

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des
Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.

Über Halogenderivate der Kautschukkohlen- wasserstoffe

Von **Hermann Staudinger** und **Hansjürgen Staudinger**¹⁾

312. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen²⁾

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1942)

I. Einleitung

W. Kuhn³⁾ und zahlreiche andere Forscher⁴⁾ nehmen an, daß die fadenförmigen Makromoleküle des Kautschuks wie die von anderen hochpolymeren Stoffen sowohl im festen Zustand als auch in Lösung wegen der freien Drehbarkeit der einfachen Kohlenstoffbindungen geknäuelte sind, wie folgende Abb. 1 zeigt. Die Elastizität des Kautschuks hängt nach dieser Anschauung damit zusammen, daß beim Dehnen die Fadenmoleküle gestreckt werden und bei der Entlastung wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgehen. Nach dem Strecken können sich die Fadenmoleküle gittermäßig anordnen. So findet die Beobachtung, daß Kautschuk beim Dehnen kristallisiert, eine einfache Erklärung. Auch das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle kann W. Kuhn mit einer derartigen Knäuelung der Fadenmoleküle in Einklang bringen.

¹⁾ Diss. Hj. Staudinger, Freiburg D 25, 1940.

²⁾ 311. Mitt. vgl. W. Kern u. H. Kämmerer, J. prakt. Chem. [2] 161, 289 (1943); gleichzeitig 55. Mitt. über Kautschuk; 54. Mitt. vgl. H. Staudinger, G. Berger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 160, 95 (1942).

³⁾ W. Kuhn, Z. angew. Chem. 51, 641 (1938); Kolloid-Z. 68, 2 (1934); 76, 258 (1936).

⁴⁾ Vgl. F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, 138 (1941).

Demgegenüber gibt es eine ganze Reihe von Tatsachen, die für eine Formbeständigkeit der organischen Moleküle sprechen. So ist die Annahme von W. Kuhn nicht richtig, nach der die einfache Kohlenstoffbindung zum Unterschied von der Doppelbindung frei beweglich ist; denn zur Umlagerung von einer Form in die andere ist auch hier ein bestimmter Energiebetrag nötig¹⁾. Das Viscositätsgesetz ist weiter nur mit der Annahme vereinbar, daß die Fadenmoleküle in Lösung eine langgestreckte Form besitzen; denn Fadenmoleküle gleicher Kettenlänge, aber verschiedenen Durchmessers besitzen die gleiche Viscositätszahl, vorausgesetzt, daß diese verschiedenen Moleküle gleich solvatisiert sind.

Beispiele von Konstellationen fadenförmiger, in Lösung suspendierter Moleküle. Die Konstellationen, welche ein der Abb. 1a ähnliches Gesamtbild geben, sind häufiger als die Konstellationen, welche ein der Abb. 1b ähnliches Gesamtbild geben (nach W. Kuhn)



Abb. 1 a



Abb. 1 b

Dies führt zu der Folgerung, daß die Länge der Moleküle verschiedenen Durchmessers die gleiche sein muß²⁾. Nimmt man dagegen eine Verknäuelung der Fadenmoleküle an, so sollte man erwarten, daß diese bei den verschieden substituierten Verbindungen mit Fadenmolekülen ganz verschieden stark ist. Es sollten also die Substituenten danach einen Einfluß auf die Höhe der Viscositätszahl besitzen, was aber, wie z. B. an Cellulosederivaten nachgewiesen werden konnte, nicht der Fall ist³⁾.

¹⁾ Vgl. W. Eucken u. K. Schäfer, *Naturwiss.* **27**, 122 (1939); vgl. weiter G. Jung u. J. Dahmlos, *Z. physik. Chem., Abt. A* **190**, 230 (1942).

²⁾ Vgl. H. Staudinger, *Organische Kolloidchemie*, 2. Aufl. Verlag Vieweg 1941, S. 210.

³⁾ H. Staudinger u. F. Reinecke, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 2521 (1938).

Die endgültige Lösung dieser Frage nach der Gestalt der Moleküle ist für die Beurteilung des physikalischen Verhaltens makromolekularer Stoffe von wesentlicher Bedeutung, so z. B. für das Verständnis der Elastizität des Kautschuks und des Bunas und der Unterschiede, die die beiden Stoffe in ihren elastischen Eigenschaften aufweisen.

Auf Grund des Viscositätsverhaltens der linearmakromolekularen Stoffe könnte man zu der Folgerung kommen, daß zwei Arten von Stoffen mit Fadenmolekülen existieren¹⁾, nämlich erstens solche mit relativ starren Fadenmolekülen; hierher gehören die Cellulose und die Polyester, die dem Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle gehorchen und zweitens eine Gruppe von Stoffen mit nicht starren Fadenmolekülen, wie den Polyvinylderivaten und dem Kautschuk, die mit wachsendem Molekulargewicht eine zunehmende Verknäuelung ihrer Fadenmoleküle aufzuweisen scheinen; denn bei diesen verschiedenen Stoffen finden wir nicht ein proportionales Anwachsen der Viscositätszahl mit dem Polymerisationsgrad, sondern ein funktionelles²⁾, und zwar steigt in einer polymerhomologen Reihe der Polymerisationsgrad stärker an als die Viscositätszahl. Das abweichende Verhalten dieser Stoffe kann aber auch auf Verzweigungen der Fadenmoleküle zurückgeführt werden, wie sie bei den Polyestern durch Endgruppenbestimmung nachgewiesen wurden³⁾. Gleiches gilt auch für Polystyrole, die um so stärker verzweigt sind, bei je höherer Temperatur sie dargestellt wurden⁴⁾.

Bei allen diesen Verbindungen sind die K_m -Werte, also die Proportionalitätsfaktoren zwischen den Viscositätszahlen und den Polymerisationsgraden, niedriger als sie bei niedermolekularen Verbindungen mit unverzweigten Fadenmolekülen gefunden wurden, und zwar nehmen die K_m -Werte mit zunehmendem Polymerisationsgrad ab. Auch beim Kautschuk

¹⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. Verlag Vieweg 1941, S. 219.

²⁾ R. Houwink, J. prakt. Chem. [2] 157, 15 (1940).

³⁾ H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] 157, 284 (1941); H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1940).

⁴⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B, 36, 184 (1937).

und Buna sind diese K_m -Werte zu niedrig, und zwar haben sie annähernd die Hälfte des bei niedermolekularen Paraffinen und beim Squalen gefundenen Betrages; dies ist auch bei den Polyvinylderivaten der Fall¹⁾. Beim Buna sind Verzweigungen der Makromoleküle durch chemische Reaktionen nachgewiesen, so z. B. durch den Ozonabbau²⁾. Dagegen enthält das Kautschukmolekül auf Grund der gleichen chemischen Untersuchungen sehr lange Isoprenketten³⁾. Da die K_m -Werte des Kautschuks ungefähr die gleiche Größe haben wie die des Bunas, so führt dies zu der Folgerung, daß die Makromoleküle beider Kohlenwasserstoffe verzweigt sind, und daß sich die des Kautschuks von denen des Bunas nur in der Art der Verzweigung unterscheiden⁴⁾. Buna hat zahlreiche kurzkettige Verzweigungen, während der Kautschuk sowie Balata und Guttapercha wenige Verzweigungen in Form von sehr langen Seitenketten besitzen müssen. Das Kautschukmolekül enthält also nur relativ wenig Fehlerstellen und deshalb ließen sich dieselben durch chemische Untersuchungen, z. B. durch Ozonabbau, bisher nicht nachweisen.

Man kann versuchen, durch weitere Vergleiche zwischen osmotischen Molekulargewichten und Viscositätszahlen von Kautschukderivaten tiefer in den Bau des Kautschukmoleküls einzudringen. Deshalb wurden in der nachstehenden Arbeit die Halogenderivate der Kautschukkohlenwasserstoffe einer genauen Untersuchung unterworfen.

II. Untersuchungen an Squalenhexahydrochlorid

Die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes wurde bisher nur an homologen bzw. polymerhomologen Reihen von Kohlenwasserstoffen, Estern, Aminen untersucht, also an Verbindungen von annähernd gleichem Bau, die das gleiche spezifische Gewicht besitzen. Dagegen wurden Halogenderivate noch kaum geprüft.

¹⁾ H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940); H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

²⁾ R. Hill, J. R. Lewis u. J. L. Simonsen, Trans. Faraday Soc. **35**, 1067 (1939).

³⁾ Vgl. R. Pummerer, G. Ebermeyer u. K. Gerlach, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 809 (1931).

⁴⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19, 173 (1940).

Um die Unterschiede in den K_m -Werten der Halogenderivate und der Kautschukkohlenwasserstoffe, wie sie im Laufe der Arbeit gefunden wurden, zu beurteilen, bestimmten wir zuerst die K_m -Konstanten von entsprechenden niedermolekularen Modellsubstanzen bekannten Baues, und zwar die von Squalen und Squalenhexahydrochlorid¹⁾. Diese beiden Verbindungen sollten nach dem Viscositätsgesetz die gleiche Viscositätszahl besitzen, wenn die Solvatation von Halogenatomen die gleiche ist wie die von Wasserstoffatomen.

Tatsächlich ist aber die Viscositätszahl des Squalenhexahydrochlorids wesentlich höher als die des Squalens, wie aus Tab. 1 hervorgeht. Somit haben beide Verbindungen nicht die gleichen K_m -Konstanten.

