

Unter Benützung dieser Methode wird das in einigen natürlichen Eiweisstoffen vorkommende Leucin auf seinen Gehalt an „unerwünschten“ Antipoden ($d(-)$ -Leucin) geprüft.

Rosshaarproben von zwei alten Pferden ergaben einen Gehalt an $d(-)$ -Leucin von 3,3 und 1,6 %, die Probe von einem jungen (7-jährigen) Pferde 0 % $d(-)$ -Leucin. Es ist also möglich, dass mit fortschreitendem Alter eine Abnahme des optischen Reinheitsgrades eintritt.

In einer Probe von Casein (aus Milch) wurde kein $d(-)$ -Leucin gefunden.

Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, dass weder bei der Hydrolyse der Eiweisstoffe noch bei der nachfolgenden Veresterung und Reingewinnung des Esters durch Destillation eine innerhalb der Nachweisgrenzen liegende Racemisierung stattfindet.

Der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* sprechen wir für die Mittel, die uns zur Durchführung dieser Arbeit gewährt wurden, unsern Dank aus.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

196. Sur la mobilité des molécules étrangères dissoutes dans le caoutchouc

par Jean Haegel.

(11 X 44)

Les théories actuelles de l'élasticité du caoutchouc voient l'origine de ce phénomène dans l'agitation thermique des molécules qui le composent¹⁾²⁾³⁾. Un point capital en est la liberté de cette agitation tant qu'elle n'intéresse que des parties de ces très longues molécules, et en même temps l'impossibilité des grands déplacements browniens qui en modifieraient profondément la constellation. Ces propriétés doivent se trouver vérifiées même dans le caoutchouc ne contenant aucun solvant qui le gonflerait.

Un moyen commode d'étudier cette agitation thermique est fournie par l'étude de la mobilité des molécules étrangères ou des parties de ces molécules à l'état dissous dans le caoutchouc. Il est pratique d'utiliser, à cet effet, des corps colorés.

Les recherches qui ont déjà été faites dans le même laboratoire n'ayant pas épuisé la question et ayant fourni des résultats assez inattendus, il nous a paru justifié d'en continuer l'étude.

¹⁾ E. Wöhlisch, Verh. physik.-med. Ges. Würzburg [N. F.] **51**, 53 (1926).

²⁾ K. H. Meyer, v. Susich et Valko, Koll. Z. **59**, 208 (1932).

³⁾ W. Kuhn, Koll. Z. **68**, 2 (1934); Z. angew. Ch. **51**, 640 (1938).

A. Travaux antérieurs.

*H. Suhr*¹⁾ a conduit les premières expériences tendant à mettre en évidence la diffusion de molécules étrangères dans le caoutchouc. Dans la partie de son travail qui nous intéresse, nous trouvons trois séries d'essais sur la diffusion dans le caoutchouc vulcanisé gonflé par du benzène, dans du caoutchouc vulcanisé tel quel sans solvant, et enfin des essais ayant pour but de mettre en évidence une orientation du colorant après une extension rapide, en se servant du dichroïsme que devrait, dans ces conditions, présenter une lamelle de caoutchouc colorée.

Les corps mis en œuvre ont été les suivants: Carotène (P. M. 536), distéarate du p,p'-azophénol (P. M. 746), et 4 autres colorants à très longues molécules, de P. M. échelonnés entre 1086 et 1250.

L'auteur constate que dans du caoutchouc gonflé de benzène, la coloration homogène de la lamelle de 1 à 2 mm. d'épaisseur demande avec du carotène quelques minutes, avec le distéarate de l'azophénol une heure, et avec les deux colorants de poids moléculaire le plus élevé 25 à 30 heures.

Dans le caoutchouc libre de tout solvant, l'auteur n'arrive à mettre en évidence aucune diffusion des 4 derniers colorants, même après des mois. (L'auteur n'indique cependant pas si pendant ces essais de longue durée, les lamelles étaient protégées de l'oxydation, car pour leur coloration elles ont été plongées dans du benzène, ce qui enlève les antioxydants incorporés normalement au caoutchouc).

Dans la troisième série d'essais, la lamelle est montée dans un appareil où elle peut être étendue brusquement. Un dispositif optique permet de mettre en évidence un dichroïsme éventuel au moment même où l'extension est terminée. Le colorant utilisé est le carotène. Aucun effet de ce genre n'a été constaté par l'auteur.

Le temps, mesuré par nous, mis par cet appareil pour étendre à 100% la lamelle de caoutchouc est d'environ 7/1000 de seconde, donc supérieur à celui estimé par l'auteur. Dans ces conditions, il faut revoir ses conclusions.

