

direktor des Lazarets, Herrn Merke, sowie mit seinen eigenen Mitarbeitern die keimtötende Wirkung heißer Luft genau zu untersuchen. Die gemeinsam mit G. Wolffhügel veröffentlichten Versuche hatten das Ergebnis, daß sporenfreie Bakterien zwar bei einer Temperatur von 100° in 1½ Stunden abgetötet werden, daß für Bazillensporen aber eine dreistündige Einwirkung von 140° erforderlich ist, einer Temperatur, bei der die meisten Stoffe mehr oder weniger geschädigt werden. Wesentlich günstigere Erfolge erzielte er bei den gemeinsam mit G. Gaffky und Löffler ausgeführten Versuchen mit heißen Wasserdämpfen.

Auf den von Robert Koch gelegten wissenschaftlichen Grundlagen der Desinfektion haben dann die nachfolgenden Forscher weitergebaut. Die uns hier in erster Linie interessierende chemische Desinfektion wurde in besonders wertvoller Weise 1897 von B. Krönig und Th. Paul¹⁾ vom Standpunkt der modernen physikalisch-chemischen Theorien aus genauen Untersuchungen unterzogen, und viele andere Arbeiten haben sich angeschlossen.

Einen erheblichen Fortschritt für die Desinfektionspraxis brachte die Entdeckung der keimtötenden Wirkung des Formaldehyds durch Oskar Löw im Jahre 1886. Die Formalin-Raumdesinfektion hat bis zum Kriege eine außerordentliche Rolle gespielt; jetzt ist sie allerdings durch die „laufende Desinfektion“ am Krankenbett größtenteils unnötig geworden. Wenn man aber die sonstigen großen Fortschritte der Chemie in der Herstellung von Heilmitteln und anderen synthetischen Erzeugnissen bedenkt, so muß man bekennen, daß die Desinfektionspraxis davon verhältnismäßig geringen Nutzen

¹⁾ Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 25, 1 [1897].

gehabt hat. Die Zahl neuerer Desinfektionsmittel ist zwar Legion. Untersucht man sie aber näher, so zeigt sich meistens, daß es sich um alte Bekannte handelt, die, vielleicht in etwas abgeänderter Mischung, in neuem Gewande und mit neuem Namen auftreten. Besonders sind an dieser Maskerade die verschiedenen Phenolderivate beteiligt. Es soll auch nicht verkannt werden, daß einzelne grundsätzlich neue Mittel auf den Markt gekommen sind, wie z. B. das „Chloramin“ (p-Toluol-sulfo-chloramidnatrium), das als kristallisierter „organischer Chlorkalk“ bezeichnet werden könnte. Und sicherlich wäre bei einer systematischen, allerdings recht zeitraubenden Arbeit noch manches brauchbare, bisher unbekannte Desinfiziens aufzufinden.

Eine andere Aufgabe, die seit Robert Koch zwar hin und wieder bearbeitet, aber immer noch nicht annähernd befriedigend gelöst worden ist, besteht in der Ausarbeitung eines allgemein gültigen Prüfungsverfahrens für die Wertbestimmung der Desinfektionsmittel. Vorarbeiten hierfür sind zwar schon in umfangreichem Maße gemacht, ohne daß es aber gelungen wäre, eine endgültige Lösung zu finden. Das ist im wesentlichen unter Berücksichtigung der wissenschaftlichen Befunde eine Organisationsfrage. Allerdings wäre nicht zu wünschen, daß sie so einfach schematisch gelöst würde, wie das in England und in Amerika durch Annahme des sogenannten Phenol-Koeffizienten geschehen ist. Aber äußerst begrüßenswert wäre es, wenn die Robert-Koch-Gedenkfeier der äußere Anlaß würde, eins der von diesem großen Forscher bearbeiteten Gebiete, das der Desinfektion, durch Beschlußfassung über einheitliche Wertbestimmungsverfahren wesentlich zu fördern. [A. 25.]

Über Isopren und Kautschuk.

36. Mitteilung¹⁾.

Über die Konstitution des Kautschuks.

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER.

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingeg. 8. Dezember 1931.)

Zur Konstitutionsaufklärung eines organischen Körpers ist es notwendig, die Art, die Zahl und die Bindungsart der Atome im Molekül festzustellen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen werden dann mit der so erforschten Konstitution des Stoffes in Zusammenhang gebracht. Beim Kautschuk wußte man seit langem durch die pyrogene Spaltung (Bouchardat und Williams), weiter durch die Polymerisation des Isoprens zu einem kautschukähnlichen Stoff (Tilden und Fritz Hofmann), daß sich derselbe aus Isoprenresten aufbaut. Durch die Untersuchungen von C. Harries²⁾ war bekannt, daß diese Isoprenreste in 1–4-Stellung verknüpft sind und daß in jedem Isoprenrest im Kautschuk eine Doppelbindung in 2–3-Stellung vorhanden ist. Aber die wichtigste Frage, die nach der Molekülgröße, konnte nicht beantwortet werden. In früherer Zeit hatten Kautschukforscher wie Bouchardat, C. O. Weber den Kautschuk als Polypren bezeichnet, ohne aber etwas über das Molekulargewicht aussagen zu können. Die Bestimmung des Molekulargewichts scheiterte daran, daß der Kautschuk nicht normale, sondern kolloide Lösungen

