

Über Isopren und Kautschuk. 32. Mitteilung¹⁾. Zur Konstitution des Kautschuks.

Von H. Staudinger.

(Eingegangen am 9. November 1930.)

(Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Freiburg i. B.)

I. Teil.

Über die Konstitution des Kautschuks hat Pummerer²⁾ vor kurzem in dieser Zeitschrift eine Arbeit veröffentlicht, die den Vortrag auf der Hauptversammlung der Kolloidgesellschaft wiedergibt. Darin schildert er seine Bemühung, durch Auffinden bestimmter Gruppen im Molekül, nämlich Endgruppen, einen neuen Einblick in die Molekülgröße des Kautschuks zu gewinnen. Dieser Weg hat zur Konstitutionsaufklärung der hochpolymeren Stoffe ganz wesentlich beigetragen; darum sei an Hand des vorhandenen Materials versucht, einen Überblick zu geben, ob und wie weit derselbe auch für die Konstitutionsaufklärung des Kautschuks von Nutzen sein kann.

1. Endgruppen bei den Polyoxymethylenen.

Als vor ca. 10 Jahren von meinen Mitarbeitern und mir die Konstitutionsaufklärung der Hochpolymeren in Angriff genommen wurde, wurde vor allem versucht, das unbekannt und nach den üblichen Verfahren nicht bestimmbar Molekulargewicht dieser unlöslichen oder kolloidlöslichen Verbindungen mittels einer indirekten Methode festzustellen. Die alte Anschauung über die Konstitution der Hochpolymeren nahm an, daß in denselben zahlreiche Einzelmoleküle zu langen Ketten gebunden sind, ohne aber Angaben darüber machen zu können, ob der Polymerisationsgrad des hochmolekularen Stoffes z. B. 10, 100 oder 1000 ist.

Zum ersten Mal gelang es bei den unlöslichen Polyoxymethylenen das fragliche Molekulargewicht zu ermitteln, und dazu hat die Methode der Endgruppenbestimmung wesentlich beigetragen. Es wurde durch azetolytische Spaltung eine polymerhomologe Reihe von Polyoxymethylendiazetaten hergestellt. Bei den löslichen Gliedern dieser Produkte konnte festgestellt werden,

daß das Molekulargewicht, das sich durch Bestimmung des Azetylgehaltes ergab, mit dem durch kryoskopische Bestimmungen festgestellten übereinstimmt. Damit war bewiesen, daß der Azetylgehalt von charakteristischen Endgruppen im Molekül herrührte und nicht etwa von Essigsäure, die von einer in der Zusammensetzung einheitlichen polymeren Substanz³⁾ je nach ihrem Verteilungsgrad in Lösung in verschiedenen Mengen adsorbiert war⁴⁾. Auf Grund dieser Feststellung konnte dann der Schluß gezogen werden, daß auch in entsprechenden unlöslichen Polyoxymethylenen, welche die Endglieder der Reihe der hochmolekularen Polyoxymethylendiazetate darstellen, Essigsäure am Ende der langen Ketten gebunden ist. So konnte man aus dem Essigsäuregehalt dieser Produkte den Rückschluß auf das Molekulargewicht derselben ziehen, das nach anderen Methoden nicht zu bestimmen war. Es ergab sich das Resultat, daß in diesen Stoffen mindestens 50 Einzelmoleküle zu einer langen Kette gebunden sind⁵⁾.

Es ließ sich weiter eine polymerhomologe Reihe der Polyoxymethylendimethyläther herstellen. Bei den niederen Gliedern ergab sich wieder eine Übereinstimmung des Molekulargewichts, das durch eine analytische Bestimmung der Endgruppe festgestellt war, mit dem auf kryoskopischem Weg ermittelten Molekulargewicht. Der höchstmolekulare Dimethyläther ist das γ -Polyoxymethylen⁶⁾, das in seinen chemischen Eigenschaften völlig mit den niederen Gliedern übereinstimmt, sich aber von diesen

³⁾ Vgl. H. Staudinger und R. Signer, *Helv.* 11, 1048 (1928).

⁴⁾ Diese Auffassung hätte mit den früher üblichen Auffassungen der Kolloidchemie in Übereinstimmung gebracht werden können, da stark dispergierte Teilchen stärker adsorbieren, als weniger dispergierte.

⁵⁾ Vgl. H. Staudinger und M. Lüthy, *Helv.* 8, 41 (1925); M. Lüthy, Dissertation Zürich 1923; ferner H. Staudinger und R. Signer, *Annalen* 474, 145 (1929).

⁶⁾ H. Staudinger und M. Lüthy, *Helv.* 8, 61 (1925); H. Staudinger und H. Johnner, *Annalen* 474, 205 (1929); H. Johnner, Dissertation Zürich 1927.

¹⁾ 24.—31. Mitteilung in *Helv.* 13, 1321—1379 (1930); 22. und 23. Mitteilung in *Ber. Deutsch. chem. Ges.* 63, 2888, 2900 (1930).

²⁾ R. Pummerer, *Ztschr. f. Kolloidchem.* 53, 75 (1930).

durch seine Unlöslichkeit unterscheidet. Bei diesem unlöslichen Produkt wurde durch Bestimmung der Endgruppen ein Polymerisationsgrad von ca. 100 festgestellt. So war zum ersten Mal die früher vermutete Existenz langer Moleküle experimentell nachgewiesen. Auf Grund dieses Ergebnisses konnte bei anderen hochmolekularen Naturkörpern, wie Zellulose, ein analoges Bauprinzip angenommen werden. So kam es, daß bei einer Reihe von Forschern die alten Anschauungen wieder Berücksichtigung fanden, nachdem unter dem Einfluß röntgenographischer Untersuchungen andere Anschauungen aufgekommene waren⁷⁾.

Viel schwieriger ist die Konstitutionsaufklärung des α - und β -Polyoxymethylens⁸⁾, weil hier Reihen von polymerhomologen Produkten vom niedersten bis zum höchsten Molekulargewicht fehlen. Das β -Polyoxymethylen enthält häufig geringe Mengen Schwefelsäure und stellt eventuell einen Schwefelsäureester des Polyoxymethylen-dihydrats dar; aber man ist nicht berechtigt aus diesem Schwefelsäuregehalt, der als Endgruppe des Moleküls angenommen werden kann, einen Rückschluß auf die Molekülgröße zu ziehen; denn man müßte den Nachweis dafür bringen, daß das gesamte β -Polyoxymethylen polymereinheitlich aufgebaut ist, also nur aus Molekülen dieses Polyoxymethylenschwefelsäureesters besteht. Dieser Nachweis läßt sich nicht führen, und darum darf auch der Schwefelsäuregehalt in diesem Fall nicht zur Ermittlung des Durchschnittsmolekulargewichts benutzt werden.

Um ein weiteres Beispiel anzuführen, so ist es auch nicht ohne weiteres zugänglich, aus dem Phosphorsäuregehalt des Amylopektins⁹⁾ ein Molekulargewicht der Stärke errechnen zu wollen, denn man weiß nicht, ob dieses Produkt einheitlich aus Phosphorsäureestern eines polymeren Maltoseanhydrids aufgebaut ist.

Nicht immer erlaubt also die Bestimmung der Endgruppe eine Aussage über die Größe des Moleküls; diese Methode ist anwendbar, wenn polymereinheitliches Material vorliegt. Darüber kann man nur dann ein Urteil gewinnen, falls es gelingt, eine polymerhomologe Reihe von Verbindungen herzustellen und an den niederen

⁷⁾ Vgl. z. B. Vorträge auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **59** (1926).

⁸⁾ H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, O. Schweitzer, W. Kern, *Annalen* **474**, 246 (1929).

⁹⁾ Vgl. M. Samec, *Kolloidchemie der Stärke* (Dresden 1927), S. 29.