Tabelle 1

Viscositätsmessungen an Squalen und Squalenhexahydrochlorid in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°. Polymerisationsgrad = 6.

c g/Liter	η_r ²⁾	$Z\eta$	$K_m \cdot 10^4$
Squalen in Toluol			
34,33	1,0843	0,00246	4,10
51,94	1,1350	0,00260	4,33
Squalenhexahydrochlorid in Toluol			
10,06	1,0334	0,00332	5,54
9,00	1,0286	0,00318	5,30
10,00	1,0329	0,00329	5,48
Squalenhexahydrochlorid in Chloroform			
10,00	1,0328	0,00328	5,46
10,02	1,0329	0,00328	5,46
9,82	1,0321	0,00327	5,45
Squalenhexahydrochlorid in Tetrahydrofuran			
10,71	1,0346	0,00323	5,38
11,17	1,0371	0,00332	5,54

¹⁾ Das Squalenhexahydrochlorid ist in der Literatur mehrfach beschrieben [P. Karrer u. A. Helfenstein, *Helv. chim. Acta* **14**, 78 (1931); ferner I. M. Heilbron, E. D. Kamm u. W. M. Owens, *J. chem. Soc. [London]* **1926**, 1630]; es existiert in zwei Modifikationen, eine vom Schmp. 143° bis 145°, die andere vom Schmp. 108—110°. Zu den obigen Versuchen wurden nur die niederschmelzende Modifikation benutzt. Die Viscositätszahl der höherschmelzenden Modifikation soll noch bestimmt werden.

²⁾ Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts der Lösung und des Lösungsmittels.

Der Grund für die höhere Viscositätszahl des Squalenhexahydrochlorids läßt sich heute noch nicht angeben, es läßt sich also nicht entscheiden, ob die Form der Fadenmoleküle durch die Chloratome beeinflußt wird, oder ob die Halogenatome stärker als die Wasserstoffatome solvatisiert sind und ob dadurch die höhere Viscosität hervorgerufen wird.

Die Viscositätszahlen von Stoffen verschiedenen Baues lassen sich, wie gesagt, nur unter der Voraussetzung vergleichen, daß die Solvatation der gelösten Moleküle und weiter auch das spezifische Gewicht dieser Stoffe gleich sind; denn die Viscosität eines Stoffes in Lösung hängt nicht vom Gewicht des gelösten Anteils, sondern von dessen Volumen ab. Da die spezifischen Gewichte des Squalens ($s = 0,86$) und des Squalenhexahydrochlorids ($s = 1,1$)¹⁾ sich erheblich unterscheiden, so müssen in diesem Falle die Viscositätszahlen gleich volumenprozentiger Lösungen verglichen werden. Es sind also die Z_η -Werte mit dem spezifischen Gewicht zu multiplizieren und die nach folgender Formel erhaltenen K_m -Konstanten zu vergleichen.

$$Z_\eta \cdot s = K'_m \cdot P.$$

Die so erhaltenen K'_m -Konstanten von Squalen und Squalenhexahydrochlorid unterscheiden sich noch stärker voneinander als die Werte ohne Einsetzung des spezifischen Gewichtes, wie aus Tab. 2 hervorgeht.

Tabelle 2

Vergleich der K_m -Konstanten von Squalen und Squalenhexahydrochlorid in Toluol unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte

	s	$K_m \cdot 10^4$	$K'_m \cdot 10^4$
Squalen.	0,86	4,2	3,6
Squalenhexahydrochlorid . .	1,1	5,4	5,9

Das gleiche Verhalten findet man bei den Tetrabromstearinsäureestern²⁾, die, auf gleichvolumenprozentige Lösungen berechnet, auch eine höhere K_m -Konstante als die entsprechenden halogenfreien Produkte haben.

¹⁾ Indirekt aus der Dichte der Lösung bestimmt.

²⁾ Dissertation Hubert Frey, Freiburg, D 25, 1935.

Führt man Polyprene bzw. Polybutadiene durch Anlagerung von Chlorwasserstoff oder durch Substitution von Chlor in Halogenderivate über, so sollten danach ihre K_m -Werte höher werden. Ein solches Verhalten findet man tatsächlich beim Polyvinylchlorid, dessen nachchlorierte Produkte entsprechend dem größeren Chlorgehalt auch einen höheren K_m -Wert haben als das Ausgangsmaterial¹⁾.

III. Chlorwasserstoffanlagerungsprodukte von Polyrenen

1. Darstellung der Produkte

Die Polyprene, Kautschuk, Balata und Guttapercha²⁾ lagern in Lösung leicht Chlorwasserstoff an und gehen in die Hydrochloride über, die im trockenen Zustand feste, unelastische Massen darstellen. Diese sollten einen Chlorgehalt von 33,92% besitzen³⁾. Für die folgenden Untersuchungen wurden die Hydrochloride aus Kautschuk und Balata hergestellt. Dazu wurden diese Kohlenwasserstoffe frisch aus Latex gewonnen in der Hoffnung, daß man sie auf diese Weise in möglichst unverändertem Zustand erhält⁴⁾. Die aus dem Latex abgeschiedenen Rohprodukte wurden durch Extraktion mit Aceton unter Licht- und Luftausschluß von Harzen befreit; dann wurden die Kohlenwasserstoffe zu einer weiteren Reinigung in sauerstofffreiem Chloroform oder Toluol⁵⁾ unter Ausschluß von Licht und Luft gelöst und zentrifugiert und danach durch Einleiten von reinem Chlorwasserstoff in diese Lösungen in die Hydrohalogenide übergeführt. Auch der im Kippschen Apparat entwickelte Chlorwasserstoff enthält geringe Spuren von Sauerstoff und wurde deshalb durch Zumischen von Wasserstoff und Überleiten des Gemisches über einen erhitzten Platinkontakt von den letzten Spuren von Sauerstoff befreit. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln erhält man sauerstofffreie Hydrohalogenide. Eine Hydrochlorbalata, die mit ungereinigtem Chlorwasserstoff hergestellt war, enthielt noch 0,8% Sauerstoff und war, wie spätere Untersuchungen zeigten, dadurch stark abgebaut.

¹⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, *Liebigs Ann. Chem.* **541**, 151 (1939).

²⁾ Balata und Guttapercha sind identische Kohlenwasserstoffe; vgl. H. Hopff u. G. v. Susich, *Kautschuk* **6**, 234 (1930).

³⁾ C. Harries beschreibt ein ungereinigtes Produkt von dieser Zusammensetzung und erwähnt, daß der Chlorgehalt beim Umfällen sinkt. Vgl. C. Harries, *Natürliche und künstliche Kautschukarten*, Berlin 1919, Verlag Springer, S. 17.

⁴⁾ Balatalatex verdanken wir dem Entgegenkommen der Norddeutschen Seekabelwerke Nordenham; Kautschuklatex wurde uns von Herrn Dr. O. Schweitzer zur Verfügung gestellt, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken.

⁵⁾ Die Lösungsmittel wurden durch Destillation unter reinem Kohlendioxyd vom Luftsauerstoff befreit.

Um die Polyprene vollständig in die Hydrohalogenide überzuführen, wurde Chlorwasserstoff während 40 Stunden unter Rühren bei 0–5° eingeleitet; dann wurde das Reaktionsprodukt durch Methylalkohol ausgefällt; dieses wurde nochmals in Benzol gelöst, die Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen unter Zusatz von etwas Tierkohle zentrifugiert, dann aus der klaren Lösung die Hydrochloride durch Aceton fraktioniert ausgefällt und die einzelnen Fraktionen nochmals durch Umfällen gereinigt. Die so hergestellten Hydrochloride enthalten 3–6% weniger Chlor als berechnet (vgl. Tab. 3); sie sind dabei nur schwach ungesättigt. Der zu geringe Chlorgehalt ist also auf eine sekundäre Abspaltung von Chlorwasserstoff, sei es bei der Darstellung selbst, sei es bei der Reinigung, erfolgt¹⁾. Diese Abspaltung von Chlorwasserstoff erfolgt unter Bildung von Ring-systemen, also unter Cyclisierung²⁾, entsprechend den analogen Beobachtungen an Geraniolenhydrobromid, das bei der Bromwasserstoffabspaltung in Cyclogeraniolen übergeht.



Tabelle 3

Analysen³⁾ und Grundmolekulargewichte von Polyprenhydrochloriden⁴⁾

Präparat, Fraktion	C %	H %	Cl %	Summe	O %	Grund- mol.-Gew. aus Abb. 2
Berechnet für (C ₇ H ₉ Cl) _x	57,47	8,71	33,92	—	—	104,5
Hydrochlorbalata I						
1	60,45	8,89	29,84	99,18	0,82	98
2	—	—	28,77	—	—	97
Hydrochlorbalata II						
1	—	—	27,36	—	—	95
2	63,13	9,41	27,58	100,12	—	95
3	62,48	9,20	28,42	100,10	—	96
Hydrochlorbalata III						
2	64,87	9,54	25,52	99,93	—	92
Hydrochlorkautschuk IV						
1	59,91	9,04	30,68	99,63	0,37	99
2	—	—	29,61	—	—	98

¹⁾ Nach C. Harries, a. a. O., S. 21 werden die Hydrohalogenide mit organischen Basen in die Kohlenwasserstoffe zurückverwandelt. Der so erhaltene Isokautschuk ist aber ein stark cyclisiertes Produkt.

²⁾ Über die Cyclisierung von Kautschukhydrochloriden vgl. H. Staudinger u. W. Widmer, *Helv. chim. Acta* 9, 529 (1926).

³⁾ Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. S. Kautz ausgeführt.

⁴⁾ Sämtliche Produkte sind aschefrei.