bildet; in die Natur einer solchen kolloiden Lösung hatte man früher keinen Einblick. Einer Erforschung derselben stellten sich beim Kautschuk wegen seiner Veränderlichkeit besondere Schwierigkeiten entgegen. So wird z. B. bei längerem Stehen an der Luft oder bei Einwirkung von Reagentien die Viskosität der Lösungen stark vermindert; es genügen dabei schon geringe Zusätze, z. B. 1% Chloressigsäure, um eine hochviscose Kautschuklösung in eine dünnviscose zu verwandeln³⁾. Eine weitere merkwürdige Veränderung, die man bei dem Kautschuk beobachtet, ist der Übergang von löslichem Kautschuk, dem α -Kautschuk, in eine unlösliche Modifikation, den β -Kautschuk, der nach P. Barry und E. A. Hauser⁴⁾ reversibel sein soll.

1. Frühere Ansichten über den Aufbau des Kautschuks.

Dieses merkwürdige Verhalten einer Kautschuklösung schien erklärlich, als man bei anderen kolloiden Systemen, nämlich bei den Seifen, den Bau der Kolloidteilchen aufklären konnte. Die kolloiden Seifenlösungen zeigen Eigentümlichkeiten, die sich auch bei den Kautschuklösungen vorfinden. So wird die Viskosität einer

¹⁾ 35. Mitt. über Isopren und Kautschuk LIEBIGS Ann. 488, 153 [1931].

²⁾ C. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, Berlin 1919.

³⁾ D. Spence u. G. D. Kratz, Kolloid-Ztschr. 14, 262 [1914].

⁴⁾ Kautschuk 1928, 97.

Seifenlösung⁵⁾ durch Zusätze, ebenso durch Erwärmen, wie die einer Kautschuklösung stark verändert. Seifenlösungen zeigen weiter wie Kautschuklösungen anormale Viscositätserscheinungen. Sie gehorchen z. B. nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz⁶⁾.

Die Bildung der Kolloidteilchen erfolgt bei den Seifen so, daß eine große Zahl der in Wasser schwer löslichen Fettsäureanionen infolge der starken zwischenmolekularen Kräfte der langen Ketten sich zusammenlagern zu einem größeren Komplex, dem Kolloidteilchen, das von Mac Bain als Micelle bezeichnet wurde. Infolge der erwähnten Analogien im Verhalten der Lösungen war man geneigt, auch den Kolloidteilchen des Kautschuks einen micellaren Bau zuzusprechen. Man nahm an, daß sie aus einem unbekannten kleineren Kautschukmolekül durch Assoziation entstünden. Die bei den kolloiden Kautschuklösungen beobachteten Erscheinungen schienen so eine Erklärung zu finden.

Das Bemühen der Chemiker ging nun dahin, das unbekannte Grundmolekül des Kautschuks kennenzulernen. Seifen lösen sich bekanntlich nur in Wasser kolloid. In Alkohol sind sie dagegen normal löslich. Deshalb hoffte man, durch geeignete Lösungsmittel den Micellverband im Kautschuk zerstören zu können, und so zu normalen Lösungen zu kommen, in denen man das Molekulargewicht des Kautschuks erforschen könnte⁷⁾. Aus diesem Gedankengang heraus kam R. Pummerer⁸⁾ zur Ansicht, Menthol und Campher seien geeignete Lösungsmittel, und meinte auf Grund entsprechender Molekulargewichtsbestimmungen, das Kautschukmolekül sei ein achtfach polymeres Isopren; der Kautschuk bestehe also aus einem einheitlichen Stammkohlenwasserstoff, der dann unter wechselnden Bedingungen Micellen wechselnder Größe aufbaute, ähnlich wie die fettsauren Salze in Wasser je nach den Bedingungen Micellen verschiedener Größe bilden können⁹⁾.

2. Kautschuk ist ein Molekülkolloid.

Diese Schlüsse in Analogie mit den Micellkolloiden, die zur Vorstellung des micellaren Aufbaues führten, sind nicht haltbar; zwischen einer kolloiden Seifenlösung und einer Kautschuklösung bestehen tiefgreifende Unterschiede. Die Seifen sind heteropolare Stoffe, Kautschuk dagegen ein homöopolarer Kohlenwasserstoff. Zur Bil-

⁵⁾ Vgl. z. B. N. A. Jainik u. K. S. Malik, Kolloid-Ztschr. 36, 322 [1925]. Müller v. Blumenkron, Ztschr. Öl- u. Fettuntersuchungen 42, 101 [1922]; Chem. Ztrbl. 1923, I, 36. Kurzmann, Kolloidchem. Beih. 5, 427 [1914]. F. Goldschmidt u. F. Weißmann, Kolloid-Ztschr. 12, 18 [1913]. Kurt Arndt u. Paul Schiff, Kolloidchem. Beih. 6, 201 [1914].

