

$\alpha$ -Brom-*i*-capronsäure: 3.44 g *d,l*- $\alpha$ -Brom-*i*-capronsäure (Sdp.<sub>11</sub> 126°) wurden in 20 ccm 25-proz. Ammoniak gelöst und bei Brutraum- bzw. Zimmer-Temperatur aminiert. Einer 100-proz. Aminierung würde ein Verbrauch von 8.8 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> auf 1 ccm Lösung entsprechen.

a) Aminierungsverlauf bei 37°.

Zeit in Stdn.	Verbrauch an $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub> in ccm	% Aminierung
3	4.4	50
6 $\frac{1}{2}$	6.4	73
22	8.6	Leucin begann auszufallen; etwa 98

b) Aminierungsverlauf bei 18°.

Zeit in Stdn.	Verbrauch an $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub> in ccm	% Aminierung
3	0.6	6.8
6 $\frac{1}{2}$	1.05	12
22	2.85	33
30	3.75	42
47	4.8	55
96		Leucin begann auszufallen; etwa 78

C. Trennung eines Gemisches von  $\alpha$ -Brom-*i*- und -*n*-valeriansäure: 3 g  $\alpha$ -Brom-*n*-valeriansäure und 1 g  $\alpha$ -Brom-*i*-valeriansäure wurden in 20 ccm 25-proz. Ammoniak gelöst. Die Lösung ließen wir 3 Stdn. bei 37° stehen. Nunmehr wurde mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert und hierauf mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen der zuvor mittels geglühten Natriumsulfats getrockneten ätherischen Lösung gewannen wir 1.8 g eines gelblich gefärbten Öles. Dieses wurde wieder in 10 ccm 25-proz. Ammoniak gelöst. Nach 3-stdg. Stehen bei 37° wurde die Lösung wieder angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung lieferte dieses Mal 0.7 g eines farblosen Öles. Aus diesem kristallisierte nach kurzer Zeit die  $\alpha$ -Brom-*i*-valeriansäure in farblosen Tafeln aus. Der ganze Prozeß wurde wiederholt. Aus der angesäuerten ammoniakalischen Lösung isolierten wir das Aminierungsprodukt jeweils mittels des Silbersulfat-Barythydrat-Verfahrens.

135. H. Staudinger: Über Isopren und Kautschuk, 20. Mittel.<sup>1)</sup>: Über die Kolloidnatur von Kautschuk, Guttapercha und Balata.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 12. März 1930.)

I. Molekulargewicht von Kautschuk, Guttapercha und Balata.

In der vorigen Arbeit<sup>1)</sup> wurde das Molekulargewicht von Kautschuk und Balata auf Grund der Beziehungen zwischen der spezifischen Viscosität  $\eta_{sp}$  und dem Molekulargewicht, die sich bei den hemi-kolloiden Abbauprodukten ergeben haben, errechnet unter der Annahme, daß diese Beziehung auch bei Eukolloiden gültig ist. Als spezif. Viscosität wird dabei der Wert  $\eta_{r-1}$  bezeichnet, also die für einen Stoff in

<sup>1)</sup> 19. Mitteilung: B. 63, 734 [1930].

einer bestimmten Konzentration und einem bestimmten Lösungsmittel charakteristische Viscositäts-Erhöhung<sup>2)</sup>.

Der Ausdruck „spezif. Viscosität“ ist schon früher von J. Duclaux<sup>3)</sup> gebraucht worden. Er bezeichnet damit bei Viscositäts-Untersuchungen an Nitro-cellulose-Lösungen eine Konstante  $K$ , die sich auf Grund der von Arrhenius<sup>4)</sup> aufgestellten Beziehungen der Änderung der Viscosität bei verschiedenen Konzentrationen berechnet:

$$\eta_r = 10^{K \cdot c} \quad \text{oder} \quad K = \frac{\log \eta_r}{c} \dots \dots \dots (1).$$

Durch diese Konstante lassen sich Nitro-cellulosen von verschiedenem Durchschnitts-Molekulargewicht charakterisieren; denn der Viscositäts-Anstieg, also diese Konstante  $K$ , ist bei höhermolekularen Produkten größer, als bei niedermolekularen. Diese Konstante wird im folgenden nicht als spezifische Viscosität bezeichnet, sondern als Viskositäts-Konzentrations-Konstante  $K_c$ ; die frühere Konstante  $K_m$ , die auf Grund der Formel:

$$\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot M \dots \dots \dots (2)$$

die Beziehung zwischen spezif. Viscosität und Molekulargewicht wiedergibt, wird Viscositäts-Molekulargewichts-Konstante benannt.

Beziehungen zwischen der Viscositäts-Konzentrations-Konstante und dem Molekulargewicht konnten sich bei den Duclauxschen Versuchen nicht ergeben, da das Molekulargewicht der Nitro-cellulosen in keinem Fall bekannt war. Auch bei den hemi-kolloiden Poly-styrolen steigt die Viscosität mit zunehmender Konzentration immer stärker an, je höher das Molekulargewicht ist. Das zeigen die schon früher veröffentlichten Kurven<sup>5)</sup>. Wie an anderer Stelle berichtet wird<sup>6)</sup>, ergibt sich bei den verschiedenen Poly-styrolen auf Grund der Arrhenius-Duclauxschen Formel eine Konstante, die mit dem Molekulargewicht in einfacher Beziehung steht. Daraus kann man das unbekanntes Molekulargewicht des eukolloiden Poly-styrols berechnen auf Grund folgender Formel:

$$M = K_c \cdot 10^4 \dots \dots \dots (3).$$

Es wurde nun bei einigen hemi-kolloiden Abbauprodukten von Kautschuk und Guttapercha diese Viscositäts-Konzentrations-Konstante  $K_c$  errechnet<sup>7)</sup> (vergl. Tabelle 1, 2, 3 und 4).

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

<sup>3)</sup> J. Duclaux u. E. Wollmann, Bull. Soc. chim. France [4] **27**, 414 [1920]. Vergl. auch die Formel von Baker, Journ. chem. Soc. London **103**, 1653 [1913]; ferner P. Bary, Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 1388 [1920].