2. K_m -Werte der Polyprenhydrochloride

Um die K_m -Werte, also die Proportionalitätsfaktoren zwischen den mittleren Polymerisationsgraden \bar{P} und den Viscositätszahlen Z_η der Hydrohalogenide kennenzulernen, wurden die mittleren Molekulargewichte \bar{M} auf osmotischem Weg bestimmt¹⁾ und durch Division mit den Grundmolekulargewichten

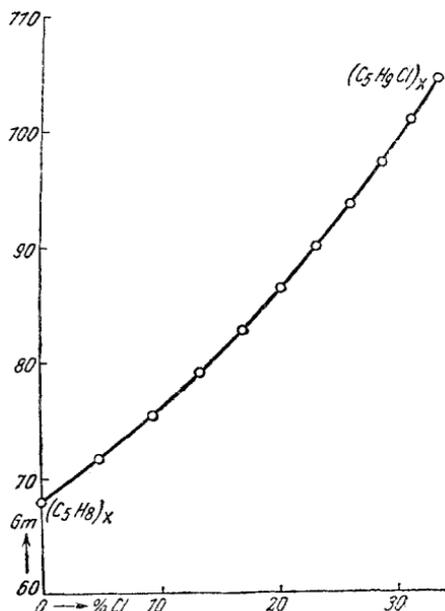


Abb. 2. Änderung des Grundmolekulargewichtes (G_m) von Polyprenhydrohalogeniden mit steigendem Chlorgehalt

tes dienen die Zellen von G. V. Schulz²⁾. Wie bei anderen linear-

die mittleren Polymerisationsgrade \bar{P} berechnet. Um die Grundmolekulargewichte der Hydrohalogenide von wechselndem Chlorgehalt aus Tab. 3 zu ermitteln, wurde eine Kurve durch Berechnung der Grundmolekulargewichte bei verschiedenem definiertem Chlorgehalt hergestellt. Damit läßt sich durch graphische Extrapolation das Grundmolekulargewicht von Hydrohalogeniden mit verschiedenen nicht stöchiometrischen Chlorgehalten ermitteln, das in der Tab. 3 eingetragen ist (vgl. Abb. 2).

Zur osmotischen Bestimmung des Molekulargewichtes

¹⁾ Das mittlere Molekulargewicht \bar{M} und der mittlere Polymerisationsgrad \bar{P} werden durch osmotische Messungen oder Endgruppenbestimmungen erhalten. Die auf Grund von viscosimetrischen Messungen erhaltenen Werte werden als Durchschnittsmolekulargewicht DM oder Durchschnittspolymerisationsgrad DP bezeichnet. Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, 2. Aufl. 1941, S. 93.

²⁾ Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 317 (1936); Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Verlag Lehmann, 2. Band, 1942, S. 49.

makromolekularen Verbindungen¹⁾ sind die p/c -Werte nicht konstant, sondern wachsen mit steigender Konzentration an. Die zur Berechnung der Molekulargewichte nötigen $\lim_{c \rightarrow 0} p/c$ -Werte wurden durch graphische Extrapolation ermittelt²⁾.

Die osmotischen Messungen wurden in Toluol bei 27° ausgeführt³⁾. Die Viscositätsmessungen wurden im Viscosimeter von Wi. Ostwald in Toluol und Chloroform bei 20° und 60° durchgeführt, und zwar in niederviscosen Lösungen, deren relative Viscosität unter 1,20 betrug. Aus diesen Messungen wurden die Viscositätszahlen (Z_η) berechnet. Auf eine Bestimmung der $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$ -Werte konnte verzichtet werden, da bei Viscositätsmessungen in diesem Bereich die Fehler $< 2,5\%$ sind⁴⁾. Die Temperaturabhängigkeit, also das Verhältnis $\eta_{sp} 60^\circ / \eta_{sp} 20^\circ$ war in diesem Lösungsmittel durchschnittlich 0,9, also von der gleichen Größenordnung, wie man sie im allgemeinen bei makromolekularen Verbindungen antrifft⁵⁾. Über die aus den Z_η -Werten und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden sich errechnenden K_m -Werte gibt die Tab. 4 Aufschluß.

Nach den Viscositätsmessungen an Squalen und Squalenhexahydrochlorid hätte man erwarten sollen, daß die K_m -Werte der Polyprenhydrochloride höher als die der Kohlenwasserstoffe liegen. Tatsächlich sind sie aber wesentlich niedriger; denn für Balata wurde ein K_m -Wert von $1,2 \cdot 10^{-4}$ bis $1,3 \cdot 10^{-4}$ gefunden, für den Rohkautschuk ein solcher von $1,7 \cdot 10^{-4}$ ⁶⁾. Deshalb ist anzunehmen, daß bei Anlagerung von Chlorwasserstoff die langgestreckten Moleküle der Polyprene verkürzt worden sind, wahrscheinlich als Folge von unbekanntem Cyclisierungsreaktionen,

¹⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2336 (1935).

²⁾ W. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).

³⁾ Wegen der genaueren Angaben vgl. Dissertation Hj. Staudinger, Freiburg 1940.

⁴⁾ Vgl. G. V. Schulz u. G. Sing, J. prakt. Chem. [2] **161**, 161 (1942).

⁵⁾ Auch bei allen anderen, in der Arbeit beschriebenen Verbindungen, also bei Chloroporen, Chlorkautschuk und Äthylhydrokautschuk ist die Temperaturabhängigkeit ungefähr 0,9, dies zeigt, daß die Makromoleküle in diesen Lösungen nicht assoziiert sind, da in diesen Fällen der Koeffizient kleiner sein müßte; vgl. H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **535**, 71 (1938); E. Steurer, Kolloid-Z. **96**, 333 (1941).

⁶⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 (1940).

Tabelle 4

Bestimmung der K_m -Werte von Polyprenhydrochloriden in Toluol

Substanz, Fraktion	Chlor- gehalt in %	Gm	\bar{M}	\bar{P}	Z_η	$K_m \cdot 10^4$
Hydrochlorbalata I						
1	29,84	98	135000	1400	0,094	0,67
2	28,77	97	51000	530	0,042	0,79
Hydrochlorbalata II						
1	27,36	95	380000	4000	0,168	0,42
2	27,58	95	135000	1400	0,088	0,63
3	28,42	96	45000	470	0,032	0,68
Hydrochlorbalata III						
2	25,52	92	105000	1150	0,088	0,76
Hydrochlorkautschuk IV						
1	30,68	99	410000	4100	0,415	1,0
2	29,61	98	140000	1450	0,187	1,3

die beim Übergang der primären Hydrochloride mit berechnetem Chlorgehalt in solche mit zu geringem Chlorgehalt stattfinden. Übereinstimmend damit haben auch die Kautschukhydrochloride, die einen relativ hohen Chlorgehalt besitzen, einen größeren K_m -Wert als die Balatahydrochloride. Die Moleküle der ersteren sind also weniger cyclisiert als die der letzteren. In allen Fällen läßt sich weiter erkennen, daß mit steigendem mittleren Polymerisationsgrad die K_m -Werte sinken. Mit anderen Worten sind die hochpolymeren Produkte relativ stärker verkürzt als die niederpolymeren. Diese Beobachtung, daß mit steigendem Molekulargewicht die K_m -Werte abnehmen, wird auch bei den meisten Polyvinylderivaten gemacht¹⁾. Zu der Verkürzung durch Cyclisierung kommt bei den Polyprenen noch die durch Verzweigungen bedingte hinzu, die schon primär im Kautschukmolekül vorhanden sind, wie dessen zu kleiner K_m -Wert vermuten läßt²⁾.

Die Hydrochloride der Kautschukkohlenwasserstoffe kann man sich als chlorierte Paraffinketten vorstellen, die an mehreren Stellen Fremdgruppen in Form von Verzweigungen und unbekanntem terpenartigen Ringen besitzen. Aus der Verschieden-

¹⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).

²⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 158 (1940).

heit der K_m -Werte muß man schließen, daß die Art und Anzahl dieser Fremdgruppen bei den verschiedenen Produkten in heute noch nicht übersehbarer Weise variieren können.

IV. Äthylhydrokautschuk und Äthylhydrobalata

1. Ziel der Untersuchungen

Die Feststellung, daß die Polyprenhydrochloride einen geringeren K_m -Wert besitzen als die Ausgangspolyprene kann, wie vorstehend erwähnt, einmal auf eine Cyclisierung bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff zurückgeführt werden; sie kann aber auch darauf beruhen, daß die Fadenmoleküle der Polyprenhydrochloride infolge der gegenseitigen Anziehung der Chloratome entsprechend den Anschauungen von W. Kuhn stärker geknäuelte sind als die Fadenmoleküle der Kohlenwasserstoffe. Ist letzteres der Fall, dann sollte bei der Rückverwandlung der Hydrochloride in Kohlenwasserstoffe wieder eine Streckung der Makromoleküle erfolgen und die resultierenden Kohlenwasserstoffe sollten die ursprünglich höheren K_m -Werte besitzen. Sind jedoch Cyclisierungen für die Molekülverkürzung verantwortlich, so müssen die zurückgebildeten Kohlenwasserstoffe einen niedrigeren K_m -Wert besitzen als die Ausgangspolyprene, Kautschuk und Balata.

Von den zahlreichen Reaktionen¹⁾ zur Abspaltung von Chlor aus Hydrohalogeniden kommt die mit metallorganischen Verbindungen in Frage, da nur diese bei niedriger Temperatur unter schonenden Versuchsbedingungen verlaufen. Wir hofften so durch Umsetzung mit Zinkäthyl unter Vermeidung von Nebenreaktionen, die die Molekülform verändern könnten, die Chloratome durch Äthylreste zu ersetzen. Da Paraffine, Squalen und Hydro-squalen die gleichen K_m -Konstanten haben, die seitenständigen Methylgruppen und die Doppelbindung also ohne Einfluß auf deren Größe sind, so sollte man erwarten, daß die Äthylpolyprane den gleichen K_m -Wert wie Kautschuk und Balata besitzen, falls bei dem Übergang dieser Polyprene in ihre Hydrochloride keine kettenverkürzenden Cyclisierungsreaktionen erfolgen.

¹⁾ Vgl. die Überführung von Kautschukhydrohalogeniden in Iso-kautschuk durch Behandeln mit tertiären Basen in der Hitze; C. Harries, a. a. O. S. 155.

