

Über den Feinbau des kristallisierten Kautschuks

Von

W. LOTMAR und K. H. MEYER

Aus dem Laboratorium für anorganische und organische Chemie der Universität Genf

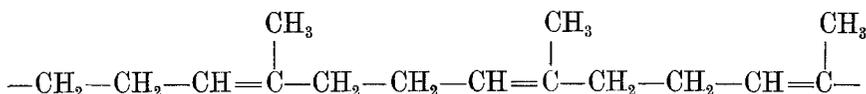
Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 29. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Während Kautschuk im ungedehnten Zustand bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen ein Flüssigkeitsdiagramm ergibt, zeigt er im gedehnten Zustand ein gut ausgebildetes Faserdiagramm. Dieses wurde erstmalig von KATZ 1925 beschrieben¹.

Die Kristallinterferenzen des Kautschuks sind seitdem oft untersucht worden. Eine erste Einordnung derselben in ein rhombisches Gitter wurde von HAUSER und MARK² angegeben. Später gelang es MARK und v. SUSICH³, Präparate mit höherem Orientierungsgrad zu erhalten, indem sie einen dünnen Kautschukfilm stark dehnten. Ein solches Präparat zeigt, je nachdem ob es parallel oder senkrecht zur Filmebene durchstrahlt wird, verschiedene Intensitäten der Reflexe. Dadurch gelang es ihnen, eine andere, besser gestützte Indizierung der Reflexe als diejenige von HAUSER und MARK durchzuführen. MARK und v. SUSICH fanden eine rhombische Elementarzelle mit den Achsen $8'3 \pm 0'1 \text{ \AA}$, $8'1 \pm 0'1 \text{ \AA}$ (Faserachse) und $12'3 \pm 0'1 \text{ \AA}$.

Auf Grund ihrer besser gesicherten Elementarzelle stellten MARK und v. SUSICH ein räumliches Modell des Kautschuks auf, das die größten Intensitätseffekte ziemlich richtig wiedergab. Sie fußten dabei auf der von K. H. MEYER und H. MARK⁴ ausgesprochenen Annahme, daß Hauptvalenzketten von der Formel



den ganzen Kristalliten in Richtung der Faserachse durchziehen und daß auf die Länge der Elementarzelle 2 C₅H₈-Reste jeder

¹ Naturwiss. 13 (1925) 410.

² Kolloid-Beih. 22 (1926) 64.

³ Kolloid-Z. 46 (1928) 11.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 61 (1928) 613; 61 (1928) 1939.

Kette in cis-Stellung entfallen, die durch digonale Schraubung miteinander verbunden sind. Durch die Elementarzelle gehen 4 solche Ketten, es sind also 8 Reste in ihr enthalten.

Seit jener Untersuchung ist nun die Aufnahmetechnik fortgeschritten. Auch sind die Kenntnisse über Atomabstände und Valenzwinkel organischer Strukturen wesentlich vermehrt und verfeinert worden, hauptsächlich dank der zahlreichen Arbeiten von BRAGG und seiner Schule.

Es schien uns daher an der Zeit, die Untersuchung des Kautschuks neu aufzunehmen, um so mehr, als in der Arbeit von MARK und v. SUSICH noch einige Punkte ungeklärt waren:

Die Zahl der C_5H_8 -Reste in der Zelle, berechnet aus der gemessenen Dichte des kristallisierten Kautschuks, hatte sich zu 71 ergeben, was von der kristallographisch zu fordernden Zahl 8 stark abweicht. Weiterhin paßte der mit (040) bezeichnete Reflex nicht in das angegebene Gitter. Schließlich glaubten wir, daß die von ihnen verwendete Kettengestalt nicht mehr gut mit den heutigen Daten zu vereinbaren ist.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, an Hand von neuen, möglichst monochromatischen Aufnahmen und unter Verwertung der Befunde von MARK und v. SUSICH am höher orientierten Präparat eine Elementarzelle zu bestimmen, die alle Punkte einzuordnen erlaubt, und eine mit den heutigen, recht genauen Kenntnissen der Abstände und Winkel verträgliche Kettengestalt zu finden⁵.

