

105. H. Staudinger und H. F. Bondy:
Über Isopren und Kautschuk, 19. Mitteil.¹⁾: Über die Molekülgröße
des Kautschuks und der Balata.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 10. Februar 1930.)

In der voranstehenden Arbeit wurde festgestellt, daß in einer sehr verdünnten Lösung von Balata in organischen Lösungsmitteln Makromoleküle und nicht Micellen gelöst sind. Gleiches gilt für den Kautschuk. Auf Grund obiger Feststellungen kann man aus Viscositäts-Bestimmungen das Molekulargewicht des Kautschuks und der Balata berechnen mittels der in einer früheren Arbeit²⁾ entwickelten Gleichung: $M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$. Dabei ist Voraussetzung, daß die Moleküle von Kautschuk und Balata die Form von Fäden resp. Doppelfäden haben³⁾. Es ist ferner nötig, die Konstante K_m zu bestimmen, und diese läßt sich bei niedermolekularen Produkten berechnen, bei denen sowohl das Durchschnitts-Molekulargewicht wie auch die Viscosität von Lösungen zu bestimmen ist. Solche hemi-kolloiden Abbauprodukte wurden durch Erhitzen von Kautschuk und Guttapercha in Tetralin resp. Xylol erhalten⁴⁾. Aus 4 verschiedenen Präparaten ergibt sich nach folgender Tabelle die Konstante: 0.3×10^{-3} ⁵⁾.

Tabelle I.

Substanz	Molgewicht in in Benzol	relativ. Viscosität $\eta_r = \eta_c/\eta_L$ ein. 0.25-mol. Lösg. i. Benzol	Spezif. Viscosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	η_{sp}/c	$K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} \cdot 10^3$
Kautschuk, in Tetralin abge- baut	3400	1.263	0.263	1.052	0.31
Kautschuk, in Xylol abgebaut	4250	1.285	0.285	1.140	0.27
Guttapercha, in Tetralin abge- baut	6400	1.507	0.507	2.028	0.32
Guttapercha, in Xylol abgebaut	2700	1.200	0.200	0.800	0.30

Merkwürdig ist dabei, daß die Konstanten für Kautschuk und Guttapercha die gleichen sind, obwohl diese Kohlenwasserstoffe nach unserer

¹⁾ 18. Mitteil. siehe voranstehend.

²⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. 63, 222 [1930].

³⁾ In einer anderen Arbeit gehen wir auf die Annahme von Fikentscher u. H. Mark (Kautschuk 1930, 2) ein, die für das Kautschuk-Molekül die Form einer Spirale annehmen. ⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

⁵⁾ Obwohl die Konstante relativ wenig schwankt, möchten wir diesen Wert als einen vorläufigen bezeichnen. Bei hemi-kolloiden Cyclo-kautschuken, die in großer Zahl untersucht worden sind, ist die Konstante etwas geringer, diese Moleküle haben aber nicht denselben Bau wie die Moleküle des Kautschuks.

Annahme stereoisomer sind, und zwar Kautschuk die *trans*-Form, Gutta-percha die *cis*-Form darstellt⁶⁾ — Balata ist im wesentlichen identisch mit der Guttapercha —, während bei einem anderen Stereoisomeren, nämlich dem Dichlor-äthylen, die *trans*-Form viscoser ist, als die *cis*-Form⁷⁾.

Um das Molekulargewicht von Kautschuk und Balata zu berechnen, bestimmten wir die Viscosität ihrer Lösungen in so geringer Konzentration, daß die Lösungen der Eukolloide denen der Hemi-kolloide ungefähr äquiviscos waren. Aus den so gefundenen Werten für die spezif. Viscosität errechnen wir die spezif. Viscosität einer grundmolaren Lösung unter der Annahme, daß die Viscosität proportional der Konzentration steigt. Daß dies für geringe Konzentrationen tatsächlich der Fall ist, zeigen folgende Versuche, in denen der Wert η_{sp}/c bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt wurde. Aus der nachstehenden Tabelle ersieht man, daß bei niederen Konzentrationen dieser Wert annähernd konstant ist, in 0.1-molarer Lösung dagegen schon Abweichungen eintreten.

Tabelle II: Leichter lösliche Kautschuk-Fraktion.