2. Die Darstellung der Präparate

Die Umsetzung von Kautschukhydrohalogeniden mit Zinkäthyl zu Äthylhydrokautschuk ist schon früher beschrieben¹⁾. Da die Reaktion bei Zimmertemperatur stürmisch vor sich geht, wurden die Lösungen der Polyprenhydrochloride in Toluol auf -80° gekühlt und das Zinkäthyl durch Zerschlagen der Ampullen in dem Reaktionsgefäß unter Stickstoff bei tiefer Temperatur der Reaktionsmasse zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde während 3—4 Stunden langsam auf -20° , dann während weiterer 3 Stunden auf 0° und schließlich auf Zimmertemperatur gebracht und zum Beenden der Reaktion noch 2 Stunden auf 40° erwärmt. Bei dieser Reaktion entwickelt sich Äthan, ein Zeichen, daß die Chloratome der Polyprenhydrochloride zum Teil als Chlorwasserstoff abgespalten und nicht vollkommen

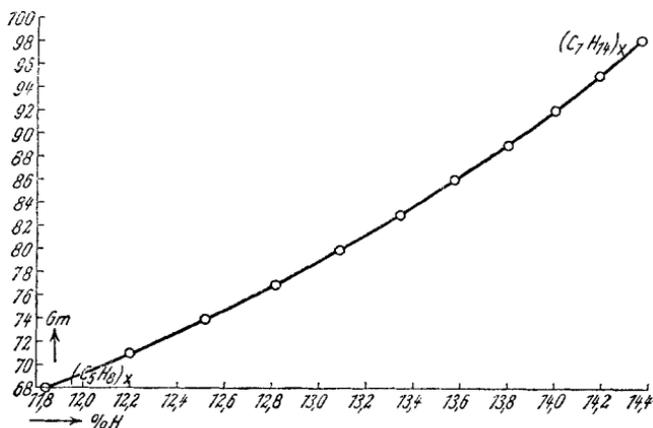


Abb. 3. Grundmolekulargewicht von Äthylpolypranen verschiedener Zusammensetzung

durch den Äthylrest ausgetauscht werden. Der Überschuß des Zinkäthyls wurde durch Zugabe von verdünnter Salzsäure bei Zimmertemperatur zersetzt und die Toluollösung zur Entfernung der Zinksalze mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die gewonnenen Äthylpolyprane wurden dann mit Methanol ausgefällt und durch Lösen in Toluol und Umfällen mit Methanol gereinigt. Die so gewonnenen Kohlenwasserstoffe sind vollständig chlor- und aschefrei. Nach den Analysen sind diese Produkte kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer als einem quantitativ äthylsubstituierten Polypran entspricht. Die Produkte sind gegen Brom schwach ungesättigt. Es wird also bei der Umsetzung der Polyprenhydrochloride mit Zinkäthyl nur ein Teil des Chlors durch Äthyl ersetzt, während ein anderer Teil unter Wiederherstellung der Doppelbindung und Cyclisierung als Chlorwasserstoff abgespalten wird.

¹⁾ H. Staudinger u. W. Widmer, Helv. chim. Acta 7, 842 (1924).

Das Grundmolekulargewicht dieser Produkte, das bei dem verschiedenen Sättigungsgrad schwankt, kann wieder aus einer Kurve, bei der die Grundmolekulargewichte gegen den Wasserstoffgehalt definiert zusammengesetzter Äthylpolyprane aufgetragen sind, graphisch extrapoliert werden (Abb. 3). Aus dem analytisch bestimmten Wasserstoffgehalt ergibt sich dann das Grundmolekulargewicht, das in der Tab. 5 angegeben ist.

Tabelle 5
Analysen von Äthylpolypranen

Substanz	Analyse in %	Grundmolekulargewicht aus Abb. 3
Kautschuk (C_5H_8) _x (berechnet)	C: 88,15 H: 11,85	68
Äthylhydrokautschuk (C_7H_{14}) _x (berechnet)	C: 85,63 H: 14,37	98
Äthylhydrobalata I aus Hydrochlorbalata II 1	C: 86,74 H: 13,24	82
Äthylhydrobalata II aus Hydrochlorbalata III 2	C: 87,13 H: 12,78	77
Äthylhydrokautschuk III aus Hydrochlorkautschuk IV 1	C: 86,33 H: 13,62	86

Aus dem Chlorgehalt der Polyprenhydrochloride und aus dem Wasserstoffgehalt der Äthylpolyprane läßt sich durch graphische Extrapolation weiter feststellen, wie viele C_5H_8 -Reste die verschiedenen Produkte enthalten. Diese C_5H_8 -Reste werden dabei in der Hauptsache in cyclisierter Form vorliegen, da sowohl die Polyprenhydrochloride als auch die Äthylpolyprane nur schwach ungesättigt sind.

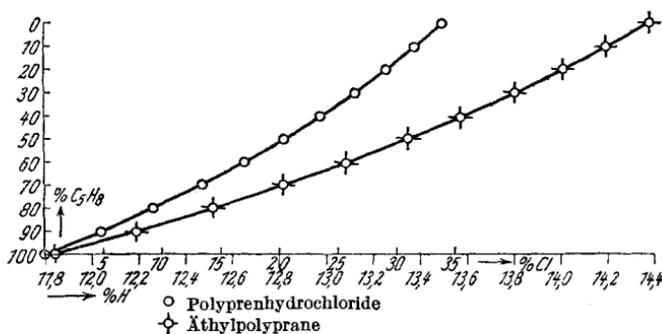


Abb. 4. Ermittlung des prozentualen Anteils der rückgebildeten C_5H_8 -Reste bei den Polyprenhydrochloriden aus ihrem Chlorgehalt und bei den Äthylpolypranen aus ihrem Wasserstoffgehalt

Nach der Tab. 6 ist der Gehalt an C_5H_8 -Resten bei Äthylpolypranen wesentlich größer als bei den entsprechenden Polyprenhydrochloriden. Mit anderen Worten ist bei der Einwirkung von Zinkäthyl, wie schon die Äthanentwicklung anzeigt, in allen Fällen eine starke Abspaltung von Chlorwasserstoff eingetreten.

Tabelle 6

Prozentualer Anteil der C_5H_8 -Reste bei den Polyprenhydrochloriden und bei den daraus hergestellten Äthylpolypranen. Vgl. Abb. 4.

Umsetzung von	Cl %	H %	C_5H_8 %	\bar{P}
Hydrochlorbalata II 1 . . . zu	27,36		25	4000
Äthylhydrobalata I		13,24	55	1200
Hydrochlorbalata III 2 . . . zu	25,52		35	1150
Äthylhydrobalata II		12,78	70	650
Hydrochlorkautschuk IV 1 . zu	30,68		15	4100
Äthylhydrokautschuk III .		13,62	40	1900

In der Tab. 6 sind auch gleichzeitig die durch osmotische Messungen erhaltenen mittleren Polymerisationsgrade dieser Produkte eingetragen, die erkennen lassen, daß die Umsetzung der Polyprenhydrochloride mit Zinkäthyl nicht zu polymeranalogen Äthylpolypranen führt, sondern daß ein Abbau auf ungefähr den halben Polymerisationsgrad stattfindet. Wie dieser Abbau der Makromoleküle erfolgt, bleibt unklar. Sauerstoff, durch den die Polyprene sehr leicht abgebaut werden, ist bei dieser Umsetzung ausgeschlossen, da durch Zinkäthyl die letzten Spuren desselben entfernt werden.

3. K_m -Werte der Äthylpolyprane

Von den erhaltenen Äthylpolypranen wurde das Durchschnittsmolekulargewicht in Toluollösung osmotisch bestimmt, und zwar wieder durch graphische Extrapolation aus den p/c -Werten bei verschiedener Konzentration. Aus diesen Molekulargewichten wurden unter Benutzung der in Tab. 5 angegebenen Grundmolekulargewichte die mittleren Polymerisations-

grade der verschiedenen Produkte berechnet. Aus den Z_η -Werten ergeben sich dann die K_m -Werte der Tab. 7.

Tabelle 7
Bestimmung der K_m -Werte von Äthylpolypranen in Toluol

Substanz	Gm	\bar{M}	\bar{P}	Z_η	$K_m \cdot 10^4$
Äthylhydrobalata I	82	100000	1200	0,087	0,72
Äthylhydrobalata II	77	50000	650	0,052	0,80
Äthylhydrokautschuk III	86	165000	1900	0,180	0,95

Die K_m -Werte der Äthylpolyprane sind ungefähr die gleichen wie die der Polyprenhydrochloride, oder nicht wesentlich höher. Sie haben in keinem Fall den Betrag der Ausgangskautschukkohlenwasserstoffe. Eine Übersicht über die Veränderung der K_m -Werte bei der Überführung von Polyprenen in Polyprenhydrochloride und in die Äthylpolyprane gibt die Tab. 8.

Tabelle 8
Vergleich der K_m -Werte von Polyprenen, Polyprenhydrochloriden und Äthylpolypranen

Squalen $4,2 \cdot 10^{-4}$	→ Squalenhexahydrochlorid $5,4 \cdot 10^{-4}$	→ Hydrosqualen ¹⁾ $4,5 \cdot 10^{-4}$
Balata ²⁾ $1,3 \cdot 10^{-4}$	→ Hydrochlorbalata II 1 $0,42 \cdot 10^{-4}$	→ Äthylhydrobalata I $0,72 \cdot 10^{-4}$
Balata ²⁾ $1,3 \cdot 10^{-4}$	→ Hydrochlorbalata III 2 $0,76 \cdot 10^{-4}$	→ Äthylhydrobalata II $0,80 \cdot 10^{-4}$
Kautschuk ²⁾ $1,7 \cdot 10^{-4}$	→ Hydrochlorkautschuk IV 1 $1,00 \cdot 10^{-4}$	→ Äthylhydrokautschuk III $0,95 \cdot 10^{-4}$

Auf Grund dieser Resultate läßt sich folgern, daß die zu kleinen K_m -Werte der Polyprenhydrochloride nicht auf einer Kettenverkürzung durch starke Knäuelung der Moleküle beruhen; denn in keinem Fall konnte aus den Hydrochloriden ein Kohlenwasserstoff mit den K_m -Werten ihrer Kautschukkohlenwasserstoffe erhalten werden. Die in den zu kleinen K_m -Werten zum Ausdruck kommende Kettenverkürzung beruht also in einer konstitutionellen Veränderung der Makromoleküle der Polyprene durch Cyclisierungsreaktionen beim Übergang in die Hydrochloride.

