

sind kristallisierte Salze des Chitosans mit anorganischen Säuren beschrieben, deren Fähigkeit zu kristallisieren darauf hindeutet, daß hier eine niedriger molekulare Substanz, die ein Molekülgitter bilden kann, vorliegt. Die z. B. von H. Brunswik¹²⁾ gegebenen Darstellungsvorschriften haben nun alle das gemein, daß das Chitosan durch Kochen mit Mineralsäure oder doch mindestens durch längere Einwirkung derselben gelöst wird; daß hierbei ein weitgehender hydrolytischer Abbau stattfindet und aus der Micelle dann schließlich das Salz eines niedrigen Saccharids entsteht, ist durchaus verständlich. Der Abbau des eigentlichen Chitosans zu den Salzen des kristallisierbaren, niedriger molekularen Chitosans und endlich zu Glucosamin ist wohl ganz analog der Hydrolyse der Cellulose zu Cellotriose, Cellobiose und Glucose.

302. Kurt H. Meyer und H. Mark: Über den Kautschuk.

[Aus d. Hauptlaboratorium d. I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 13. August 1928.)

I. Die Struktur des gedehnten Kautschuks.

Dehnt man Kautschuk stark, so erwärmt er sich, sein spezifisches Gewicht nimmt zu, er wird trübe und doppelbrechend und zeigt, wie J. R. Katz¹⁾ gefunden hat, ein Faserdiagramm. Dieses Diagramm ist mehrfach untersucht und speziell von Hauser und Mark²⁾ quantitativ ausgewertet worden. Es schien uns nun zweckmäßig zu sein, zunächst das bisher vorliegende experimentelle Material durch genauere Messungen sicher zu stellen und zu vervollständigen. Hierüber wird an anderer Stelle³⁾ ausführlich berichtet werden; hier geben wir nur den Weg der Untersuchung und die Hauptresultate an, um sie zu Schlüssen über die Konstitution und den Aufbau des Kautschuks zu verwenden.

Beim Kautschuk war es bisher nur möglich gewesen, eine Identitätsperiode, nämlich die parallel der Faserachse liegende, sicher zu bestimmen, während man bei den beiden anderen auf gewisse Annahmen bei der Indizierung angewiesen war. Versuche von Hrn. Dr. v. Susich haben nun Diagramme mit vielen und sehr gut vermeßbaren Interferenzpunkten ergeben, bei denen eine weitergehende Orientierung der Micellen erreicht wurde, als sie beim normalen Faserdiagramm bekannt war. Es gelang dies durch starke Dehnung dünner Kautschuk-Filme, wobei offenbar eine folien-artige Orientierung eintritt.

Je nach der Stellung des Kautschuk-Filmes, der um die Dehnungsachse schrittweise gedreht wurde, zu dem eintretenden Röntgen-Lichtstrahl konnte man entweder die durch die Identitätsperiode von a oder die durch die Identitätsperiode von b bedingten Interferenzpunkte betonen. Dadurch ließen sich die zu a bzw. zu b gehörenden Punkte aussondern und so die Achsen a und b mit Sicherheit festlegen.

¹²⁾ Brunswik, *Biochem. Ztschr.* **113**, 111 [1921].

¹⁾ J. R. Katz, *Naturwiss.* **13**, 410 [1925].

²⁾ E. A. Hauser und H. Mark, *Kolloidchem. Beih.* **22**, 63 [1926], auch J. L. Clark, *Applied X-Rays*, S. 187 (London, 1927).

³⁾ Erscheint demnächst in der *Kolloid.-Ztschr.*

Es wurden folgende Identitätsperioden erhalten:

$$\begin{aligned} a &= 12.3 \pm 0.1 \\ b &= 8.3 \pm 0.1 \\ c &= 8.1 \pm 0.1 \text{ (Faserachse).} \end{aligned}$$

Der Elementarkörper ist rhombisch. Die rhombische Symmetrie wurde durch die Aufnahme eines gedehnten Kautschuk-Filmes im Weißenberg'schen Röntgen-Goniometer sichergestellt. Die charakteristischen Intensitätsverhältnisse der Diagramme sind das Fehlen der Ebenen (100), (010) und (001) in ungeraden Ordnungen. Daraus geht hervor, daß in allen drei Dimensionen digonale Schraubenachsen den Krystalliten durchziehen. Vom rhombischen System kommen dann die Klassen V bzw. V^b in Betracht. Alle von der Raumgruppe V⁴ geforderten Auslöschungen sind tatsächlich beobachtet worden; wir legen daher der folgenden Diskussion diese Raumgruppe zugrunde.

Bevor wir auf die Anordnung der Isopren-Reste im Elementarkörper näher eingehen, seien einige allgemeine Bemerkungen über den Aufbau des gedehnten Kautschuks gemacht. Das Röntgen-Diagramm zeigt mit Sicherheit, daß im gedehnten Kautschuk ein mit steigender Dehnung zunehmender Anteil der die Substanz aufbauenden Atome gittermäßig geordnet wird: sie bilden Krystallite (Micellen) von regelmäßigem inneren Aufbau⁴⁾. Über die Form und Größe dieser Krystallite kann man aus der Breite der Röntgen-Interferenzen ein Maß gewinnen⁵⁾. Hauser und Mark⁶⁾ haben seinerzeit unter Zugrundelegung der Scherrerschen Formel diese Rechnung angestellt, Hr. Dr. Hengstenberg hat sie unter Benutzung der hier kompetenteren Formel von Laue⁷⁾ wiederholt; wir teilen das Ergebnis kurz mit.