<sup>4)</sup> Arrhenius, Biochem. Journ. **11**, 112 [1917]; C. **1917**, II 790.

<sup>5)</sup> H. Staudinger, B. **59**, 3031 [1926]. Ferner analoge Kurven bei Kautschuk-Lösungen: van Rossem, Kolloidchem. Beihefte **10**, 96 [1919].

<sup>6)</sup> 37. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen, Kolloid-Ztschr. **50**, 1. Heft [1930].

<sup>7)</sup> Die Zahlen sind der Arbeit von H. Staudinger und H. F. Bondy, A. **468**, 1 [1929], entnommen.

Tabelle 1.

## Hemi-kolloides Abbauprodukt der Guttapercha.

Durchschnitts-Molekulargewicht 2400.

c	$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in %	$K_c$
0.25	1.2	0.8	—	0.31
0.5	1.48 <sup>8)</sup>	0.96	20 % <sup>8)</sup>	0.34 <sup>8)</sup>
1.0	2.31 <sup>8)</sup>	1.32	65 % <sup>8)</sup>	0.36 <sup>8)</sup>

Tabelle 2.

## Hemi-kolloides Abbauprodukt des Kautschuks.

Durchschnitts-Molekulargewicht 3300.

c	$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in %	$K_c$
0.25	1.26	1.04	—	0.40
0.5	1.55	1.10	6 %	0.38
1.0	2.29	1.29	24 %	0.36

Tabelle 3.

## Hemi-kolloides Abbauprodukt des Kautschuks.

Durchschnitts-Molekulargewicht 4200.

c	$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in %	$K_c$
0.25	1.29	1.16	—	0.44
0.5	1.66	1.32	14 %	0.44
1.0	2.83	1.83	58 %	0.45

Tabelle 4.

## Hemi-kolloides Abbauprodukt der Guttapercha.

Durchschnitts-Molekulargewicht 6500.

c	$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in %	$K_c$
0.25	1.50	2.00	—	0.70
0.5	2.15	2.30	15 %	0.66
1.0	4.30	3.30	65 %	0.63

Aus diesen Tabellen ergibt sich, daß auch hier wie bei den Poly-styrolen ein Zusammenhang zwischen der Viscositäts-Konzentrations-Konstante  $K_c$  und dem Molekulargewicht besteht, und zwar ändern sich beide ungefähr proportional. In erster Annäherung kann man also zur Berechnung des unbekanntenen Molekulargewichts des eukolloiden Kautschuks und der Balata die obige Formel (3), die sich bei den Poly-styrolen ergeben hatte, benutzen<sup>9)</sup>.

<sup>8)</sup> Die beiden letzten Werte beruhen voraussichtlich auf einer fehlerhaften Messung, da bei andern hemi-kolloiden Produkten von diesem Durchschnitts-Molekulargewicht die Abweichung von  $\eta_{sp}/c$  in 1-molarer Lösung nicht so stark ist. Der Viscositäts-Anstieg ist also voraussichtlich viel weniger groß. Die Messung konnte leider, da das Material autoxydiert ist, nicht nachkontrolliert werden.

<sup>9)</sup> Auch die Viscositäts-Molekulargewichts-Konstante hat in der Polypren-Reihe und der Poly-styrol-Reihe ungefähr dieselbe Größe.

Berechnet man auf Grund der in der vorigen Arbeit<sup>1)</sup> angegebenen Messungen die Viscositäts-Konzentrations-Konstante  $K_c$  für die nach Pummerer gereinigten Kautschuk-Fractionen und weiter auch für gereinigte Balata, so erhält man folgende Werte:

Tabelle 5.

## Kautschuk, nach Pummerer gereinigt.

## Leichtlösliche Fraction:

c	$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in %	$K_c$
0.01	1.157	15.7	—	6.3
0.025	1.389	15.5	—	5.7
0.05	1.911	18.2	16%	5.6
0.1	3.436	24.2	54%	5.3

Tabelle 6.

## Kautschuk, nach Pummerer gereinigt.

## Schwerlösliche Fraction:

c	$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in %	$K_c$
0.01	1.220	22.6	—	8.6
0.025	1.543	21.8	—	7.5
0.05	2.442	28.9	31%	7.7
0.1	4.565	35.7	63%	6.6

Tabelle 7.

## Balata aus Latex.

c	$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in %	$K_c$
0.01	1.159	15.9	—	6.4
0.025	1.386	15.4	—	5.7
0.05	1.773	15.5	—	5.0
0.1	2.870	18.7	17%	4.6
0.25	8.575	30.3	90%	3.7

Daraus ergeben sich folgende Molekulargewichte:

Tabelle 8.

	$M = K_c \cdot 10^4$	$M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$
Kautschuk, leichtlösliche Fraction .....	56000	52000
Kautschuk, schwerlösliche Fraction .....	77000	73000
Balata aus Latex .....	51000	52000

Es wurde weiter ein Rohkautschuk (Tabelle 9) und ein mastizierter Kautschuk (Tabelle 10) untersucht<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> Nach Messungen von R. Nodzu.

Tabelle 9.  
Crêpe-Kautschuk.

Molarität	Ausflußzeit in sec. (Benzol = 33.5)	$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in %	$K_c = \log \eta_r/c$
0.0125	56.5	1.68	54.4	—	18.0
0.025	89	2.65	66.0	21	16.9
0.05	215	6.41	108.2	100	16.2
0.1	820	14.4	234.0	330	13.9
0.2	8537	254.8	1268.0	2200	12.0 <sup>10a)</sup>

Tabelle 10.  
Mastizierter Kautschuk.

