

### 380. H. Kroepelin und W. Brumshagen: Über osmotische Versuche an Kautschuk-Lösungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1928.)

Seit längerer Zeit sind wir mit Versuchen an Kautschuk-Lösungen beschäftigt, um die Eigenschaften lyophiler organischer Kolloide näher kennen zu lernen. Dabei werden osmotischer Druck, Diffusions-Geschwindigkeit und Zähigkeit in ihrer Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Medium verfolgt. Da alle diese verschiedenen Versuche in einander greifen, wollten wir erst zu einer Veröffentlichung schreiten, wenn die Arbeiten nach jeder Richtung hin abgeschlossen wären. Die Mitteilung von K. H. Meyer und Mark<sup>1)</sup> veranlaßt uns aber, schon jetzt über einen Teil unserer Versuche zu berichten.

Bei der Untersuchung des osmotischen Drucks gingen wir von der Voraussetzung aus, daß wir es neben großen auch mit sehr kleinen Teilchen zu tun haben. Demnach suchten wir eine verhältnismäßig dichte Membran zu verwenden, und stellten deshalb Kollodium-Säckchen her, die wir nach dem Vorgang Bechholds<sup>2)</sup> in Benzol koagulierten. Da diese Säckchen recht spröde sind und besonders beim Stauchen leicht einreißen, benutzen wir dann Extraktions-Hülsen als tragendes Gerüst. Gegen die Zuverlässigkeit solcher Membranen sind zwar des öfteren Bedenken geäußert; auch wir fanden, daß stets Kautschuk hindurchgeht. Es ließen aber auch trägerlose Kollodium-Säcke Kautschuk hindurchtreten. Da die Drucke außerdem längere Zeit konstant blieben, verwandten wir für unsere Messungen Membranen auf Extraktionshülsen. Um einen ungefähren Anhalt über die Porengröße zu gewinnen und etwaige Veränderungen des Membran-Gefüges zu bemerken, bestimmten wir die Menge Benzol, die unter 1 g/qcm Überdruck in 1 Sekunde durch 1 qcm der Membran hindurchgeht. Wir fanden Werte der Größenordnung  $10^{-5}$ ; nach der Benutzung, während der die Membranen mehrere Monate einer Temperatur von  $40^{\circ}$  ausgesetzt waren, fanden wir fast unveränderte Werte. Wir haben auch einige Versuche in Tonzellen gemacht aus der Masse PI der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin. Diese Masse ist so dicht, daß sie Eiweiß nicht hindurchtreten läßt. Diese Zellen erwiesen sich aber als unbrauchbar; meistens zeigten die Lösungen darin überhaupt keinen osmotischen Druck.

Wir maßen im allgemeinen bei 7 verschiedenen Konzentrationen zwischen 5 und 20 g/l. Hier sollen die Ergebnisse mitgeteilt werden, die in Benzol bei  $11^{\circ}$  und  $40^{\circ}$  an der ersten Fraktion eines Äther-Sol-Kautschuks aus aceton-extrahiertem Crepe gewonnen wurden. Das unverhältnismäßig starke Ansteigen der Drucke mit der Konzentration ist auch bei uns auffallend. Es läßt sich durch Einführen des Eigenvolumens der solvatisierten Micellen deuten, wie es auch Meyer und Mark getan haben. Es zeigt sich (vergl. Tab. I), daß die Größe  $b$  mit steigender Konzentration abnimmt. Die Abnahme ist sichergestellt; die Meßfehler bleiben bei Konzentrationen in der Nähe von 10 g/l und mehr unterhalb 5%. Die Größe  $b$  wurde durch Bilden aller möglichen Kombinationen von je zwei verschiedenen Meßwerten berechnet. Nur wenige der erhaltenen Einzelwerte fallen heraus. Aus den

<sup>1)</sup> B. 61, 1945 [1928].

<sup>2)</sup> Kolloid.-Ztschr. 36, Erg.-Bd., S. 259.

Einzelwerten wurde ein Mittelwert für je eine Gruppe von Konzentrationen berechnet, die in Tab. 1 durch eine Klammer zusammengefaßt sind. Mit diesen Werten wurden die Micellgewichte berechnet nach der auch von Meyer und Mark benutzten Formel:  $M = 22.41(1 + \alpha t)/p \cdot (v - b)$ .