Mit einer Genauigkeit von etwa 100 % kann man angeben, daß die Länge des Gitters in der Faserachse und damit auch die mittlere Länge der Krystallite 300–600 Å beträgt, die Dicke und Breite im Mittel 100–200 Å; es haben somit rund 10000–20000 Elementarkörper oder 80000–150000 Isopren-Reste in einem Krystalliten Platz. Aus der Tatsache, daß sich Kautschuk-Filme, wie erwähnt, folien-artig orientieren lassen, kann man wohl schließen, daß die Micelle die Form einer langen flachen Schachtel hat.

Aus der Intensität der Interferenzen kann man entnehmen, daß der weitaus größte Teil, mindestens aber 80 %, des Kautschuks in gedehntem Zustand gittermäßig geordnet ist. Daher sind wir berechtigt, den krystallisierbaren Teil als Hauptbestandteil des Kautschuks anzusehen und die röntgenographischen Daten zur Konstitutions-Ermittlung heranzuziehen.

Zunächst kann man Folgendes feststellen: Der Elementarkörper wiederholt sich periodisch im Krystalliten nach allen drei Dimensionen. Dies bedeutet, daß die „Strukturmolekel“, d. h. die durch Hauptvalenzen zusammengehaltene Gruppe von Atomen, entweder in einem Elementarkörper Platz

⁴⁾ Hiermit ist nichts über die Oberfläche eines solchen Krystalliten gesagt, die durchaus unregelmäßig und nicht krystall-ähnlich zu sein braucht.

⁵⁾ Aus wellen-optischen Betrachtungen folgt nämlich, daß ein Gitter mit vielen Beugungsstrichen oder Beugungspunkten schärfere Interferenzen gibt als eines mit wenigen. P. Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl.

⁶⁾ Hauser und Mark, l. c.

⁷⁾ M. v. Laue, Ztschr. Krystallogr. **64**, 115 [1926].

hat, oder daß die sich als Hauptvalenz-Kette, Hauptvalenz-Netz oder Hauptvalenz-Gitter durch den ganzen Krystalliten hindurchzieht⁸⁾.

Der aus den Achsen:

$$\begin{aligned} a &= 12.3 \pm 0.1 \text{ \AA} \\ b &= 8.3 \pm 0.1 \text{ \AA} \\ c &= (\text{Faserperiode}) 8.1 \pm 0.1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

gebildete Elementarkörper hat ein Volumen von $830 \pm 30 \text{ ccm} \cdot 10^{-24}$; das spezifische Gewicht des gedehnten Kautschuks beträgt 0.96. Da nun ein Teil des Kautschuks sich noch in amorphem Zustande befindet, und da es ferner meist nicht zu vermeiden ist, daß Gas-Einschlüsse das spezifische Gewicht etwas zu niedrig erscheinen lassen, geht man wohl kaum fehl, wenn man das spezifische Gewicht des krystallinischen Anteiles zu 1.0 annimmt. Hieraus erhält man für das Gewicht eines Elementarkörpers den Betrag von $830 \pm 30 \text{ g} \cdot 10^{-24}$. Nun schließen wir aus der Elementaranalyse, den Abbau-Reaktionen, der Brom-Addition usw., daß der Kautschuk aus Isopren-Resten^{8a)} aufgebaut ist. 8 Isopren-Reste wiegen $8 \times 68 / 6.06 \cdot 10^{-23} = 897 \cdot 10^{-24} \text{ g}$, also etwa ebensoviel, wie wir vorhin für das Gewicht eines Elementarkörpers errechnet haben. Hauser und Mark (l. c.) hatten gefunden, daß nur vier Isopren-Reste im Elementarkörper vorhanden sind, doch hoben sie ausdrücklich hervor, daß die angegebene rhombisch-quadratische Form bloß eine mögliche Interpretation der Versuchs-Ergebnisse sei. Der neue, aus acht Isopren-Resten zusammengesetzte Elementarkörper läßt sich dagegen mit wesentlich mehr Sicherheit hinstellen.

Wenn wir nun zunächst annehmen wollen, daß die „Strukturmolekel“ nicht über den Elementarkörper hinausgeht, so ist hierzu Folgendes festzustellen:

In V^4 (3 digonale Schraubenachsen) sind im Elementarkörper vier kristallographisch gleichwertige Punktlagen vorhanden⁹⁾. Jeder beliebige Punkt um 180° um eine der Achsen gedreht und um eine halbe Kantenlänge verschoben, muß mit einem anderen vorhandenen Punkt zusammenfallen. Diese Bedingung läßt sich nun nicht erfüllen, wenn wir annehmen, daß ein Ring aus 8 Isopren-Resten vorliegt. Es geht vielmehr nur, wenn wir vier Mikrobausteine aus je zwei Isopren-Resten annehmen, die wir dann so in den Elementarkörper hineinordnen können, daß die oben erwähnte Bedingung erfüllt wird. Es fällt also die Möglichkeit fort, daß ein Ring von 8 Isoprenen die „Strukturmolekel“ des Kautschuks und den Mikrobaustein des Gitters bildet, da sie sich nicht mit dem Röntgen-Diagramm vereinigen läßt.