Molarität	Ausflußzeit in sec. (Benzol = 33.5)	$\eta_r$	$\eta_{sp}/c$	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in %	$K_c = \log \eta_r/c$
0.025	40.0	1.19	7.6	—	3.0
0.05	47.9	1.43	8.6	13	3.1
0.1	67.6	2.01	10.1	33	3.0
0.125	101.3	3.1	16.0	110	3.8
0.25	241.3	7.2	24.8	226	3.4
0.5	860.5	25.6	49.2	650	2.8
1.0	7135.0	213.0	212.0	2700	2.3 <sup>10a)</sup>

Aus diesen Werten lassen sich die Molekulargewichte auf zweifache Art berechnen: einmal aus der Viscositäts-Konzentrations-Konstante  $K_c$ , ferner aus der Viscositäts-Molekulargewichts-Konstante  $K_m$ . Im letzten Fall müssen die in sehr verdünnter Lösung erhaltenen Werte zur Berechnung benutzt werden, also die Viscositäts-Messungen nur in solchen Konzentrationen ausgeführt werden, bei denen die Moleküle noch frei beweglich sind (vergl. 4. Abschnitt).

Für diese beiden Produkte ergeben sich also in der Größenordnung folgende Molekulargewichte:

Tabelle 11.

	$M = K_c \cdot 10^4$	$M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$ ( $K_m = 3.0 \times 10^{-4}$ )
Hevea-Kautschuk .....	ca. 160 000	180 000
Mastizierter Kautschuk .....	30 000	25 000

Aus den Tabellen 8 und 11 ersieht man, daß die nach den beiden Verfahren berechneten Molekulargewichte in der Größenordnung übereinstimmen. Sie entsprechen auch den Werten, die Wo. Ostwald<sup>11)</sup> berechnet

<sup>10a)</sup> Die Konstante  $K_c$  stimmt im Gebiete der Sol- und Gellösungen nur so lange als keine Assoziation erfolgt.

<sup>11)</sup> Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* 49, 60 [1929].

hat auf Grund der von W. A. Caspari<sup>12)</sup> ausgeführten osmotischen Bestimmungen.

Tabelle 12.

	Molekulargewicht = Limes-Werte von Micellargewichten nach Ostwald
Kautschuk, frisch, .....	129 000
Kautschuk, teilweise depolymerisiert, .....	84 000
Guttapercha .....	37 000

Das Durchschnitts-Molekulargewicht der aus Latex gewonnenen Balata<sup>13)</sup> ist auf Grund der viscosimetrischen Messungen höher, als das der Guttapercha nach den Messungen von W. A. Caspari. Dies kann daran liegen, daß die Guttapercha Casparis schon durch Oxydation etwas abgebaut war. Der Rohkautschuk zeigt weiter ein höheres Durchschnitts-Molekulargewicht, als der nach R. Pummerer gereinigte; bei der Reinigung tritt ein teilweiser Abbau der Kautschuk-Moleküle ein, wie in einer späteren Arbeit noch gezeigt werden soll<sup>14)</sup>. Die besonders hohe Viscosität von Rohkautschuk-Lösungen ist also nicht nur auf den Gehalt an Eiweißkörpern und sonstige Verunreinigungen zurückzuführen, wie vielfach angenommen wird.

Interessant ist, daß mastizierter Kautschuk ein wesentlich niederes Molekulargewicht hat, als der Crêpe-Kautschuk. Das Mastizieren besteht demnach nicht in einer Micell-Verkleinerung, sondern in einer Molekül-Verkleinerung<sup>15)</sup>. Diese kann so erfolgen, daß beim Walzprozeß die langen Ketten mechanisch zerrissen werden<sup>16)</sup>. Möglich ist aber auch, daß durch Luft-Sauerstoff ein Abbau eintritt, ähnlich wie er in der vorletzten Arbeit bei der Balata beschrieben wurde<sup>17)</sup>. Welcher der beiden Vorgänge dabei die wesentliche Rolle spielt, läßt sich erst auf Grund von Mastizierungsversuchen von reinem Kautschuk unter völligem Luft-Ausschluß entscheiden<sup>18)</sup>.

<sup>12)</sup> W. A. Caspari, Journ. chem. Soc. London **105**, 2139; C. **1914**, II 1315; B. **63**, 736, Anm. 8 [1930], ist die Arbeit Casparis nicht richtig zitiert.

<sup>13)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 724 [1930].

<sup>14)</sup> Nach Untersuchungen von H. F. Bondy.

<sup>15)</sup> vergl. dazu P. Klein u. P. Stamberger, Kolloid-Ztschr. **85**, 362 [1924]; ferner van Rossem, Kolloidchem. Beihefte **10**, 129 [1919].

<sup>16)</sup> H. Staudinger, Kautschuk **5**, 129 [1929].

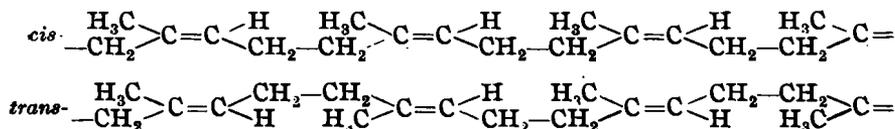
<sup>17)</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

<sup>18)</sup> P. Stamberger hatte vor einigen Jahren die Liebenswürdigkeit, eine Reihe von Kautschuksorten unter völligem Luft-Ausschluß zu mastizieren, doch ergab sich auf Grund der damaligen Proben noch kein einwandfreies Resultat. Eine Entscheidung könnte wohl erst getroffen werden, wenn ganz reiner Kautschuk bei Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff mastiziert wird. Hr. P. Stamberger möchte ich bei dieser Gelegenheit für seine Unterstützung auf das beste danken. Auf die Ausführungen von P. Stamberger u. Blow, Kautschuk **1930**, 22 wird an anderer Stelle eingegangen.