Gliedern die Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen zu studieren¹⁰⁾. Nur in wenigen Fällen war es deshalb möglich, eine einwandfreie Formulierung der großen Moleküle einer hochmolekularen Verbindung im Sinne der Kékulé'schen Strukturlehre zu geben. Es ist heute möglich, auf Grund physikalischer Eigenschaften bei kolloidlöslichen Verbindungen, vor allem durch Viskositätsuntersuchungen¹¹⁾, die Molekülgröße festzustellen; aber die Endgruppen der langen Moleküle, welche für die physikalischen Eigenschaften nicht ausschlaggebend sind, jedoch die chemischen Reaktionen beeinflussen können¹²⁾, sind vielfach unbekannt.

2. Endgruppen bei hemikolloiden Kohlenwasserstoffen.

Hemikolloide Kohlenwasserstoffe, also Produkte vom Molekulargewicht 1000—10000, wurden vor allem in der Reihe der Polystyrole und Polyindene untersucht, da diese besonders beständig sind. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen konnte durch kryoskopische Bestimmungen ermittelt werden, weil bei diesen relativ kleinen Molekülen das Molekulargewicht in einem Konzentrationsgebiet bestimmt wird, in dem die Moleküle noch frei beweglich sind¹³⁾. Es wurde weiter hier der wichtige Nachweis erbracht, daß die Moleküle unverändert chemischen

¹⁰⁾ Ganz besonders geeignet sind die Polyäthylenoxyde, bei denen von H. Lohmann bis zu einem Molekulargewicht von 10000 der Nachweis geführt ist, daß das auf chemischem Weg bestimmte Molekulargewicht mit dem auf kryoskopischem Weg ermittelten übereinstimmt.

¹¹⁾ H. Staudinger, *Koll.-Ztschr.* **51**, 71 (1930).

¹²⁾ In ihrem Buch über hochpolymere organische Verbindungen haben K. H. Meyer und H. Mark die früheren Ausführungen über diesen Punkt falsch verstanden. Es ist selbstverständlich, daß die verschiedenen polymerhomologen Reihen in ihren chemischen Eigenschaften weitgehend voneinander differieren, z. B. ist selbstverständlich, daß Polyoxymethylene und Polyprene von gleichem Durchschnittsmolekulargewicht ganz verschiedene Eigenschaften haben. Der Hinweis, daß eine im Verhältnis zur Kette kleine Endgruppe die Reaktion der Kette stark beeinflussen kann und die chemischen Eigenschaften so von den Endgruppen abhängen, gilt nur für eine und dieselbe polymerhomologe Reihe.

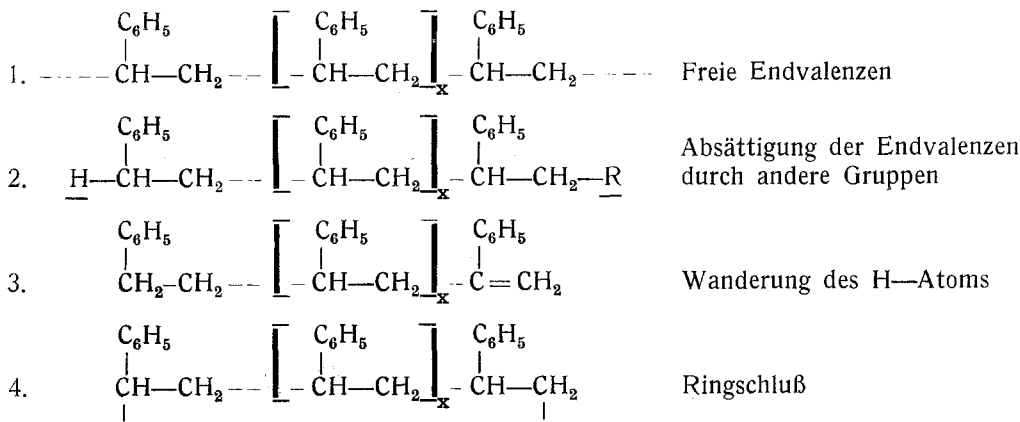
¹³⁾ Vgl. H. Staudinger, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **63**, 921 (1930); *Koll.-Ztschr.* **51**, 71 (1930). Es wurde z. B. vielfach in Zweifel gezogen [vgl. z. B. Pummerer, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **62**, 2628 (1929)], daß man bei Hochpolymeren Molekulargewichtsbestimmungen ausführen könne. Man nahm Solvation dieser langen Moleküle an, die das Ergebnis fälschen. Die Sachlage ist aber einfach: Molekulargewichtsbestimmungen sind nur im Gebiet der Sollösungen möglich.

Reaktionen unterworfen werden können und daß sie deshalb wie andere Moleküle aufgebaut sein müssen. So ändert sich bei der Überführung der Polystyrole¹⁴⁾ und Polyindene¹⁵⁾ in die entsprechenden Hexahydroprodukte das Durchschnittsmolekulargewicht nicht.

Zur völligen Konstitutionsaufklärung, also zur völligen Kenntnis der Struktur des polymeren Moleküls, gehört aber nicht nur Kenntnis des Molekulargewichts, sondern man muß auch wissen, wie das Molekül aufgebaut ist. Darüber wurde in einem Vortrag auf der Düsseldorfer Naturforschertagung folgendes gesagt¹⁶⁾:

„Nachdem so festgestellt ist, daß die Polymerisation der ungesättigten Verbindungen durch normale Valenzen erfolgt, erhebt sich die zweite und schwerer zu beantwortende Frage, wie das Molekül abgegrenzt ist. Bei einer gleichmäßigen Anordnung von 20—100 Styrolmolekülen könnten am Ende freie Valenzen vorhanden sein. (Formel 1.) Dies ist sicher nicht der Fall, da die dreiwertigen Kohlenstoffatome am Ende einer solchen Kette noch leicht nachweisbar sein müß-

ten. Es wurde anfangs vermutet, daß, wie bei den Polyoxymethylenen, die freien Endvalenzen durch eine andere Gruppe ersetzt wären, z. B. durch Chlorwasserstoff, falls die Darstellung des Hemikolloides mit Zinntetrachlorid als Katalysator erfolgt. (Formel 2.) M. Brunner und A. A. Ashdown konnten aber den sicheren Beweis führen, daß beim Polyinden und Polystyrol dies nicht der Fall ist. Es besteht weiter die Möglichkeit, daß der Polymerisationsvorgang durch eine regelmäßige Anlagerung eines Moleküls an ein zweites unter Wanderung eines Wasserstoffatoms erfolgt. Die Moleküle sollten dann am Ende eine Doppelbindung besitzen (Formel 3), die sich allerdings beim Polystyrol nicht nachweisen ließ; natürlich sind die experimentellen Schwierigkeiten außerordentlich groß, in einem Kohlenwasserstoff vom Molekulargewicht von ca. 3000 eine einzige Doppelbindung zu erkennen. Es könnten aber auch die Endvalenzen sich unter Ringschluß absättigen; in diesen Polymeren lägen so Gemische von 40—200 gliedrigen Ringen vor¹⁷⁾. (Formel 4.)“



In einer späteren Arbeit ist auf diese Frage nochmals ausführlich eingegangen¹⁸⁾. Genauere

¹⁴⁾ H. Staudinger und V. Wiedersheim, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 62, 2406 (1929).

¹⁵⁾ H. Staudinger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 59, 3032 (1926); H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann und V. Wiedersheim, Helv. 12, 962 (1929).

¹⁶⁾ H. Staudinger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 59, 3034 (1926).

¹⁷⁾ Nach den Untersuchungen L. Ruzickas über die Baeyer'sche Spannungstheorie ist es wahrscheinlich, daß dieselbe für Ringe mit höherer Gliederzahl keine Gültigkeit mehr besitzt; daher erscheint das Entstehen und die Beständigkeit solcher hochgliedriger Ringsysteme durchaus möglich.