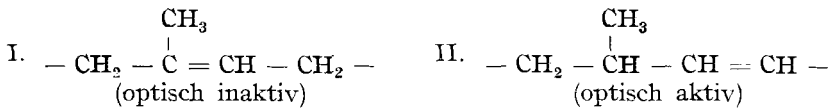
Die Annahme, daß Ringe von 4 oder 2 Isoprenen die „Strukturmolekeln“ bilden, können wir folgendermaßen ausschließen: Wie wir gefunden haben¹⁰⁾, ist die molekulare Verdampfungswärme in erster Annäherung eine additive Eigenschaft. Daher können bei isomeren Verbindungen nur verhältnismäßig geringe Unterschiede in der Verdampfungswärme und somit auch

⁸⁾ K. Weißenberg, B. 59, 1535 [1926]; K. H. Meyer und H. Mark, B. 61, 607 [1928].

^{8a)} Unter „Isopren“-Resten ist der zweiwertige Rest I (S. 1942) zu verstehen; richtiger sollte es heißen: 2-Methyl-2.3-buten-1.4-diyl-Reste (vergl. hierzu Lit.-Reg. d. Organ. Chem., Bd. III, S. (8)). ⁹⁾ P. Niggli, Geom. Kryst. d. Diskontin. S. 179.

¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chemie 41, 943 [1928].

in dem mit dieser durch die Troutonsche Regel physikalisch verknüpften Siedepunkte vorliegen. Dimethyl-cyclooctadien (Ring aus 2 Isoprenen) wie auch ein Ring aus 4 Isoprenen müssen Verbindungen von verhältnismäßig niedrigem Siedepunkte sein (170° bzw. 300° bei Atmosphärendruck). Vor allen Dingen sprechen aber auch die vielen Untersuchungen von Staudinger¹¹⁾ gegen kleine Mikrobausteine, die aus 2 oder 4 Isopren-Resten bestehen. Da es somit ausgeschlossen ist, daß die Strukturmolekel durch den Elementarkörper begrenzt wird, müssen die Hauptvalenzen über den Elementarkörper herausgreifen und den ganzen Krystallit durchziehen. Hauptvalenz-Netze, wie sie etwa im Graphit oder der Graphitsäure vorliegen, kommen nicht in Betracht, da sich solche Netze nicht mit der chemischen Formulierung und dem Vorhandensein der freien Doppelbindung in Einklang bringen lassen. Daher bleibt nur noch die Hauptvalenz-Kette übrig, für die zwei Möglichkeiten vorliegen, von denen wir I bevorzugen:



Es liegt der Gedanke nahe, daß die Hauptvalenz-Ketten parallel zur Dehnungsrichtung (Faserachse) liegen. Diese Annahme wird sehr gestützt, wenn man sich ein Bild über die Raum-Erfüllung der Isopren-Reste macht und dieses Bild mit den gefundenen Achsen des Elementarkörpers vergleicht.

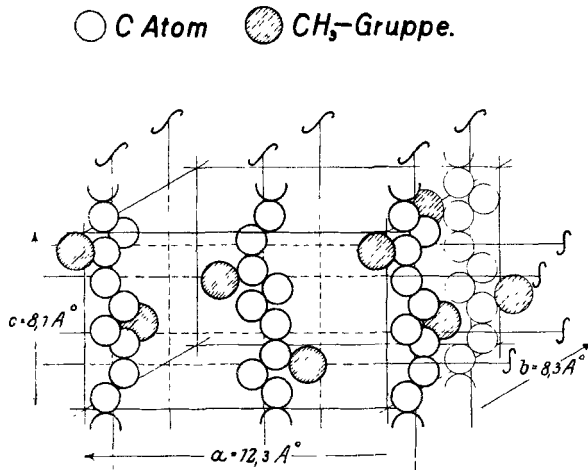


Fig. 1.
Elementarkörper des Kautschuks.

Es ergibt sich nämlich, daß zwei übereinander gestellte Isopren-Reste den Raum einer Identitätsperiode in der Faserachse gerade etwa ausfüllen, wenn die den Doppelbindungen benachbarten Methylengruppen in *cis*-Stellung zueinander stehen und beide Reste gegeneinander um 180° gedreht sind. Die Schraubenachse, wie auch die Bindungen pflanzen sich durch den ganzen

¹¹⁾ z. B. H. Staudinger, B. 59, 3019 [1926].