*W. Kuhn, H. Suhr et K. Ryffel*²⁾ ont complété le travail précédent, et observent les faits suivants: Dans le caoutchouc vulcanisé gonflé par du benzène, une augmentation du poids moléculaire des substances dissoutes de 500 à 1200 fait baisser la constante de diffusion d'un facteur 200 au lieu du facteur 1,5 que l'on attendrait. La constante de diffusion du phénol dans le caoutchouc non gonflé est indiquée comme étant égale à 10^{-11} , mais une erreur s'est glissée dans ce travail, et la vraie valeur de 10^{-8} est donnée dans une publication postérieure³⁾. Les essais tendant à mettre en évidence une orientation du colorant par une extension rapide de la lamelle de caoutchouc ont été repris avec le même dispositif et un colorant de P. M. 1250 (le même que celui dont nous nous sommes servis, voir plus bas). Dans ces conditions, ces auteurs ont constaté une orientation durable du colorant dans le caoutchouc étendu. Ceci aurait indiqué une constante de diffusion égale pratiquement à zéro, et aurait confirmé, à l'aide d'une méthode bien plus sensible, les résultats déjà indiqués par *Suhr* et retrouvés dans cette publication, sur la diffusion de ces colorants de poids moléculaire élevé, dans le caoutchouc non gonflé. Ces auteurs ont toutefois cru bon d'être prudents dans leurs conclusions.

Cependant, des essais actuellement en cours et faits dans ce même laboratoire par *F. Grün* tendent à montrer que la constante de diffusion de ce colorant dans le caoutchouc vulcanisé est loin d'être infiniment petite, ce qui l'a conduit à penser que cette orientation durable avait une autre origine. Il était donc intéressant d'en entreprendre une étude détaillée.

Il reste de tout cela que la diffusion des molécules étrangères dissoutes dans le caoutchouc se fait dans des conditions très anormales, et que les règles simples, posant

¹⁾ *H. Suhr*, thèse Kiel 1939.

²⁾ *W. Kuhn, H. Suhr et K. Ryffel*, *Helv. phys. acta* **16**, 497 (1941).

³⁾ *W. Kuhn et K. Ryffel*, *Z. physiol. Ch.* **276**, 160 (1942).

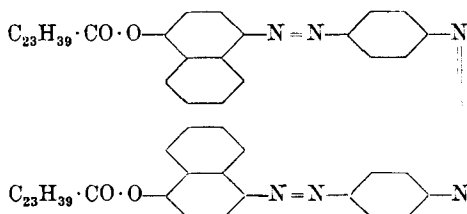
des rapports entre poids moléculaire du corps dissous, viscosité du solvant et constante de diffusion ne sont pas applicables telles quelles pour décrire les phénomènes qui se passent pour les corps dissous dans le caoutchouc. En effet, dans un certain intervalle de poids moléculaire la constante de diffusion décroît infiniment plus vite que dans un liquide ordinaire.

B. Notre travail.

Le but principal de notre travail a été de reprendre à l'aide d'un appareil plus perfectionné, les essais déjà conduits par *Suhr* et par *Kuhn*, *Suhr* et *Ryffel*, ayant pour but de déceler une orientation éventuelle des longues molécules d'un colorant par l'extension rapide de la lamelle de caoutchouc où elles sont dissoutes, en profitant du dichroïsme que doit présenter le colorant orienté. Ces essais ont en effet l'intérêt suivant: On a vu dans le paragraphe précédant que la diffusion dans le caoutchouc des corps à poids moléculaire élevé est très anormale par rapport à celle des petites molécules, la mesure de la constante de diffusion étant faite de la façon habituelle, c.à.d. en analysant la libre diffusion sur un parcours d'au moins disons 1/10 de millimètre. Il était intéressant de savoir si cette anomalie se fait également sentir pour des parcours de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires elles-mêmes.

A cet effet, soit une lamelle de caoutchouc colorée par un corps à longue chaîne moléculaire. Supposons qu'un dispositif quelconque l'étende instantanément à un moment donné, jusqu'à plusieurs fois sa longueur initiale. Il en résultera que les molécules colorantes se verront partiellement orientées parallèlement à la direction de l'extension. L'examen optique indiquera alors un dichroïsme de la lame de caoutchouc. Mais ce dichroïsme aura tendance à disparaître par suite de la diffusion des molécules colorantes, en suivant une fonction exponentielle décroissante, et l'on pourra admettre en première approximation que le temps de relaxation de ce phénomène sera égal au temps mis par les molécules pour diffuser sur une distance égale à leur demi-longueur. Ceci permettra d'estimer la constante de diffusion sur des parcours de quelques dizaines d'*Ångström*. Il s'agit en somme, puisque nous avons affaire à une molécule longue et flexible, de mesurer le temps mis par la micro-diffusion des différentes parties de la molécule pour détruire l'orientation qui existait au début.