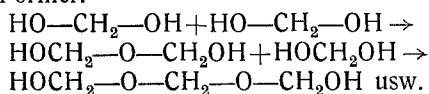
¹⁸⁾ H. Staudinger, A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson, S. Wehrli, Helv. 12, 942 (1929).

experimentelle Untersuchungen über die Konstitution der Polyindene und Polystyrole führten zu dem Resultat, daß hier mit großer Wahrscheinlichkeit hochmolekulare Ringe vorliegen. Charakteristische Endgruppen sind nämlich in diesen zum Unterschied von den Polyoxymethylenen nicht nachzuweisen.

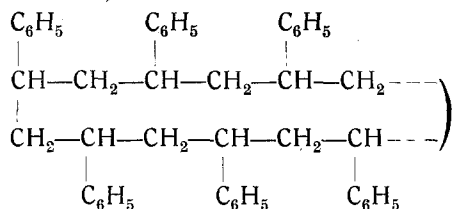
Der Unterschied im Bau der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe und der Polyoxymethylene beruht auf einem tiefgreifenden Unterschied im Polymerisationsvorgang. Die Polyoxymethylenketten bilden sich durch kondensierende Polymerisation¹⁹⁾, dadurch, daß ein Molekül For-

¹⁹⁾ Über die Einteilung der Polymerisationsprozesse vgl. H. Staudinger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 1073 (1920).

maldehydhydrat sich an ein anderes anlagert unter Abspaltung von 1 Mol H_2O nach folgender Formel:



Die Polystyrole entstehen dagegen durch eigentliche Polymerisationsprozesse. Hier lagern sich an ein aktiviertes Molekül monomeren Styrols zahlreiche andere Moleküle an, solange bis schließlich die freien Endvalenzen sich unter Ringschluß absättigen. Nach den bisherigen Erfahrungen ist dabei die Größe des Moleküls von der Geschwindigkeit des Polymerisationsverlaufs abhängig. Bei rascher Polymerisation, also z. B. bei der Polymerisation des Styrols in der Wärme oder mit Katalysatoren entstehen Polystyrole von hemikolloidem Charakter, während bei tiefer Temperatur ohne Katalysatoren die sehr hochmolekularen eukolloiden Produkte sich bilden²⁰).



3. Endgruppen beim Kautschuk.

Auf Grund dieser Erfahrungen bei synthetischen Hochpolymeren kann man beurteilen, ob es möglich ist, das Molekulargewicht des Kautschuks, das sich durch kryoskopische Messungen nicht ermitteln läßt, durch Bestimmung von Endgruppen festzustellen, also ob sich mit Hilfe dieser Methode eine genaue Konstitutionsbestimmung des Kautschuks durchführen läßt. Ein solches Vorgehen hat nach dem Gesagten nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn eine polymerhomologe Reihe von Verbindungen gleicher Bauart vorliegt, bei deren niederen Gliedern der Nachweis geführt ist, daß das auf kryoskopischem Wege bestimmte Molekulargewicht mit dem nach dem Endgruppenverfahren ermittelten übereinstimmt und ferner, daß die „Fremdgruppe“ wirklich eine Endgruppe ist. So sind auch Bergmann und Machemer²¹) vorgegangen, um das Molekulargewicht von Zelluloseabbauprodukten zu ermitteln²²). Beim Kautschuk sind aber solche polymerhomologe Reihen von Verbindungen mit cha-

²⁰) Vgl. M. Brunner, Dissertation Zürich 1926, S. 22.

²¹) Bergman und Machemer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930).

rakteristischen Endgruppen nicht bekannt. Man könnte solche Produkte evtl. durch Abbau des Kautschuks mit Brom oder Oxydationsmitteln erhalten, doch hat bei dem komplizierten Bau und der großen Reaktionsfähigkeit des Kautschukmoleküls dieses Vorgehen relativ wenig Aussicht auf Erfolg²³).

Der Kautschuk ist außerordentlich hochmolekular, und dadurch entsteht eine weitere Schwierigkeit für Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe von Endgruppen. Bei Verbindungen mit einem Molekulargewicht über 10000 macht eine Endgruppe nur einen sehr kleinen Teil des Moleküls aus, weniger als 1 Proz. Analytische Fehler fallen dabei stark ins Gewicht.

Bei dem Kohlenwasserstoff Kautschuk kann die Endgruppe schließlich nur ein Kohlenwasserstoffrest sein, also eine sehr ähnliche Gruppe, und dies erschwert die Bestimmung weiterhin wesentlich.

Infolge aller dieser Schwierigkeiten bieten sich keine Anhaltspunkte dafür, daß die Endgruppenbestimmung, die in einigen Fällen zu wertvollen Ergebnissen führte, wesentlich neue Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Kautschuks liefern könnte.

II. Teil.

1. Über die Bestimmung des Molekulargewichts des Kautschuks.

Über das Molekulargewicht des Kautschuks erhält man in ganz ähnlicher Weise Aufschluß, wie über dasjenige der makromolekularen Polystyrole, über dessen Bestimmung in einer früheren Arbeit dieser Zeitschrift²⁴) berichtet worden ist. Bei hemikolloiden Polystyrolen ist das Molekulargewicht durch kryoskopische Methoden bestimmbar. Hier läßt sich dann ein Zusammenhang zwischen den Molekulargewichten und den Viskositäten gleichkonzentrierter Lösungen der verschiedenen polymerhomologen Verbindungen finden²⁵). Dieser Zusammenhang ist ein überaus einfacher: die spezifische Viskosität gleichkonzentrierter Lösungen nimmt proportional der Länge der

²³) Über charakteristische Endgruppen bei Kautschukabbauprodukten vgl. H. Staudinger und H. F. Bondy, Ann. **468**, 13 (1929); ferner H. Staudinger und H. Joseph, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **63**, 2888 (1930).

²⁴) Vgl. auch die Ausführungen von H. Staudinger und H. Freudenberger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **63**, 2334 (1930) über die Molekulargewichtsbestimmung der Azetylzellulose durch Endgruppen.

²⁵) H. Staudinger, Koll.-Ztschr. **51**, 71 (1930).
²⁶) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **63**, 222 (1930).

Fadenmoleküle zu. Dieses Gesetz läßt sich derart deuten, daß die Behinderung in der Strömung der Flüssigkeit nicht nur proportional der Masse des gelösten Stoffes wächst, wie es das Einsteinsche Gesetz erfordert, sondern daß sie sich weiter proportional der Länge der Moleküle bei gleichbleibender Konzentration ändert.

Dieses einfache Gesetz erlaubt nun einen Rückschluß auf die Molekülgröße der makromo-

lekularen Polystyrole, deren Molekulargewicht nicht direkt bestimmt werden kann, und führt zum Resultat, daß in diesen eukolloiden Produkten organische Verbindungen vom Molekulargewicht 100000—200000 vorliegen.

Bei Kautschukderivaten sind bei hemikolloiden Abbauprodukten die Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht ermittelt²⁶⁾. Die

Konstante $K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M}$ hat hier den Wert $3 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle I.

Substanz	Molgewicht in Benzol	Relative Viskosität $\eta_r = \eta_c / \eta^L$ einer 0,25-mol. Lösg. in Benzol	Spezif. Viskosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} \cdot 10^{-4}$
Kautschuk, in Tetralin abgebaut	3400	1,263	0,263	1,052	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Kautschuk, in Xylol abgebaut.	4250	1,285	0,285	1,140	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Guttapercha, in Tetralin abgebaut.	6400	1,507	0,507	2,028	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Guttapercha, in Xylol abgebaut	2700	1,200	0,200	0,800	$3,0 \cdot 10^{-4}$

Auffallenderweise hat auch bei hemikolloiden Hydrokautschuken die Konstante K_m dieselbe Größenordnung²⁷⁾. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Viskosität von Lösungen homöopolarer Kohlenwasserstoffe wesentlich durch die Länge ihrer Moleküle hervorgerufen wird, und daß Unterschiede im Bau derselben, die sich chemisch sehr bemerkbar machen, von untergeordnetem Einfluß sind.