⁶⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 36, 99, 157, 248 [1925]. Ferner H. Freundlich u. H. J. Kores, ebenda 36, 241 [1925].

⁷⁾ C. Harries war so der Meinung, daß Hydrokautschuk unzersetzt im Hochvakuum destillieren müßte, weil er infolge des Fehlens der Doppelbindung nicht mehr assoziieren kann; vgl. Untersuchungen über natürliche und künstliche Kautschukarten, S. 48. Nach Pummerer u. Koch, Liebigs Ann. 438, 303 [1924], ist Hydrokautschuk auch unzersetzt destillierbar. Dieser Befund ist aber anders zu deuten: Der Hydrokautschuk ist hochmolekular, und das destillierbare Produkt ist durch Vercracken entstanden; vgl. H. Staudinger, Helv. chim. Acta 13, 1324 [1930].

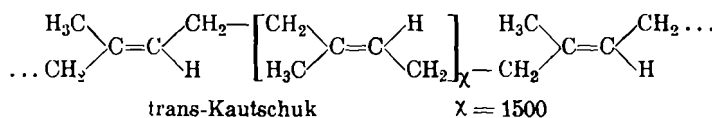
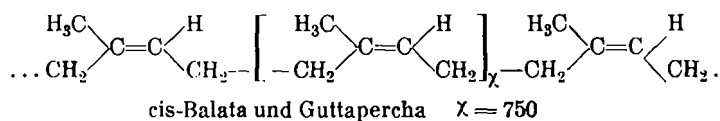
⁸⁾ Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2167 [1927]; 61, 1591 [1928].

⁹⁾ Nachdem an synthetischen hochpolymeren Produkten nachgewiesen war, daß hundert und mehr Einzelmoleküle zu Ketten gebunden auftreten können, nahm K. H. Meyer an, daß Ketten solcher Länge sich zu Micellen zusammenlagern und daß diese Micellen mit den Kolloidteilchen identisch sind; vgl. K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1939 [1928].

dung der Seifenmicelle tragen ganz wesentlich die Ionenladungen bei; die Fettsäuren selbst und die Fettsäureester bilden keine kolloide Lösung, obwohl die Kettenlänge und damit die zwischenmolekularen Kräfte die gleichen sind wie bei den Seifen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Seifen und Kautschuk besteht weiter darin, daß die Viscositätsverminderung, die eine Seifenlösung beim Erwärmen zeigt, reversibel ist. Die in der Wärme zum Teil aufgelösten Micellen werden beim Abkühlen wieder in der ursprünglichen Größe zurückgebildet¹⁰⁾. Wenn man dagegen durch Erhitzen die Viscosität einer Kautschuklösung erniedrigt, so ist dieser Vorgang irreversibel¹¹⁾. Die weitere Untersuchung zeigte dann, daß in der Tat die Kolloidteilchen des Kautschuks einen prinzipiell anderen Bau haben wie die der Seifen. Wie im folgenden gezeigt wird, sind die primären Kolloidteilchen, also die Teilchen in einer verdünnten Lösung, die Moleküle selbst. Der Kautschuk ebenso wie die Balata sind also Molekülkolloide. Kolloide wie die Seifen und die kolloidlöslichen Farbstoffe sind dagegen Micellkolloide resp. Assoziationskolloide¹²⁾.

Es galt also, zur Konstitutionsaufklärung des Kautschuks Bau und Molekulargewicht eines Kolloidteilchens in Lösung aufzuklären. Es ergab sich, daß seine Moleküle lange fadenförmige Gebilde sind, die etwa 1000mal länger als breit sind¹³⁾. Die Größe und vor allem die Gestalt der Moleküle bedingen den kolloiden Charakter der Lösung.

Zur endgültigen Konstitutionsaufklärung mußte man die Endgruppen dieser langen Moleküle kennen; diese haben sich bisher infolge der Größe der Moleküle dem Nachweis entzogen¹⁴⁾. Nur in wenigen Fällen, so bei den Polyoxymethylenen, war es bisher möglich, auch die Endgruppen sehr langer Moleküle und deren Einfluß auf die Reaktionen der Fadenmoleküle festzustellen¹⁵⁾. Die Formeln des Kautschuks und der Balata muß man, da die Kenntnis der Endgruppen fehlt, vorläufig folgendermaßen schreiben, wobei Kautschuk und Balata, welche letztere mit Guttapercha identisch ist^{15a)}, stereoisomer sind¹⁶⁾.



¹⁰⁾ Nach raschem Abkühlen einer erwärmten Seifenlösung auf Zimmertemperatur hat dieselbe nicht ganz die gleiche Viscosität wie vor dem Erwärmen, da die Rückbildung der Micellen nicht momentan vor sich geht.

¹¹⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. 468, 1 [1929].

¹²⁾ Über die Einteilung der Kolloide vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3029 [1926]; 62, 2893 [1929]; Kolloid-Ztschr. 53, 19 [1930].