Die Übereinstimmung der berechneten Micellgewichte ist auffallend. Die Tab. 2 zeigt, aus welchen Einzelwerten  $b$  gewonnen wurde, für die Gruppe der Versuche Nr. 5, 6, 7. Man muß aber bedenken, daß bei der Berechnung die Konstanz von  $b$  und  $M$  vorausgesetzt wird. Daß diese Annahme nur eine erste Näherung ist, sieht man aus der letzten Spalte der Tab. 1. Dort sind die  $M$ -Werte für die Gruppe der Versuche Nr. 3, 4, 5 berechnet mit dem entsprechenden Wert für  $b$ . Auch hier ist die Übereinstimmung in sich gut, aber der für  $c = 12$  berechnete Wert, der in beiden Gruppen vorkommt, zeigt erhebliche Abweichungen.

Da die Werte für  $b$  bei den niederen Konzentrationen größere Schwankungen zeigen, haben wir sie nicht in die Tabelle aufgenommen. Sie liegen in der Nähe von 0.06—0.07.

Tabelle I.

Osmotische Drucke von Kautschuk in Benzol;  $t = 11^{\circ}$ .

Versuch Nr.	c g/l	P (mm Lsg.)	b	M (b = 0.0375)	M' (b = 0.044)
1	5	7.5	—	—	—
2	6.5	9	—	—	—
3	8	16	} 0.044	185000	227000
4	10	21		199000	223000
5	12	30	} 0.0375	189000	223000
6	15	48		187000	—
7	20	108		185000	—

Tabelle II.

Einzelwerte für  $b$  der Versuche Nr. 5, 6, 7.

Berechnet aus Vers. Nr.	5 u. 6	6 u. 7	5 u. 7	1 u. 7	Mittel
b	0.039	0.037	0.037	0.038	0.0375

Die Messungen bei  $40^{\circ}$  sind etwas weniger genau, wenn man sie nach der Konstanz der einzelnen  $b$ -Werte beurteilt. Als Mittelwert ergibt sich 0.05. Die Konstanz der damit berechneten Micellgewichte ist aber immerhin noch befriedigend. Bei der erhöhten Temperatur läßt die Membran mehr Kautschuk nach außen treten. Aber selbst wenn die in der Außenflüssigkeit befindlichen Teilchen erheblich kleiner sind als dem mittleren Micellgewicht entspricht, das wir gemessen haben, so wird sich an dem Ergebnis der Messungen nichts Erhebliches ändern. Wir können zwar das Micellgewicht in der Außenflüssigkeit abschätzen, möchten aber die Bestätigung durch einen Diffusionsversuch abwarten.

Bei der Betrachtung der Tab. III fällt auf, daß die Werte für M ungefähr mit denen der Tab. I übereinstimmen, während die für b größer sind. Dies warnt davor, in der Einführung des Eigenvolums mehr als eine vorläufige Hypothese zu sehen, da man einen umgekehrten Gang erwarten sollte.

Tabelle III.

Osmotische Drucke von Kautschuk in Benzol.  $t = 40^{\circ}$ .

Versuch Nr.	c g/l	p in mm Lsg.	b	M
1	4.61	8	—	—
2	6.01	11	—	—
3	9.0	24.5	} 0.05	185 000
4	10.49	30		200 000
5	13.0	56		180 000

Unsere Viscositäts-Messungen, die wir an den gleichen Lösungen bei denselben Temperaturen gemacht haben, zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Zähigkeit von der Fließgeschwindigkeit, auch bei dem Äther-Sol-Kautschuk. Auf diese Anomalien haben wir unsere besondere Aufmerksamkeit gelenkt, und der eine von uns ist zurzeit mit der Aufklärung der hydrodynamischen Vorgänge in solchen Systemen beschäftigt. Danach wird sich wohl entscheiden lassen, ob diese Anomalien nur durch das große Volumen der Teilchen hervorgerufen sind, oder ob noch andere Ursachen dazu beitragen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, das die Ergebnisse von Meyer und Mark über die Micellgröße von Kautschuk in benzolischer Lösung in der Größenordnung mit den unserigen übereinstimmen. Der seinerzeit von uns angegebene Wert<sup>3)</sup> von 30000 war an einem anderen Präparat gewonnen, während die hier mitgeteilten Versuche an einem ähnlichen Material gemacht sind, wie es das war, mit dem die anderen Autoren gearbeitet haben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gebührt unser Dank, weil nur ihre Unterstützung die Ausführung der Arbeiten ermöglichte; Hrn. Prof. Dr. R. Pummerer haben wir zu danken, weil er uns mit seinem Rat und den Mitteln seines Laboratoriums stets zur Seite stand.

<sup>3)</sup> R. Pummerer, Kautschuk 1927, 235.

## Berichtigung.

Jahrg. 61, Heft 7, S. 1575, Zeile 14 v. o. u. ff. lies  $\text{KMnO}_4$  statt  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ; vergl. B. 60, 2497 [1927].