Auf Grund von Viskositätsmessungen von Lösungen nicht abgebauten Kautschuks haben

auch dessen Moleküle ein Molekulargewicht 50000—200000.

Tabelle II.

Produkt:	Molgew. gef. in Benzol	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	K_m
Hydrokautschuk	4550	1,2	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Hydroguttapercha	5360	1,64	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Hydrokautschuk	2700	0,92	$3,4 \cdot 10^{-4}$
Hydrokautschuk	1600	0,48	$3,0 \cdot 10^{-4}$

Tabelle III.

Substanz	Molarität	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$	$M = K_c \cdot 10^4$ ²⁸⁾	Polymerisationsgrad
Roher Heveakautschuk	0,0125	0,68	54,4	180000	160000	ca. 2500
Nach Pummerer gereinigter Kautschuk:						
schwerlöslich	0,025	0,543	21,8	73000	77000	ca. 1000
leichtlöslich	0,025	0,389	15,5	52000	56000	ca. 800
Balata	0,025	0,386	15,4	52000	51000	ca. 750
Mastizierter Kautschuk	0,025	0,19	7,6	25000	30000	ca. 400

In den Makromolekülen des Kautschuks sind also mindestens 1000 Isoprenreste zu einem langen Fadenmolekül gebunden. Dabei ist unsicher,

²⁶⁾ H. Staudinger und H. F. Bondy, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 63, 734 (1930).

²⁷⁾ H. Staudinger und R. Nodzu, Helv. chim. Acta 13, 1350 (1930).

wie die Endvalenzen der langen Kette besetzt sind²⁹⁾.

²⁸⁾ Vgl. H. Staudinger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 63, 925 (1930).

²⁹⁾ H. Staudinger und H. F. Bondy, Ann. 468, 1 (1929).

Diese Größenordnung des Molekulargewichtes wird auch durch die genauere Bestimmung der Konstante K_m keine wesentlichen grundlegenden Veränderungen erfahren. Ein Molekulargewicht von Kautschuk in der Höhe von ca. 5000, wie es von K. H. Meyer und H. Mark³⁰⁾ und neuerdings von Pummerer³¹⁾ angenommen wird, kommt auf Grund dieser Untersuchungen nicht mehr in Betracht³²⁾. Es sind zahlreiche Kohlenwasserstoffe vom Molekulargewicht ca. 5000 bekannt, wie die hemikolloiden Abbauprodukte des Kautschuks, die hemikolloiden Polystyrole und Polyindene, welche ganz andere Eigenschaften als Kautschuk haben, worauf schon vor vielen Jahren aufmerksam gemacht worden ist. Aus dem Vergleich dieser hemikolloiden Produkte mit Kautschuk ergibt sich, daß dieser ganz anders konstituiert, nämlich viel höhermolekular sein muß, als die hemikolloiden Kohlenwasserstoffe.

2. Über die Natur der kolloiden Lösung von Kautschuk.

Der Aufbau des Kautschuks aus Makromolekülen macht sowohl seine physikalischen Eigenschaften, z. B. die auffallende Viskosität seiner Lösung, als auch seine große Reaktionsfähigkeit verständlich. Die besondere Viskosität von Kautschuklösungen beruht darauf, daß der Wirkungsbereich der Makromoleküle ein sehr großer ist. In gleichkonzentrierten Lösungen von Polyprenen von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht nimmt die Zahl der Moleküle proportional dem Durchschnittsmolekulargewicht ab, der Wirkungsbereich nimmt aber mit dem Quadrat der Länge der Moleküle zu; deshalb haben die gelösten Moleküle von hochmolekularem Kautschuk in 1—2 proz. Lösungen einen so großen Wirkungsbereich, daß derselbe größer ist, als das zur Verfügung stehende Volumen. Eine solche Lösung stellt nicht mehr eine normale Lösung dar, eine

Sollösung, in der die Moleküle frei beweglich sind, sondern eine Gellösung³³⁾. In solchen treten durch die gegenseitige Störung der langen Moleküle abnorme Viskositätserscheinungen ein. Die Viskosität wächst nicht mehr proportional der zunehmenden Konzentration, sondern weit stärker, da die gegenseitige Behinderung der langen Moleküle mit wachsender Konzentration immer stärker hervortritt. Weiter treten Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz auf; diese beruhen darauf, daß mit wachsender Fließgeschwindigkeit die langen Moleküle sich immer stärker parallel lagern, und dadurch der Widerstand, den ungeordnete Moleküle der Strömung entgegensetzen, vermindert wird³⁴⁾. Diese Abweichungen treten nur im Gebiet der Gellösung auf, also dort, wo eine Behinderung der langen Moleküle vorhanden ist³⁵⁾.

Die auffallende Viskosität einer Kautschuklösung ist also nicht, wie z. B. Fikentscher und H. Mark³⁶⁾ annehmen, auf eine besondere Solvatisierung von Molekülen einer mittleren Größe zurückzuführen. Sie beruht auch nicht entsprechend den Anschauungen von K. H. Meyer³⁷⁾ auf einer starken Solvataion von Mizellen, die sich durch Zusammenlagern von Hauptvalenzketten gebildet haben, sondern sie wird durch den großen Wirkungsbereich der langen Moleküle bedingt.

Folgende Tabelle zeigt, wie sich der Wirkungsbereich von 0.1-molaren Polyprenlösungen mit zunehmender Moleküllänge ändert, und wie die Grenzkonzentration, d. h. die Konzentration, bei der eine Sollösung in eine Gellösung übergeht, mit wachsender Moleküllänge im Gebiet immer verdünnterer Lösungen liegt; so ist eine 1,0 proz. Lösung eines hemikolloiden Polyprens noch eine verdünnte Sollösung, in der sich das Molekulargewicht desselben noch bestimmen läßt; dagegen ist eine gleichkonzentrierte Kautschuklösung eine Gellösung, die zu Molekulargewichtsbestimmungen nicht verwandt werden kann.

Bei hemikolloiden Produkten, in deren Lösungen zahlreiche kleine Moleküle vorliegen, können leicht Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen werden, weil in relativ konzentrierter Lösung Messungen ausgeführt werden

³⁰⁾ K. H. Meyer und H. Mark, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1939 (1928).

³¹⁾ R. Pummerer im Handbuch der Kautschukwissenschaften (Leipzig 1929), S. 267.

³²⁾ Die Angabe von Meyer und Mark (s. Anm. 30) ist auf Bestimmung der Kristallgröße begründet. Gegenüber den zahlreichen Beobachtungen an synthetischem Material ist sie nicht haltbar. Die Bedeutung röntgenographischer Bestimmungen für die Konstitutionsaufklärung des Kautschuks wie überhaupt der Hochpolymeren wird vielfach falsch beurteilt. Die Molekülgröße der Hochpolymeren wurde auf Grund von Röntgenuntersuchungen weder bei der Zellulose noch beim Kautschuk richtig erkannt — und die Molekülgröße ist die entscheidende Frage bei der Konstitutionsaufklärung, denn von ihr hängen die „hochmolekularen“ Eigenschaften ab.

³³⁾ H. Staudinger, Koll.-Ztschr. **51**, 71 (1930); Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **63**, 929 (1930).

³⁴⁾ H. Staudinger und H. Machemer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **62**, 2924 (1930).

³⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche von W. Heuer.
³⁶⁾ H. Fikentscher und H. Mark, Koll.-Ztschr. **49**, 135 (1929).