Krystallit entlang der Faserachse fort. Die Entfernungen der einzelnen Ketten voneinander stimmen mit den Entfernungen überein, die z. B. Fettsäure-Ketten in krystallisiertem Zustande zueinander besitzen (3.5–5.5 Å). Auch die Prüfung der Intensitätsverhältnisse der Interferenzpunkte bestätigt diese Vorstellung, die in Fig. 1 schematisch gezeichnet ist. Wie die genauere Auswertung ergab, sind benachbarte Hauptvalenz-Ketten in verschiedenem Winkel zur a-Achse in den Elementarkörper hineingestellt; dies ist in Fig. 1 gezeigt und wird durch den schematischen Querschnitt Fig. 2 verdeutlicht.

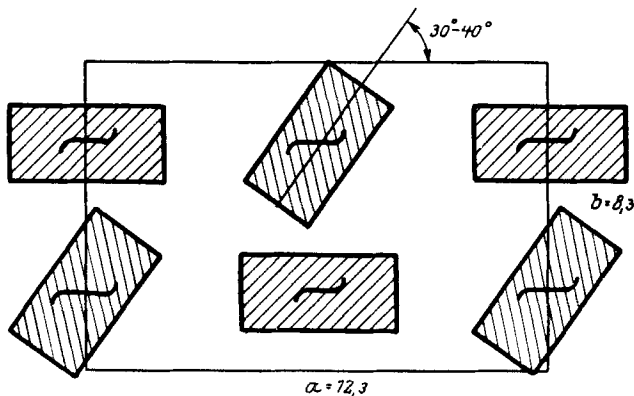


Fig. 2.

Elementarkörper des Kautschuks; Querschnitt (schematisch) durch die Hauptvalenz-Ketten und die Faserachse.

Wir konnten, wie oben gesagt, die mittlere Länge der Krystallite durch röntgenographische Überlegungen abschätzen. Da die Hauptvalenz-Ketten den ganzen Krystallit durchziehen, ist die Länge des Krystallites gleichbedeutend mit der Mindestlänge der Hauptvalenz-Ketten. Es ist nämlich nicht ausgeschlossen — wenn auch unwahrscheinlich —, daß die Hauptvalenz-Ketten etwas länger, aber an den Enden des Krystalliten so wenig geordnet sind, daß sie an diesen Stellen nicht mehr zu den Interferenzen beitragen. Wir haben somit in der Länge der Ketten, die wir auf 300–600 Å, entsprechend 75–150 Isopren-Resten, einschätzen, ein Mindestmaß für die den Chemiker interessierende „Strukturmolekel“ des Kautschuks. Es ist hierbei zu bemerken, daß osmotische Messungen beispielsweise Gefrierpunkts-Erniedrigung, über diese Größe nichts aussagen, da nicht einzelne Hauptvalenz-Ketten osmotisch wirksam sind, sondern Aggregate von solchen (Micellen). Der osmotisch gemessene Wert kann somit ein Vielfaches desjenigen Wertes betragen, der den einzelnen Hauptvalenz-Ketten durchschnittlich zukommt.

II. Der ungedehnte Kautschuk.

Entspannt man gedehnten Kautschuk, so verschwinden die Interferenzen, kehren aber bei der Dehnung sofort wieder. Dies wurde festgestellt, indem direkt am Leuchtschirm das Auftreten der Interferenzen während der Dehnung beobachtet wurde. Der Ordnungsprozeß, welcher beim Dehnen des Kautschuks eintritt, erfolgt also sofort; es ist nicht etwa eine langsame,

erst im Laufe der Zeit sich auswirkende Krystallisation^{11a)}. Deswegen ist es nicht gut vorstellbar, daß die im gedehnten Kautschuk zweifelsfrei nachzuweisenden Krystallite sich beim Entspannen völlig in ihre Hauptvalenzketten auflösen, sondern man wird wohl annehmen müssen, daß nur eine weitgehende Desorientierung dieser Ketten eintritt, die das Verschwinden der Interferenzen bedingt. Die Abkühlung beim Entspannen, wie auch die Verminderung der Dichte deuten zwar darauf hin, daß der Zusammenhalt der Hauptvalenzketten in der nunmehr ungeordneten Micelle weniger fest ist, als er vorher in der geordneten Micelle war, doch sprechen die Bestimmungen der Teilchengrößen in Kautschuk-Lösungen dafür, daß nicht einzelne Hauptvalenzketten in diesen Lösungen frei vorkommen, sondern daß immer eine Anzahl von solchen zu Micellen vereinigt sind.