1. *Technik.* Es wurden verschiedene Aufnahmen von Kautschukproben hergestellt. Die Strahlung war Ni-gefilterte Kupferstrahlung, die nach Ausweis des Spektrums recht reine $CuK\alpha$ -Strahlung war. Zur Abstandseichung wurde bei einer Aufnahme etwas Steinsalzpulver auf das 0,2 mm dicke Präparat aufgerieben. Der Abstand Präparat—Platte betrug 41,0 mm, die Blende hatte einen Durchmesser von 0,7 und eine Länge von 80 mm.

Die *Periode auf der Faserachse* vermaßen wir an der Diatropen der zweiten Schichtlinie zu $8,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$ und die den beiden ersten Äquatorreflexen entsprechenden Netzebenenabstände zu $8,47 \pm 0,05$ und $12,57 \pm 0,05 \text{ \AA}$, in leidlicher Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten von MARK und v. SUSICH. Die an der punktreichsten, von Herrn Dr. PANKOW hergestellten Auf-

⁵ Vorläufige Mitteilung unserer Ergebnisse in *Compt. Rend. de la Soc. de Phys. Genève*, Mai 1936.

nahme (Fig. 1) gefundenen $\sin \vartheta$ -Werte und geschätzten Intensitäten sind in Tabelle 1 eingetragen.

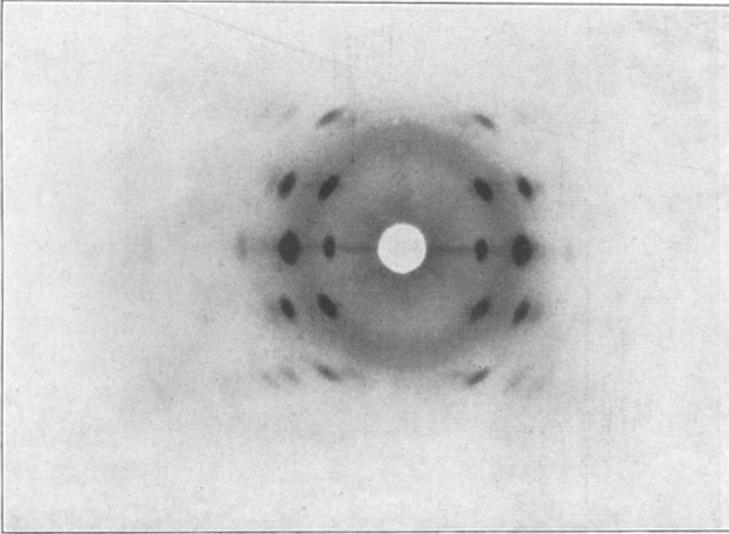


Fig. 1. Diagramm des gedehnten Kautschuks; Kupfer $K\alpha$ -Strahlung; Abstand 40·5 mm.

2. *Elementarzelle.* MARK und v. SÜSICH hatten an einem höher orientierten Präparat gefunden, daß die den beiden ersten Äquatorreflexen entsprechenden Netzebenen fast genau senkrecht aufeinander stehen müssen. Um die Interferenzen, die nicht in das von ihnen angegebene Gitter paßten, einordnen zu können, versuchten wir eine schwach monokline Zelle zu bestimmen, wobei die Deutung dieser beiden starken Reflexe als halbe Grundperioden beibehalten wurde. Verschiedene Versuche nach der graphischen Methode von SAUTER zeigten, daß folgende monokline Zelle alle Interferenzen ziemlich gut wiedergab:

$$\begin{aligned} a &= 8\cdot54 \pm 0\cdot05 \text{ \AA} \\ b &= 8\cdot20 \pm 0\cdot05 \text{ \AA} \text{ (Faserachse)} \\ c &= 12\cdot65 \pm 0\cdot05 \text{ \AA} \\ \sin \beta &= 0\cdot993, \beta = 83^\circ 20' \end{aligned}$$

Der Winkel wurde so gewählt, daß der rhombisch nicht indizierbare Äquatorreflex A_4 die Bezeichnung (304) erhielt.

Die mit den obigen Achsenwerten berechneten $\sin \vartheta$ sind den gemessenen in Tabelle 1 gegenübergestellt. Trotz der guten Vermeßbarkeit der Grundperioden kommen, teils wegen der Schwäche und Unschärfe mancher Interferenzen, teils wegen der

Tabelle 1.

