

**84. Jul. Salkind:****Die Quellung von Kautschuk und die chemische Konstitution des Lösungsmittels.**

(Eingegangen am 14. Januar 1926.)

Die Quellung von Kautschuk, besonders von vulkanisiertem, in verschiedenen organischen Flüssigkeiten ist bereits mehrmals studiert worden<sup>1)</sup>. Hierbei wurde festgestellt, daß verschiedene Klassen der organischen Verbindungen ganz verschiedene Wirkungen ausüben. Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate rufen starke Quellung hervor, während in Alkoholen, Säuren, Ketonen, Aldehyden, Säure-anhydriden die Quellung nur gering bleibt. Stassford Whitby<sup>2)</sup> findet, daß aliphatische Verbindungen stärker als die aromatischen wirken. Wenn man Verbindungen derselben homologen Reihe vergleicht, sieht man, daß die Quellung mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels steigt: Sie ist gering in leichten Estern, wird aber sehr beträchtlich in Estern von größerem Molekulargewicht.

Nun haben aber die Körper, die verschiedenen Klassen angehören, auch ganz verschiedene physikalische Eigenschaften, und es ist deswegen schwer zu beurteilen, ob der Unterschied in der Quellung von der chemischen Natur der Flüssigkeit oder von einer bestimmten physikalischen Konstante abhängig ist. Wo. Ostwald<sup>3)</sup> hat die Vermutung ausgesprochen, daß bei der Quellung die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ausschlaggebend ist. Er stellte folgende Formel auf:

$$\sqrt[n]{Q \cdot D} = \text{Konst.},$$

wo  $Q$  den Quellungsdruck,  $D$  die Dielektrizitätskonstante und  $n$  eine für das Lösungsmittel charakteristische Konstante bedeutet. Le Blanc und Kröger<sup>4)</sup> haben zwar keine Bestätigung dieser Formel bei ihren Versuchen mit vulkanisiertem Kautschuk gefunden, meinten aber, daß sie für chemisch analoge Flüssigkeiten richtig sein könnte.

Mir schien es, daß man einer Lösung der Frage durch Untersuchung der Quellung in isomeren Flüssigkeiten näher kommen könnte. Als solche wurden bis jetzt von mir eine Reihe von Estern verwendet, und zwar zwei Ester der Formel  $C_3H_6O_2$ , das Äthylformiat (Ester I) und Methylacetat (II), drei Ester  $C_4H_8O_2$ , das Propylformiat (III), Äthylacetat (IV) und Methylpropionat (V), und vier Ester  $C_5H_{10}O_2$ , das Isobutylformiat (VI), Propylacetat (VII), Äthylpropionat (VIII) und Methylbutyrat (IX).

Die Quellung wurde nach der Methode von Hoffmeister gemessen. Kleine Stückchen von Kautschuk (etwa 0.1—0.2 g) wurden auf eine bestimmte Zeit in die zu untersuchende Flüssigkeit in einer Stöpselflasche mit eingeschliffenem Stopfen eingetaucht, dann vorsichtig, aber möglichst rasch, durch leichtes Abpressen zwischen Filterpapier von der anhaftenden Flüssigkeit befreit, in einem geschlossenen Wägegläschen

<sup>1)</sup> Flusin, A. ch. [8] **13**, 480; Posniak, Koll. Beih. **3**, 417; Dittmar, Gummi-Ztg. **19**, 578, 608; Boiry, Caoutch. et Guttap. **1923**, 12011; Le Blanc und Kröger, Koll.-Ztschr. **33**, 168 [1923], und andere.

<sup>2)</sup> zitiert nach H. W. Greider, Ind. Rubb. Journ. **67**, 955.

<sup>3)</sup> Koll.-Ztschr. **29**, 100 [1921].      <sup>4)</sup> l. c.

genau gewogen, etwa 2—3 Tage an der Luft liegen gelassen und wieder gewogen. So wurde das Gewicht des Kautschuks und der aufgenommenen Flüssigkeit bestimmt.

Die Methode ist nicht sehr genau, besonders bei den Versuchen mit rohem Kautschuk und den Estern  $C_5H_{10}O_2$ , bei welchen die Quellung sehr groß ist, und die Stückchen voluminös und weich werden. Doch bekommt man bei einiger Übung bei Parallelversuchen gut stimmende Werte, und die Fehler (etwa 2—3% bei den Estern  $C_4H_8O_2$  und 4—5% bei den Estern  $C_5H_{10}O_2$ ) sind nirgends so groß, daß sie die beobachteten Regelmäßigkeiten vorzutauschen oder zu verdecken imstande wären. Jeder Versuch wurde mindestens zweimal ausgeführt — jedesmal mit frischem Lösungsmittel. Alle untersuchten Ester wurden sorgfältig getrocknet und rektifiziert.