Or, le résultat négatif des essais faits par *Suhr* était dû à la diffusion relativement rapide du carotène et à la sous-estimation du temps mis par son appareil à faire l'extension. Nous avons repris ces essais avec un dispositif plus perfectionné, et en colorant la lamelle de caoutchouc à l'aide d'un colorant à très longue chaîne, de P.M. 1250 déjà utilisé par *Suhr* pour des mesures de diffusion et par *Kuhn*, *Suhr* et *Ryffel* pour des expériences d'orientation:



$C_{23}H_{39} \cdot CO$ est un mélange des restes d'acides 9- et 10-phényl-stéariques. La longueur totale de cette molécule peut être estimée à env. 80Å. Sa constante de diffusion pour de longs parcours est env. 10^{-11} à 10^{-12} (d'après des mesures non encore publiées de *F. Grün*).

Si la même constante est valable pour la diffusion sur de très petits parcours, le temps de relaxation du dichroïsme devrait être:

$$\lambda = \frac{x^2}{2D}$$

$$\frac{(40 \times 10^{-8})^2}{2 \times 10^{-12}} > \lambda > \frac{(40 \times 10^{-8})^2}{2 \times 10^{-11}}$$

$$10^{-1} \text{ sec.} > \lambda > 10^{-2} \text{ sec.}$$

λ = temps de relaxation, x = parcours,
D = constante de diffusion.

Or, nous avons vu que *Kuhn, Suhr* et *Ryffel* avaient constaté avec ce colorant un dichroïsme durable. Ceci nous a conduit à faire une étude plus complète des phénomènes optiques qui accompagnent l'extension du caoutchouc coloré avant d'aborder l'objet principal de notre travail, afin d'éliminer si possible ce qui, selon toute probabilité, était un phénomène parasite.

a) *Etude du dichroïsme durable dû à l'extension du caoutchouc coloré ou non.*

Déjà *Kundt* en 1874¹⁾ avait observé que le caoutchouc fortement étendu était dichroïtique. Le phénomène est très facile à observer même au moyen de dispositifs de fortune.

Pour en faire l'étude spectrographique, nous avons placé la lamelle de caoutchouc étendue entre deux plaques de verre, avec interposition d'un liquide d'immersion convenable²⁾, car sa surface est toujours rugueuse. A travers la lamelle ainsi rendue transparente, et placée à la pupille d'un système optique, nous avons projeté sur la fente d'un spectrographe l'image d'un prisme double de *Rochon*, composé de deux moitiés accolées, polarisant la lumière l'une parallèlement et l'autre perpendiculairement à l'extension du caoutchouc. La source de lumière était un arc au fer. Cette image, en l'absence de caoutchouc, est un petit rectangle lumineux, composé de deux moitiés également éclairées, et correspondant aux deux moitiés du prisme. Si on intercale alors dans le trajet de la

¹⁾ *Kundt*, Pogg. Ann. **151**, 125 (1874), cité d'après *C. Pulfrich*, Thèse Bonn (1881) et Ann. Phys. **14**, 177 (1881) et *Scherrer-Toss*, Ann. Phys. **6**, 278 (1879).

²⁾ Solution de LiBr dans le glycérol (*Suhr*, loc. cit.) ou de HgI_2 , 2 KI ou de CdI_2 , 2 KI dans l'eau, amenées à l'indice de réfraction $n_D = 1,52$ (presques saturées).

lumière un objet dichroïtique, l'intensité lumineuse sera différente dans les deux moitiés de l'image.

La lamelle de caoutchouc¹⁾ étendue étant mise en place, on s'aperçoit que l'image du prisme de *Rochon* revêt l'aspect de la fig. 1 (planche I, p. 1680).

La partie correspondant au rayon dont le vecteur électrique est perpendiculaire à la direction de l'extension est nette. Par contre le rayon parallèle paraît très affaibli; il est fortement diffusé, mais seulement dans le plan perpendiculaire à la direction de l'extension²⁾. Ceci nous interdit évidemment de conclure sur l'existence d'un dichroïsme vrai du caoutchouc, car nous ignorons la quantité de lumière polarisée parallèlement à l'extension, perdue par diffusion. (*Scherrer-Toss* (loc. cit.) avait déjà soupçonné en 1879 le rôle de la diffusion dans le dichroïsme du caoutchouc).

Nous avons alors, à l'aide d'un miroir oscillant, fait se déplacer de gauche à droite et de droite à gauche, l'image de la fig. 1 sur la fente du spectrographe, de façon à faire l'intégration automatique de la lumière diffusée. Nous avons alors constaté la présence effective d'un dichroïsme vrai, s'étendant sur toute la bande d'absorption dans le visible et le proche ultra-violet du caoutchouc utilisé (jaune clair). Le rayon polarisé parallèlement à l'extension était plus affaibli que celui polarisé perpendiculairement. La fig. 2 est identique à la fig. 1, mais on a intégré la lumière diffusée. Ceci fait apparaître le dichroïsme vrai du caoutchouc étendu. (Il reste naturellement la possibilité d'une assez forte perte par diffusion dans la direction d'entrée de la lumière.)