Punkt	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$	Intensität geschätzt	h k l	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ berechnet
Äquator				
A ₁	0'079 ₅	st.	002	0'079 ₅
A ₂	0'118	s. st.	200	0'118
A ₃	0'159	schw.	004	0'159
A ₄	0'224	s. schw.	304	0'224
1. Schichtlinie				
I ₁	0'091	s. schw.	111	0'090 ₅
I ₂	0'100	st.	012	0'100
I ₃	0'133	m.-st.	210	0'133
			013	0'134
			211	0'134 ₅
I ₄	0'145	schw.	211̄	0'142 ₅
			212	0'147 ₅
I ₅	0'175	s. schw.	114	0'174
			312	0'195
I ₆	0'194	schw.	311̄	0'195 ₅
			214	0'196 ₅
2. Schichtlinie				
II ₀	0'122	m.	020	0'122
II ₁	0'135	schw.	120	0'135 ₅
			121	0'139
II ₂	0'145	m.	121̄	0'143
			022	0'145 ₅
II ₃	0'166	schw.	220	0'170
			023	0'170 ₅
			221	0'171
II ₄	0'180	schw.	221̄	0'177 ₅
			222	0'181 ₅
II ₅	0'195	s. schw.	222̄	0'193
II ₆	0'209	s. schw.	124	0'209
II ₇	0'227	s. schw.	224	0'223
II ₈	0'240	schw.	224̄	0'242
II ₉	0'260	s. schw.	421	0'264 ₅
			420	0'265 ₅
3. Schichtlinie				
III ₁	0'194	s. schw.	130	0'192
			131	0'195
III ₂	0'218	s. schw.	230	0'217 ₅
			231	0'219
III ₃	0'243	s. schw.	034	0'242 ₅

s. st. = sehr stark; st. = stark; m. = mittelstark; schw. = schwach;
s. schw. = sehr schwach.

vermehrten Indizierungsmöglichkeiten im monoklinen System, eine Anzahl Koinzidenzen vor. Dennoch glauben wir, daß durch die eindeutig indizierbaren Reflexe sowie durch die Auslöschungen die folgende Raumgruppen-Diskussion genügend gestützt wird.

3. *Zahl der C_5H_8 -Reste in der Zelle.* Die Dichte von gedehntem, kristallisiertem Kautschuk ist verschiedentlich gemessen worden. Wir konnten den höchsten in der Literatur⁶ angegebenen Wert von 0'965 an einem Stück bestätigen, welches durch Ausgießen einer benzolischen Lösung hergestellt war und vor der Messung 24 Stunden im stark gedehnten Zustand bei 0° gehalten worden war. Mit diesem Wert und dem aus den Zelldimensionen berechneten Volumen von 880 \AA^3 ergibt sich die Zahl der Reste in der Zelle $z=7'6$. Dieser Wert liegt zwar näher bei 8 als der früher gefundene von 7'1, aber die Abweichung ist immer noch außergewöhnlich groß. Da aber dieselbe Anomalie, sogar wesentlich stärker, auch bei dem „anorganischen Kautschuk“ Polyphosphornitrilchlorid⁷ auftritt, so möchten wir glauben, daß sie mit den übrigen physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe zusammenhängt und in einer lockeren Textur der sehr kleinen Kristallite begründet ist. Die Richtigkeit der röntgenographisch bestimmten Dichte von 1'02 für kristallisierten Kautschuk gegenüber einer solchen von etwa 0'94 für amorphen kann auch durch den Hinweis gestützt werden, daß bei anderen Kohlenwasserstoffen, nämlich den Paraffinen, zwischen dem festen, kristallisierten und dem flüssigen, amorphen Zustand ebenfalls ein Dichteunterschied von rund 10% beobachtet wird. (Man vgl. hierzu auch die Diskussion in der oben erwähnten Untersuchung über den anorganischen Kautschuk.)

Jedenfalls scheint uns kein Zweifel zu bestehen, daß die Zahl der C_5H_8 -Reste im Elementarkörper 8 beträgt.