Die erste Versuchsreihe wurde mit rohem Kautschuk ausgeführt, wozu von einem Block „Para fine“ eine Platte, 1,5 mm dick, abgeschnitten wurde. Die Quellung erreichte das Maximum bei den leichten Estern schon nach 24 Stdn. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle I, in welcher die Zahlen die Gewichtsteile der aufgenommenen Flüssigkeit pro 100 Tle. Kautschuk angeben und jede Zahl als Mittel von wenigstens 2 Versuchen ausgerechnet ist, vorgeführt.

Tabelle I.

Zeit in Std.n.	E s t e r							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1/2	17.06	12.58	57.49	38.24	68.6	71.0	96.5	
1	25.09	17.28	83.87	58.36	104.4	105.2	156.8	200.5
2	33.83	22.03		75.38	141.6	153.3	252.3	332
3	37.47	23.80		84.88		192.0	333.3	422.8
4			142.5		162.5			
6		26.28	161.4	99.95	176.6	285.0	505.9	681.1
24	37.13		187.5	106.9	218.5	465.0	990.0	1525
72		34.77	188.1	107.1	217.7	609.0	1249	

Man sieht sofort, daß die Quellungsmaxima bei den isomeren Estern  $C_4H_8O_2$  und  $C_5H_{10}O_2$  ganz bedeutende Unterschiede aufweisen; nur bei den Estern  $C_3H_6O_2$  ist kein Unterschied bemerkbar.

Die Versuche wurden auch mit anderem Rohkautschuk „Smoked sheets“ — zu einer Platte von 0,5 mm Dicke ausgewalzt — ausgeführt. Die Quellung ging viel schneller vonstatten, das Maximum wurde schon nach 1 Stde. fast erreicht, aber die Resultate blieben dieselben.

Weitere Versuche wurden mit vulkanisiertem Kautschuk an gestellt. „Para fine“ wurde zu einer Platte, 0,5 mm dick, ausgewalzt, mit einer 1/2-proz. Lösung von Schwefelchlorür kalt vulkanisiert, der freie Schwefel mit Aceton im Extraktor ausgezogen, hierauf der Kautschuk erst an der Luft und dann im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Hier wurden nur die Quellungsmaxima bestimmt. Obgleich das Maximum gewöhnlich schon nach 2 Tagen erreicht war, wurden die Kautschuk-Stückchen 7 Tage in der Flüssigkeit liegen gelassen. Die Resultate sind in der Tabelle II angeführt.

Tabelle II.

Ester	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Quellungsmaxima	35.98	150.0	101.6	182.2	232.0	276.2	346.3	371.3

Obleich die Quellung des vulkanisierten Kautschuks kleiner als die des rohen bleibt, verhalten sich die isomeren Ester auch hier ähnlich wie dort. Wir sehen deutlich: 1. Das Quellungsmaximum wächst mit dem Molekulargewicht des Esters. 2. Bei isomeren Estern sind die Quellungsmaxima verschieden groß, und zwar dort größer, wo eine längere gerade Kohlenstoffkette vorhanden ist (Propylformiat > Äthylacetat, Methylbutyrat > Äthylpropionat). 3. Das Radikal der Säure scheint einen größeren Einfluß als das Radikal des Alkohols auszuüben (Methylpropionat > Propylformiat, Äthylpropionat > Propylacetat); dieser Einfluß des Säureradikals kann sogar die Wirkung einer längeren Kohlenstoffkette überwiegen (Propylacetat > Isobutylformiat).

Die Quellungsmaxima bei leichteren Estern ( $C_3H_8O_2$ , Äthylacetat) bleiben fast dieselben beim rohen und vulkanisierten Kautschuk; die Vulkanisation vermindert also nicht die Zahl der aufgenommenen Moleküle der Flüssigkeit. Bei den Estern  $C_5H_{10}O_2$  findet man aber mit dem vulkanisierten Kautschuk ganz erheblich niedrigere Werte: die größeren Moleküle scheinen viel schwerer in den vulkanisierten Kautschuk eindringen zu können.

