

Drucken war auch bei höheren Temperaturen in experimentell erfaßbaren Zeiten (1—4 Monate) Kristallisation im Kautschuk zu erzwingen. An Proben, die im Parallelversuch ungedrückt gelagert waren, zeigten sich keine Merkmale der Kristallisation. Der Schmelzpunkt der gebildeten Kristalle liegt zwischen $+20^{\circ}$ und $+23^{\circ}$. Die Unterkühlungstemperatur, die für eine Kristallisation im Rohkautschuk notwendig ist, kann also durch allseitigen Druck heraufgesetzt werden. Bisher sind Ergebnisse erhalten worden bei Temperaturen von $+8^{\circ}$ und 15 at und bei $+10^{\circ}$ und 25 at Druck. Die Einstellzeiten betragen rund $1\frac{1}{2}$ bis 3 Monate. Die Untersuchungen wurden im Röntgenlicht vorgenommen. Man erhielt, da die Kristallite nicht wie bei der Dehnung in einer bevorzugten Richtung geordnet waren, kein Faserdiagramm, sondern ein *Debye-Scherrer-Diagramm*.

Aus Hysteresiskurven, z. B. dem Gang der Doppelbrechung mit der Dehnung, war zu schließen, daß sich nach genügend langer Wartezeit an jedem Meßpunkte ein Gleichgewicht zwischen kristalliner Substanz und Schmelze einzustellen vermag³⁾. Inwieweit dieses Gleichgewicht vom Druck abhängig und innerhalb welchen Temperaturbereiches es temperaturabhängig ist, wurde durch Aufstellung von Gleichgewichts- und Schmelzkurven an vulkanisiertem Kautschuk festgestellt. Ein Maß für die Menge kristallisierter Substanz ist in den Werten der Doppelbrechung gegeben, die in Beziehung gesetzt wurde zu den jeweiligen Spannungswerten. Diese geben, entsprechend obigen Ausführungen, ein Maß für den im Kautschuk herrschenden Druck an. Für jeden Spannungswert erhielt man, wenn die Doppelbrechung nach Einstellung des Gleichgewichtes bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, eine Schmelzkurve, aus deren Gang man erstens auf eine nicht einheitliche Substanz im Kautschuk (Mischkristalle nach Thießen und Wittstadt)⁴⁾ und auf eine bestimmte Temperatur schließen konnte, oberhalb derer keine Kristallisation mehr möglich ist. Verbindet man diese Temperaturpunkte der einzelnen Kurven, so erhält man die wahre Schmelzkurve des Kautschuks, die in Analogie zu den Beobachtungen von v. Susich⁵⁾ (Röntgenreflex-Dehnungsdiagramm) das Gebiet, in dem durch Drucksteigerung Kristallisation erzwungen werden kann, von dem Gebiet trennt, in dem nur Schmelze existiert. Mit steigendem Druck steigt der Schmelzpunkt der einzelnen Komponenten zu höheren Temperaturen, und der Schmelzpunkt der beständigsten Komponente folgt der wahren Schmelzkurve.

Werden die gemessenen Doppelbrechungswerte in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen, so erhält man für jede Temperatur eine Kurve, auf der das Gleichgewicht zwischen kristalliner Substanz und Schmelze mit veränderlichem Druck verläuft. Bis zu 45 g/mm² Spannung haben die Kurven für alle Temperaturen die gleichen Werte. Hier beginnt die Temperaturabhängigkeit, und die Kurven verlaufen getrennt S-förmig bis zu ihrem Endpunkt, der bei der größtmöglichen Spannung am Nerv des Kautschuks erreicht ist. Werden die Werte für die prozentuale Längenzunahme, die man durch Spannen von Kautschukbändern unter konstanter Spannung während bestimmter Zeiten messen kann, im Verhältnis zur jeweiligen Spannung aufgetragen, so ergibt sich die Differentialkurve zu der Gleichgewichtskurve bei gleicher Temperatur.

Mit Hilfe der von W. Kuhn vertretenen Anschauungen über eine Entknäuelung der Moleküle beim Spannen zusammen mit der Auffassung des druckabhängigen Gleichgewichtes zwischen Kristallen und Schmelze ist man in der Lage, eine einfache Erklärung für die Elastizität des Kautschuks und kautschukähnliche Elastizität (reversible Dehnung bis 800% und darüber) an anderen Stoffen über den gesamten Dehnungsbereich zu geben.

Dr. R. Kohlhaas: „Röntgenographische Untersuchungen von definierten Einkristallen des Palmitinsäurecetylestere.“

Die Röntgenuntersuchung des Esters wurde durchgeführt zur Stützung der mit Elektronenstrahlen erhaltenen Ergebnisse⁶⁾

³⁾ Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von W. Wittstadt.