Mais nous avons vite été intrigué par la grande irrégularité de ce phénomène de double diffusion (ou *dyndallisme*), tantôt très intense, tantôt à peine visible ou inexistant. Ceci ne rendait que plus intéressant la question de savoir quelle hétérogénéité optique était responsable de cette diffusion de la lumière.

Au point de vue optique cette apparition s'explique bien si on admet que les particules qui la produisent sont allongées, orientées parallèlement à la direction d'extension, et de dimensions transversales du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière employée, ou un peu plus grandes.

En effet, avec une suspension de particules sphériques petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, l'effet *Tyndall* a son maximum dans la direction qui est à la fois perpendiculaire à la direction du faisceau incident et au plan de polarisation de ce faisceau.

Si les particules sont allongées et orientées parallèlement, seul le rayon polarisé parallèlement à la direction d'orientation des particules donne un effet *Tyndall*. Si les particules deviennent grandes par rapport à la longueur d'onde de la lumière employée, le maximum se déplace vers la direction de sortie du rayon incident.

C'est bien ce que la fig. 1 nous montre. L'angle d'ouverture des rayons diffusés est env. de 10°.

Remarquons d'ailleurs que l'exploitation quantitative de ce phénomène à l'aide de la théorie de *Rayleigh* étendue par *Mie*, *Mög-*

¹⁾ Dans tous nos essais nous nous sommes servis de caoutchouc pur faiblement vulcanisé à chaud, sans addition de corps étrangers. Il était transparent et jaune clair.

²⁾ *Schwarzenbach*, *Helv. phys. acta* 12, 270 (1939), fait une observation analogue mais non identique.

lich, *Blumer* etc., pour en tirer des conclusions sur la forme des particules et leur grandeur, est très délicate sinon impossible. En effet, non seulement pour cet ordre de grandeur des particules les phénomènes deviennent très complexes, mais encore, si l'on connaît les indices de réfraction du caoutchouc selon les deux directions principales, on ignore ceux des particules responsables de la diffusion.

Il reste à se demander quelles sont ces particules, qui pourraient très bien être des impuretés du caoutchouc.

On est vite frappé de l'irrégularité de l'apparition du phénomène. Certaines lamelles le donnent facilement pour des extensions faibles, d'autres ne semblent rien donner même pour de fortes extensions. Mais on s'aperçoit que si l'on attend assez longtemps (qqf. 8 jours) toutes les lamelles le donnent. L'effet augmente beaucoup si on refroidit vers 0°. Il disparaît totalement à une température comprise entre 30° et 70°, qui croît avec le degré d'extension et le temps depuis lequel la lamelle est étendue. Au-dessus de cette température on n'observe plus ni dityndallisme ni dichroïsme (fig. 3).

Ceci suggère immédiatement que les particules responsables ne sont autres que les cristallites de caoutchouc, qui sont d'ailleurs beaucoup mieux orientés pour une extension donnée que les molécules elles-mêmes. On sait que le point de fusion des cristallites croît avec l'extension et le temps¹). On sait d'autre part que pour les mêmes extensions pour lesquelles nous avons aperçu cet effet, la double réfraction croît avec le temps²), indice de cristallisation. Les irrégularités d'apparition seraient alors dues à la présence ou à l'absence de germes cristallins. Un caoutchouc longtemps stocké donne très rapidement (30 sec.) un effet déjà net pour 150 % d'extension, tandis que si le caoutchouc a été préalablement chauffé à 40–50°, ou gonflé dans le benzène pour couper les lamelles sur un microtome à congélation, ce qui fait fondre les germes, il faut souvent attendre plusieurs jours. Il s'agit d'une surfusion. On observe d'ailleurs facilement et sans appareil que la cristallisation du caoutchouc étendu ou non (dans ce cas non vulcanisé), se traduit par une opacification qui disparaît si on détruit la cristallisation par échauffement ou déformation mécanique.

Mais même dans les cas les plus défavorables, à la température ordinaire, ce phénomène met plusieurs secondes à se produire et ne peut gêner les observations faites dans les premières fractions de seconde qui suivent une extension pratiquement instantanée.

Les lamelles de caoutchouc utilisées dans les essais précédents avaient une épaisseur de 2–3 mm non étendues. Si on étend une lamelle de seulement 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur, ces effets sont trop

¹) *Susich*, *Naturwiss.* **18**, 915 (1930); *K. H. Meyer*, *Naturwiss.* **26**, 199 (1938); *Van Rossem et Lotichius*, *Kautschuk* **5**, 2 (1929), cité d'après *K. H. Meyer et H. Mark*, *Hochpolymere Chemie*, II, p. 154, Leipzig 1940.