1) H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk **12**, 121 (1936).

2) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 (1940).

V. Brombalata

Nach den Erfahrungen, die wir mit den Additionsprodukten von Chlorwasserstoff an Polyprenen machten, schien es uns interessant, ein halogenreicheres Additionsprodukt dieser Kohlenwasserstoffe zu untersuchen. Chlor kann man nicht an die Doppelbindungen der Polyprene anlagern, da dieses gleichzeitig substituiert wird; diese Nebenreaktion läßt sich bei der Chloreinwirkung nicht vermeiden. Jedoch gelingt es unter vorsichtigen Bedingungen, Brom an die Doppelbindung anzulagern; auf dieser Reaktion beruht auch eine quantitative Bestimmung der Kautschukkohlenwasserstoffe¹⁾. Dennoch gelingt es auch hierbei nicht, diese Reaktion wirklich quantitativ durchzuführen. Bei der präparativen Darstellung der Brombalata, die wir unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen, wie Sauerstoff- und Lichtausschluß vornahmen, wurde trotz der niedrigen Versuchstemperatur von 0° schon Bromwasserstoff abgespalten. Die auf die übliche Art gereinigte und fraktionierte Brombalata hatte dementsprechend auch einen Bromgehalt von nur 56,16%, während ein „Balatadibromid“ einen solchen von 70 % haben müßte. Aus osmotischen Messungen und der Viscositätszahl ergab sich der K_m -Wert, der — wie die Tab. 9 zeigt — von ungefähr der gleichen Größenordnung ist wie bei den Hydrohalogeniden der Polyprene.

Tabelle 9

Bestimmung des K_m -Wertes von Brombalata

G_m	\bar{M}	\bar{P}	Z_η	$K_m \cdot 10^4$
169	133000	790	0,048	0,61

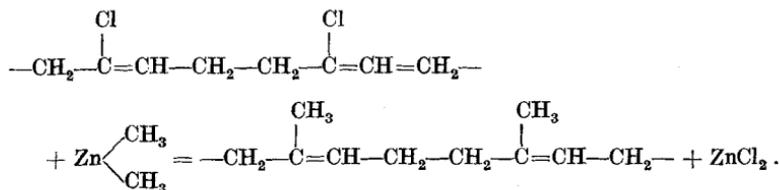
Bei der Bildung dieses Additionsproduktes haben sich also vermutlich die gleichen kettenverkürzenden Reaktionen abgespielt, wie bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff, d. h. es wird auch hier ein cyclisiertes Produkt vorliegen.

¹⁾ G. Hübener, Chemiker-Ztg. **34**, 1307 (1910); C. Harries, Natürliche und künstliche Kautschukarten, 1919, S. 33.

VI. Chloropren

Es bestand weiter die Absicht, Chloropren durch Umsetzung mit Zinkdimethyl umzusetzen; denn auf diese Weise hätte man einen Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung wie Kautschuk erhalten sollen, falls die Umsetzung mit Zinkdimethyl nach folgender Formel verläuft.

Überführung von Chloropren in ein Polymethylbutadien



Chloropren setzt sich unter den im Abschn. IV beschriebenen Bedingungen mit Zinkdimethyl bzw. Zinkdiäthyl um. Die resultierenden Kohlenwasserstoffe konnten aber bisher noch nicht untersucht werden¹⁾. So können hier nur die ersten Untersuchungen über das Chloropren angeführt werden.

Das Chloropren²⁾ ist wie der Buna und ebenso wie der gereinigte Kautschuk außerordentlich sauerstoffempfindlich. Darauf ist wahrscheinlich zurückzuführen, daß die lösliche Form des Chloroprens beim Stehen sehr leicht in eine unlösliche Form übergeht; denn beim Kautschuk wurde nachgewiesen, daß unter peinlichem Licht- und Luftausschluß dieser Übergang vermieden werden kann. Die Umwandlung des löslichen Produktes in das unlösliche besteht also vermutlich in einer Vernetzung der langen Moleküle durch Sauerstoffatome³⁾. Das technische Chloropren war nur zum Teil in Benzol löslich. Aus der Benzollösung wurde unter peinlichem Luftausschluß das Chloropren ausgefällt und durch Wiederholen dieser Operation gereinigt. Wie die Analyse zeigt, hat derselbe einen etwas zu geringen Chlorgehalt und ist etwas sauerstoffhaltig.

¹⁾ Wegen Einberufung von Hj. Staudinger mußten die Untersuchungen zurückgestellt werden.

²⁾ Chloropren wurde uns von der Direktion der I. G. Leverkusens zur Verfügung gestellt. Herrn Direktor Konrad sei für dieses freundliche Entgegenkommen an dieser Stelle bestens gedankt.

³⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932, S. 442; vgl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. 488, 153 (1931).

Tabelle 10
Analyse von Chloropren

Berechnet aus (C ₄ H ₅ Cl) _x in %	Gefunden %	Grundmolekulargewicht aus Analyse
C: 54,25 H: 5,65 Cl: 40,10	C: 54,75 H: 5,67 Cl: 39,09 Summe: 99,51 O: 0,49	88

Die osmotischen Messungen wurden, wie die von Kautschuk, in Osmometern von V4A-Stahl¹⁾ in sauerstoffreiem Toluol bei 27° im Dunkeln durchgeführt, da nur auf diese Weise ein Abbau während der Messung zu vermeiden war. Aus dem osmotisch bestimmten mittleren Molekulargewicht und der Viscositätszahl wurde der K_m -Wert bestimmt.

Tabelle 11
Bestimmung des K_m -Wertes von Chloropren

G_m	\bar{M}	\bar{P}	Z_η	$K_m \cdot 10^4$
88	115000	1300	0,214	1,65

Derselbe hat, wie die Tab. 11 zeigt, ungefähr die gleiche Größe wie die K_m -Werte von Kautschuk ($K_m = 1,7 \cdot 10^{-4}$), Balata ($K_m = 1,3 \cdot 10^{-4}$) und Buna ($K_m = 1,5 \cdot 10^{-4}$)²⁾. Der K_m -Wert ist also wesentlich höher als der von Polyprenhydrochloriden, ein weiteres Zeichen, daß die niedrigen K_m -Werte der Polyprenhydrochloride durch eine Cyclisierung bedingt sein müssen und nicht etwa darauf beruhen, daß ihre Fadenmoleküle infolge der Chloratome stärker geknäuelte sind als die von Kohlenwasserstoffen.

Die Untersuchungen am Chloropren bestätigten also das im vorigen Abschnitt erhaltene Ergebnis, daß bei dieser scheinbar einfachen Umsetzung von Kautschuk mit Chlorwasserstoff eine starke Veränderung der Molekülgestalt erfolgt.

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 43 (1940).

²⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2], 157, 19, 158 (1940).

VII. Chlorkautschuk und Chlorbuna

1. Frühere Auffassung über die Konstitution des Chlorkautschuks

Weiteren Aufschluß über die Frage nach der Konstitution der Makromoleküle des Kautschuks erwarteten wir durch Untersuchung des Chlorkautschuks, der durch Chlorieren des Kautschuks in Lösung erhalten wird. Dieses Produkt hat in der Lackindustrie erhebliches Interesse, da es harte, dichte und gegen Witterungseinflüsse beständige Überzüge bildet. Die handelsüblichen Produkte haben einen Chlorgehalt von 60% bis 70%¹⁾. Der Chlorkautschuk ist also nicht etwa ein Chloradditionsprodukt, ein Kautschukdichlorid, da dieses nur einen Chlorgehalt von 51% haben würde, sondern ein Chlorsubstitutionsprodukt¹⁾. Das primäre Additionsprodukt ist nämlich äußerst unbeständig. Schon beim Beginn der Chloreinwirkung beobachtet man, auch wenn man in der Kälte arbeitet, starke Chlorwasserstoffabspaltung.

A. Nielsen¹⁾ gibt für den Reaktionsverlauf folgende Erklärung: Das primär gebildete Dichlorid spaltet unter Rückbildung einer Doppelbindung Chlorwasserstoff ab, an diese Doppelbindung kann sich erneut Chlor anlagern und so fort. Chlorkautschuk ist somit ein chlorsubstituierter Paraffinkohlenwasserstoff. Formal könnte man ein Produkt mit einem Chlorgehalt von 68% als Kautschuktetrachlorid betrachten, doch ist das Chlor wahrscheinlich nicht gleichmäßig über alle Makromoleküle verteilt, so daß wir im Chlorkautschuk nicht nur ein Gemisch verschieden großer, sondern auch ein Gemisch von chemisch etwas verschieden gebauter Moleküle vorliegen haben. Der Entstehungsmechanismus des Chlorkautschuks macht auch die technischen Schwierigkeiten, die bisweilen bei seiner Darstellung im Großen auftreten, verständlich. Durch die Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff entstehen vorübergehend freie Radikale, die sich mit anderen zusammenlagern können. So kann unter Umständen das ganze Reaktionsgut miteinander vernetzen²⁾. Der Chlorkautschuk gleicht in seinem

¹⁾ A. Nielsen, Chlorkautschuk, Verlag Hirzel, Leipzig 1937, S. 6 ff.; Kautschuk 9, 107 (1933).