³⁷⁾ K. H. Meyer und H. Mark, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **61**, 1945 (1928).

können. Bei makromolekularen Produkten sind Molekulargewichtsbestimmungen sehr erschwert, denn es liegen nur wenige Moleküle in Lösung vor, weil Messungen nur im Gebiet großer Verdünnung vorgenommen werden dürfen. Bei osmotischen Messungen sind deshalb nur ganz geringe Effekte zu erwarten. Darum sind hier Bestimmungen des Molekulargewichtes durch Viskositätsmessungen von ganz besonderem Wert.

Folgende Tabelle gibt in Spalte 5 den Wir-

kungsbereich aller Moleküle verschiedener polymerhomologer Polyprene an; sie zeigt, wie der Wirkungsbereich bei gleichbleibender Konzentration mit wachsender Molekülgröße stark zunimmt. Aus Spalte 6 kann man ersehen, welchen Wirkungsbereich die Moleküle einer 0,1 mol Lösung im Verhältnis zum Volumen der Lösung besitzt. Spalte 8 gibt endlich die Grenzkonzentration an, bei der die Solllösung in die Gellösung übergeht.

Produkt	Abgerundete Werte für das Durchschnitts-Mol.-Gew.	Abgerundete Werte für den Polymerisationsgrad	Zahl der Moleküle in 1 cc in 0,1 mol Lösung	Wirkungsbereich eines Moleküls in Å ³	Wirkungsbereich aller Moleküle in 1 cc in Lösung in Å ³ in 0,1 mol Lösung	Wirkungsbereich als Proz. des Gesamtvolumens der Lösung (0,1 mol Lösung)	Übergang von echter Lösung in Gellösung bei Konzentrationen in	
							Mol	Proz.
Roher Heveakautschuk.	170000	2500	$2,4 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^{24}$	360	0,03	0,2
Nach Pummerer gereinigter Kautschuk:								
schwerlöslich	68000	1000	$6 \cdot 10^{16}$	$2,4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^{24}$	150	0,067	0,46
leichtlöslich	54000	800	$7,6 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^{24}$	110	0,09	0,61
Balata	51000	150	$8,0 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^{24}$	100	0,10	0,68
Gewalzter Kautschuk.	27000	400	$1,5 \cdot 10^{17}$	$3,8 \cdot 10^6$	$5,7 \cdot 10^{23}$	57	0,18	1,2
Hemikolloide Polyprene: 1.	6800	100	$6 \cdot 10^{17}$	$2,4 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{23}$	15	0,67	4,6
2.	3400	50	$1,2 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^{22}$	7,2	1,4	9,5
Niedermolekulares Polypren	680	10	$6 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{22}$	1,5	6,7	46,0

3. Über die Quellung des Kautschuks.

Aus dem Aufbau des Kautschuks aus Makromolekülen läßt sich seine Quellungs-fähigkeit leicht erklären. Diese hängt mit der Molekülgröße zusammen, denn bei polymerhomologen Polyprenen, also bei verschiedenen Kautschuksorten, ebenso bei den polymerhomologen Polystyrolen³⁸⁾ beobachtet man große Unterschiede im Quellungsvermögen: die hemikolloiden Produkte, die ein Molekulargewicht von 1000 bis 10000 haben, lösen sich ohne zu quellen. Mit wachsender Moleküllänge treten beim Lösungsvorgang in zunehmendem Maß Quellungserscheinungen auf, die bei den höchstmolekularen Produkten vom Durchschnittsmolekulargewicht 100000—200000 sehr beträchtlich sind.

Diese Beobachtungen lassen sich in folgender Weise erklären: bei hemikolloiden Produkten werden die relativ kleinen Moleküle rasch gelöst, bevor das Lösungsmittel in das Innere des

Stoffes eindringen kann. Bei den eukolloiden Produkten gehen die Makromoleküle sehr langsam in Lösung; das Lösungsmittel kann zwischen die langen Moleküle eindringen, bevor die äußeren Moleküle völlig gelöst sind.

Dies verschiedene Verhalten beruht auf einem Zusammenwirken von einer Reihe von Faktoren. Erstens sind die zwischenmolekularen Kräfte bei hochmolekularen Substanzen viel größer, als bei niedermolekularen. Dadurch sind die hochmolekularen Substanzen schwerer löslich, als die niedermolekularen. Bei sehr langen Molekülen kann ein Teil des Moleküls schon solvatisiert, also mit einer monomolekularen Schicht von Lösungsmittel umgeben sein, während ein anderer Teil des Moleküls noch direkt mit den nächsten Molekülen durch zwischenmolekulare Kräfte in Verbindung steht³⁹⁾.

³⁸⁾ Vgl. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 62, 241 (1929).

³⁹⁾ Die Solvathülle bei homöopolaren Verbindungen stellt nach einer Untersuchung von H. Staudinger und W. Heuer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 62, 2933 (1929), eine monomolekulare Schicht von Lösungsmittel um das Fadenmolekül dar, während

Weiter wird die Geschwindigkeit, mit der völlig solvatisierte Moleküle in das Lösungsmittel diffundieren, mit wachsender Moleküllänge immer geringer. Bei hemikolloiden Substanzen wandert das solvatisierte Molekül rasch weg; so kann der Lösungsvorgang rasch weiter gehen. Bei Eukolloiden diffundieren die solvatisierten Makromoleküle dagegen sehr langsam, und so bildet sich um den festen hochmolekularen Stoff eine hochkonzentrierte Schicht, aus der die Moleküle nur langsam herausdiffundieren.

Dieser Diffusionsvorgang wird besonders dadurch behindert, daß konzentriertere Lösungen (1—5 Proz.) von makromolekularen Substanzen Gellösungen sind, während sie bei hemikolloiden Produkten Sollösungen darstellen. In einer Gellösung ist die freie Beweglichkeit der Moleküle gehemmt und die Diffusion verlangsamt.

Diese drei Faktoren, die Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte bei wachsendem Molekulargewicht, weiter die Abnahme der Diffusion und endlich der größere Wirkungsbereich der Moleküle verlangsamen den Lösungsvorgang, so daß die Lösungsmittelmoleküle Zeit finden, zwischen die Moleküle der hochmolekularen Substanz einzudringen und eine Quellung hervorzurufen. Im ersten Stadium der Quellung wird dabei die Parallelorientierung der Moleküle noch nicht verloren gegangen sein. Es liegt dann noch ein festes Gel vor, das allmählich in eine Gellösung übergeht, in der die Moleküle zwar beweglich sind, aber sich gegenseitig stören, da der Wirkungsbereich der Moleküle größer ist, als das zur Verfügung stehende Volumen. Erst in sehr verdünnter Lösung, bei Kautschuk in einer Konzentration unter 0,5 Proz., entsteht eine wahre Lösung, eine Sollösung. Der Lösungsvorgang von hemikolloidem und eukolloidem Kautschuk kann durch folgende Darstellung schematisch veranschaulicht werden (s. S. 137).

Die Quellung des Kautschuks ist also ein zwischenmolekularer Vorgang, wie schon von Katz⁴⁰⁾ in seinen bekannten Arbeiten über die Quellungen angenommen wurde. Die Quellung ist also kein Beweis dafür, daß hochmolekulare Stoffe mizellar gebaut sind, wie man vielfach angenommen hat. Diese Betrachtungen gelten nur für homöopolare Molekülkolloide, die unbegrenzt quellen, wie der Kautschuk. Bei begrenzt quellbaren Stoffen, ebenso bei heteropo-

laren Molekülkolloiden⁴¹⁾ sind die Verhältnisse komplizierter als bei ersteren.

4. Chemische Umsetzungen an Makromolekülen.

Um die chemischen Umsetzungen an Makromolekülen und deren Nachweis durch Viskositätsmessungen zu verstehen, sei zuerst noch einmal darauf zurückgekommen, wie erkannt wurde, daß die primären Kolloidteilchen Makromoleküle und nicht Mizellen darstellen⁴²⁾.