²) *Thiessen et Wittstadt*, *Z. physikal. Ch. [B]* **41**, 33 (1938).

faibles pour être visibles. Mais colorons¹⁾ cette lamelle à l'aide d'un colorant convenable, à très longue chaîne, par exemple celui dont nous avons donné la formule plus haut. Si on étend la lamelle ainsi colorée on constate après un temps analogue à celui qui était nécessaire à la cristallisation du caoutchouc non traité, l'apparition d'un fort dichroïsme évidemment dû au colorant, du fait de la faible épaisseur du caoutchouc. Ce dichroïsme n'a rien à voir avec une orientation des molécules colorantes due à l'extension même du caoutchouc. Il n'apparaît en effet que bien après la fin de cette extension, alors que la diffusion naturelle du colorant aurait dû avoir détruit depuis longtemps son orientation. De plus il croît avec le temps. Ceci suggère de rattacher cet effet à ceux dont nous parlions plus haut, qui se ramènent à une cristallisation du caoutchouc. Ce rapport s'impose encore plus quand on essaie de chauffer la lamelle étendue et dichroïtique: on constate pour la même température où la cristallisation disparaissait, la disparition du dichroïsme. Par contre le refroidissement l'augmente beaucoup. Les circonstances nous ont empêché de faire des essais sérieux avec d'autres substances, mais on constate facilement que cet effet dépend fortement de la nature du colorant utilisé.

L'hypothèse la plus simple serait d'admettre que les cristallites qui se forment dans le caoutchouc adsorbent ou dissolvent le colorant à longue chaîne, en l'orientant dans une direction privilégiée par rapport au cristallite. Or, les cristallites eux-mêmes sont très bien orientés dans une lamelle étendue. Le colorant se trouve lui-même orienté, de sorte qu'il n'absorbe plus de la même façon la lumière polarisée parallèlement ou perpendiculairement à la direction de ses groupes chromophores.

De l'intensité des noircissements de la plaque photographique pour les rayons polarisés parallèlement et perpendiculairement à la direction de l'extension, on peut, en admettant que le colorant soit totalement dichroïtique, calculer la proportion du colorant orientée. L'affaiblissement des faisceaux lumineux est de ~ 1000 après passage dans la lamelle. Le rapport des deux noircissements pour une extension de 200 % est de $\sim \frac{1}{2}$ à $\frac{1}{4}$. Il vient que dans ces conditions 10 à 20 % du colorant est orienté par les cristallites. Ceci est également une limite supérieure du quantum de caoutchouc cristallisé dans ces conditions, si on admet que le colorant orienté était à l'endroit même où la cristallisation s'est faite. Or, il est bien évident que les molécules peuvent se déplacer par diffusion pour gagner un cristallite, ce qui empêche toute évaluation précise.

¹⁾ Toutes les colorations ont été faites de la façon suivante: la lamelle était immergée dans une solution benzénique de colorant, ou elle se gonfle, après quoi le colorant y diffuse assez rapidement. Puis le benzène est évaporé sous vide vers 50° (*Suhr*, loc. cit.).

Remarquons en passant que cette explication du dichroïsme du caoutchouc coloré étendu s'applique aussi au dichroïsme du caoutchouc naturel, car si celui-ci est purifié, il ne présente pas de bande d'absorption dans le visible, et son dichroïsme provient donc des colorants étrangers qu'il renferme et qui lui donnent sa couleur jaune.

On a vu que ces effets que nous avons passés en revue ne peuvent pas nous gêner dans la mesure du dichroïsme du caoutchouc coloré très rapidement, si cette mesure est faite immédiatement après l'extension. La cristallisation n'aura pas encore eu le temps d'intervenir.

b) *Recherche d'un dichroïsme temporaire dû à l'extension rapide du caoutchouc coloré.*

1. *Appareil.*

Nous avons utilisé dans ces recherches un appareil d'extension que nous avons conçu dans un autre but, pour lequel il était important que l'extension se fasse non seulement très rapidement, mais encore de façon linéaire. Nous ne pourrions donc pas nous servir comme *Suhr* d'un ressort déclenché brusquement pour étendre le caoutchouc, car l'extension aurait alors une allure parabolique.

L'appareil se compose de 3 parties principales, la partie mobile A, la pince fixe B et la cuvette C. La lamelle de caoutchouc est visible en L sur la fig. 4, montée entre la pince fixe et la partie mobile. La fig. 4 montre la partie mobile posée sur la table, et la pince fixe posée sur la partie mobile, dans les positions respectives que ces deux pièces ont, l'appareil étant monté. Le caoutchouc est fixé sur B par une pince analogue à celle que l'on voit sur A, placée sur la face non visible de B, et serrée par les deux vis que l'on voit sur la photographie.