²⁾ O. Schweitzer, Kautschuk 15, 152 (1939).

kolloiden Verhalten einem hemikolloiden stark abgebauten Kautschuk. Deshalb wurde von uns anfangs angenommen, daß beim Chlorieren des Kautschuks eine Sprengung der labilen Kohlenstoffkette stattfindet, die im Kautschukmolekül wegen der Allylgruppierung der Doppelbindungen leicht eintreten kann¹⁾. So wird z. B. eukolloides Polystyrol unter Einwirkung von Brom bei Licht sehr leicht abgebaut²⁾. Tatsächlich findet aber, wie die weiteren Untersuchungen zeigen, bei der Darstellung von Chlorkautschuk nur ein geringfügiger Abbau des Kautschukmoleküls statt.

2. Herstellung der Präparate

Zur Untersuchung gelangten die technischen Chlorkautschuksorten Dartex und Tornesit „extra hochviscos“³⁾. Diese technischen Produkte wurden durch Umfällen gereinigt und dann durch allmählichen Zusatz von Äther zu einer Benzollösung fraktioniert ausgefällt und die Fraktionen durch Wiederholen dieses Verfahrens gereinigt. Weiter wurde Chlorbalata hergestellt, und zwar dadurch, daß in eine Lösung von 3 g Balata in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter völligem Luftausschluß (Einleiten von Kohlendioxyd) in der Hitze Chlor eingeleitet wurde. Die Chlorbalata wurde durch Zusatz von etwas Tierkohle gereinigt und mit Methanol ausgeschieden und wie die technischen Chlorkautschuke fraktioniert und gereinigt. Chlorkautschuk und Chlorbalata können, wie im Verlauf der Arbeit gefunden wurde, auch dadurch hergestellt werden, daß man zur Lösung diese Polyprene in Tetrachlorkohlenstoff Sulfurylchlorid zusetzt. Schon bei Zimmertemperatur tritt lebhaftere Reaktion unter SO_2 -Abspaltung ein. Nach 5-stündigem Kochen wird aufgearbeitet und so ein Chlorkautschuk bzw. Chlorbalata erhalten, der etwa 55–60% Chlor enthält und dieselben Eigenschaften hat wie die durch direktes Einleiten von Chlor dargestellten Produkte.

Im Rahmen der Untersuchungen über Chlorkautschuk gelangte weiterhin Chlorbuna zur Untersuchung. Es stand uns hier ein technisches Produkt, Chlorbuna S⁴⁾, zur Verfügung, das in gleicher Weise wie die technischen Chlorkautschuke gereinigt und fraktioniert wurde. Ferner wurde

1) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1203 (1924); Kautschuk **17**, 101 (1941).

2) H. Staudinger u. W. Heuer, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose. Verlag Springer 1932, S. 217.

3) Für die freundliche Überlassung der Produkte sind wir der Metallgesellschaft Frankfurt a. M. und der Firma Th. Goldschmidt, Essen, zu Dank verpflichtet.

4) Chlorbuna S und Buna 85 wurde uns in entgegenkommender Weise von der I. G. Farbenindustrie, Leverkusen, überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten.

Chlorbuna durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Buna 85¹⁾ hergestellt. Dabei gewinnt man neben einem löslichen Anteil, der genau, wie bei der Darstellung von Chlorkautschuk beschrieben, aufgearbeitet wurde, in ungefähr gleicher Menge einen Anteil, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, dennoch den gleichen Chlorgehalt wie das lösliche Produkt hat; die Vernetzung zu unlöslichen Produkten erfolgt also im Buna besonders leicht.

Die technischen Chlorkautschuke, die mit Sulfurylchlorid gewonnenen und die Chlorbunasorten sind schwach sauerstoffhaltig. Die unter peinlichem Sauerstoffausschluß hergestellte Chlorbalata ist dagegen vollständig sauerstofffrei, wie folgende Analysen zeigen:

Tabelle 12
Analysen und Grundmolekulargewichte von Chlorkautschuk,
Chlorbalata und Chlorbuna

Substanz, Fraktion	C %	H %	Cl %	Summe %	O %	Grundmol.-Gew. aus Abb. 5
Dartex						
1.	—	—	62,92	—	—	180
2.	32,92	3,42	62,83	99,37	0,63	179
3.	—	—	63,81	—	—	184
Tornesit						
„extra hochviscos“						
2.	31,57	3,48	63,67	98,81	1,19	184
Chlorkautschuk mit SO ₂ Cl ₂ hergestellt						
1.	37,78	4,03	57,28	99,09	0,91	158
Chlorbalata						
1.	—	—	64,64	—	—	188
2.	31,73	3,54	64,83	100,10	—	189
Chlorbalata, mit SO ₂ Cl ₂ hergestellt						
2.	39,70	5,16	54,90	98,76	1,24	150
Chlorbuna 85 (selbst hergestellt)						
2.	30,99	3,23	64,79	99,01	0,99	150
3.	—	—	65,92	—	—	154
Chlorbuna S (technisch)						
1.	—	—	58,36	—	—	129
2.	37,05	4,25	57,18	98,48	1,52	126

Sämtliche Produkte waren aschefrei

Die Grundmolekulargewichte der Chlorkautschuke, Chlorbalata und Chlorbuna wurden wieder durch graphische Extrapolation ermittelt (vgl. Abb. 5).

¹⁾ Vgl. Anm. 4, S. 168.

3. K_m -Werte von Chlorkautschuk, Chlorbalata und Chlorbuna

Von den verschiedenen Produkten wurde das Molekulargewicht durch osmotische Messungen in Toluollösung bestimmt, und zwar durch graphische Extrapolation der p/c -Werte. Aus den dazugehörigen Viscositätszahlen wurden die K_m -Werte ermittelt, die in Tab. 13 zusammengefaßt sind.

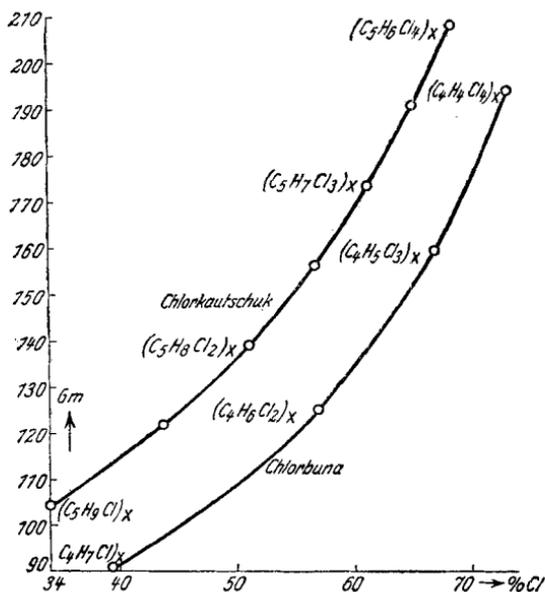


Abb. 5. Kurve zur Ermittlung der Grundmolekulargewichte von Chlorkautschuken und Chlorbuna aus dem Chlorgehalt

Trotz der hohen Molekulargewichte haben die Chlorkautschuke also eine geringe Viscosität und damit sehr kleine K_m -Werte, die nur etwa $1/15$ der beim Squalenhexahydrochlorid gefundenen K_m -Konstanten betragen.

4. Konstitution des Chlorkautschuks

Die Chlorkautschuke haben nach den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen ein sehr hohes Molekulargewicht; der Kautschuk und die Balata werden beim Übergang in ihre hochchlorierten Derivate nicht etwa stark abgebaut, wie anfänglich

Tabelle 13

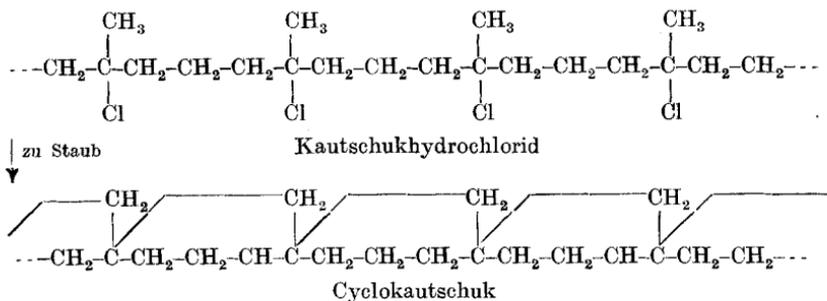
Bestimmung der K_m -Werte von Chlorkautschuk, Chlorbalata und Chlorbuna in Toluol

Substanz, Fraktion	G_m	\bar{M}	\bar{P}	Z_η	$K_m \cdot 10^4$
Dartex					
1.	180	310000	1700	0,065	0,38
2.	179	215000	1200	0,046	0,38
3.	184	120000	650	0,025	0,38
Tornesit					
„extra hochviscos“					
2.	184	380000	2100	0,073	0,35
Chlorkautschuk (SO_2Cl_2)					
1.	158	410000	2600	0,077	0,30
Chlorbalata					
1.	188	350000	1850	0,057	0,31
2.	189	250000	1300	0,041	0,32
Chlorbalata (SO_2Cl_2)					
2.	150	190000	1250	0,062	0,49
Chlorbuna 85 (selbst hergestellt)					
2.	150	330000	2200	0,065	0,30
3.	154	110000	720	0,024	0,33
Chlorbuna S (technisch)					
1.	129	130000	1000	0,035	0,35
2.	126	82000	650	0,025	0,38

auf Grund der niederen Viscosität der Chlorkautschuklösungen angenommen wurde. Die auffallend niederen K_m -Werte des Chlorkautschuks beruhen vielmehr darauf, daß seine Moleküle, trotz des hohen Molekulargewichts, kurz sind. Die Chlorkautschuke sind also nicht etwa chlosubstituierte hochmolekulare Paraffinderivate; denn dann müßte man, um ihre niederen Viscositätszahlen zu erklären, annehmen, daß ihre Fadenmoleküle in Lösung entsprechend den Vorstellungen von W. Kuhn besonders stark geknäuelte sind; und eine derartige Annahme scheidet nach den Untersuchungen an Polyprenhydrochloriden aus. Die Verkürzung der Moleküle des Chlorkautschuks muß vielmehr die Folge von bisher unbekanntem Cyclisierungsreaktionen sein. Somit stellt der Chlorkautschuk einen hochchlorierten Cyclokautschuk oder anders ausgedrückt, ein hochchloriertes verzweigtes polycyclisches Polyterpen dar. Für diese Annahme spricht die Beobachtung, daß die Chlor-

kautschuke ähnlich kleine K_m -Werte besitzen wie der Cyclo-
kautschuk, der einen solchen von $0,4 \cdot 10^{-4}$ hat¹⁾.