¹³⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 734 [1930]; H. Staudinger, ebenda 63, 926 [1930].

¹⁴⁾ Vgl. H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 54, 129 [1931]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1407 [1931]. Früher wurde angenommen, daß im Kautschuk hochmolekulare Ringe vorhanden sind. Nach neueren Untersuchungen ist das nicht der Fall.

¹⁵⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 41, 67 [1925]; Liebigs Ann. 474, 145 [1929].

^{15a)} Vgl. E. A. Hauser u. von Susich, Kautschuk 1931, 120-148.

¹⁶⁾ Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 921 [1930].

3. Modellversuche.

Die grundlegenden Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung des Kautschuks konnten nicht an ihm selbst ausgeführt werden. Der reine Kautschuk ist infolge der Doppelbindungen außerordentlich autoxydabel und sehr unbeständig, so daß eine genaue Untersuchung speziell seiner Lösung nur unter besonderen Bedingungen, und zwar unter peinlichem Luftausschluß durchgeführt werden kann. Dagegen kann man durch Polymerisation einfacher ungesättigter Verbindungen synthetische hochpolymere Stoffe erhalten, die ganz ähnliche Eigenschaften in kolloider Hinsicht zeigen wie der Kautschuk: sie geben auch hochviscose Lösungen, welche nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen, sind aber viel stabiler wie die Kautschuklösungen. Ein solches Produkt ist z. B. das Polystyrol. Dabei zeigte es sich, daß im Polystyrol entgegen der früheren Auffassung nicht ein einheitliches hochpolymeres Produkt vorliegt, sondern ein Gemisch einer großen Reihe von polymeren Produkten, die denselben Bau besitzen, aber sich durch die Kettenlänge unterscheiden¹⁷⁾. Solche polymere Produkte, die gleich gebaut sind aber verschiedene Kettenlänge, also verschiedenes Molekulargewicht haben, wurden als *polymerhomolog*¹⁸⁾ bezeichnet. Bei diesen polymeren Stoffen kann man also nicht vom Molekulargewicht, sondern nur vom Durchschnittsmolekulargewicht sprechen.

Die relativ niedermolekularen Polystyrole, die durch rasche Polymerisation mittels Katalysatoren erhalten werden und einen Polymerisationsgrad von 20 bis 100 haben, zeigen noch nicht die charakteristischen kolloiden Phänomene einer Kautschuklösung, oder eines in der Kälte polymerisierten Polystyrols. Sie werden als *hemikolloide Produkte*¹⁹⁾ bezeichnet. Bei diesen läßt sich das Molekulargewicht durch normale Methoden bestimmen²⁰⁾, und es läßt sich weiter durch chemische Untersuchungen — z. B. durch Reduktion der Polystyrole zu Hydropolystyrolen²¹⁾ — nachweisen, daß Moleküle und nicht Micellen gelöst sind. Bei diesen hemikolloiden Stoffen wurden weiter Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht, also Kettenlänge, und wichtigen physikalischen Eigenschaften untersucht.

Eine der wichtigsten Eigenschaften, die den Vorzug hat, besonders leicht bestimmt werden zu können, ist die Viscosität der Lösung. Es zeigte sich, daß bei diesen hemikolloiden Produkten die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen stark mit dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes variiert, und zwar ist sie bei höhermolekularen Stoffen größer als bei niedermolekularen Stoffen. Stellt man z. B. 10,4%ige Lösungen von Polystyrolen vom Durchschnittsmolekulargewicht 1000 und 10 000 her, so sind in der höhermolekularen Lösung zehnmal weniger Moleküle enthalten als in der niedermolekularen. Die Viscosität dieser letzteren ist aber nicht

geringer, sondern weit größer als die des ersteren. Eine einfache Beziehung zwischen Viscosität und Kettenlänge ergab sich, als man die Viscositätssteigerung betrachtete, die gleiche Mengen von Polystyrolen von verschiedenem Polymerisationsgrad in einer Lösung hervorbringen. Diese Größe wurde als *spezifische Viscosität* $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ bezeichnet²²⁾. Zweckmäßig untersucht man dabei Lösungen, in denen ein Grundmolekül, also z. B. ein Mol. Styrol resp. ein Bruchteil oder ein Vielfaches desselben, gelöst sind. Dabei muß man in möglichst verdünntem Gebiet messen, weil dann die gegenseitige Störung der Moleküle in der Lösung vernachlässigt werden kann. Nur dann erhält man einfache Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge. Um einen Vergleich zu gebrauchen, so kann bei Gasen die Beziehung zwischen Gasdichte und Molekulargewicht nur dann einwandfrei ermittelt werden, wenn man nicht mit konzentrierten Gasen arbeitet, sondern die Dichten der Gase in möglichst verdünntem Zustande vergleicht²³⁾.