## II. Konstitution von Kautschuk, Guttapercha und Balata.

Die Unterschiede von Kautschuk einerseits und Guttapercha und Balata, die im wesentlichen identisch sind<sup>19)</sup>, andererseits, beruhen nach den vorstehend angegebenen Molekulargewichts-Bestimmungen nicht lediglich auf einer verschiedenen Größe ihrer Moleküle; denn ein etwas abgebauter Kautschuk, der das gleiche Durchschnitts-Molekulargewicht, wie Guttapercha und Balata besitzt, hat noch ungefähr dieselben Eigenschaften, wie der ursprüngliche Kautschuk und zeigt z. B. zum Unterschied von der Guttapercha und Balata keine Neigung zur Krystallisation. Die Unterschiede zwischen Kautschuk, Guttapercha und Balata bleiben weiter auch in den hemi-kolloiden Abbauprodukten erhalten. Es wurde schon früher darauf hingewiesen<sup>20)</sup>, daß 2 Reihen polymer-homologer Polyprene bestehen; einerseits Kautschuk und seine hemi-kolloiden Abbauprodukte, andererseits Guttapercha und Balata und ihre Abbauprodukte.

Der Unterschied zwischen diesen beiden Reihen beruht auf Grund der bisherigen Versuche darauf, daß Guttapercha und Balata die *cis*-Modifikation des Polyprens sind, während Kautschuk die *trans*-Modifikation darstellt<sup>21)</sup>:



Zu dieser Auffassung wird man durch die Beobachtung geführt, daß nach der Reduktion der Doppelbindungen die Unterschiede zwischen den beiden Reihen verschwinden: Hydro-kautschuk, Hydro-guttapercha und Hydro-balata haben das gleiche Aussehen<sup>22)</sup>.

Daß man dabei dem Kautschuk die *trans*-Form, Balata und Guttapercha die *cis*-Form zuerteilt, ist durch folgendes begründet: das spezifische Gewicht der krystallisierten Balata<sup>23)</sup> ist größer ( $d^{20} = 0.9571$ <sup>24)</sup>), als das des amorphen Kautschuks<sup>25)</sup> ( $d^{20} = 0.9238$ <sup>24)</sup>). Die symmetrischen Moleküle, also die der *cis*-Form, sind in festem Zustand dichter gepackt, als die unsymmetrisch gebauten. Vor allem spricht die Krystallisation der Balata und Guttapercha dafür, daß deren Moleküle einen symmetrischeren Bau haben, als die des Kautschuks, da letzterer aus Lösung nicht auskrystallisiert. Nach vielen Erfahrungen hängt die Krystallisations-Möglichkeit hochmolekularer Produkte

<sup>19)</sup> Balata und Guttapercha gehören derselben polymer-homologen Reihe an; ob diese Produkte einen Unterschied in der Molekülgröße aufweisen, läßt sich erst entscheiden, wenn verschiedene Latex-Sorten unter völligem Luft-Ausschluß aufgearbeitet werden. Vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 63, 730 [1930].

<sup>20)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

<sup>21)</sup> H. Staudinger, Kautschuk 5, 129 [1929].

<sup>22)</sup> vergl. E. Geiger, Dissertat., Zürich 1926; ferner H. Staudinger, Kautschuk 1925, August-September-Heft. <sup>23)</sup> vergl. F. Kirchhoff, Kautschuk 5, 175 [1929].

<sup>24)</sup> Diese Werte wurden von H. F. Bondy erhalten.

<sup>25)</sup> Kirchhoff u. Matulke, B. 57, 1266 [1924]; vergl. weiter D. Macallum u. G. S. Whitby, C. 1925, I 1295. Der krystallisierte Kautschuk hat wieder ein höheres spezif. Gewicht als der amorphe.

mit ihrem symmetrischen Bau und nicht mit der Moleküllänge zusammen<sup>26)</sup>. Die Krystallisation ist dabei so aufzufassen, daß sich die langen Fadenmoleküle parallel lagern und bei einem symmetrischen Bau der Kette eine gittermäßige Anordnung der Atome erfolgt.

### III. Über die Gestalt der Kautschuk-, Guttapercha- und Balata-Moleküle.

An einer ganzen Reihe von Beispielen hat sich bisher gezeigt, daß bei hemi-kolloiden Produkten die spezif. Viscosität proportional dem Molekulargewicht steigt<sup>27)</sup>. Diese Beziehung ist nur verständlich unter der Annahme, daß die in der Lösung befindlichen Fadenmoleküle starren Fäden entsprechen und nicht etwa spiralig aufgerollte oder geknäuelte Gebilde darstellen.

Diese merkwürdige Konsequenz über die Gestalt der Moleküle läßt sich aber noch weiter begründen: einmal durch die Krystallisations-Fähigkeit der hochmolekularen Stoffe aus Lösung; die leichte Krystallisation der Balata aus Lösung wäre nicht verständlich, wenn ihre Fadenmoleküle nicht starr wären. Weiter stimmt damit überein, daß auch die Flüssigkeiten Röntgen-Interferenzen aufweisen, die sich in homologen Reihen gesetzmäßig mit den Moleküllängen ändern<sup>28)</sup>. Wenn die Gestalt der Moleküle flüssiger Stoffe nicht starr, sondern veränderlich wäre, so würden sich diese Beziehungen nicht auffinden lassen.

Mit der Annahme starrer Moleküle steht endlich die wichtige Beobachtung im Einklang, daß mit wachsender Länge der Moleküle ihre Zerbrechlichkeit zunimmt. So sind die langen Moleküle des Kautschuks empfindlicher und werden bei Temperatur-Erhöhung leichter gespalten, als die kürzeren der Guttapercha und Balata. Die Moleküle aller drei Produkte sind weit unbeständiger, als die relativ kurzen Moleküle der hemi-kolloiden Polyprene<sup>29)</sup>. Wenn die Moleküle in Lösung flexibeln Fäden entsprächen, dann sollten keine Unterschiede in der Beständigkeit mit zunehmender Länge auftreten, gerade so wie die Festigkeit von Baumwollfäden verschiedener Länge sich gleich bleibt. Dagegen nimmt die Zerbrechlichkeit eines dünnen, starren Glasfadens bei Erschütterungen mit wachsender Länge stark zu; so ist es auch verständlich, daß ein einzelnes starres Molekül infolge der Atom-Schwingungen viel zerbrechlicher ist, als ein kurzes<sup>30)</sup>.