Da beim Übergang des Kautschuks in Cyclokautschuk die
Doppelbindungen größtenteils verlorengehen, so wurde früher
angenommen, daß dabei ein ähnlicher Ringschluß erfolgt wie
z. B. beim Übergang von Geraniolen und Cyclogeraniolen²⁾. Die
Bildung des Cyclokautschuks kann man durch folgendes Schema
wiedergeben.



Wenn bei einem Kautschukkohlenwasserstoff mit unver-
zweigten Fadenmolekülen der früher angenommenen Konsti-
tution nur derartige Cyclisierungsreaktionen vorkämen, so
würde beim Übergang des Kautschuks in Cyclokautschuk bzw.
Chlorkautschuk nur eine geringfügige Kettenverkürzung statt-
finden dürfen. Die Kettenverkürzungen müssen aber sehr
beträchtlich sein; denn die K_m -Werte der Chlorkautschuke bzw.
der Cyclokautschuke betragen nur ungefähr $\frac{1}{5}$ des ursprüng-
lichen Kautschuks. Eine solche starke Kettenverkürzung ist
nur dann möglich, wenn andere, bisher unbekanntere Cyclisierungs-
reaktionen erfolgen. Solche sind dadurch möglich, daß die
Makromoleküle des Kautschuks und Buna nicht, wie früher an-
genommen, unverzweigte fadenförmige Gestalt besitzen, sondern
daß sie vermutlich Verzweigungen aufweisen; denn dann können
diese Seitenketten mit der Hauptkette unter Cyclisierung in
Reaktion treten und so die starke Verkürzung des Moleküls
zur Folge haben.

¹⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19
(1940).

²⁾ H. Staudinger u. W. Widmer, Helv. chim. Acta 9, 529 (1926).

Es wäre nun von besonderem Interesse gewesen, auch die Chlorkautschuke durch Behandeln mit metallorganischen Verbindungen, ähnlich wie die Kautschukhydrochloride, in Kohlenwasserstoffe zu überführen; letztere müßten dann bei hohem Molekulargewicht sehr niedere Viscositätszahlen besitzen, also kleine K_m -Werte wie der Chlorkautschuk und Cyclokautschuk. Die Chlorkautschuke lassen sich nach orientierenden Versuchen mit Lithiummethyl bzw. Lithiumphenyl umsetzen. Doch konnten diese Umsetzungsprodukte bisher noch nicht weiter untersucht werden¹⁾. Merkwürdigerweise gelingt es nicht, Chlorkautschuk auch bei monatelanger Einwirkung mit Zinkäthyl in Reaktion zu bringen. Seine Chloratome sind also außerordentlich fest gebunden und viel reaktionsträger als die der Polyvinylchloride und der Kautschukhydrochloride, die sich mit diesem Reagens umsetzen.

Auch diese auffallende Beständigkeit des Chlorkautschuks steht im Widerspruch zu der früher vorgeschlagenen Formulierung desselben, als einem chlorsubstituierten Paraffin, da man dann eine Reaktionsfähigkeit wie bei den Kautschukhydrochloriden oder bei den Polyvinylchloriden erwarten sollte. Diese Reaktionsträgheit des Chlors in Chlorkautschuk spricht ebenfalls dafür, daß ein stark cyclisiertes Produkt vorliegt; denn auch bei einem niedermolekularen hochchlorierten cyclischen Terpen ist eine solche Reaktionsträgheit bekannt.

Durch Chlorieren von Pinenhydrochloriden unter extremen Bedingungen wurde ein Chlorderivat unbekannter Konstitution von der Summenformel $C_{10}H_8Cl_{10}$ mit einem Chlorgehalt von 72% erhalten²⁾, das wie der Chlorkautschuk außerordentlich beständig ist. Es wird auch wie dieser von heißer Salpetersäure und Schwefelsäure sowie Alkalilaugen nicht angegriffen und auch Silberoxyd spaltet bei monatelangem Stehen daraus kein Chlor ab²⁾.

Die Auffassung, daß Chlorkautschuk ein hochchloriertes polycyclisches Polyterpen darstellt, erklärt also am besten sowohl

¹⁾ Wegen Einberufung von Hj. Staudinger mußten die Untersuchungen abgebrochen werden.

²⁾ G. B. Fankforter u. Fr. C. Frary, J. Amer. chem. Soc. 28, 1464 (1906).

seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie seine überraschende Beständigkeit gegen Reagenzien, seine gute Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln und seinen kleinen K_m -Wert. Seine besondere technische Bedeutung ist so verständlich. Infolge dieser Eigenschaften ist er gerade für dauerhafte, beständige Lacke verwendbar; denn wegen seiner geringen Kettenlänge können trotz hohem Molekulargewicht daraus hochkonzentrierte Lösungen hergestellt werden. Die Größe und Form der Moleküle ist wahrscheinlich dafür verantwortlich, daß die Filme des Chlorkautschuks ein gutes Haftvermögen besitzen. Da die Chlorierung und die Cyclisierung des Kautschuks sehr verschiedenartig verlaufen kann, so ist schließlich zu erwarten, daß die Makromoleküle des Chlorkautschuks sehr unterschiedlich gebaut sind. Deshalb neigt der Chlorkautschuk nicht zur Krystallisation und deshalb treten durch Krystallisation hervorgerufene Alterungserscheinungen in den Filmen nicht auf.

VIII. K_m -Werte und Gestalt der Makromoleküle

In der Reihe der Kautschuke und ihrer Halogenderivate findet man zahlreiche Beispiele dafür, daß Stoffe mit annähernd gleichen mittleren Polymerisationsgraden ganz verschiedene Viscositätszahlen, also ganz verschiedene K_m -Werte aufweisen, wie aus folgender Tab. 14 hervorgeht.

Wenn man nach Wo. Ostwald¹⁾ annähme, daß das Viscositätsverhalten der kolloiden Lösungen sich tiefgreifend von dem der niedermolekularen Lösungen dadurch unterscheidet, daß ersteres von einer großen Zahl von Faktoren abhängt, und zwar von dem Dispersitätsgrad, Solvatation, Ionisation, thermische und mechanische Vorbehandlung, Alterung usw. während die Viscosität eines niedermolekularen Stoffes in ein und demselben Lösungsmittel nur von Temperatur und Konzentration abhängt, so würde man den Unterschieden in den Viscositätszahlen dieser kolloidlöslichen Produkte gleichen Polymerisationsgrades nur geringe Bedeutung zumessen können, da man nicht beurteilen kann, welche der vielseitigen Faktoren für diese Unterschiede in den Viscositätszahlen verantwortlich zu machen

¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 213 (1913); **100**, 4 (1942).

Tabelle 14

Z_η -Werte von Kautschukkohlenwasserstoffen und deren Derivate ungefähr gleichen Polymerisationsgrades in Toluol

Substanz, Fraktion	\bar{P}	$K_m \cdot 10^4$	Z_η
Emulsionspolymerisat mit viel Regler ¹⁾	1400	1,6	0,220
mittlere Fraktion			
Chloropren	1300	1,65	0,214
Guttapercha II ²⁾	1550	1,4	0,210
Balata II ²⁾	1450	1,3	0,188
Hydrochlorkautschuk IV 2	1450	1,3	0,187
Hydroguttapercha ²⁾	1100	1,2	0,130
Evonymusguttapercha II ³⁾	1350	1,1	0,143
Buna 85 ¹⁾			
leichter lösl. Fraktion	1450	1,0	0,144
Mastizierter Kautschuk			
leichter lösl. Fraktion ²⁾	1350	0,81	0,110
Äthylhydrobalata I	1200	0,72	0,087
Hydrochlorbalata I 1	1400	0,67	0,094
Hydrochlorbalata II 2	1400	0,63	0,088
Dartex 2	1200	0,38	0,046
Chlorbalata 2	1300	0,32	0,041

sind. Ganz anders müssen diese beurteilt werden, wenn die Viscosität dieser makromolekularen Stoffe unter den gleichen Gesichtspunkten zu behandeln ist, wie die von niedermolekularen⁴⁾. In diesem Fall ist die Viscositätszahl eine für den gelösten Stoff charakteristische Größe, die von der Gestalt und der Solvataion der Moleküle abhängt. Die K_m -Werte, die Proportionalitätsfaktoren zwischen den Molekulargewichten und den Viscositätszahlen, geben also in diesem Falle ein wertvolles Mittel, um Unterschiede in der Gestalt der Moleküle zu beurteilen; denn Unterschiede in der Solvataion können beim Vergleich von K_m -Werten verschieden gebauter hochpolymerer Kohlenwasserstoffe vernachlässigt werden, da man bei diesen annehmen kann, daß sie in guten Lösungsmitteln annähernd gleich solvatisiert sind. Vergleicht man dagegen die K_m -Werte von Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten, so sollte man

¹⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 158 (1940).

²⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 20 (1940).

³⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 158, 303 (1941).