⁴⁾ P. A. Thießen u. W. Wittstadt, Z. physik. Chem., Abt. B, **29**, 359 [1935].

⁵⁾ G. v. Susich, Naturwiss. **18**, 915 [1930].

⁶⁾ P. A. Thießen u. Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 216—231 [1937].

und zur Entscheidung der Frage, ob das Cetylpalmitat, dessen Moleküllänge dem Doppelmolekül von Palmitinsäure entspricht, in Kristallform in einfachen oder in Doppelmolekülen vorkommt; in letzterem Fall würde es sich wie ein normales Paraffin mit ungerader C-Zahl verhalten. Die Darstellung des Kristallmaterials wurde mit größter Sorgfalt durchgeführt, um Einkristalle mit definierter Zusammensetzung zu bekommen. Umwandlungen wurden nicht gefunden. Die optische Untersuchung der dünnen, rautenförmigen Einkristalle ergab eindeutig monokline Symmetrie; die Blättchenebene ist demnach die Basis (001). Die röntgenographische Untersuchung wurde durchgeführt mit Aufnahmen nach der Drehkristallmethode und mit Hilfe von Goniometeraufnahmen nach Schiebold-Sauter. Für den Elementarkörper wurden folgende Abmessungen ermittelt: $a = 5,61 \text{ \AA}$, $b = 7,415 \text{ \AA}$, $c \cdot \sin \beta = 77,87 \text{ \AA}$, $\beta = 61,3^{\circ}$. Der Ester muß also in Form von Bimolekülen vorliegen, was besonders durch die Goniometeraufnahmen in eindeutiger Weise bewiesen wurde. Die umfangreiche Ebenenstatistik führte unmittelbar zur Raumgruppe C_{2h}^5 . Die Diskussion der Intensitäten ergab die Basiskoordinaten für die Moleküllage und als Mittel für den C—C-Abstand 1,27 Å. Die Bildung des Bimoleküls kommt nicht wie bei den ungeraden Paraffinen durch ein Symmetriezentrum, sondern durch die Wirkung der Gleitspiegelebene der Raumgruppe zustande. Zum Schluß wurde noch mitgeteilt, daß der ganz ähnlich gebaute Dicetyläther einen dem Palmitat fast identischen Elementarkörper aufweist.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

220. Sitzung am 13. November 1937.

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg: „Über die Konstitution der Cellulose.“

Der Vortrag gibt einen Überblick über die Entwicklung unserer Vorstellungen vom Bau des Moleküls der Cellulose. (Bezüglich der Einzelheiten kann auf die Veröffentlichungen in den Berichten⁷⁾ und auf das zusammenfassende Referat in den Naturwissenschaften⁸⁾ verwiesen werden.)

Nach den Untersuchungen des Vortr. besitzt die native Cellulose in der Baumwolle, im Flachs und anderen Fasern einen Polymerisationsgrad von mindestens 3000. Der Polymerisationsgrad der technischen Cellulosen und Cellulosederivate beträgt dagegen nur durchschnittlich etwa 300, allein bei Acetylcellulosen liegt der Wert etwas höher. Daher ist die Knickfestigkeit der technischen Produkte geringer als die der natürlichen Cellulosen. Die Knickfestigkeit steigt mit der Länge der Fasermoleküle, d. h. mit dem Polymerisationsgrad an. Bei Polymerisationsgraden von etwa 600 und darüber ist praktisch dieselbe Knickfestigkeit wie bei Naturprodukten erreicht und der Unterschied in der Festigkeit zwischen natürlichen und künstlichen Stoffen praktisch gleich Null geworden. Es ist daher das Bestreben bei der technischen Verarbeitung der Cellulose dahin zu richten, den Polymerisationsgrad der Kunstprodukte noch auf mindestens das Doppelte zu steigern, eine Aufgabe, die durthaus im Bereiche des technisch Erreichbaren liegt.

Zum Schluß zieht der Vortr. Vergleiche zwischen den Erfahrungen in der Cellulosechemie und wichtigen biochemischen Problemen. Die langen Ketten der Cellulosemoleküle können durch außerordentlich geringe Mengen von Oxydationsmitteln gesprengt werden, dadurch verändern sich die Eigenschaften der Cellulose, die vom Polymerisationsgrad abhängig sind, ganz wesentlich. So kann eine unlösliche und begrenzt quellbare Substanz durch die Einwirkung von nur 0,01% eines Oxydationsmittels in eine lösliche und unbegrenzt quellbare Substanz übergeführt werden. Es liegt nahe zu vermuten, daß Vitamine und Hormone, die in so geringen Mengen große physiologische Veränderungen hervorrufen, dies in ähnlicher Weise durch Veränderung des Polymerisationsgrades der hochmolekularen Eiweißsubstanzen bewirken.

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 [1937], 179. Mitteil.

⁸⁾ Naturwiss. **25**, 673 [1937].