La cuvette (fig. 5), porte en haut une rainure horizontale α ou s'engage la pince fixe, qui peut y être fixée par deux vis à tête molletée. La partie mobile glisse dans les deux rainures verticales β placées en regard l'une de l'autre sur les parois intérieures de la cuvette. Quand la partie mobile est en haut de sa course, la lamelle est au repos. Si on fait glisser cette partie vers le bas, on étend la lamelle. L'observation optique peut se faire par une fente de la partie mobile, dont le haut est encore juste visible sur la fig. 4, au-dessus de la pince fixe.

La fig. 6 montre l'appareil monté. On y distingue encore en haut devant un frein (F sur la fig. 4) qui s'appuie sur la face antérieure de la partie mobile.

La force motrice nécessaire à l'extension est fournie par le marteau M qui peut glisser sur les guides G. La hauteur totale de ces guides est de 6 mètres et en chute libre le marteau arrive en bas avec une vitesse de 10 m/s. Il frappe sur la partie mobile et l'enfonce brusquement jusqu'au bas de sa course. Une pastille de plomb P, placée sur la partie mobile, dont la forme a été déterminée par tâtonnements, a pour but de transmettre l'effort du marteau, puis lorsque la lamelle est étendue et que A touche le fond de la cuvette, d'absorber l'énergie superflue en s'écrasant. Son aspect est alors P' (fig. 4).

En dosant judicieusement l'action du frein et de la pastille de plomb, on arrive à obtenir un arrêt absolument net de l'extension, sans le moindre rebondissement sur le fond de la cuvette, placée sur une enclume ordinaire de forgeron, qui assure la stabilité de l'ensemble.

D est un diaphragme qui arrête certains rayons parasites et qui peut se placer à l'intérieur même de la cuvette. La cuvette peut être fermée par deux vitres, ce qui rend plus précis le réglage de température, qui est réalisé par une circulation d'eau (contenant de l'alcool pour les températures inférieures à zéro), venant d'un thermostat.

L'appareil étant monté, la lamelle non étendue et le marteau M en haut de sa course, une traction sur la ficelle fixée aux bras du crochet auquel le marteau est suspendu, le libère. Il tombe. En arrivant à environ 30 cm du bas de sa course, il actionne un petit levier qui ouvre un obturateur photographique, puis il étend le caoutchouc et écrase la pastille de plomb.

La lamelle a 3 mm de long au repos, 12 mm étendue. Le marteau pèse 350 gr. et arrive avec une vitesse de 10 m/s au bas de sa course. L'ensemble des pièces mobiles pèse 35 gr. et se trouve donc entraîné presque instantanément avec une vitesse de 9 m/s. L'arrêt, qui se fait sans rebondissement sur le fond en acier de la cuvette est également instantané. La fig. 7 est l'enregistrement photographique du déplacement de la pince mobile. L'extension est pratiquement linéaire, elle est de 300% et se fait en 1/1000 de seconde, donc avec une vitesse linéaire 21 fois plus grande que pour l'appareil décrit par Suhr (loc. cit.). Le calcul et l'expérience montrent que les frottements dus au frein principalement sont négligeables vis-à-vis de l'énergie cinétique du marteau.

Dispositif optique.

Il est monté sur deux bancs d'optique placés de part et d'autre de la cuvette d'extension. La partie antérieure comporte un condensateur C (fig. 8) qui projette l'image d'une lampe à arc S sur la lamelle. Un filtre F de 5 cm d'épaisseur rempli d'une solution de sulfate de cuivre est intercalé dans le trajet lumineux et a pour but d'éviter l'échauffement de la lamelle pendant la courte période d'illumination, et d'absorber la majeure partie des rayons en dehors du domaine d'absorption du colorant utilisé, qui présente une seule bande très large allant de 500 à 300 m μ et de hauteur à peu près constante (log. $\epsilon = 4,5$) (Suhr, loc. cit.). La lamelle sert ainsi de source secondaire de lumière et c'est la lumière de cette source que la partie postérieure du dispositif optique va analyser.

L'ouverture numérique de la partie antérieure a été choisie très grande (f/1,5), tandis que le matériel que nous possédions nous imposait pour la partie postérieure une ouverture très petite (f/30). Cette combinaison, qui est équivalente à la combinaison inverse (faisceau incident très étroit — grande ouverture de la partie postérieure), nous dispense de liquide d'immersion qui causerait des troubles dus aux accélérations énormes des pièces mobiles.