Dieser Nachweis wurde an synthetischem eukolloidem Polystyrol geführt, denn bei diesem liegen infolge der Beständigkeit der gesättigten Kohlenstoffkette besonders einfache Verhältnisse vor. Bei Polystyrollösungen ist die spezifische Viskosität, also die Viskositätserhöhung, die in einer Lösung durch den gelösten Stoff hervorgerufen wird, in einem größeren Temperaturbereich konstant; das bedeutet, daß die Kolloidteilchen bei Temperaturerhöhung keine Veränderungen erleiden, also Moleküle darstellen müssen, denn bei einem mizellaren Bau der Kolloidteilchen müßte sich die spezifische Viskosität beim Erwärmen ändern, da kleine Moleküle nur durch schwache Kräfte in den Mizellen zusammengehalten werden⁴³⁾.

Bei Viskositätsmessungen von Kautschuklösungen beobachtet man, daß schon beim Stehen oder Schütteln die Viskosität abnimmt, vor allem aber, daß sie sich beim Erwärmen stark vermindert. In dieser Veränderlichkeit der Viskosität könnte man ein Zeichen dafür erblicken, daß die Kolloidteilchen nach K. H. Meyer und H. Mark aus solvatisierten Mizellen aufgebaut sind. Alle Viskositätsmessungen an Kautschuklösungen, die nicht unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt sind, lassen sich scheinbar nicht mit der Annahme vereinigen, daß die primären Kolloidteilchen einer Kautschuklösung Makromoleküle darstellen, denn die spezifische Viskosität ändert sich mit den äußeren Bedingungen. Solche Veränderungen sind mit der Annahme von Makromolekülen als primäre Kolloidteilchen so lange nicht vereinbar, bis dafür eine vollständige Erklärung gegeben wird⁴⁴⁾.

⁴¹⁾ H. Staudinger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **62**, 2893 (1929).

⁴²⁾ H. Staudinger und W. Heuer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **62**, 2933 (1929).

⁴³⁾ Über den mizellaren Bau von Kautschukteilchen vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **61**, 1945 (1928);

⁴⁴⁾ H. Fikentscher und H. Mark nehmen in der Arbeit Koll.-Ztschr. **49**, 135 (1929), an, daß in einer

H. Fikentscher und H. Mark, Koll.-Ztschr. **49**, 135 (1929), eine sehr große, mit wachsender Moleküllänge zunehmende Solvathülle annehmen.

⁴⁰⁾ J. R. Katz, Kolloidchem. Beih. **9**, 1 (1917).

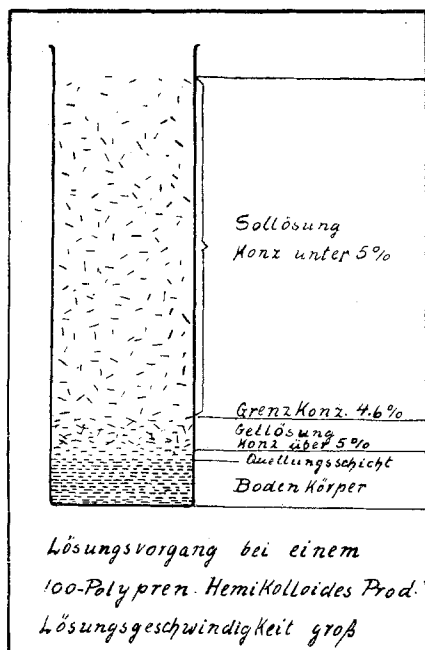


Fig. 1

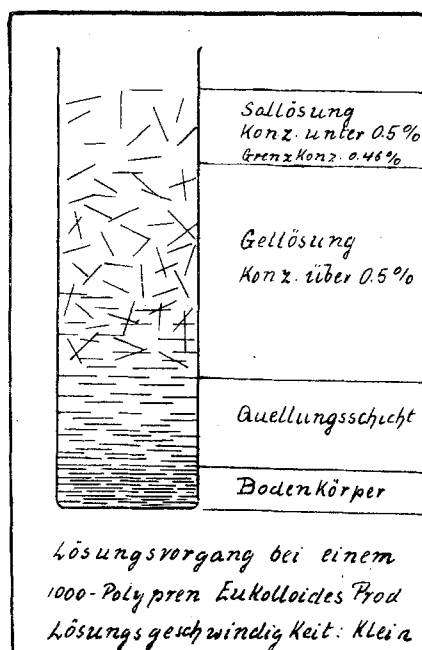


Fig. 2

Es ist aber von vornherein nicht wahrscheinlich, daß zwei so ähnliche hochmolekulare Substanzen, wie Kautschuk und Polystyrol, die durch ganz analoge Polymerisationsprozesse entstehen, und in ihrem Verhalten viele Analogien⁴⁵⁾ zeigen, einen ganz verschiedenen Bau aufweisen. Schon früher wurde darum auf Grund von Analogieschlüssen die Folgerung gezogen, daß auch in einer Kautschuklösung Moleküle und nicht Mizellen gelöst sind. Mittlerweile ist dieser Nachweis unter Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln auch durch Viskositätsmessungen geführt worden⁴⁶⁾.

Die Viskositätsänderungen an Kautschuklösungen beruhen darauf, daß hier die Makromoleküle besonders empfindlich sind. Um diese besondere Labilität der Makromoleküle des Kautschuks zu verstehen, sind Erfahrungen zu be-

Kautschuklösung Moleküle vorhanden sind. H. Mark verläßt damit den in seinen früheren Arbeiten (vgl. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 61, 1945 (1928)) betonten Standpunkt, ohne den Nachweis geführt zu haben, daß Moleküle und nicht Mizellen vorliegen.

⁴⁵⁾ H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer, S. Wehrli, „Das Polystyrol, ein Modell des Kautschuks“, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 62, 241 (1929).

⁴⁶⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. Staudinger und H. F. Bondy. Über den Nachweis, daß Balata molekular gelöst ist, vgl. H. Staudinger und E. O. Leupold, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 63, 730 (1930).

rücksichtigen, die sich an Untersuchungen von beständigen synthetischen hochpolymeren Stoffen, speziell am makromolekularen Polystyrol ergeben haben⁴⁷⁾. Die Empfindlichkeit von polymerhomologen Polystyrolen wächst mit zunehmender Länge ihrer Moleküle. So sind hemikolloide Polystyrole, die ein Durchschnittsmolekulargewicht von 1000 bis 10000 haben, beim Erwärmen der Lösung, bei Einwirkung von Luftsauerstoff oder Brom noch beständig. Dagegen werden eukolloide Polystyrole, deren Makromoleküle ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 100000 haben, beim Erwärmen der Lösung, bei Einwirkung von Luftsauerstoff oder Brom außerordentlich leicht gespalten, wie sich an einer starken Viskositätsverminderung der Lösung wahrnehmen läßt. Diese Viskositätsverminderungen rühren daher, daß die kleinen Moleküle, die durch Spaltung entstehen, einen weit geringeren Wirkungsbereich haben, als die ursprünglichen großen. Deshalb ist trotz gleichbleibender Konzentration die ursprüngliche Lösung weit höherviskos, als die, welche die abgebauten Moleküle enthält. Größenunterschiede von Makromolekülen geben sich durch leicht feststellbare Unterschiede in der Viskosität der Lösung zu erkennen; deshalb werden Viskositäts-

⁴⁷⁾ Vgl. H. Staudinger, K. Frey, P. Garbsch und S. Wehrli, Über den Abbau des makromolekularen Polystyrols, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 62, 2912 (1929).

