz von Alkohol verschwindet die Farbe, und es fällt der polymere Kohlenwasserstoff reinweiß aus, während das Zinntetrachlorid in Lösung geht.

Das erhaltene Produkt ist pulverig; es löst sich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure-äthylester leicht auf, also in den Lösungsmitteln, in denen das Eupolystyrol quillt und hochviscose Lösungen gibt. Unlöslich ist es, wie das Eupolystyrol, in Alkohol und Eisessig. In Äther ist es zum Unterschied vom Eupolystyrol löslich. In Petroläther, Essigsäure-methylester und Aceton ist es nur teilweise löslich, und so lassen sich durch geeignetes Behandeln mit diesen Lösungsmitteln die löslichen niedermolekularen Teile von schwerer löslichen oder unlöslichen höhermolekularen Teilen abtrennen.

Das Rohprodukt enthält noch etwas Zinnsäure kolloid gelöst, wie man hauptsächlich im Ultraviolettkroskop erkennen kann. Durch wiederholtes Lösen in Benzol oder Äther und Ausfällen mit Alkohol werden diese Produkte völlig rein, halogen- und zinn-frei, und bestehen nach Analysen quantitativ aus polymerisiertem Styrol. Die Reinheit der Präparate wird außer durch die Prüfung auf Sn und Cl auch ultramikroskopisch geprüft.

Mehrmals umgefallte Produkte zeigen Molekulargewichte von 4000—4700, was einem Polymerisationsgrad von 40—45 entspricht. Das Rohprodukt hat ein geringeres Molekulargewicht: 2600, Polymerisationsgrad = 25. Niederpolymere gehen beim öfteren Umfällen infolge ihrer Löslichkeit verloren.

Die Viscosität einer $\frac{1}{2}$ -n. Lösung ist in einem Viscosimeter mit weiter Capillare, in dem die Auslaufzeit des Benzols 3.9 sec. beträgt, kaum von der des Lösungsmittels verschieden, während $\frac{1}{2}$ -n. Lösungen verschiedener Eupolystyrol-Sorten eine Ausflußzeit von 300—3000 sec. zeigen. In einem Viscosimeter mit enger Capillare, die für Benzol eine Ausflußzeit von 40 sec. hat, läßt sich ein Unterschied zwischen der Viscosität des Hemi-kolloids und des Lösungsmittels feststellen. Messungen der Viscosität von $\frac{1}{2}$ -n. Lösungen eukolloider Polystyrole wurden mit solchen Apparaten nicht bestimmt, da die Ausflußzeiten mehrere Tage betragen würden.

Trennung von hemi-kolloidem Polystyrol in verschiedene Fraktionen.

200 g im Vakuum destilliertes Styrol in 100 g Benzol werden auf $\sim 5^{\circ}$ abgekühlt und mit einer Lösung von 8 g Zinntetrachlorid in 10 ccm Benzol versetzt und umgeschüttelt. Trotz Kühlung tritt dabei Polymerisation unter starker Erwärmung (bis auf 80°) ein; die Lösung wird dickflüssig und färbt sich orangerot. Unter Umrühren wird dann die Lösung in 1000 ccm Alkohol eingetragen, wobei sich das polymere Produkt anfangs als dickflüssige, weiße Masse abscheidet, die allmählich zu einer festen, weißen

Masse erstarrt. Das Benzol-Alkohol-Gemisch wird dann abgegossen, das Polymere mehrmals mit Alkohol verrieben; dabei wird es als festes, weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 195 g.

Die Trennung des Gemisches erfolgt durch fraktioniertes Umfällen, da das Polymere beim Extrahieren im Soxhlet-Apparat leicht zusammenbackt. 170 g Polymeres wurden in 500 ccm reinem Aceton gelöst; bei weiterem Zusatz von Aceton (1000 ccm) fiel ein Teil des Polymeren als dicke Flüssigkeit aus; sie wurde nach Absetzen vom überstehenden Aceton abgetrennt und noch einige Male mit frischem Aceton behandelt. Alle Aceton-Auszüge wurden vereinigt, auf die Hälfte eingedampft und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Das ausgefallene Polymere wurde vom Aceton-Alkohol-Gemisch, welches das niederste Polymere (Fraktion 1) enthält, abgetrennt, zwecks weiterer Fraktionierung in 500 ccm Benzol gelöst und mit einem Benzol-Alkohol-Gemisch versetzt, derart, daß nur etwa die Hälfte des gelösten Polymeren ausfiel. Das Abgeschiedene (Fraktion 3) wurde mit Alkohol behandelt, pulverisiert und getrocknet. Das auf die Hälfte eingedampfte Benzol-Alkohol-Gemisch wurde mit viel Alkohol versetzt, wobei Fraktion 2 ausfällt. Das Aceton-Alkohol-Gemisch, das die niedersten Polymeren (Fraktion 1) enthält, wurde auf 100 ccm konzentriert, die ausgefallene Masse zwecks Reinigung in wenig Aceton aufgenommen, nach Filtration auf etwa 40 ccm eingedampft und mit viel Alkohol daraus Fraktion 1 ausgefällt. Das am Anfang bei der Behandlung des Polymeren-Gemisches mit Aceton ausgefallene, dickflüssige Polymere wurde in wenig Äther, dem etwas Aceton zugesetzt war, gelöst. Durch Zufügen von 500 ccm Aceton konnte das Höchstpolymere (Fraktion 5) abgeschieden werden. Das überstehende Aceton-Äther-Gemisch wurde auf 200 ccm konzentriert und mit viel Alkohol Fraktion 4 ausgefällt. Fraktion 4 und 5 wurden mit Alkohol behandelt und pulverisiert.