Das Kautschuk-Molekül kann nicht prinzipiell anders gebaut sein, als das Molekül der Guttapercha und Balata, obwohl der Kautschuk nicht krystallisiert; denn sonst dürften die Viscositäts-Molekulargewichts-Konstanten der hemi-kolloiden Abbauprodukte beider Reihen nicht annähernd übereinstimmen. Man muß also annehmen, daß das Kautschuk-Molekül ein annähernd starrer Faden ist, und daß auch in festem Zustand diese starren

<sup>26)</sup> vergl. H. Staudinger u. R. Signer, *Ztschr. Krystallogr.* **70**, 193 [1929].

<sup>27)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, *B.* **68**, 222 [1930]; H. Staudinger u. R. Nodzu, *B.* **68**, 721 [1930]; H. Staudinger u. H. F. Bondy, *B.* **68**, 734 [1930].

<sup>28)</sup> G. W. Stewart, *C.* **1928**, I 639, 2693, II 1740; J. R. Katz, *Ztschr. Physik* **45**, 97 [1927].

<sup>29)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, *A.* **468**, 1 [1929].

<sup>30)</sup> Im Krystall sind diese Makro-moleküle beständig; vergl. H. Staudinger u. R. Signer, *A.* **474**, 145 [1929].

Fäden parallel gelagert sind<sup>31)</sup>. Infolge des asymmetrischen Baus des Moleküls kann aber hier nicht ohne weiteres eine Krystallisation erfolgen.

Verschiedene Forscher hatten die Annahme gemacht, daß im Molekül des Kautschuks die Atome spiralförmig angeordnet sind. Erst nach Dehnung der Spirale sollte dann eine gittermäßige Anordnung der Atome erfolgen können. Diese eigentümliche Gestalt der Moleküle im Zusammenhang mit den im Molekül enthaltenen Doppelbindungen soll auch die Elastizität erklären<sup>32)</sup>. Solche einfachen Beziehungen zwischen Bau des Kautschuk-Moleküls und seinen elastischen Eigenschaften dürften wohl nicht bestehen. Es wurde schon früher darauf hingewiesen<sup>33)</sup>, daß das eukolloide Poly-styrol, dem in der Kälte die elastischen Eigenschaften fehlen, bei 100° elastisch wird, obwohl ihm die Doppelbindungen fehlen. Neuerdings hat W. Kern im hiesigen Laboratorium beobachtet, daß gewisse Modifikationen des Poly-oxymethylens bei höherer Temperatur schwach elastische Eigenschaften haben. Die Elastizität hängt danach nicht mit den Doppelbindungen im Kautschuk-Molekül zusammen, sondern sie kommt bei vielen hochpolymeren Substanzen vor, allerdings nur im bestimmten Temperatur-Grenzen. Die bisherigen Versuche an synthetischem Material zeigen weiter, daß ein Zusammenhang zwischen Elastizität und Molekülgröße besteht; in der polymer-homologen Reihe der Poly-styrole nehmen die elastischen Eigenschaften mit zunehmender Molekülgröße zu<sup>34)</sup>.

#### IV. Über die Natur der kolloiden Lösung von Kautschuk, Gutta-percha und Balata.

Nach unserer Annahme<sup>7)</sup> besteht ein allmählicher Übergang zwischen niedermolekularen, hemi-kolloiden und makro-molekularen (eukolloiden) Polyprenen, denn alle haben dasselbe Bauprinzip im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre. Gegen diese Auffassung läßt sich einwenden, daß zwischen den hochmolekularen Stoffen, dem Kautschuk und der Balata, und den niedermolekularen Abbauprodukten prinzipielle Unterschiede bestehen, die nicht lediglich auf Unterschiede in der Molekülgröße zurückgeführt werden können: der Kautschuk quillt, während niedermolekulare Polyprene sich normal auflösen; beim kolloid-löslichen Kautschuk steigt der osmotische Druck mit zunehmender Konzentration<sup>35)</sup>, so daß in konzentrierterer Lösung das Molekulargewicht scheinbar geringer ist, als in verdünnter; die niedermolekularen Polyprene verhalten sich voraussichtlich gerade umgekehrt: dort dürfte bei hoher Konzentration das Molekulargewicht höher gefunden werden, da Assoziationen zwischen den Molekülen eintreten. Auffallend ist endlich der außerordentlich starke Viscositäts-Anstieg, den eukolloide Lösungen mit zunehmender Konzentration zeigen. So gleichen 0,5-molare Lösungen, z. B. eine 3,4-proz. Kautschuk-Lösung, eher einer Gallerte, als einer Lösung. Gleichkonzentrierte Lösungen von hemi-kolloiden Abbauprodukten des Kautschuks sind niederviscos und stehen in ihrem Verhalten und Aussehen

<sup>31)</sup> vergl. dazu H. Staudinger, B. **62**, 2902 [1929].

<sup>32)</sup> vergl. F. Kirchhoff, Kolloid-Ztschr. **30**, 176 [1922]; Kautschuk **6**, 31 [1930]; H. Fikentscher u. H. Mark, Kautschuk **6**, 1 [1930]. Vergl. auch K. H. Meyer, Biochem. Ztschr. **214**, 253 [1929].

<sup>33)</sup> H. Staudinger, Kautschuk **1925**, August- u. September-Heft; B. **62**, 242 [1929].

<sup>34)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. Machemer, B. **62**, 2922 [1929].

<sup>35)</sup> vergl. W. A. Caspari, Journ. chem. Soc. London **105**, 2139 [1914]; Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **49**, 60 [1929].

einer Lösung niedermolekularer Verbindungen näher, als den eukolloiden Lösungen.

Dieser beträchtliche Unterschied findet eine Aufklärung, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der Wirkungsbereich der Makro-moleküle in Lösung weit beträchtlicher ist, als derjenige kleiner Moleküle. In der 33. Mitteilung<sup>36)</sup> wurde gezeigt, daß die spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen polymer-homologer Produkte nicht die gleiche ist, wie man es nach der Einsteinschen Formel erwarten dürfte; es gilt also nicht

$$\eta_{sp} = K \cdot c \dots\dots\dots (4),$$

sondern  $\eta_{sp}$  steigt vielmehr proportional mit dem Molekulargewicht, es gilt also Formel (2).