Durch Viscositäts- und Molekulargewichtsbestimmungen der Polystyrole ergab sich der einfache Zusammenhang, daß der Ausdruck $\frac{\eta_{sp}}{c}$, also die spezifische Viscosität, bezogen auf die Grundmolarität, proportional dem Molekulargewicht, also der Kettenlänge bei polymerhomologen Produkten ansteigt. Es gilt also folgende Gleichung:

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

K_m ist dabei eine für jede polymerhomologe Reihe in einem bestimmten Lösungsmittel charakteristische Konstante, die bei Lösungen hemikolloider Vertreter bestimmt wird. Da diese Beziehung speziell für Fadennoleküle gilt²³⁾, so besteht die Möglichkeit, auf Grund von Viscositätsmessungen auch das Molekulargewicht der höchstmolekularen Polystyrole zu bestimmen, da bei diesen die fadenförmige Gestalt der Moleküle besonders ausgeprägt ist. Man muß dazu Viscositätsmessungen in verdünntem Gebiet ausführen und berechnet dann aus den sich so ergebenden $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werten mittels der Konstante K_m das Molekulargewicht. Voraussetzung ist dabei, daß auch in den höchstmolekularen Lösungen die Kolloidteilchen Moleküle und nicht Micellen sind. Dies geht einmal aus dem Vorliegen der polymerhomologen Reihen hervor, wo die höchstmolekularen Glieder mit den niedersten hemikolloiden Vertretern von bekannter Konstitution kontinuierlich durch Übergänge verbunden sind. Die spezifische Viscosität einer verdünnten Polystyrolösung ist weiter nahezu unabhängig von der Temperatur, die Größe der Kolloidteilchen ändert sich beim Erwärmen der Lösung also nicht. Danach sind die Kräfte, die die Grundmoleküle im Kolloidteilchen zusammenhalten, sehr beträchtlich, sie haben die Größe von Hauptvalenzen; es ist also das Kolloidteilchen das Molekül selbst.

Die spezifische Viscosität einer Seifenlösung ist dagegen in der Wärme bedeutend kleiner als in der Kälte, da die schwachen micellaren Kräfte, die die Seifenmicelle

¹⁷⁾ H. Staudinger, ebenda 59, 3019 [1926].

¹⁸⁾ H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. 42, 69 [1929].

¹⁹⁾ H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3019 [1926].

²⁰⁾ Von K. H. Meyer war in der Ztschr. angew. Chem. 42, 77 [1929] die Vermutung ausgesprochen worden, diese Molekulargewichte seien um ein Mehrfaches zu hoch. Dieser experimentell nicht weiter begründeten Ansicht, zu der er auf Grund seiner Micellartheorie kam, sind meines Erachtens die an diesen Produkten ermittelten Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht entgegenzuhalten. Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 222 [1930].

²¹⁾ Vgl. z. B. H. Staudinger u. V. Wiedersheim, ebenda 62, 2406 [1929].

²²⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 222 [1930]; H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930].

^{23a)} Die meisten Viscositätsmessungen hochmolekularer Stoffe, die in der Literatur beschrieben sind, sind in zu konzentrierter Lösung ausgeführt.

^{23b)} Es sei hier bemerkt, daß diese Beziehung auch bei Verbindungen mit bekannter Konstitution, z. B. bei Paraffinen, gilt; vgl. H. Staudinger u. R. Nodzu, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 721 [1930]; H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 35 [1931].

zusammenhalten, durch Temperaturerhöhung leicht überwunden werden²⁴⁾).

4. Das Molekulargewicht des Kautschuks und der Balata.

Nachdem für das höchstmolekulare Polystyrol, das ähnlich viscose Lösungen liefert wie Kautschuk, nachgewiesen war, daß die Kolloidteilchen Fadenmoleküle von sehr beträchtlicher Länge darstellen, war es wahrscheinlich, daß Kautschuk und Balata gleichen Aufbau haben; denn es können zwei homöopolare Kohlenwasserstoffe wie Polystyrol und Kautschuk mit so ähnlichem Verhalten kein grundverschiedenes Bauprinzip ihrer Kolloidteilchen aufweisen; es ist von vornherein nicht möglich, daß der eine Kohlenwasserstoff ein Molekülkolloid, der andere ein Micellkolloid ist²⁵⁾. Die chemische Untersuchung des Kautschuks und der Balata bestätigten diese Voraussetzung. So konnten auch hier wie beim Polystyrol polymerhomologe Reihen hergestellt werden — und zwar wurden sie durch Abbau von Kautschuk bzw. Balata gewonnen²⁶⁾. Bei niedermolekularen hemikolloiden Abbauprodukten vom Molekulargewicht 1000 bis 10 000 konnte dieses wieder direkt nach der Beckmannschen Methode bestimmt werden. Viscositätsbestimmungen der Lösungen dieser Produkte bestätigten diese Befunde und ergaben dann den gleichen Zusammenhang zwischen der spezifischen Viscosität und dem Molekulargewicht wie bei den Polystyrolen²⁷⁾. Es ist dabei merkwürdig, daß für die hemikolloiden Abbauprodukte des Kautschuks die gleiche Konstante K_m gefunden wurde wie für die Balata. Balata und Kautschuk sind cis-trans-Isomere, wie aus der Identität der Reduktionsprodukte hervorgeht²⁸⁾. Die räumliche Anordnung der Atome, die für andere Eigenschaften, z. B. die Kristallisation, von großer Bedeutung ist, ist für die Viscosität der Lösung ohne Einfluß; Moleküle gleicher Länge, die stereoisomer sind, haben in Lösung die gleiche Viscosität²⁹⁾.