La partie postérieure comporte essentiellement un prisme de Rochon R composé de deux moitiés superposées, et donnant ainsi deux rayons polarisés l'un parallèlement et l'autre perpendiculairement à la direction de l'extension du caoutchouc. Une lentille L₁ placée contre le prisme, projette à la pupille de L₂ l'image de la lamelle de caoutchouc, source de lumière. L₂ est un objectif photographique muni d'un obturateur déclenché

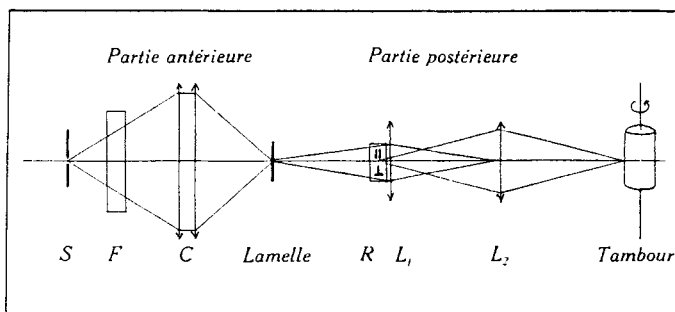


Fig. 8.

Schéma du dispositif optique. Les diaphragmes, écrans et obturateurs ont été omis.

par la chute du marteau. Il projette l'image de R sur le tambour portant le film sensible. Cette image est un petit rectangle lumineux, divisé en deux moitiés, dont l'une est polarisée parallèlement et l'autre perpendiculairement à l'extension. Le tambour tourne

de façon que ces deux parties donnent sur le film deux trainées impressionnées, superposées, et d'intensité égale tant que la lamelle ne présente pas de dichroïsme. Des essais à blanc permettent de contrôler le réglage de l'appareil.

Le tambour est mû par un moteur à vitesse réglable et relié en permanence à un tachymètre, la vitesse étant telle que 1/1000 de seconde s'enregistre sur 1 cm. L'image du prisme de *Rochon* sur le film ayant une largeur de 1 mm., on peut apprécier les variations d'intensité relative d'une plage par rapport à l'autre, ayant une durée de l'ordre de 10^{-4} seconde. Le calcul déjà effectué plus haut permet de se rendre compte que ce dispositif permet d'apprécier une constante de diffusion du colorant inférieure à 10^{-9} .

2. Résultats.

Dans les conditions expérimentales qui viennent d'être décrites, il nous a été impossible de mettre en évidence le moindre dichroïsme temporaire, dû à l'orientation du colorant causé par l'extension rapide du caoutchouc, et cela même en refroidissant la lamelle jusqu'à -5° , ce qui devrait avoir pour effet de diminuer la constante de diffusion du colorant dans le caoutchouc.

Alors que pour un parcours de quelques dixièmes de mm., ce colorant a dans le caoutchouc une constante de diffusion de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-12} , la micro-diffusion sur un parcours de ~ 40 Å, s'effectue avec une constante sûrement supérieure à 10^{-9} cm²/sec.

c) Conséquences.

Si nous nous cantonnons à la diffusion dans le caoutchouc vulcanisé libre de solvants, nous voyons que si la macrodiffusion d'une grosse molécule est très anormale par rapport à celle du phénol par exemple, la micro-diffusion de cette même molécule se rapproche de plusieurs ordres de grandeur de cette normale. Nous pouvons nous servir de la formule d'*Einstein-Smoluchowski* pour décrire ces phénomènes. Cette formule donne la constante de diffusion D d'une molécule de rayon r dans un liquide de viscosité η :

$$D = k \cdot T \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

k étant la constante de *Boltzmann* et T la température absolue. Il s'agit évidemment d'une extrapolation puisque cette formule, établie sur des considérations hydrodynamiques, n'est rigoureusement valable que pour les suspensions colloïdales de particules sphériques (*J. Perrin*). Cependant on peut facilement constater qu'elle fournit un ordre de grandeur très acceptable pour les solutions moléculaires (p. ex. saccharose dans l'eau), étant entendu qu'il reste un certain arbitraire dans la fixation de r pour une molécule non sphérique. Mais étant donné que de toutes façons nous serons dans la suite obligés de restreindre le calcul aux ordres de grandeur, nous considérerons l'emploi de cette formule comme justifié.

La relation d'*Einstein-Smoluchowski* nous permet d'interpréter les anomalies de diffusion qui ont été mises en évidence dans la partie expérimentale de ce travail comme des anomalies de viscosité du solvant, le caoutchouc, vis-à-vis de certaines molécules dans certaines conditions. Il peut sembler audacieux d'extrapoler à tel

point la notion de viscosité, dont la définition ordinaire est purement mécanique et macroscopique, pour décrire la diffusion de simples molécules, surtout quand nous parlerons de viscosités qu'on ne peut plus mettre macroscopiquement en évidence. Nous le ferons cependant, puisque dans un liquide ordinaire la viscosité macroscopique permet de décrire les conditions de diffusion, et que la grandeur que nous introduirons sous ce nom, même si elle ne se manifeste plus macroscopiquement, aura toujours la dimension d'une viscosité.