4. *Raumgruppe.* Die mit Sicherheit vorhandenen Reflexe (012) und (304) schließen von den 13 Raumgruppen des monoklinen Systems 5 streng aus, so daß nur folgende bleiben:

$$C_s^1 \ C_s^2; \ C_2^1 \ C_2^2; \ C_{2h}^1 \ C_{2h}^2 \ C_{2h}^4 \ C_{2h}^5.$$

Von diesen können 3 weitere durch folgende Überlegung ausgeschlossen werden: Nach dem ganzen physikalischen Verhalten des Kautschuks (Festigkeitseigenschaften) kann kein

⁶ MARK und v. SUSICH, l. c.

⁷ K. H. MEYER, W. LOTMAR und G. PANKOW, Helv. chim. Acta 19 (1936) Oktoberheft.

Zweifel bestehen, daß lange Polyprenketten den Kristalliten längs der Faserachse durchziehen. Die gut begründete chemische Formulierung (s. oben) zeigt nun, daß eine solche Kette keine Spiegelebene senkrecht zur Kettenrichtung besitzen kann. Daher können diejenigen Raumgruppen, welche eine Spiegelebenenschar (die ja im monoklinen System senkrecht zur Faserachse verläuft) besitzen, ausgeschlossen werden; es sind das C_s^1 , C_{2h}^1 , C_{2h}^2 . (Davon sind außerdem die beiden ersten sehr unwahrscheinlich, weil sie keine Auslöschung der ungeraden Diatropen fordern.)

Es bleiben die Gruppen

$$C_s^2; C_2^1 C_2^2; C_{2h}^4 C_{2h}^5.$$

Da die von den ersten drei Gruppen geforderten Auslöschungen den beobachteten weniger gut entsprechen, wollen wir die zwei letzten bevorzugen; umsomehr, als die Zähligkeit der allgemeinen Punktlage für die drei ersten dieser Gruppen 2 ist, für die beiden letzten 4. Eine Zähligkeit 2 würde bedeuten, daß im Elementarkörper 4 C_5H_8 -Reste kristallographisch voneinander unabhängig sind; das erscheint aber recht unwahrscheinlich.

Zwischen den zwei verbleibenden Gruppen kann mit großer Wahrscheinlichkeit auf Grund der Auslöschungen entschieden werden. Beobachtet sind nämlich folgende systematische Auslöschungen:

$$u00, 0u0, 00u, u0u, g0u \quad (g=\text{gerade}, u=\text{ungerade}).$$

Die Gruppe C_{2h}^5 fordert die vier letzten, während C_{2h}^4 nur die drei letzten verlangt; d. h. hier müßte die besonders sicherstehende Auslöschung der ungeraden Diatropen durch spezielle Lagen der Reste zustande kommen, und außerdem würden zwei benachbarte Reste einer Kette kristallographisch ungleichwertig; beides ist aber sehr unwahrscheinlich.

Es bleibt also als *recht wahrscheinliche Raumgruppe*

$$\underline{C_{2h}^5}.$$

In dieser Raumgruppe ist noch die beobachtete Auslöschung $u00$ durch Wahl spezieller Atomlagen zu erklären, doch werden wir weiter unten sehen, daß gerade dies recht zwanglos geschehen kann.

Die *Raumgruppe* C_{2h}^5 (Fig. 2) besitzt zweizählige Schraubenachsen nach b , Gleitspiegelebenen nach c und Symmetriezentren zwischen beiden. (Die Betrachtung der Gleitspiegelebenen können wir im folgenden fortlassen, da die Schraubenachsen und Zentren

bereits zur Charakterisierung genügen.) Die Schraubenachsen sind polar, je zwei von ihnen durch ein Symmetriezentrum verknüpft. Die Achsen 3 und 4 sind von 1 und 2 kristallographisch unabhängig.

5. *Allgemeines über die Kettengestalt.* Die Strukturbestimmung an organischen Kristallen wird heute meist mit Hilfe der von BRAGG eingeführten FOURIER-Analyse der Intensitäten ausgeführt. Diese setzt aber bereits eine ungefähre Kenntnis der Atom-Parameter (Koordinaten nach den 3 Achsenrichtungen) voraus. Wenn sich, wie das bei komplizierteren organischen Strukturen meistens der Fall ist, alle Atome in allgemeiner Lage befinden, so ist diese Parameterbestimmung

prinzipiell nur bei Vorhandensein genügend vieler unabhängiger Reflexe zu lösen; denn die Parameter können nur aus den Reflexintensitäten bestimmt werden und es müssen daher mindestens so viele unabhängige Intensitätsdaten vorliegen, als verschiedene Parameter zu bestimmen sind. Aber sogar wenn dies der Fall ist, ist die Aufgabe nicht

immer ausführbar, da es sich um ein System transzendenter Gleichungen handelt, die graphisch gelöst werden müssen.