⁴⁾ H. Staudinger, Chemiker-Ztg. 66, 380 (1942).

erwarten, daß die Halogenderivate bei gleicher Gestalt der Moleküle, eventuell infolge besserer Solvatation ihrer Moleküle, höhere K_m -Werte als die Kohlenwasserstoffe besitzen, wie dies beim Squalenhexahydrochlorid der Fall ist. Da nun in der Kautschukreihe sämtliche Halogenderivate niedrigere und die Chlorkautschuke sogar weit niedrigere K_m -Werte haben als die Kohlenwasserstoffe, so kann dies nicht auf Unterschieden in der Solvatation, sondern lediglich auf Unterschieden in der Gestalt der Moleküle beruhen. Es muß also angenommen werden, daß die Kautschukderivate, entsprechend den abnehmenden K_m -Werten immer stärker cyclisiert sind. Mit anderen Worten haben die Produkte mit den höchsten K_m -Werten die langgestrecktesten am wenigsten verzweigten bzw. cyclisierten Moleküle, während die Makromoleküle des Chlor-kautschuks und des Cyclokautschuks kurzkettig und stark cyclisiert sind. Die Veränderungen in der Länge der Moleküle, die sich durch die K_m -Werte erkennen lassen, haben auch große Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften zur Folge. Auf Grund vorstehender Versuche läßt sich z. B. schließen, daß mit stärkerer Cyclisierung, d. h. mit der stärkeren Verkürzung der Moleküle die elastischen Eigenschaften des Kautschuks verschwinden.

IX. Anstieg der η_{sp}/c -Werte bei höheren Konzentrationen

Bei linearmakromolekularen Verbindungen sind die η_{sp}/c -Werte bei steigender Konzentration nicht konstant, sondern nehmen schon in niederkonzentrierten Lösungen stark zu, und zwar um so mehr, je höher die Viscositätszahl der Verbindung ist, also mit anderen Worten, je höher die Kettenlänge des betreffenden Stoffes ist. Dieser Anstieg der η_{sp}/c -Werte mit der Konzentration ist auf die Störung der langen Fadenmoleküle zurückzuführen, deren Wirkungsbereich nicht proportional mit der Kettenlänge, sondern proportional im Quadrat ansteigt¹⁾. Dieser Anstieg der η_{sp}/c -Werte ist nicht von der Höhe des Molekulargewichts, sondern nur von der Größe der Viscositätszahl, also von der Kettenlänge der langgestreckten Moleküle abhängig.

¹⁾ H. Staudinger, Z. physik. Chem., Abt. A **153**, 391 (1931); Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose. Verlag Springer 1932, S. 131.

Gerade in der Kautschukreihe findet man zahlreiche Beispiele dafür, daß Stoffe mit annähernd gleichen Durchschnittspolymerisationsgraden einen verschiedenen Anstieg der η_{sp}/c -Werte haben, und zwar ist derselbe, wie zu erwarten, bei den Produkten mit langgestreckten Molekülen, also bei denen mit einem hohen K_m -Wert viel beträchtlicher, als bei denen mit relativ kurzen Molekülen, die einen geringen K_m -Wert besitzen.

Tabelle 15

Anstieg der η_{sp}/c -Werte von Kautschukderivaten in höheren Konzentrationen bei 20° in Toluol

Substanz	\bar{P}	$K_m \cdot 10^4$	Z_η	c g/Liter	η_r	η_{sp}/c
Chloropren	1300	1,65	0,214	0,52	1,112	0,214
				2,00	1,470	0,235
				4,00	2,100	0,275
				6,00	2,990	0,332
				8,00	3,980	0,372
Hydrokautschuk ¹⁾ (in Cyclohexan)	1250	1,4	0,174	10,00	5,280	0,428
				1,45	1,252	0,174
				5,00	2,014	0,203
				10,13	3,652	0,261
				15,02	5,856	0,324
Äthylhydrokautschuk III	1900	0,95	0,180	1,26	1,226	0,179
				4,68	2,049	0,224
				9,88	3,986	0,302
Hydrochlorbalata I 1	1400	0,67	0,094	2,07	1,195	0,094
				5,33	1,542	0,102
				7,61	1,840	0,110
				12,32	2,538	0,125
Äthylhydrobalata I	1200	0,72	0,087	1,72	1,150	0,087
				2,36	1,204	0,087
				4,92	1,451	0,092
				10,34	2,136	0,110
Chlorkautschuk(SO ₂ Cl ₂)	2600	0,30	0,077	1,31	1,109	0,077
				2,77	1,219	0,079
				6,10	1,518	0,085
				12,07	2,161	0,096
Chlorbuna 85 2	2200	0,30	0,065	1,64	1,106	0,065
				2,58	1,167	0,065
				5,54	1,381	0,069
				10,04	1,770	0,077
				15,50	2,353	0,087

¹⁾ H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk 13, 17 (1937).

Man findet hier sogar Beispiele dafür, daß höherpolymere Produkte einen viel geringeren Viscositätsanstieg besitzen, als

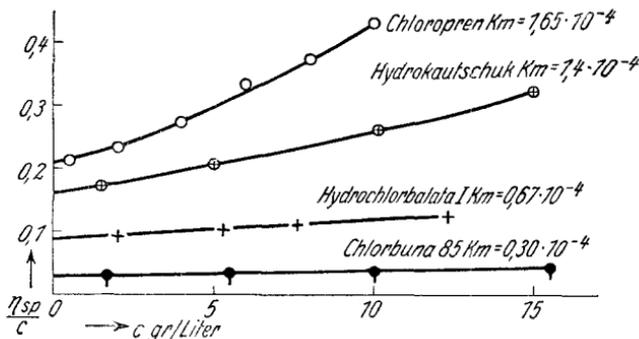


Abb. 6. Anstieg der η_{sp}/c -Werte von Kautschukderivaten mit wachsender Konzentration

niedriger polymere Produkte, falls jene eine niedrigere Viscositätszahl besitzen als diese. Dies geht aus der Tab. 15 und aus der Abb. 6 hervor.

X. Über den Zusammenhang zwischen Elastizität, Molekülgröße und Molekülgestalt

Bei einem Vergleich der physikalischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe erkennt man, daß die Kautschukelastizität nur bei linearmakromolekularen Stoffen vorkommt¹⁾. Die Elastizität ist dabei nicht nur an die bestimmte Molekülform gebunden, sondern die langgestreckten Moleküle müssen auch eine gewisse Mindestlänge besitzen; denn beim Kautschuk, ebenso beim Hydrokautschuk²⁾, und bei den Polyisobutylenen³⁾ stellt man fest, daß nur die höchstmolekularen, die eukolloiden Vertreter ausgesprochen elastisch sind, während die abgebauten hemikolloiden Produkte klebrige Substanzen darstellen. Alle diese Feststellungen können mit der Auffassung von W. Kuhn in Einklang gebracht werden, nach der beim elastischen Dehnen die geknäuelten Fadenmoleküle gestreckt werden. Aber, wie

¹⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 921 (1930).

²⁾ H. Staudinger, Helv. chim. Acta **13**, 1324 (1930).

³⁾ H. Staudinger, G. Berger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. **160** 95 (1942).

schon angeführt, sprechen andere Beobachtungen, wie die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für eine Formbeständigkeit der Fadenmoleküle; auch die in vorliegender Arbeit geschilderten Beobachtungen sind mit den Vorstellungen von W. Kuhn nicht zu vereinbaren. Bei der Annahme formbeständiger Moleküle kann die Elastizität nicht in einer Streckung von Fadenmolekülen beruhen, sondern ist möglicherweise auf eine Zusammenlagerung von kleinen zu größeren Molekülpaketen zurückzuführen. Die beim Strecken auftretenden Krystallisationserscheinungen finden dann eventuell folgende Erklärung: Die ursprünglichen im ungestreckten Zustand vorliegenden Molekülpakete haben so geringe Dimensionen, daß sie röntgenographisch nicht erfaßt werden können. Diese subröntgenographischen Molekülpakete werden bei der Streckung zu größeren Molekülpaketen zusammengelagert, die röntgenographisch zu erkennen sind. Dabei können Weichmacher ein Gleiten der Molekülpakete begünstigen¹⁾.

Endgültig wird der Zusammenhang zwischen Elastizität und Konstitution erst dann geklärt werden können, wenn die Konstitution des Kautschuks, des besonders charakteristischen Vertreters der kautschukelastischen Stoffe²⁾ bekannt ist. Seine besondere Elastizität kann nämlich auch damit zusammenhängen, daß die Seitenketten seines verzweigten Makromoleküls wie innere Weichmacher wirken. Bei der elastischen Streckung werden die Valenzwinkel dieser Seitenketten möglicherweise deformiert; die elastische Kraft würde dann dadurch hervorgerufen, daß sich die Molekülpakete von Makromolekülen mit deformierten Seitenketten in solche von Makromolekülen der ursprünglichen Gestalt zurückverwandeln. Bei dieser Annahme wären also die Seitenketten des Kautschuks für seine besondere Elastizität verantwortlich. Es wäre dann auch verständlich, warum sich der Buna in seinen elastischen Eigenschaften charakteristisch von Kautschuk unterscheidet; denn die Art der Verzweigung und die Seitenketten in den Makromolekülen des Bunas sind sicher anders als beim Kautschuk³⁾.

¹⁾ Über innere Weichmacher vgl. K. Überreiter, Z. angew. Chem. **53**, 247 (1940).

²⁾ E. Wöhlisch, J. prakt. Chem. [2] **160**, 218 (1942).

³⁾ H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 158 (1940).

Die früher ausgesprochene Auffassung¹⁾, daß die Elastizität bei vielen hochpolymeren Stoffen allerdings nur in bestimmten Temperaturgrenzen vorkommt, ist dann dahin zu ergänzen, daß für die Elastizität außerdem ein besonderer Bau der Makromoleküle notwendig ist. Zur Nachprüfung dieser Arbeitshypothese soll die Elastizität von ähnlich gebauten Stoffen mit Fadenmolekülen und mit verzweigten Molekülen untersucht werden. Weiter ist zu erforschen, wie weit bei Stoffen mit Fadenmolekülen durch Weichmacher die Elastizität oder die Plastizität gesteigert wird; denn die Plastizität wird viel weniger von einem speziellen Molekülbau abhängen als die Kautschukelastizität.

¹⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 921 (1930).