Dieser Zusammenhang wird verständlich unter der Annahme, daß die Wirkungssphäre der Moleküle nicht proportional ihrem Volumen ist, sondern daß sie proportional dem Quadrat der Länge des Moleküls zunimmt. Stellt man gleichkonzentrierte Lösungen von verschiedenen Vertretern ein und derselben polymer-homologen Reihe her, so nimmt die Zahl der Moleküle mit deren zunehmender Länge in den Lösungen proportional ab. Der Wirkungsbereich des einzelnen Moleküls nimmt aber im Quadrat der Länge zu. So kommt es, daß der Wirkungsbereich von relativ wenigen Makro-molekülen in einer Lösung weit größer ist, als der Wirkungsbereich der viel zahlreicheren Hemi-kolloid-Moleküle, obwohl die Konzentration der Lösungen die gleiche ist. Dies zeigt folgende Berechnung: in einer 0.1-molaren Lösung sind 6.8 g eines Polyprens in 1 l gelöst; in 1 ccm sind also bei einem Polymerisationsgrad 1000  $6.06 \times 10^{16}$  Makro-moleküle enthalten. Um den Wirkungsbereich eines Makro-moleküls zu berechnen, kann man folgende Zahlen zugrunde legen: ein Isopren-Rest hat in der Polypren-Kette eine Länge von ca. 4.5 Å, und die Kette selber ist 2 Å breit. Nimmt man weiter an, daß diese Moleküle nicht einfache Fäden darstellen, sondern Doppelfäden<sup>37)</sup>, so kann der Durchmesser (d) eines solchen Doppelmoleküls etwa 6 Å sein, und die Länge des Moleküls (h) beträgt bei einem Polymerisationsgrad 1000 2250 Å. Nimmt man weiter an, der Wirkungsbereich eines Moleküls sei  $(h/2)^2 \cdot \pi \cdot d$ <sup>38)</sup>, so kommt man zu den Werten in der Tabelle auf S. 931, die für eine 0.1-grundmolare, also 0.68-proz., Polypren-Lösung berechnet sind.

In der 6. Spalte der Tabelle 13 ist der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle angegeben; man sieht daraus, daß derselbe mit steigendem Durchschnitts-Molekulargewicht sehr stark zunimmt. Da 1 ccm  $10^{24}$  Å<sup>3</sup> enthält, so ist der Wirkungsbereich der Makro-moleküle in einer 0.1-molaren Kautschuk-Lösung vom Molekulargewicht 170000 3.6-mal größer, als das zur Verfügung stehende Flüssigkeitsvolumen; in einer 0.1-molaren Balatalösung vom Durchschnitts-Molekulargewicht 48000 ist der Wirkungsbereich gleich dem Volumen der Moleküle. Bei den Hemi-kolloiden ist dagegen der Wirkungsbereich viel kleiner, als das Volumen der Lösung.

Auf Grund dieser Zahlen kann man für die verschiedenen Polyprene die Grenzkonzentration errechnen, bei der der Wirkungsbereich der Moleküle den ganzen verfügbaren Raum einnimmt. Sie ist bei dem Rohkautschuk bei einer 0.03-molaren oder 0.2-proz. Lösung erreicht; bei der Balata bei

<sup>36)</sup> B. 63, 222 [1930].

<sup>37)</sup> vergl. Helv. chim. Acta 12, 934 [1929].

<sup>38)</sup> vergl. B. 63, 222 [1930].

Tabelle 13.

Produkt	Abgerundete Werte für das Durchschnitts-Mol.-Gew.	Abgerundete Werte für den Polymerisat-Grad	Zahl der Moleküle in 1 cm <sup>3</sup> einer 0.1-mol. Lösung	Wirkungsbereich eines Moleküls in Å <sup>3</sup>	Wirkungsbereich aller Moleküle in 1 cm <sup>3</sup> Lösung in Å <sup>3</sup>	Wirkungsbereich aus % des Gesamtvolumens der Lösung	Übergang von echter Lösung in Gellösung bei Konzentrationen in	
							Mol.	%
Rohkautschuk .	170000	2500	$2.4 \times 10^{16}$	$1.5 \times 10^8$	$3.6 \times 10^{24}$	360	0.03	0.2
Nach Pumpe- rer gereinigter Kautschuk:								
schwerlösl.	<b>68000</b>	<b>1000</b>	$6 \times 10^{16}$	$2.4 \times 10^7$	$1.5 \times 10^{24}$	<b>150</b>	0.067	0.46
leichtlösl.	54000	800	$7.6 \times 10^{16}$	$1.5 \times 10^7$	$1.1 \times 10^{24}$	110	0.09	0.61
Balata . . . . .	51000	750	$8.0 \times 10^{16}$	$1.3 \times 10^7$	$1.0 \times 10^{24}$	100	0.10	0.68
Gewalzt Kautschuk . .	27000	400	$1.5 \times 10^{17}$	$3.8 \times 10^6$	$5.7 \times 10^{23}$	57	0.18	1.2
Hemi-kolloide Polyprene:								
1.	<b>6800</b>	<b>100</b>	$6 \times 10^{17}$	$2.4 \times 10^5$	$1.5 \times 10^{23}$	<b>15</b>	0.67	4.6
2.	3400	50	$1.2 \times 10^{18}$	$6 \times 10^4$	$7.2 \times 10^{22}$	7.2	1.4	9.5
Niedermolekulares Polypropen	<b>680</b>	<b>10</b>	$6 \times 10^{18}$	$2.4 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{22}$	<b>1.5</b>	6.7	46.0

einer 0.1-molaren oder 0.68-proz. Lösung. Von hemi-kolloiden Polypropenen kann man dagegen noch 1-molare, also 6.8-proz., echte Lösungen herstellen. Gerade aus den Spalten 8 und 9 der Tabelle 13 ergibt sich der große Unterschied zwischen den Lösungen niedermolekularer und hochmolekularer Produkte.