Eine solche voraussetzungslose Strukturermittlung ist bei den hochpolymeren organischen Stoffen mit ihrer meist großen Elementarzelle und ihrem relativ armen Röntgendiagramm so gut wie unmöglich. Auch bei Vernachlässigung der Wasserstoffatome, die ja nicht merklich zur Streuung beitragen, sind im allgemeinen weit mehr Parameter zu bestimmen, als Reflexe beobachtet werden. Wenn man daher die Intensitäten überhaupt zu feineren Aussagen über die Atomlagen verwenden will, so muß man der Strukturdiskussion bereits ein aus anderen Erfahrungen hergeleitetes Molekülmodell zugrunde legen. Die Intensitätsausagen können dann dazu verwendet werden, dieses Modell zu prüfen.

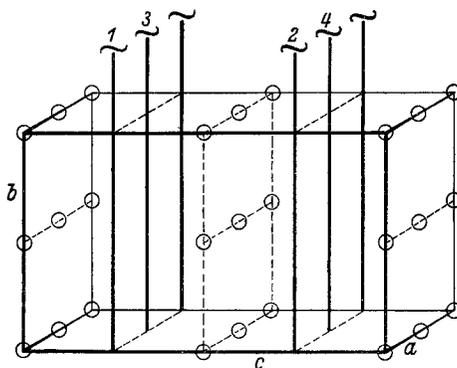


Fig. 2. Raumgruppe C_{2h}^5 . Die parallel zu ac verlaufenden Gleitspiegelebenen in $\frac{b}{4}$ und $\frac{3b}{4}$ sind weggelassen. \uparrow 2-zählige Schraubenachse. \circ Symmetriezentrum.

Für den Kautschuk wurde ein solches Modell von MARK und v. SUSICH aufgestellt. Sie nahmen an, daß alle C-Atome einer Hauptvalenzkette in einer Ebene liegen. Das ergibt aber für den C_5H_8 -Rest eine größere Länge, als der halben Faserachse entspricht und MARK und v. SUSICH mußten daher die Kette in der Richtung der *b*-Achse stauchen, wobei Winkel zwischen den Valenzen entstehen, die mit den heutigen Daten nicht vereinbar

sind, z. B. 67° für den Winkel $C \begin{array}{l} \diagup C \\ \diagdown C \end{array}$.

Außerdem würde eine solche Kettengestalt in unserer Raumgruppe mit der Auslöschung $u00$ (s. unten) auch eine solche $u0g$ hervorrufen, die wir aber wegen des Auftretens von (304) nicht zulassen können.

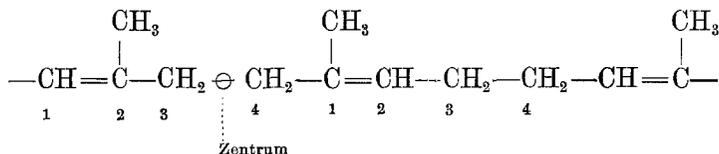
Es ergibt sich daraus die Folgerung, daß der Kette nicht eine ebene, sondern eine räumliche (dreidimensionale) Gestalt erteilt werden muß. Diese Gestalt ist aber wegen der freien Drehbarkeit der Einfachbindungen, auch bei strenger Einhaltung der bekannten Atomabstände und Valenzwinkel, durch die Vorgabe der Faserperiode und der Schraubenachsensymmetrie (s. unten) noch nicht eindeutig festgelegt.

Eine kettenförmige Anordnung der Reste in C_{2h}^5 ist nun auf zwei Weisen möglich:

a) Die Reste befinden sich in der Nähe der Symmetriezentren,

b) sie befinden sich in der Nähe der Schraubenachsen, so daß die Kette durch digonale Weiterschraubung eines Restes entsteht.