Da der gedehnte, gittermäßig geordnete Kautschuk sich in einem labilen Zustand befindet und in den ungeordneten übergeht, wenn die Spannung nachläßt, so liegt hier offenbar ein gewisser Zwangszustand der Hauptvalenzketten vor, der sich auszugleichen trachtet; er hängt zweifellos mit dem Vorhandensein der olefinischen Bindungen zusammen. Wenn man nämlich im gespannten Kautschuk in einwandfreier Weise die olefinischen Bindungen verschließt, sei es durch Hydrierung¹²⁾, sei es durch Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff, so verschwinden die elastischen Eigenschaften sofort. Der Gedanke, daß Spannungszustände in bestimmt angeordneten Kohlenstoffketten oder -Ringen vorliegen können, denen gewisse äußere Energie-Werte entsprechen, ist ja seit Baeyers Spannungs-Theorie nichts Fremdes mehr. Wenn man annimmt, daß durch die in regelmäßiger Weise aufeinander folgenden Doppelbindungen die Hauptvalenzketten eine gewisse Tendenz besitzen, sich zu verbiegen und gewissermaßen einzurollen, so würden hiermit die elastischen Eigenschaften des Kautschuks in die Hauptvalenzketten hineinverlegt sein. Solche Krümmungen von Kohlenstoffketten unter dem Einfluß von Doppelbindungen oder anderen substituierenden Gruppen hat auch schon Langmuir¹³⁾ angenommen, als er fand, daß Ölsäure und Oxy-säuren an Wasser-Oberflächen den doppelten Raum beanspruchen wie gewöhnliche Grenzkohlenwasserstoff-Säuren. Auch bei der Mercerisation der Cellulose, bei der sich die Identitätsperiode auf der Faserachse ein wenig verkleinert¹⁴⁾, scheint eine derartige Verkrümmung von Hauptvalenzketten vorzuliegen. Wir halten es daher für wahrscheinlich, daß eine solche Eigenschaft der aus Isopren-Resten gebildeten Hauptvalenzketten die Elastizität des Kautschuks zum größten Teile bedingt. Daneben können sich natürlich noch Effekte, die mehr in der micellaren Struktur des Kautschuks liegen — Orientierung länglicher Micellen und Ähnliches — überlagern.

^{11a)} Wir können mit J. R. Katz (Ergebn. exakt. Naturwiss. 4, 178 [1925]) von einem „Einschnappen“ der Moleküle von einem gewissen Dehnungsgrad an in eine „dreidimensionale Ordnung“ sprechen, glauben aber, daß die Streckung und Gleichrichtung der Hauptvalenzketten erst durch das Dehnen erfolgt.

¹²⁾ z. B. nach R. Pummerer und Nielsen, Dissertat., Erlangen 1927.

¹³⁾ vergl. Freundlich, Capillarchemie, 3. Aufl., Tabelle 98, S. 432.

¹⁴⁾ R. O. Herzog, Svensk Pappers Tidnings 1927, Nr. 8; vergl. auch B. 61, 593 [1928].

3. Der gelöste Kautschuk.

Kautschuk läßt sich bekanntlich in vielen Lösungsmitteln dispergieren. Der Zustand dieser Systeme ist in der letzten Zeit von R. Pummerer^{14a)} und H. Staudinger besonders untersucht worden, ohne daß ihre Ergebnisse zu einer völligen Klarstellung der Verhältnisse geführt hätten. Die hohe Viscosität dieser Lösungen, z. B. in Benzol, läßt wohl darauf schließen, daß in diesem Lösungsmittel sehr große, stark solvatisierte Micellen vorliegen. Andererseits deuten die bekannten Versuche von Pummerer¹⁵⁾ über das „Molekulargewicht“ des Kautschuks in Campher und Menthol darauf hin, daß unter dem Einfluß gewisser Solvenzien die Micellen zerfallen, sei es in kleinere Aggregate von Hauptvalenz-Ketten, sei es in die Hauptvalenz-Ketten selbst. Unter diesem Gesichtspunkt würde der Kautschuk eine Mittelstellung einnehmen zwischen den Seifen-Lösungen, deren Micellen sich in einem dauernden Gleichgewicht mit freien Fettsäure-Molekeln befinden, und der Cellulose oder Stärke, wo die Micellen durch keinerlei Lösungsmittel reversibel aufgespalten werden können.

Die technisch so bekannten Effekte des mechanischen „Totwalzens“ und des „Erholens“ von Kautschuk deuten darauf hin, daß ein sich langsam einstellendes Gleichgewicht die Verhältnisse mitbestimmt. Auch die von Pummerer als Sol- bzw. Gel-Kautschuk bezeichneten Fraktionen, deren chemische Zusammensetzung und Röntgenogramm völlig identisch sind, können wir mit Pummerer als Micellen verschiedener Teilchengröße ansprechen.

Wenn die Micellen-Größe des Kautschuks Schwankungen unterliegt, so ist dies verständlich, denn die Assoziationskräfte, welche die einzelnen Ketten aneinander binden, sind hier sicher lange nicht so groß, wie bei den Glucose-Ketten in der Cellulose oder bei den Peptid-Ketten in der Seide. Auf Grund einer Untersuchung, die von Hrn. Dr. Dunkel an anderer Stelle mitgeteilt werden wird, kann man die „Molkohäsion“ eines Glucose-Restes in der Cellulose mit etwa 24000 cal. annehmen, während die gleiche Größe für einen Isopren-Rest nur etwa 4000 cal. beträgt.

Man sieht, daß die verschiedene Teilchengröße im Naturkautschuk verschiedene Ursachen haben kann; es sind von Anfang an bereits Hauptvalenz-Ketten von verschiedener Länge vorhanden und ergeben daher Micellen von einer größeren Streuung in der Länge. Außerdem sind infolge des oben erwähnten „dynamischen Abbau-Gleichgewichts“ auch Micellen von zwar gleicher Länge, also aus etwa gleichlangen Hauptvalenz-Ketten aufgebaut, aber von sehr verschiedenem Querschnitt (Dicke des Bündels) denkbar.