Sämtliche Fraktionen und auch ein Teil des unfraktionierten Gemisches wurden auf das sorgfältigste im Hochvakuum bei 50—70° auf Gewichtskonstanz getrocknet.

Eigenschaften des hemi-kolloiden Polystyrol-Gemisches und der daraus erhaltenen Fraktionen.

	Verflüssigungs-Temperatur ca.	Löslichkeit in Petroläther und Essigsäure- methylester
--	----------------------------------	--

Gemisch:	105—150°	teilweise löslich
Fraktion 1.	80—100°	leicht löslich
Fraktion 2.	110—140°	
Fraktion 3.	120—150°	teilweise löslich
Fraktion 4.	125—160°	
Fraktion 5.	135—170°	unlöslich

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Gemisch: 0.346 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.038^{\circ}$, $M = 2590$, P. G. = 25.
 0.640 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.073^{\circ}$, $M = 2494$, P. G. = 24.
 0.0228 g Sbst. in 0.267 g Campher: $dT = 1.5^{\circ}$, $M = 2277$, P. G. = 22.

Fraktion:

1. 0.296 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.074^0$, $M = 1138$, P. G. = 11.
0.627 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.160^0$, $M = 1115$, P. G. = 11.
2. 0.326 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.030^0$, $M = 3091$, P. G. = 30.
0.621 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.060^0$, $M = 2944$, P. G. = 29.
3. 0.310 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.016^0$, $M = 5511$, P. G. = 53.
0.618 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.035^0$, $M = 5022$, P. G. = 49.
4. 0.300 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.011^0$, $M = 7757$, P. G. = 75.
0.633 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.024^0$, $M = 7501$, P. G. = 72.
0.010 g Sbst. in 0.1015 g Campher: $dT = 0.60^0$, $M = 6568$, P. G. = 64.
5. 0.371 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.008^0$, $M = 13190$, P. G. = 127.
0.685 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $dT = 0.015^0$, $M = 12990$, P. G. = 125.

Viscositäts-Bestimmungen.

Ausflußzeiten in sec. (Benzol 40.0 sec.):

	t_1	$t_{0.75}$	$t_{0.5}$	$t_{0.5}$ ber.	$t_{0.25}$ gef.	$t_{0.25}$ ber.
Normalität:	1.00	0.75	0.50	aus t_1	0.25	aus $t_{0.5}$
Gemisch:	93.5	74.1	60.2	66.7	48.2	50.1
Fraktion 1.	60.4	54.8	49.8	50.2	44.6	44.9
Fraktion 2.	79.7	65.5	54.8	59.8	46.6	47.4
Fraktion 3.	102.3	81.1	64.6	71.1	50.5	52.3
Fraktion 4.	128.8	98.0	74.0	84.4	54.1	57
Fraktion 5.	198.1	139.4	94.9	119.1	62.7	67.4

Erhitzen von Hemi-polystyrol in Lösung.

Eine $n_{1/2}$ - und eine $n_{1/1}$ -Benzol-Lösung der Polystyrol-Fraktionen 4 und 5, also der Fraktionen mit höchstem Molekulargewicht, die die empfindlichsten Moleküle enthalten sollten, wurden 5 Tage im Bombenrohr auf 110–120° erhitzt; dabei ändert sich die Viscosität dieser Lösungen nicht, wie folgende Angaben zeigen:

Viscositäts-Messungen.

Ausflußzeiten in sec. (Benzol 40 sec.):

	Normalität	1.00	0.50
Fraktion 5.	Vor dem Erhitzen	198.1	94.9
	Nach dem Erhitzen	193.4	96.4
Fraktion 4.	Vor dem Erhitzen	128.8	74.0
	Nach dem Erhitzen	128.5	73.0

Brom-Titrationen von Hemi-polystyrol-Fraktionen.