Die erste Möglichkeit kann ausgeschlossen werden, da die entstehende Kette



in welcher die Methylgruppen abwechselnd am Atom 1 und 2 eines Restes gebunden sind, nicht mit der chemischen Formulierung übereinstimmt, welche durch die Überführung in Lävulin-aldehyd bei der Ozonisierung sichergestellt ist.

Es bleibt also nur die 2. Anordnung, d. h. die Ketten besitzen ebenso wie in dem bisherigen Modell die Symmetrie einer zweizähligen Schraubenachse.

Da ein C_5H_8 -Rest bei allgemeiner Lage seiner Atome (nicht in einer Ebene) einen bestimmten Drehsinn besitzt, so entstehen durch die Schraubenachsen Ketten von bestimmtem Drehsinn, und zwar werden sie wegen der Symmetriezentren zwischen den Achsen abwechselnd zu stereoisomeren Rechts- und Linksketten. Der kristallisierte Kautschuk stellt also gewissermaßen ein molekulares Razemat dar. Dabei ist übrigens anzunehmen, daß die Stereoisomerie sich erst beim Kristallisieren bildet. Im amorphen Zustand ist sie wegen der freien Drehbarkeit der Einfachbindungen nicht vorhanden; im kristallisierten Zustand wird sie durch die Festlegung der Atome in dreidimensionaler Anordnung ermöglicht.

Die *Auslöschung* $u00$, welche nicht von der Raumgruppe verlangt wird, läßt sich leicht folgendermaßen erreichen:

Da in der Elementarzelle 8 C_5H_8 -Reste vorhanden sind, die Zähligkeit der allgemeinen Punktlage aber nur 4 beträgt, so sind 2 Reste kristallographisch voneinander unabhängig.

Wir können daher den einen in die Nähe der Schraubenachse 1 (Fig. 3), den andern in die Nähe der Achse 3 bringen, und zwar so, daß ihre Projektionen nach der Faserachse spiegelbildlich sind. Wenn wir nun den aus den beiden Resten entstehenden Ketten entgegengesetzt gleiche Azimute in bezug auf die c -Richtung erteilen, so entsteht wegen des gleichen Streuvermögens eine Auslöschung $u00$, ohne daß zugleich eine solche $u0g$ auftritt, was wir wegen Vorhandenseins von (304) nicht zulassen können. Die Gleichheit der Kettenazimute erscheint übrigens auch aus räumlichen Gründen plausibel, da dann die Ketten 3 und 4 dieselbe gegenseitige Lage erhalten wie 1 und 2.

Es wird den Inhalt einer weiteren Arbeit bilden, die Gestalt der Ketten an Hand der Intensitäten näher festzulegen.

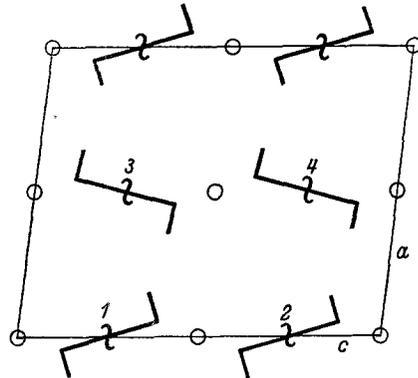


Fig. 3. Schematische Anordnung der Ketten in der Zelle, Projektion nach der Faserachse.

Zusammenfassung.

1. Die Elementarzelle des kristallisierten Kautschuks wurde neu bestimmt. Sie ist monoklin, mit den Achsen $a=8\cdot57\pm0\cdot05$ Å, $b=8\cdot20\pm0\cdot05$ Å (Faserachse), $c=12\cdot65\pm0\cdot05$ Å, $\beta=83^{\circ}20'$. Durch den Elementarkörper ziehen 4 Hauptvalenzketten.

2. Die Statistik der Reflexe und Auslöschungen sowie chemische Gesichtspunkte machen die Raumgruppe C_{2h}^5 am wahrscheinlichsten.

3. Die Kautschukketten besitzen im Kristall die Symmetrie einer zweizähligen Schraubachse. Der Kristallit ist ein molekulares Razemat von rechts- und linksgeschraubten Molekülen.