Um selbst Anhaltspunkte über die Micellen-Größe zu gewinnen, stellten wir einige Versuche an^{15a)}.

^{14a)} B. 60, 2167 [1927].

¹⁵⁾ Allerdings scheinen uns die von Pummerer gefundenen niedrigen Werte (mittleres „Molekulargewicht“ etwa 1000) zu niedrig zu sein. Selbst wenn alle Micellen ganz in Hauptvalenz-Ketten zerfallen sind, sollte man ein mittleres Molekulargewicht von über 5000 erwarten. Vielleicht tritt bei der Erhitzung in Campher oder Mentholäther ein Zerschlagen der Ketten (Verkrackung) ein, vielleicht ist auch das Resultat durch geringe Mengen von Begleitstoffen beeinflusst.

^{15a)} Die osmotischen Versuche sind als Nachtrag bei der Korrektur eingefügt worden.

Die bisher meist angewandte Methode der Gefrierpunkts-Erniedrigung halten wir nicht für brauchbar, weil einerseits stärkere Verzögerung des Gefrierens das Resultat beeinflusst, und andererseits schon geringe Mengen niedrig molekularer Stoffe, die bei einem Naturprodukt wie Kautschuk wohl nie ganz auszuschließen sind, das Resultat fälschen können. Auch Messungen der Diffusions-Geschwindigkeit sind nicht einwandfrei, da die abgeleiteten Formeln auf der sicher unrichtigen Annahme kugelliger Teilchen basieren und der Solvatationsgrad bei ihnen überhaupt nicht berücksichtigt ist.

Aus diesen Gründen bestimmten wir den osmotischen Druck von Kautschuk in Benzol und Chlor-benzol direkt nach der Steighöhen-Methode^{15b}). Wir wählten dabei als Membran sogenannte Ballonfilter (Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin, Form No. 0.152) aus poröser, hartgebrannter Porzellanmasse, deren Poren für Kolloide geringerer Teilchengröße, z. B. Eier-Albumin, noch durchlässig sind, während sie für Kautschuk sich als genügend undurchlässig erwiesen. Die Versuche wurden von Hrn. Dr. Fikentscher ausgeführt; ihre Ergebnisse sind in der Tabelle auf S. 1947 zusammengestellt. Es zeigte sich ein deutlicher Gang bei Änderung der Konzentration derart, daß der osmotische Druck bei steigender Konzentration viel stärker zunahm als bei einfacher Proportionalität mit der Konzentration zu erwarten war. Dies können wir darauf zurückführen, daß die Teilchen in hohem Grade mit Lösungsmittel imbibiert (solvatisiert) sind und daher ein beträchtliches Eigenvolumen besitzen. Auf die bedeutende Solvation kolloider Micellen haben besonders Eggert und Reitstötter^{15c}) in ihrer Arbeit über Gelatine aufmerksam gemacht. Man darf demnach hier nicht die einfache Gasgleichung anwenden, sondern muß die Gleichung der realen Gase benutzen und die van der Waalssche Konstante b einsetzen, die das Eigenvolumen bedeutet. Die bekannte Gleichung:

$$M = 22.41 (1 + 0.00367 t) \cdot c/p$$

(M = das gesuchte Molekulargewicht, c = die Anzahl g im Liter, p = osmot. Druck in Atmosphären) geht dann in die Gleichung über:

$$M = 22.41 (1 + 0.00367 t) \cdot 1/(1/c - b) p,$$

worin b das in Litern ausgedrückte solvatisierte Eigenvolumen von 1 g osmotisch wirksamer Substanz bedeutet. Die Temperatur wurde konstant bei 7° gehalten. Da die Gleichung 2 Unbekannte enthält, M und b , braucht man mindestens 2 Bestimmungen von p bei verschiedener Konzentration c . In der Tabelle auf S. 1947 sind die Werte für mehrere Konzentrationen zusammengestellt und der gefundene Mittelwert von b konstant gehalten.

Wenn auch unsere Resultate nur als vorläufige Ergebnisse zu werten sind, so zeigen sie doch, daß die Micellen-Größe des Kautschuks viel höher als bisher angenommen ist, und daß die Micellen beträchtliche Mengen Lösungsmittel binden (1 g Kautschuk bindet 20–40 g Benzol bzw. Chlorbenzol). Der hohe Solvatationsgrad würde es verständlich machen, daß 3–5-proz. Lösungen nur noch sehr geringe Fluidität besitzen: das ganze Lösungsmittel ist praktisch an die Micellen gebunden.

^{15b}) Die von Hrn. Kroepelin an Kautschuk ausgeführten osmotischen Messungen (R. Pummerer, Kautschuk 3, 233 [1927]) sind leider nicht näher beschrieben; sie führten zu Teilchengrößen von 30 000 bis 50 000.

^{15c}) Ztschr. physikal. Chem. 123, 363 [1926].