Wenn man die physikalischen Konstanten der untersuchten Ester zusammenstellt, findet man, daß weder die Dielektrizitätskonstante, noch die Capillarität oder Dichte auch annähernd parallel der Quellung verlaufen. So sind z. B. die Capillaritätskonstanten nach Schiff<sup>5)</sup> für die isomeren Ester fast die gleichen (20.2—20.6 für  $C_4H_8O_2$ , 15.6—15.8 für  $C_5H_{10}O_2$ ). Die Dielektrizitätskonstanten für Propylacetat (5.65) und für Äthylpropionat (5.64) sind gleich, für Propylformiat 7.72, für Äthylacetat 5.85 und für Methylpropionat 5.64 (also dieselbe wie für Äthylpropionat).

Hier ist also die Formel von Wo. Ostwald gar nicht anwendbar, und überhaupt scheint hier die chemische Konstitution die erste Rolle zu spielen. Man denkt unwillkürlich an die Versuche von Langmuir<sup>6)</sup>, bei welchen die Adsorption der Fettsäure-Moleküle an Wasser durch die Carboxylgruppe bzw. durch die Doppelbindung der ungesättigten Säuren bedingt wurde und so deutliche chemische Einflüsse erkennen ließ. Bei unseren Versuchen scheint ebenfalls die chemische Verwandtschaft der Kohlenstoffkette zum Kautschuk-Kohlenwasserstoff bei der Quellung mitzuwirken.

Die Versuche, deren Resultate in der Tabelle I angegeben sind, erlauben auch über die Geschwindigkeit der Quellung zu urteilen. Posniak<sup>7)</sup> fand, daß der Gang der Quellung durch die einfache logarithmische Formel

$$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x},$$

in welcher  $t$  die Zeit,  $a$  das Quellungsmaximum und  $x$  die Quellung zur Zeit  $t$  bedeutet, ausgedrückt werden kann. Wenn man so die Werte für  $k$  nach den Zahlen der Tabelle I ausrechnet, erhält man folgende Resultate (Tabelle III):

<sup>5)</sup> A. 223, 76.

<sup>6)</sup> Am. Soc. 39, 1848.

<sup>7)</sup> l. c.

Tabelle III.

t	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\frac{1}{8}$	0.52	0.39	0.32	0.38	0.33	0.106	0.070	
1	0.49	0.30	0.26	0.34	0.28	0.082	0.058	0.061
2	0.51	0.22		0.27	0.23	0.063	0.049	0.053
3				0.23		0.055	0.044	0.047
4			0.15		0.15			
6			0.14	0.20	0.12	0.046	0.038	0.043

Die Werte von  $k$  bleiben nicht konstant, sondern fallen meistens regelmäßig ab. Wahrscheinlich hängt dies mit der Dicke des Kautschukstückchens zusammen. Nachdem die oberen Schichten vom Quellungsmittel besetzt sind, scheint der Zugang zu den inneren Teilen immer schwerer zu werden. Daß die Quellungsgeschwindigkeit eine Funktion der Dicke des Gels ist, hat unlängst auch Liepatoff<sup>8)</sup> gefunden, der die Quellung von Gelatine in Wasser in Gegenwart von Elektrolyten studierte. Auch er konnte nicht die Geschwindigkeit durch die einfache logarithmische Formel ausdrücken und stellte eine andere Gleichung auf<sup>9)</sup>, welche die sekundären Vorgänge bei der Quellung berücksichtigen sollte.

Jedenfalls lassen die in der Tabelle III gegebenen Zahlen erkennen, daß die Geschwindigkeit der Quellung bei isomeren Estern annähernd dieselbe ist; sie wird aber deutlich kleiner beim Übergang von den Estern  $C_4H_8O_2$  zu den Homologen  $C_5H_{10}O_2$ . Hier scheinen rein physikalische Gründe entscheidend zu sein — in erster Linie wahrscheinlich die innere Reibung der Flüssigkeit, welche die Geschwindigkeit der Diffusion beeinflußt.

Man sieht also, daß die Quellung einen recht komplizierten Vorgang darstellt. Ob die hier gefundenen Regelmäßigkeiten sich auch in anderen Fällen, z. B. bei Lösungsmitteln, die anderen Klassen angehören, wiederholen werden, müssen weitere Versuche zeigen, die im Gange sind.

Leningrad, den 8. Januar 1926.

<sup>8)</sup> Koll.-Ztschr. **37**, 146 [1925].

<sup>9)</sup> Koll.-Ztschr. **36**, 222 [1925].