Wenn angenommen wird, daß pro Hemi-kolloid-Molekül eine Doppelbindung vorhanden ist, sollte sie durch Brom-Titration bestimmt und daraus die Molekülgröße des Polymeren berechnet werden können.

Die Titrationen wurden nach Mc. Ihnely⁵⁶⁾ ausgeführt, unter gleichzeitiger Bestimmung des addierten und substituierten Broms.

I. 1.5 g Hemi-polystyrol vom (kryoskopisch bestimmten) Molekulargewicht 7600, in 30 ccm CCl_4 gelöst und auf 0° abgekühlt, wurden mit 5 ccm einer Lösung von Brom in CCl_4 (1 ccm = 0.00875 g Br) versetzt und bei 0° 1 Std. stehen gelassen. Dann wurde mit $Na_2S_2O_3$ -Lösung (1 ccm = 0.901 ccm Bromlösung) titriert:

⁵⁶⁾ vergl. Meyer, Analyse organ. Verbindungen, S. 1126 [1922].

Überschüssiges Br	3.75 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	3.38 ccm Br-Lösung.
Substituiertes Br	0.25 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	0.23 ccm Br-Lösung.
Addiertes Br		1.39 ccm Br-Lösung.
Für M = 7600 + 1 Δ ber.: 3.60 ccm Br-Lösung.		

Aus der Titration M gef.: 19680.

II. 2 g Hemi-polystyrol vom Molekulargewicht 7600, in 30 ccm CCl_4 gelöst und auf 0° abgekühlt, wurden mit 5 ccm der Bromlösung versetzt, bei 0° $1\frac{1}{2}$ Stdn. stehen gelassen und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert:

Überschüssiges Br	5.00 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	4.50 ccm Br-Lösung.
Substituiertes Br	0.05 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	0.05 ccm Br-Lösung.
Addiertes Br		0.45 ccm Br-Lösung.
Für M = 7600 + 1 Δ ber.: 4.81 ccm Br-Lösung.		

Aus der Titration M gef.: 81240.

III. 1.5 g Hemi-polystyrol vom Molekulargewicht 13000, in 30 ccm CCl_4 gelöst, wurden bei 0° mit 5 ccm Brom-Lösung versetzt, $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 0° stehen gelassen und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert:

Überschüssiges Br	5.40 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	4.86 ccm Br-Lösung.
Substituiertes Br	0.01 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	0.01 ccm Br-Lösung.
Addiertes Br		0.13 ccm Br-Lösung.
Für M = 13000 + 1 Δ ber.: 2.11 ccm Br-Lösung.		

Aus der Titration M gef.: 210800.

IV. 1.040 g Hemi-polystyrol vom Molekulargewicht 5300, in 20 ccm CCl_4 gelöst, wurden bei 0° mit 5 ccm Brom-Lösung versetzt, 2 Stdn. bei 0° stehen gelassen und titriert:

Überschüssiges Br	4.40 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	3.96 ccm Br-Lösung.
Substituiertes Br	—	—
Addiertes Br		1.04 ccm Br-Lösung.
Für M = 5300 + 1 Δ ber.: 3.58 ccm Br-Lösung.		

Aus der Titration M gef.: 18270.

32. H. Staudinger, E. Geiger¹⁾ und E. Huber²⁾: Über hochmolekulare Verbindungen, 15. Mitteilung³⁾: Über die Reduktion des Polystyrols.

[Aus d. Chem. Institut d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1928.)

Das Polystyrol entpolymerisiert sich in der Hitze in der Hauptsache zum monomeren Styrol. Dadurch unterscheidet es sich von aliphatischen polymeren Vinylverbindungen, wie dem Polyvinylacetat⁴⁾ und Polyvinylbromid, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne daß sich das Monomere zurückbildet; weiter auch vom Kautschuk, der nur zu 5% in Isopren zerfällt.

Dieser leichte Zerfall des Polystyrols könnte darauf hindeuten, daß in diesen Polymeren die Einzelmoleküle nicht durch normale Valenzen verbunden sind, sondern man könnte Anschauungen, wie sie vor allem Bergmann bei den polymeren Kohlenhydraten entwickelt hat, auch hier anzuwenden geneigt sein. Man müßte dann annehmen, daß in den Kolloid-

¹⁾ vergl. E. Geiger, Dissertat., Zürich 1926.

²⁾ vergl. E. Huber, Dissertat., Zürich 1926. ³⁾ 14. Mitteilung voranstehend.

⁴⁾ vergl. W. Starck, Dissertat., Freiburg i. Br. 1928.