Tabelle 1.

| | Molekulargewicht in Benzol | Polymerisationsgrad | η_{sp} c | $K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} \cdot 10^4$ |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------|--|
| Balata in Xylol abgebaut | 2700 | 40 | 0,80 | 3,0 |
| Kautschuk in Tetralin abgebaut | 3400 | 50 | 1,05 | 3,1 |
| Kautschuk in Xylol abgebaut | 4250 | 62 | 1,14 | 2,7 |
| Balata in Tetralin abgebaut | 6400 | 95 | 2,03 | 3,2 |

Ein Vergleich zwischen Polystyrol und Kautschuk liefert dann auch die Erklärung für die eingangs erwähnten merkwürdigen Viscositätsänderungen, welche Kautschuklösungen zeigen. Bei den Polystyrolen nimmt die Unbeständigkeit der Fadenmoleküle mit wachsender Länge zu. Diese Unbeständigkeit der Moleküle ist auch beim Kautschuk vorhanden, nur ist sie hier durch die empfindlichen Stellen im Molekül, die ungesättigten

Gruppen, bedeutend größer. Die Kautschukmoleküle sind gewissermaßen besonders zerbrechlichen dünnen Stäben zu vergleichen. Deshalb wirkt Sauerstoff und andere Reagentien auf die langen Kautschukmoleküle spaltend ein. Diese kürzeren Moleküle, die durch solchen Abbau entstehen, geben geringer viscose Lösungen als die ursprünglichen, viel längeren. Die irreversiblen Viscositätsänderungen, die man bei Kautschuklösungen beobachtet, hängen also mit chemischen Veränderungen des Kautschukmoleküls, mit einer Spaltung der großen Moleküle in kleinere Bruchstücke zusammen³⁰⁾ und sind nicht etwa auf Änderungen eines Micellverbands zurückzuführen.

Daß die Viscositätsänderungen von Kautschuklösungen in dieser Weise zu erklären sind, geht daraus hervor, daß Lösungen von Hydrokautschuk³¹⁾ und Hydrobalata³²⁾ beständig und nicht luftempfindlich sind, sich also wie Polystyrollösungen verhalten. Je nach den Bedingungen der Reduktion erhält man dabei mehr oder weniger abgebaute Hydrierungsprodukte³³⁾. Bei den hemikolloiden Vertretern kann die K_m -Konstante bestimmt werden³⁴⁾. Sie hat den Wert $3 \cdot 10^{-4}$, ist also annähernd so groß wie die der ungesättigten Polyprene. Die Viscosität einer Lösung wird also im wesentlichen durch die Länge und die Zahl der gelösten Moleküle beeinflusst. Das Einfügen von ungesättigten Gruppen in ein Molekül, das für die chemischen und für viele physikalischen Eigenschaften von Bedeutung ist, macht sich in der Viscosität der Lösung nicht bemerkbar.

Tabelle 2.
Viscosität von Hydropolyprenen in Tetralinlösung.

| | Molekulargewicht gefunden | Polymerisationsgrad | η_{sp} c | $K_m \cdot 10^4$ |
|----------------------|---------------------------|---------------------|---------------|------------------|
| Hydrobalata | 5360 | 76 | 1,64 | 3,0 |
| Hydrokautschuk III . | 4550 | 65 | 1,2 | 2,6 |
| Hydrokautschuk II . | 2700 | 39 | 0,92 | 3,4 |
| Hydrokautschuk I . . | 1600 | 23 | 0,48 | 3,0 |

Es wurde versucht, Kautschuk vorsichtig in Hydrokautschuk überzuführen, um eine Reduktion ohne Veränderung der Kettenlänge des Kautschuks zu erreichen. Dies ist bisher nicht geglückt. Die empfindlichen Kautschukmoleküle werden teilweise vercrackt; aus dem Kautschuk vom Molekulargewicht 45 000 wurde ein Hydrokautschuk vom Molekulargewicht 31 000 erhalten³⁵⁾. Dagegen ist es E. O. Leupold gelungen, durch vorsichtige Reduktion einer Balata vom Molekulargewicht 51 000 (Polymerisationsgrad 750) eine Hydrobalata von gleichem Molekulargewicht zu erhalten. Das Hydrierungsprodukt hatte in gleicher Konzentration die gleiche spezifische Viscosität wie die Balata. Die Hydrobalatalösung verhält sich dabei in chemischer Hinsicht ganz anders wie die Balatalösung, sie wird beim Stehen an der Luft ebenso beim Erwärmen nicht verändert zum Unterschied von der letzteren, da diese ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ist. Diese Reduktion der Balata zeigt am deutlichsten, daß dieselbe molekular gelöst ist; denn bei einem micellaren Bau der Kolloidteilchen hätten diese bei der Reduktion weitgehend verändert werden müssen.