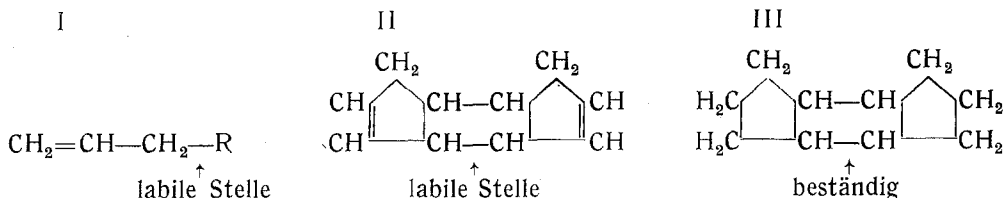
untersuchungen in Zukunft eine besondere Rolle spielen, um chemische Umsetzungen und Veränderungen an Makromolekülen zu verfolgen.

Die wachsende Unbeständigkeit der Makromoleküle mit zunehmender Länge kann man dadurch veranschaulichen, daß man die verschiedenen langen Moleküle einer polymerhomologen Reihe mit Stäben gleichen Durchmessers, aber verschiedener Länge vergleicht. Ein Holzstab von 1 m Länge und 1 cm Durchmesser ist stabil, während er bei 10 m Länge leicht zerbricht, wenn er in Schwingung gerät. Ganz ähnliche Verhältnisse dürften bei Molekülen vorliegen. Die Dimensionen der Hemikolloidmoleküle entsprechen dem kurzen Stab, die der Eukolloidmoleküle dem langen.

Die besondere Empfindlichkeit der Moleküle des Kautschuks im Vergleich zu denen des Poly-

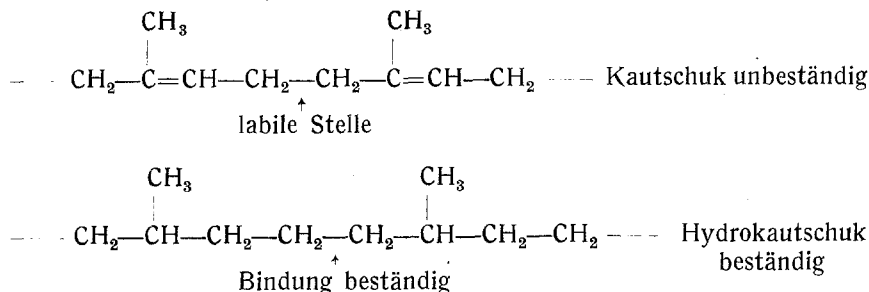
styrols und anderer gesättigter hochpolymerer Verbindungen ist in dem eigenartigen chemischen Bau des Kautschukmoleküls begründet. Auf diese für die Kautschukchemie bedeutungsvolle Tatsache ist schon früher ausführlich hingewiesen worden⁴⁸). Sie soll aber hier nochmals erneut kurz erwähnt werden, da sie bisher keine Beachtung gefunden hat.

Aus zahlreichen Erfahrungen der organischen Chemie ist bekannt, daß die Haftfestigkeit von Allylgruppen eine besonders geringe ist⁴⁹). Kohlenstoffketten, die eine Allylgruppierung haben, werden entsprechend leicht gespalten (I). Ein einfaches Beispiel dafür ist die Spaltung des Dicyklopentadiens (II) in Zyklopentadien, während das Hydrierungsprodukt des Dicyklopentadiens (III), das keine Allylgruppierung mehr besitzt, relativ beständig ist⁵⁰).



Diese Allylgruppierung findet man auch im Kautschuk, und deshalb sind hier Moleküle von einer

gewissen Größe viel weniger stabil, als die Moleküle gleicher Länge des gesättigten Hydrokautschuks.



So wird z. B. ein Kautschuk vom Durchschnittsmolekulargewicht 30000 (mastizierter Kautschuk) in Lösung beim Erhitzen auf 150° weitgehend gespalten bis zu hemikolloiden Abbauprodukten vom Molekulargewicht ca. 3000 bis 5000⁵¹); dies ist an einer starken Viskositätsverminderung der Lösung bemerkbar. Lösungen von Hydrokautschuk vom gleichen Durchschnittsmolekulargewicht 30000 sind dagegen beim Erhitzen auf 150° noch beständig. Eine Änderung in der Viskosität der Lösung tritt nicht ein⁵²).

Besonders empfindlich sind die Makromoleküle des Kautschuks gegen Luft und Oxydationsmittel in der Kälte. Schon durch lufthal-

tige Lösungsmittel tritt ein oxydativer Abbau ein, der eine Viskositätsverminderung zur Folge hat. Sehr starker Abbau erfolgt bei der Einwirkung von Halogenen, Halogenwasserstoff, Schwefelchlorür,

⁴⁸) H. Staudinger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 57, 1206 (1927); H. Staudinger und H. F. Bondy, Annalen 468, 5 (1929).

⁴⁹) Vgl. J. v. Braun, Annalen 436, 299 (1924); 445, 201 (1925); L. Claisen, Annalen 401, 21 (1913).

⁵⁰) H. Staudinger und Rheiner, Helv. 7, 25 (1924).

⁵¹) H. Staudinger und H. F. Bondy, Annalen 468, 1 (1929).

⁵²) Versuche von W. Feißt und E. O. Leupold an Hydrokautschuk resp. Hydrobalata. Vgl. Helv. 13, 1361 (1930).

Nitrosobenzol⁵³). Schon früher sind einer Reihe von Forschern die starken Viskositätsvermindernungen aufgefallen, die Kautschuklösungen bei Zusatz dieser Reagenzien erleiden⁵⁴). Man hat sie häufig auf eine Depolymerisation des Kautschuks zurückgeführt, ohne aber den Begriff Depolymerisation scharf zu formulieren. Vielfach wurde die Depolymerisation als eine Desaggregation von Kolloidteilchen aufgefaßt. Der Begriff Depolymerisation ist aber streng chemisch aufzufassen⁵⁵), denn der Vorgang besteht in einer Umwandlung größerer Moleküle in kleinere Bruchstücke und schließlich in das Monomere. Diese Viskositätsänderungen beruhen also nicht, wie z. B. L. Hock meinte, auf Adsorptionen und Inanspruchnahme von Mizellarkräften durch die Zusätze⁵⁶). Vielmehr werden in allen Fällen die Makromoleküle des Kautschuks durch Einwirkung von Reagenzien zuerst gespalten, und zwar zu hemikolloiden Abbauprodukten; erst diese setzen sich dann um. Die meisten Derivate des Kautschuks sind nicht Derivate des Kautschuks selbst, sondern solche von hemikolloiden Abbauprodukten. Vor allem tritt auch bei der Vulkanisation, sowohl bei der Kaltvulkanisation durch Schwefelchlorür, wie auch bei der Heißvulkanisation primär ein starkes Verkracken der Makromoleküle des Kautschuks ein. Deshalb lassen Viskositätsmessungen des ursprünglichen Kautschuks keinen direkten Schluß auf die Güte des Vulkanisates zu⁵⁷).

Nur bei der katalytischen Reduktion gelingt es, das Kautschukmolekül derart umzusetzen, daß ein relativ geringfügiger Abbau eintritt. Man kann also bei vorsichtiger Hydrierung von Kautschuk und ebenso von Balata in der Kälte einen hochmolekularen Hydrokautschuk resp. eine hochmolekulare Hydrobalata erhalten⁵⁸).

Merkwürdig bleibt dabei, daß in manchen Fällen nicht nur Viskositätsvermindernungen an Kautschuklösungen beobachtet werden, sondern auch Viskositätserhöhungen, die man mit dem

Altern von Kautschuken in Zusammenhang brachte. Man dachte sich den Vorgang derart, daß sich zerstörte Mizellen von neuem wieder aufbauen können. Aber auch diese Beobachtungen sind, wie an anderer Stelle ausgeführt wird, anders zu deuten. Die außerordentlich reaktionsfähigen Fadenmoleküle des Kautschuks können auch untereinander in Reaktion treten, unter Bildung größerer verzweigter Moleküle, welche dann die Viskositätserhöhung verursachen.