Die Unterschiede zwischen niedermolekularen und hochmolekularen Stoffen sind auf Grund dieser Berechnungen verständlich. Die hochmolekularen Stoffe sind nur in außerordentlich geringer Konzentration normal gelöst. Hier sind Moleküle wie bei niedermolekularen Stoffen in Lösung und nicht Micellen; dies wurde sowohl bei der Balata<sup>39)</sup> wie beim Poly-styrol<sup>40)</sup> dadurch nachgewiesen, daß die spezif. Viscosität bei verschiedenen Temperaturen sich nicht ändert. Nur in diesem Konzentrations-Bereich gelten die osmotischen Gesetze, und es nimmt weiter die Viscosität, wie es das Einsteinsche Gesetz erfordert, proportional mit der Konzentration zu. Die meist angewandten kolloiden Lösungen der hochmolekularen Stoffe, also 2- bis 5-proz. Lösungen, die wegen ihrer hohen Viscosität und ihres anomalen Verhaltens auffallen, bei denen also die „kolloiden“ Eigenschaften besonders stark hervortreten, sind keine normalen Lösungen mehr, sondern es sind in ihnen die Moleküle nicht mehr frei beweglich.

Dieser eigentümliche Lösungszustand soll als Gel-Lösung bezeichnet werden; denn diese Gel-Lösungen sind durch Übergänge mit den eigentlichen Gelen kontinuierlich verbunden. So ist es nach den obigen Berechnungen verständlich, daß man von einem Kautschuk vom Durchschnitts-Molekulargewicht 170000 keine molaren Lösungen (6.8-proz.) mehr herstellen kann,

<sup>39)</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **63**, 730 [1930].

<sup>40)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

denn in einer solchen Konzentration ist der zur Verfügung stehende Raum 30-mal kleiner, als zur Herstellung einer echten Lösung notwendig wäre. Hier ist also die Bewegung der Moleküle schon stark behindert; diese Mischung stellt keine Lösung, sondern ein Gel, einen gequollenen Kautschuk, dar. Die ganz verdünnten Lösungen von Makro-molekül-Kolloiden, die mit den Lösungen von niedermolekularen Stoffen zu vergleichen sind, können dann als Sol-Lösung bezeichnet werden. In einer Sol-Lösung ist also der Wirkungsbereich der gelösten Kolloidmoleküle<sup>41)</sup> kleiner, als das Gesamtvolumen der Lösung, so daß tatsächliche Lösung eingetreten ist.

Die Lösungen der makro-molekularen Stoffe sind also in der Tat sehr stark von den Lösungen der niedermolekularen Stoffe unterschieden. Es ist zwar kein prinzipieller Unterschied, sondern nur ein stark gradueller. Das andersartige Verhalten der eukolloiden Lösungen findet dadurch eine Erklärung, daß diese Lösungen in der Regel nicht Sol-Lösungen, sondern Gel-Lösungen sind. In diesen sind die Moleküle in ihrer Bewegung behindert. Beim Fließen einer solchen Lösung kann durch Orientierung der langen Moleküle diese Behinderung aufgehoben werden, und deshalb zeigen gerade solche Lösungen starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Der frühere Befund, daß mit zunehmender Molekülgröße diese Abweichungen immer stärker eintreten, wird dadurch verständlich<sup>42)</sup>.

Der Übergang vom Gelzustand in den Solzustand macht sich in einer starken Erhöhung der Viskosität geltend, da ja gerade an diesem Punkt die freie Beweglichkeit der Moleküle aufhört. Da die starren, langen Moleküle sich in der Lösung berühren, so bilden sich „Barrieren“, die der normalen Strömung Widerstand leisten, und diese werden bei zunehmender Konzentration immer stärker vermehrt, was in dem starken Viskositäts-Anstieg Ausdruck findet. Die Grenzkonzentration, bei der dieser Viskositäts-Anstieg erfolgt, ist je nach der Molekülgröße verschieden; bei den größten Molekülen liegt diese Grenzkonzentration im Gebiet einer ganz verdünnten Lösung, bei Hemi-kolloiden in einer schon relativ konzentrierten. In der Tabelle 14 auf S. 933 sind die Abweichungen, die die Lösungen der verschiedenen Polyprene bei verschiedener Konzentration vom Einsteinschen Gesetz zeigen, zusammengestellt.

Der starke Anstieg der Kurven<sup>43)</sup> tritt immer dann ein, wenn die Abweichungen von den berechneten Werten von  $\eta_{sp}/c$  sehr groß sind. In Tabelle 14 sieht man, daß die Abweichungen immer dann ungefähr 50% betragen, wenn die Grenzkonzentration der Lösung erreicht wird, wenn die Lösung also vom Solzustand in den Gelzustand übergeht. Wie die schon früher veröffentlichten Kurven<sup>43)</sup> zeigen, ist der Viskositäts-Anstieg bei höhermolekularen Produkten viel stärker, als bei niedermolekularen Produkten, und dies kommt, wie in dem ersten Kapitel gezeigt wird, in der verschiedenen Größe der Viskositäts-Konzentrations-Konstante zum Ausdruck. Bei ganz niedermolekularen Stoffen muß man zu sehr hohen Konzentrationen übergehen, damit der Solzustand überschritten wird. In diesen hochkonzentrierten Lösungen treten dann auch andere Erscheinungen auf: Assoziationen (Schwarmbildung) von Molekülen. Diese Assoziation von makro-molekularen

<sup>41)</sup> vergl. H. Staudinger, B. 62, 2893 [1929]; ferner A. Lumière, C. 1929, I 2023.

<sup>42)</sup> H. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2922 [1929].

<sup>43)</sup> H. Staudinger, B. 59, 3031 [1926].

Tabelle 14.