³⁰⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, *LIEBIGS ANN.* 468, 1 [1929]; H. Staudinger u. J. Joseph, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 63, 2888 [1930].

³¹⁾ H. Staudinger u. J. Fritsch, *Helv. chim. Acta* 5, 785 [1922]. ³²⁾ Ebenda 13, 1347 [1930].

³³⁾ H. Staudinger, ebenda 13, 1324 [1930].

³⁴⁾ H. Staudinger u. R. Nodzu, ebenda 13, 1350 [1930].

³⁵⁾ H. Staudinger u. W. Feißt, ebenda 13, 1361 [1930].

²⁴⁾ Vgl. z. B. F. Goldschmidt u. F. Wernmann, *Kolloid-Ztschr.* 12, 18 [1913]; K. Arndt u. P. Schiff, *Kolloidchem. Beih.* 6, 201 [1914].

²⁵⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, *LIEBIGS ANN.* 488, 127 [1931].

²⁶⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, ebenda 468, 1 [1929].

²⁷⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 63, 734 [1930].

²⁸⁾ H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* 13, 1324 [1930].

²⁹⁾ Vgl. auch H. Staudinger u. E. Ochiai, *Ztschr. physikal. Chem. (A)* 158, 35 [1931].

Nachdem festgestellt war, daß in einer Kautschuk- und Balatalösung Moleküle vorhanden sind, und nachdem weiter die Ursache der Veränderlichkeit dieser Lösungen erkannt war, ergaben sich ohne weiteres die Bedingungen, unter denen Viscositätsmessungen auszuführen waren, um das Molekulargewicht zu bestimmen. Es muß peinlichst Luftsauerstoff ausgeschlossen werden, auch der im Lösungsmittel enthaltene; die Lösungsmittel werden deshalb im Stickstoffstrom destilliert³⁶⁾. Balata und Guttapercha sind nach ihrem ganzen Verhalten identische Kohlenwasserstoffe³⁷⁾ und haben auch nach Viscositätsbestimmungen denselben Polymerisationsgrad von etwa 750³⁸⁾, also ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 52 000. Die Moleküle sind also hier etwa 3000 Å lang. Der gereinigte Kautschuk besteht aus einem Gemisch von Polyprenen, das durch fraktioniertes Behandeln mit Lösungsmitteln in nieder- und höhermolekulare Anteile zerlegt werden kann³⁹⁾. Die niedermolekularen Anteile haben ungefähr die gleiche Kettenlänge wie die Balata und Guttapercha. Die längsten Moleküle, die beim Kautschuk bisher festgestellt werden konnten, haben einen Polymerisationsgrad von 1500 bis 1700, also ein Molekulargewicht von 100 000 bis 125 000. Die Länge der Moleküle erreicht in der einen Dimension gerade das mikroskopisch sichtbare Gebiet. Die Moleküle sind etwa 0,5 μ bis 0,6 μ lang.

Diese Fadenmoleküle des Kautschuks und der Balata stellen außerordentlich merkwürdige Gebilde dar. In der einen Dimension besitzen sie die Größe von Kolloidteilchen, während sie in den beiden anderen Dimensionen nur die Größe von Molekülen niedermolekularer Substanzen haben; der Durchmesser der Moleküle be-

³⁶⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 730 [1930].

³⁷⁾ H. Staudinger, ebenda 63, 927 [1930].

³⁸⁾ Balata besteht aus einem Gemisch von Polymerhomologen; über deren Trennung vgl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, ebenda 63, 724 [1930].

³⁹⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, LIEBIGS Ann. 488, 153 [1931].

trägt also 3 bis 4 Å. Diese Fadenmoleküle sind in Lösung wie im festen Zustande langgestreckte, starre elastische Gebilde, etwa dünnen Glasfäden vergleichbar, die 1000mal länger als breit sind. Sie sind auch in Lösung nicht zusammengeballt, wie etwa lockere Fäden, sondern ihre langgestreckte Form ist durch die Hauptvalenzkräfte, die von Atom zu Atom wirksam sind, bedingt.

Tabelle 3. Molekulargewicht vom Kautschuk.

| | $\eta_{sp} = \frac{\eta_{sp}}{c}$ (6,8 %) ¹⁾ | Molekulargewicht $M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ | Polymerisationsgrad | Kettenlänge in Å |
|----------------------------|--|---|---------------------|---------------------|
| Gereinigter Kautschuk: | | | | |
| Fraktion I | | | | |
| schwer löslich. Teil | 31 | 103 000 | 1500 | 6000 |
| Fraktion II . . . | 21,5 | 72 000 | 1000 | 4000 |
| Fraktion III | | | | |
| leicht löslich. Teil . | 13 | 43 000 | 650 | 2600 |
| Mastizierter Kautschuk . . | 7,6 | 25 000 | 370 | 1500 |
| Balata | 15,4 | 51 000 | 750 | 3000 |

¹⁾ Nach Messungen in verdünnter Lösung.