Schließlich erfolgt bei sehr vielen Umsetzungen des Kautschuks, z. B. bei der Einwirkung von Schwefelchlorür, von Schwefeldioxyd, ferner auch bei manchen Oxydationsprozessen, weiter bei der Heißvulkanisation mit Schwefel eine starke Verkettung der Fadenmoleküle zu dreidimensionalen Molekülen. Diese können, solange die Verkettung nicht sehr stark ist, noch quellen. Ist eine sehr starke Verkettung dieser Fadenmoleküle zu dreidimensionalen Molekülen erfolgt, so werden sie vollständig unlöslich.

Endlich beobachtet man bei vielen Kautschuksynthesen das Auftreten von unlöslichen Polymerisaten, die nur quellbar sind. Dies beruht auf der gleichen Ursache. Bei dieser Synthese im Laboratorium tritt eine gegenseitige Bindung der einzelnen Fadenmoleküle unter Bildung von dreidimensionalen Makromolekülen ein.

So finden die mannigfachen Erscheinungen, die sowohl der Kolloidchemiker beim Kautschuk wahrnimmt, wie auch die, die dem organischen Chemiker bei der Bearbeitung des Kautschuks auffallen, eine widerspruchsfreie Erklärung dadurch, daß der Kautschuk aus Makromolekülen aufgebaut ist, und daß diese Makromoleküle infolge ihrer Länge und infolge ihres chemischen Baues eine besondere Labilität besitzen.

Zusammenfassung.

1. Die Feststellung der Molekülgröße von hochmolekularen Verbindungen, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, durch Endgruppenbestimmung ist nur dann einwandfrei möglich, wenn polymerhomologe Reihen gleicher Bauart existieren.

2. Die Endgruppenmethode verbürgt bei Molekülen bis zum Molekulargewicht von höchstens 10000 zuverlässige Werte. Bei höhermolekularen Produkten, wie bei Zellulose und Kautschuk ist die Methode zu ungenau.

3. Das Molekulargewicht des Kautschuks und der Balata läßt sich durch Viskositätsbestimmungen ermitteln auf folgenden zwei Wegen:

⁵³) Vgl. H. Staudinger und H. Joseph, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 63, 2888 (1930).

⁵⁴) Vgl. G. Bernstein, Koll.-Ztschr. 12, 273 (1913); Kirchhof, Koll.-Ztschr. 14, 35 (1914); D. Spence und Kratz, Koll.-Ztschr. 14, 262 (1914)

⁵⁵) H. Staudinger, H. Joseph, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 63, 2888 (1930).

⁵⁶) L. Hock, Handbuch der Kautschukwissenschaften S. 536 (1930).

⁵⁷) Es wurde schon vielfach versucht, solche Zusammenhänge zu finden, vgl. S. Axelrod, Gummizeitung 24, 352 (1909). O. de Vries, Chem. Ztrbl. 1924, II, 1744.

⁵⁸) Vgl. H. Staudinger und W. Feißt, Helv. chim. Acta 13, 1361 (1930).

$$a) M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$$

$$b) M = K_c \cdot K_{cm}$$

Die Konstanten K_m und K_{cm} werden dabei bei niedermolekularen Abbauprodukten bestimmt.

4. Kautschuk und Balata sind aus Fadenmolekülen aufgebaut, die in einer Dimension die Größe von Kolloidteilchen haben, in den beiden andern die Dimensionen von niedermolekularen Stoffen.

5. In hochviskosen Kautschuklösungen liegt ein eigentümlicher Lösungszustand vor. Er ist

dadurch bedingt, daß der Wirkungsbereich der gelösten Moleküle größer ist, als das zur Verfügung stehende Volumen der Lösung. Diese Lösung ist ein Mittelzustand zwischen echter Lösung und einem Gel und wird deshalb als Gellösung bezeichnet. Sie tritt nur bei hochmolekularen Stoffen auf und ist für diese charakteristisch.

6. Die leichte Veränderlichkeit von Kautschuklösungen findet dadurch eine Erklärung, daß die Kautschukmoleküle infolge der Lage der Doppelbindungen gegen chemische Einflüsse und Temperaturänderung sehr empfindlich sind. Diese Empfindlichkeit nimmt mit der Länge der Moleküle zu.

Beiträge zur Kenntnis der Oxyhydrate XXXV¹⁾.

Die kristallisierten Oxyde und Oxyhydrate des Aluminiums als Adsorbentien gegenüber organischen Farbstoffen.

Von Gustav F. Hüttig und Alfred Peter.

(Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.)

(Eingegangen am 30. Oktober 1930.)

1. Problemstellung.

Die Oxyde und Oxyhydrate des Aluminiums, welche ein eigenes individuelles Kristallgitter besitzen, sind von F. Haber²⁾ in zwei Gruppen geteilt worden: Die α -Reihe, umfassend die Stoffe: „Diaspor“ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) und „Korund“ (Al_2O_3) und die γ -Reihe, umfassend die Stoffe „Hydrargillit“ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), „Böhmit“, der den Hauptbestandteil des Minerals Bauxit bildet ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) und „ γ -Aluminiumoxyd“ (Al_2O_3); zwischen Böhmit und Hydrargillit gibt es überdies kontinuierliche Übergänge, die man (oder zumindest einen Teil dieses Überganges) als die „Bayerite“ bezeichnet³⁾.

Alle übrigen Tonerdepräparate haben weder ein eigenes Kristallgitter, noch ein stabiles Existenzgebiet; sie sind entweder amorph oder bilden durch parasitäre Einlagerung von Wasser in fremde Gitter labile Verbindungen („Hydrate

zweiter Art“⁴⁾), um in beiden Fällen mit der Zeit auf dem Wege über sehr verschiedenartige, meist kontinuierliche Übergänge, in einen der im ersten Absatz genannten Zustände überzugehen.

Die vorliegende Arbeit hat es sich zur Aufgabe gemacht, für die kristallisierten Oxyde und Oxyhydrate, die ein eigenes individuelles Kristallgitter besitzen, unter streng vergleichbaren, aber möglichst vielfältig variierten Umständen, eine Anzahl von Eigenschaften als Adsorbentien gegenüber organischen Farbstoffen in wässriger Lösung zu bestimmen. Hierzu war es vor allem notwendig, daß nur die Ergebnisse an Präparaten von untereinander gleicher Korngröße zum Vergleich gelangen. Variiert wurden die Menge des Adsorbens, die Konzentration der Farbstofflösung, die Wasserstoffionenkonzentration, die Korngröße und die chemische Natur des Farbstoffes; es wurden zwei basische Farbstoffe, nämlich Methylviolett und Methylenblau und drei saure Farbstoffe, nämlich Kongorot, Eosin und Bordeauxrot R verwendet.

Die Zahl der veröffentlichten Untersuchungen über die Adsorption von Farbstoffen an Tonerde-

¹⁾ XXXIV: G. F. Hüttig und A. König, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **193**, 100 (1930); vgl. a. XX: G. F. Hüttig und O. Kostelitz, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **187**, 1 (1930); XII: G. F. Hüttig und E. v. Wittgenstein, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **171**, 323 (1928). Die Ergebnisse der beiden letztgenannten Abhandlungen, welche das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ betreffen, enthalten die Voraussetzungen für die obige Fragestellung.

²⁾ F. Haber, Naturw. **13**, 1007 (1925).

³⁾ R. Fricke, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **175**, 249 (1928). Vgl. a. unsere Abhandlung XX, loc. cit.

⁴⁾ W. Biltz und G. A. Lehrer, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **172**, 302 (1928); vgl. hierzu auch R. Willstätter und H. Kraut und Mitarbeiter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **56**, 149, 1117 (1923); **57**, 58, 1082 (1924); **58**, 2448, 2458 (1925).