Molarität c	Ausflußzeit in Sek. im Ostwaldschen Viscosimeter (Benzol: 41.4)	Spezif. Viscosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	η_{sp}/c	Abweichungen von η_{sp}/c in %
0.01	47.88	0.157	15.7	—
0.025	57.5	0.389	15.5	—1 %
0.05	79.1	0.911	18.2	16 %
0.1	142.0	2.430	24.3	55 %

Tabelle III: Schwerer lösliche Kautschuk-Fraktion.

Molarität c	Ausflußzeit in Sek. im Ostwaldschen Viscosimeter (Benzol: 41.4)	Spezif. Viscosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	η_{sp}/c	Abweichungen von η_{sp}/c in %
0.01	50.5	0.220	22.7	—
0.025	63.9	0.543	21.8	—1 %
0.05	101.1	1.442	28.9	31 %
0.1	189.0	3.565	35.7	62 %

Tabelle IV: Balata, unfractioniert.

Molarität c	Ausflußzeit in Sek. im Ostwaldschen Viscosimeter (Benzol: 41.4)	Spezif. Viscosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	η_{sp}/c	Abweichungen von η_{sp}/c in %
0.01	48.0	0.159	15.9	—
0.025	57.4	0.386	15.4	—3 %
0.05	73.4	0.773	15.5	—2 %
0.1	118.8	1.870	18.7	+17 %
0.25	355.0	7.575	30.3	+90 %

⁶⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929]; H. Staudinger, Kautschuk 1929, Heft 6.

⁷⁾ W. Herz, Ztschr. Elektrochem. 23, 24 [1917].

Aus diesen bei niederen Konzentrationen bestimmten spezif. Viscositäten errechnet sich für eine unfraktionierte Balata nach Tabelle V das Molekulargewicht 51000, für eine in Äther leicht lösliche Fraktion eines nach R. Pummerer gereinigten Kautschuks das Molekulargewicht 52000, für eine schwerer lösliche Fraktion das Molekulargewicht 73000.

Tabelle V: Molekulargewichts-Berechnung.

Substanz	Viscosität, gemessen in der Molarität	Spezif. Viscosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$	η_{sp}/c	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_{sp}}$ $K_{sp} = 0.3 \times 10^{-3}$
Balata	0.025	0.386	15.4	51 000
Kautschuk, leichter lösliche Fraktion	0.025	0.389	15.5	52 000
Kautschuk, schwerer lösliche Fraktion	0.025	0.543	21.8	73 000

Eine derartige Größe von Kautschuk- und Guttapercha-Molekülen ist schon früher von W. A. Caspari⁸⁾ auf Grund von osmotischen Messungen angenommen worden. In der neueren Zeit hat man auf Grund von anderen Anschauungen über den Bau von Kolloidteilchen diese Werte als Micellgewichte bezeichnet, so z. B. R. Pummerer⁹⁾, Kröpelin¹⁰⁾, K. H. Meyer und H. Mark¹¹⁾. Kürzlich hat dann Wo. Ostwald¹²⁾ dargelegt, daß die Grenzwerte für die Micellgewichte entsprechend den Anschauungen Casparis als Molekulargewichte bezeichnet werden können.

Durch vorliegende viscosimetrische Untersuchungen werden nun die durch die chemischen Untersuchungen¹³⁾ gestützten Auffassungen über die Größe der Makro-moleküle bestätigt. Diese Moleküle haben, wenn sie hochmolekulare Ringe darstellen, welche Doppelfäden verglichen werden können, eine Länge von ca. 2000 Å; wenn sie einfache Fadenmoleküle sind, eine solche von ca. 4000 Å, erreichen also in diesem Falle in einer ihrer Dimensionen die Wellenlänge des sichtbaren Lichts.

⁸⁾ W. A. Caspari, Journ. chem. Soc. London **105**, 2639 [1914]; C. **1914**, I 1194.

⁹⁾ R. Pummerer, B. **60**, 2167 [1927].

¹⁰⁾ Kröpelin u. Brumshagen, B. **61**, 2441 [1928].

¹¹⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1947 [1928].

¹²⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **49**, 60 [1929].

¹³⁾ H. Staudinger u. J. Fritsch, Helv. chim. Acta **5**, 787 [1922].