Produkt	Abgerundete Werte für den Polymerisat-Grad	Übergang von echter Lösung in Gellösung bei Konzentrationen in Mol.	Abweichung von $\eta_{sp}/c$ in % bei Konzentrationen in Mol.					
			0.025	0.05	0.1	0.25	0.5	1.0
Rohkautschuk	2500	0.03	21	100	330	—	—	—
Nach Pummerer gereinigter Kautschuk:								
schwerlös.	1000	0.067	—	31	63	—	—	—
leichtlös.	800	0.09	—	16	54	—	—	—
Balata	750	0.10	—	—	17	90	—	—
Gewalzter Kautschuk	400	0.18	—	13	33	226	—	—
Hemi-kolloide Polyprene:								
1.	100	0.67	—	—	—	—	15	65
2.	50	1.4	—	—	—	—	6	24

Stoffen erfolgt erst bei Konzentrationen, wo keine normale Lösung mehr vorhanden ist, also im Gebiet der Gellösungen. Darum spielen diese zur Erklärung der anomalen Eigenschaften eine weniger große Rolle, als die merkwürdige Tatsache des Auftretens von Gellösungen.

Es wird auf Grund dieser Berechnungen weiter verständlich, warum nur die hochmolekularen Substanzen quellen können, nicht aber ähnlich gebaute niedermolekulare. Der Wirkungsbereich eines Moleküls in gelöstem Zustande muß sehr viel größer sein, als das Volumen des Moleküls selbst; dann kann die Erscheinung eintreten, daß eine gleichmäßige Mischung von großen Molekülen mit Flüssigkeits-Molekülen erfolgt, ohne daß diese ihre volle Beweglichkeit haben. Als hochkonzentrierte Lösung ist ja auch die Quellung von J. R. Katz in seiner bekannten Arbeit<sup>44)</sup> behandelt worden. Bei niedermolekularen Substanzen ist der Wirkungsbereich eines Moleküls kaum größer als sein Eigenvolumen, so daß hier normale Lösung und keine Quellung erfolgt.

Schließlich ist auch verständlich, daß die osmotischen Bestimmungen an Kautschuk und anderen hochmolekularen Substanzen nur in ganz geringen Konzentrationen ausgeführt werden dürfen, bei denen die Moleküle normal gelöst sind. Für konzentrierte Lösung sind nicht nur die osmotischen Gesetze, sondern auch die Quellungsgesetze geltend, und zwar nimmt mit steigender Konzentration der Quellungsdruck immer stärker zu. Darauf hat ja Wo. Ostwald<sup>45)</sup> hingewiesen und gezeigt, daß man auf Grund von osmotischen Bestimmungen das Molekulargewicht errechnen kann, wenn

<sup>44)</sup> J. R. Katz, *Kolloidchem. Beihefte* 9, 1 [1917].

<sup>45)</sup> Wo. Ostwald, *Kolloid-Ztschr.* 49, 60 [1929].

man beide Faktoren, den osmotischen Druck und den Quellungsdruck<sup>46)</sup>, getrennt behandelt.

Wo Ostwald und andere Autoren<sup>47)</sup> bezeichnen diese starke Beanspruchung von Lösungsmitteln beim Lösen von hochmolekularen Substanzen als Solvatation. Es wird damit leicht die Meinung verbunden, als besäßen die großen Moleküle infolge ihrer starken zwischenmolekularen Kräfte ein besonderes Solvatisierungsvermögen. Aber, wie schon früher auseinandergesetzt<sup>48)</sup>, besitzen diese homöopolaren makro-molekularen Kohlenwasserstoffe, wie das Poly-styrol und die Balata, keine besondere Solvat-Hülle, da die spezif. Viscosität bei verschiedenen Temperaturen die gleiche ist. Das anomale Verhalten der makro-molekularen Stoffe in Lösung ist also nicht auf besondere Solvatisierung, sondern auf den großen Wirkungsbereich ihrer Moleküle zurückzuführen, den Gelzustand ihrer Lösungen.

Alle im Vorstehenden angegebenen Zahlen sind natürlich nur Schätzungen, die die Größenordnung wiedergeben sollen. Sie haben keinen Anspruch auf Genauigkeit; denn gerade bei viscosimetrischen Messungen von Eukolloiden treten Erscheinungen auf, wie die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die berücksichtigt werden müssen. Weiter ist der Einfluß des Lösungsmittels noch genauer zu studieren; aber da die vorstehenden Messungen in ganz verdünnter Lösung gemacht wurden, sind die Werte in der Größenordnung richtig. Die vorstehenden Angaben geben ein Bild über das Wesen der kolloiden Lösungen und den tiefgreifenden Unterschied zwischen diesen und denen niedermolekularer Körper. Die ganzen Ausführungen gelten dabei nur für homöopolare Molekül-Kolloide; bei heteropolaren Molekül-Kolloiden, wie Eiweißstoffen, ebenso bei den koordinativen Molekül-Kolloiden, den Polysacchariden, liegen die Verhältnisse weit komplizierter, als im hier geschilderten einfachen Fall.

### 136. Erich Krause und Paul Nobbe: Experimentelle Beiträge zum Valenz-Problem des Bors, IV.: Die Valenz-Äußerungen des Bors im Tri-benzyl-, Tri-*p*-xylyl- und Tri- $\alpha$ -naphthylbor.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 11. März 1930.)

In einer Reihe früherer Untersuchungen wurde die Darstellung von Tri-phenyl<sup>1)</sup>, Tri-*p*-tolyl<sup>2)</sup> und Tri-cyclohexylbor<sup>2)</sup> beschrieben. Es wurde weiterhin gezeigt, daß die zwei erstgenannten Körper nicht nur mit Stickstoffbasen zu schön krystallisierten, meist luft-beständigen Komplexen zu-

<sup>46)</sup> H. Freundlich u. E. Posnjak, Kolloidchem. Beihefte 3, 417 [1912]; vergl. auch P. Bary, Compt. rend. Acad. Sciences 170, 1388 [1920].

<sup>47)</sup> H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. 49, 135 (1929).

<sup>48)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. 62, 2933 [1929].

<sup>1)</sup> Erich Krause u. Rudolf Nitsche, B. 55, 1261 [1922].

<sup>2)</sup> Erich Krause u. Herbert Polack, B. 61, 271 [1928].