Die Eigenschaften der Kautschuklösungen, die jahrzehntelang unverständlich waren und durch die Vorstellungen eines micellaren Baues des Kautschuks keine genügende Erklärung fanden, werden nun verständlich, nachdem Bau und Länge des Kautschukmoleküls bekanntgeworden sind. Bei den Polyprenen sind, wie gesagt, polymerhomologe Reihen der Kautschuk- und Balatareihe von niedersten Produkten bis zu den höchstmolekularen bekannt. In diesen kann unmittelbar verfolgt werden, wie die „hochmolekularen“, speziell die kolloiden Eigenschaften mit zunehmender Kettenlänge immer mehr hervortreten: sie sind eine Funktion der Kettenlänge.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Holzkonservierung mit Silicofluoriden.

Von Dr.-Ing. James König und Dr.-Ing. Hans Mengele.

Laboratorium der Chemischen Werke vorm. H. & E. Albert, Wiesbaden-Biebrich.

Die Diskussion zwischen den Brander Farbwerken G. m. b. H., Brand-Erbisdorf in Sachsen, und den Rütgerswerken, Berlin, über die Auslaugbarkeit von Hölzern, welche mit $ZnSiF_6$ imprägniert wurden¹⁾, ist von uns mit großem Interesse verfolgt worden, da im hiesigen Laboratorium umfangreiche wissenschaftliche und praktische Erfahrungen über eine neues Imprägniermittel, bestehend aus Zink- und Quecksilbersilicofluoriden (Hydrarsil), vorliegen. Wir möchten daher einen Beitrag zu der Frage der Auslaugbarkeit derartig imprägnierter Hölzer geben. Da es in der Literatur noch keine Einheitsmethode für die Feststellung des Fixierungsgrades von Imprägniermitteln gibt, haben wir uns bei der Prüfung der Auslaugbarkeit zweier in letzter Zeit veröffentlichter Methoden bedient.

Wir benutzten hauptsächlich die Methode der Rütgerswerke, die entsprechend der Veröffentlichung²⁾ darin besteht, daß das zu untersuchende Splintholz in Stücke von Streichholzgröße zerkleinert und dann im Schüttelapparat mit Wasser bis zur Erschöpfung ausgelaugt wird. Die Methode der Brander Werke, Tränkung von Sägespänen mit dem Imprägniermittel, wie sie in der „Chem.-Techn. Rundschau“³⁾ beschrieben ist, haben wir nur einmal angewandt, da uns die Methode der Rütgerswerke

den Verhältnissen der Praxis näherzukommen scheint. Zur Feststellung der Eindringungstiefe der Imprägniermittel bedienten wir uns der von Schwalbe vorgeschlagenen Methode zur quantitativen Bestimmung der eingedrungenen Metalle⁴⁾.

Die Hölzer (Kiefer und Fichte) wurden mit einem Gemisch aus Hg-Zn-Silicofluoriden imprägniert, dann aus dem Splintholz $\frac{1}{2}$ cm breite Ringe herausgenommen, ein Teil zur Bestimmung von Hg und Zn, ein anderer Teil zur Bestimmung der Auslaugbarkeit verwandt. Wir erhielten auf diese Weise einen einwandfreien Überblick über das Verhältnis von fixiertem zu auslaugbarem Material. Aus unseren zahlreichen Untersuchungen geht hervor, daß fast durchweg 70–80% des aufgenommenen Zinks und etwa 90% des aufgenommenen Quecksilbers als fixiert zu betrachten sind und somit unsere Erfahrungen mit denen der Brander Farbwerke ziemlich übereinstimmen. Aus der Literatur⁵⁾ ist bekannt, daß auch die mit Sublimat getränkten Hölzer bei Behandlung mit Wasser Quecksilber abgeben. Dies wurde durch unsere eigenen Versuche bestätigt. Bei Hölzern, die mit Quecksilberchlorid einerseits und mit Zink- und Quecksilbersilicofluoriden andererseits imprägniert waren, fanden wir annähernd die gleichen Mengen auslaugbaren Quecksilbers. Eine Übersicht über die Fixierung und Auslaugbarkeit unseres Imprägniermittels zu den bekannten Mitteln gibt die umstehende Tabelle.

Nach der Methode der Brander Werke in Brand-Erbisdorf haben wir genau entsprechend deren Vorschrift⁶⁾ 100 g Sägemehl mit 1000 cm³ unseres Gemisches von $HgSiF_6$ und $ZnSiF_6$

¹⁾ Diese Ztschr. 45, 108 [1932].

²⁾ Ind. Chemist chem. Manufacturer 1931, 293.

³⁾ Chem.-Techn. Rundschau 46, 384 [1931].

⁴⁾ Chem.-Ztg. 55, 628 [1931]. Elektrotechn. Ztschr. 1931, 731.

⁵⁾ Bub, Handbuch der Holzkonservierung, 1922.

⁶⁾ Chem.-Techn. Rundschau 46, 384 [1931].