Osmotische Messungen.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	c	Steighöhe in cm Lösung	b	M
Crêpe-Kautschuk, mit Alkali behandelt, N-Gehalt 0.54%					
1.	Benzol	17,8	8.00	0.032	146 000
		8.95	2.15		157 000
		4.4	0.90		154 000
2.	Chlor-benzol	21.56	7.5	0.029	165 000
		10.6	2.0		164 000
		5.2	0.8		164 000
Crêpe-Kautschuk, unbehandelt, N-Gehalt 1.05%					
3.	Benzol	16.7	5.0	0.0443	346 000
		12.9	2.3		356 000
		8.7	1.05		364 000
		4.3	0.4		378 000
4.	Chlor-benzol	20.97	8.2	0.0336	186 000
		15.5	3.75		185 000
		10.21	1.8		185 000
		5.1	0.5		264 000

4. Die Vulkanisation.

Bekanntlich hebt eine geringe Vulkanisation die bleibende Dehnung auf, ohne daß die reversible Dehnung sehr beeinträchtigt wird. Wir führten oben die reversible Dehnung auf die Fähigkeit der Hauptvalenz-Ketten zurück, sich strecken zu lassen, und in der gestreckten Form die Tendenz zu zeigen, sich wiederum zu krümmen. Die vorhandene, kugelförmig zu denkende Micelle würde sich also beim Dehnungsvorgang in ein Ellipsoid (Stäbchen) verwandeln. Es muß also durch die Vulkanisation, die ja den reversiblen Dehnungsvorgang nicht stört, der innere Aufbau der Micelle nicht geschädigt werden. Daß dies der Fall ist, zeigt das Röntgen-Bild, das gegenüber unvulkanisiertem Kautschuk nicht verändert ist.

Wenn bei unvulkanisiertem Kautschuk die Dehnung unter gewissen Umständen bleibt, d. h. wenn der gedehnte Kautschuk zwar sich entspannt, wobei die Interferenzen verschwinden, aber doch nicht seine ursprüngliche Länge einnimmt, so müssen wir annehmen, daß die Micellen aneinander bei starkem Zug entlang gleiten können. Diese Fähigkeit wird durch schwache Vulkanisation aufgehoben. Es müssen also bei der Vulkanisation die Assoziationskräfte, welche die Micellen aufeinander ausüben, durch irgendwelche Kräfte verstärkt werden. Daß dies tatsächlich wahrscheinlich ist, ergibt eine genaue Betrachtung des chemischen Vorgangs der Vulkanisation.

Wir wissen, daß bei der Heißvulkanisation ein gewisser Teil des Schwefels fest gebunden wird. Wie die Reaktion im einzelnen zu deuten ist, ist noch nicht klar, zumal wir über die Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen mit Olefin-Bindung nur mangelhaft unterrichtet sind.

Durchsichtiger liegen die Verhältnisse bei der Kaltvulkanisation mit S_2Cl_2 , die zu prinzipiell ganz gleichen Erfolgen bei der Behandlung des Kautschuks führt: nämlich zur Aufhebung der bleibenden Dehnung unter

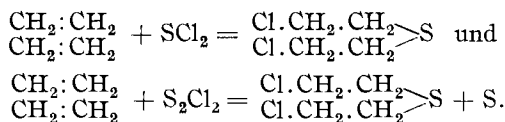
Erhalt der reversiblen. Es muß ihr daher ein ähnlicher Vorgang zugrunde liegen.

Die Kaltvulkanisation ist wohl zuerst von Weber¹⁶⁾ zu deuten versucht worden. Er versetzte eine Lösung von gereinigtem Parakautschuk in Benzol mit überschüssigem Chlorschwefel und erhielt ein unlösliches, pulveriges Reaktionsprodukt von der Formel $(C_5H_8)_2 \cdot S_2Cl_2$.

Später zeigte Henriques¹⁷⁾, daß man nach der Vorschrift von Weber bei Anwendung eines größeren Chlorschwefel-Überschusses Produkte von beträchtlich höherem Schwefelgehalt erhält, daß mithin nach dieser Vorschrift keine einheitliche Verbindung entstehen kann.

Die genaue Nachprüfung der Weberschen Angaben durch Hinrichsen und Kindscher¹⁸⁾ bestätigten die von Henriques erhobenen Bedenken. Es ergab sich, daß der Schwefelgehalt der nach Weber hergestellten Produkte zwischen 15,58 und 28,37% schwankt, während die obige Formel 23,62% S verlangt. Dieses Ergebnis legte den Gedanken nahe, daß die Kaltvulkanisation nur eine Adsorption des Chlorschwefels an das Kautschuk-Molekül und keine chemische Verbindung darstellt. Durch eine genaue Versuchsanordnung konnten aber Hinrichsen und Kindscher nachweisen, daß dieselbe Menge Kautschuk, unabhängig von der Größe des angewandten Chlorschwefel-Überschusses, stets die gleiche Menge Chlorschwefel verbrauchte und eine chemische Verbindung entstand von der Formel $(C_5H_8)_4 \cdot S_2Cl_2$ mit einem Gehalt von 15,7% S. Der hohe Schwefel-Gehalt der nach Webers Vorschrift dargestellten Produkte rührt somit nur von adsorbiertem Schwefel her; er läßt sich, wie Hinrichsen und Kindscher fanden, durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erheblich herabdrücken.

Durch verschiedene Arbeiten in der Kriegszeit ist nun die Reaktion des Chlorschwefels mit Olefinen aufgeklärt worden. Die Addition von S_2Cl_2 bzw. SCl_2 an Äthylen führt zum β, β' -Dichlor-diäthylsulfid, das unter dem Namen Sentgas, Yperit oder Gelbkreuz als Gaskampfstoff Verwendung fand. Die Reaktionen sind die folgenden:



Die Reaktion ist nicht auf Äthylen beschränkt, sondern gilt allgemein bei Olefinen, ist also auch beim Kautschuk zu erwarten. Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf gelösten Kautschuk entsteht demnach kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge mit dem durch die Reaktion in Freiheit gesetzten Schwefel. Dagegen konnte man das dem Dichlor-diäthylsulfid entsprechende Produkt als alleiniges Reaktions-Ergebnis erwarten, wenn man Schwefeldichlorid mit gelöstem Kautschuk zur molekularen Durchreaktion brachte. Hr. Dr. Hopff führte folgenden Versuch aus:

In 680 g einer 1-proz. Lösung reinen Kautschuks in Benzol¹⁹⁾ wurden unter Rühren 5,2 g frisch dargestelltes Schwefeldichlorid ($M = 102$) langsam eingetroppt. Unter Braunfärbung der Lösung schied sich eine Gallerte aus. Nach weiterem 1-stdg. Rühren wurde die hellgelbe Masse herausgenommen, 5-mal mit Benzol gewaschen und über Kali im Vakuum getrocknet. Es hinterließ eine blättrige, gelblichweiße, zerreibliche Masse, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. In Benzol und Chloroform trat nach längerem Stehen Quellung ein.

¹⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 1894, 112 und 142.

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. 1893, 634, 1894, 701 und 1155.

¹⁸⁾ Kolloid-Ztschr. 6, 202 [1910].

¹⁹⁾ vergl. Harries, B. 38, 1198 [1905].

$C_{10}H_{18}SCl_2$.	Ber. 50.42 %	gef. 47.96 % C
	6.72 %	5.76 % H
	13.42 %	14.83 % S
	29.50 %	29.53 % Cl
	<u>100.06 %</u>	<u>98.08 %</u>

Hier ist also die Reaktion genau analog der Synthese des Dichlor-diäthylsulfids verlaufen: je 2 Doppelbindungen sind miteinander durch Schwefel-Brücken verknüpft worden. Diese chemische Verknüpfung ist nun auch der Schlüssel zum Verständnis der Vulkanisation überhaupt. Bei Einwirkung von Chlorschwefel auf Kautschuk wird sich die Reaktion zunächst an der Oberfläche der Micelle abspielen, ein Teil des Chlorschwefels wird sicherlich dazu verwendet werden, um Brücken zwischen Olefin-Bindungen ein und derselben Micelle zu schlagen, ein anderer Teil aber auch zur Verknüpfung von Doppelbindungen benachbarter Micellen dienen. Hierdurch ist dann eine feste Verknüpfung, gewissermaßen eine Verkettung der Micellen, an einzelnen Punkten gegeben.

Wir glauben, daß auch die Heißvulkanisation ihren Grund in der chemischen Verknüpfung von Olefin-Bindungen hat und damit von Micellen miteinander. Ob hierbei, wie wahrscheinlich, schwefelhaltige Ringe entstehen, läßt sich erst sagen, wenn man einmal genauer über die Einwirkung von Schwefel auf die Olefine unterrichtet sein wird.

Bei der Vulkanisation mit größeren Mengen Schwefel oder Schwefelchlorid verschwindet die Dehnbarkeit. Dies erklärt sich daraus, daß viele Schwefel-Brücken an und in den Micellen das ganze Gefüge verfestigen (Hartgummi).

303. F. Arndt, B. Eistert und J. Amende: Nachträge zu den „Synthesen mit Diazo-methan.“

(Eingegangen am 11. August 1928.)

Seit dem Erscheinen unserer letzten Mitteilungen¹⁾ sind Abhandlungen verschiedener anderer Forscher erschienen, die unser Gebiet berühren und eine Stellungnahme unsererseits erforderlich machen.

Diazo-methan und Säurechloride.

Nach Nierenstein²⁾ entstehen aus Säurechloriden und Diazo-methan ω -Chlor-methylketone in guten Ausbeuten. Beiläufige Versuche von Staudinger³⁾ schienen diese Regel zu bestätigen, wengleich dort die Ausbeuten als schlecht bezeichnet wurden. Nach der letzten einschlägigen Arbeit von Nierenstein⁴⁾ sollen auch *m*- und *p*-Nitro-benzoylchlorid dieser Regel folgen, während *o*-Nitro-benzoylchlorid nicht das Chlor-keton, sondern ein

¹⁾ Mitteilung III: Arndt, Eistert, Partale, B. **61**, 1107; IV: Arndt und Eistert, B. **61**, 1118; V: Arndt und Amende, B. **61**, 1122 [1928].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 1499 [1915], **117**, 1153 [1920]; Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2554 [1924], **47**, 1728 [1925].

³⁾ Staudinger und Mächling, B. **49**, 1975 [1916].

⁴⁾ Dale und Nierenstein, B. **60**, 1026 [1927].