Selon cette conception et d'après la relation d'*Einstein-Smoluchowski*, le caoutchouc ne présente pas la même viscosité vis-à-vis d'une molécule de phénol et d'une molécule de P.M. ~ 1000 , ni vis-à-vis des macro- ou microdéplacements de cette molécule.

Ou encore, la viscosité n'est pas la même dans le domaine nécessité par la diffusion du phénol, ou dans celui employé pour la diffusion d'une grande molécule. Nous entendons sous le terme de domaine nécessité par la diffusion d'une molécule donnée, le volume balayé par un déplacement élémentaire de cette molécule, et puisqu'il s'agit toujours d'ordres de grandeur et que nous ne voulons pas pousser l'analyse trop loin, nous dirons simplement qu'une molécule dont les dimensions linéaires sont de $x \text{ \AA}$ nécessite pour sa (macro)-diffusion un domaine de l'ordre de grandeur (linéaire) de $x \text{ \AA}$.

Ces définitions que nous venons de poser nous permettent de formuler la proposition suivante qui englobe qualitativement les résultats expérimentaux de ce travail et des travaux précédents: *La viscosité du caoutchouc varie suivant la grandeur du domaine envisagé.*

Nous allons maintenant essayer de voir si les théories actuellement en vigueur sur l'élasticité du caoutchouc sont compatibles avec cette proposition.

Un morceau de caoutchouc vulcanisé de dimensions ordinaires a une viscosité infinie puisque si on le déforme, les forces résultant de cette déformation ne s'annulent jamais. Il ne coule pas. D'autre part la liberté du micro-mouvement des molécules qui le composent, qui est un point capital des théories cinétiques de l'élasticité du caoutchouc, suppose que la viscosité dans un très petit domaine soit faible, ou du moins finie. C'est cette notion que nous allons essayer de préciser par des considérations quantitatives.

On sait que pour décrire les propriétés d'un caoutchouc réel, on est obligé de faire intervenir plusieurs mécanismes élastiques, qui se distinguent par leurs modules partiels d'élasticité, qui est leur contribution au module d'élasticité total du caoutchouc après une extension instantanée, et par leurs temps de relaxation¹⁾.

¹⁾ W. Kuhn, Z. physikal. Ch. [B] **42**, 1 (1939), et Z. angew. Ch. **52**, 289 (1939); W. Brenschede, Koll. Z. **104**, 1 (1943).

On admet aujourd'hui généralement que ces temps de relaxation ne sont pas groupés par valeurs discrètes, mais plutôt répartis dans plusieurs régions plus ou moins étendues, ou même qu'ils forment un continuum s'étendant de l'infini à des valeurs extrêmement faibles.

Pour les besoins de notre cause, nous allons cependant grouper ces mécanismes en 4 catégories, ce qui nous suffira pour le moment.

α) Module d'élasticité $E_\alpha = 10^6 - 10^7$, temps de relaxation $\lambda_\alpha = \infty$. C'est le mécanisme le plus important du caoutchouc vulcanisé. Grâce à lui, si on déforme un morceau de caoutchouc, les forces qui prennent naissance ne s'annulent pas. Faisons appel à la théorie cinétique de l'élasticité du caoutchouc. Cette élasticité est fondée sur la liberté des segments de molécule compris entre deux points de fixation. Le temps de relaxation est lié à la vie moyenne des ponts de fixation. Le module d'élasticité est déterminé par le poids moléculaire des segments libres.

Une relation établie par *W. Kuhn*¹⁾ permet de calculer ce poids M connaissant le module d'élasticité E et la densité δ du haut polymère élastique étudié, R étant la constante des gaz parfaits et T la température absolue

$$M = 7 R \cdot T \cdot \frac{\delta}{E}$$

Cette relation suppose évidemment que toutes les molécules du corps étudié participent en moyenne également au mécanisme en question. On arrive à l'aide de cette relation, pour les caoutchoucs vulcanisés courants, à des valeurs de M de l'ordre de 20 000 et 200 000. D'après ce que l'on sait de la constitution du caoutchouc²⁾, ces poids moléculaires correspondent à des longueurs moyennes libres de 1000 à 10 000 Å.

La distance moyenne h entre les extrémités d'une chaîne de cette longueur a été calculée par *W. Kuhn*³⁾. Si A est la longueur de l'élément statistique de la chaîne, et N le nombre d'éléments dans la longueur de chaîne envisagée:

$$h = A \sqrt{N}$$

Nous pouvons prendre $A = 20$ Å, donc $N = 50$ à 500

$$140 \text{ Å} < h < 440 \text{ Å}$$

Il est évident qu'une molécule dont l'ordre de grandeur serait supérieur à ces dimensions ne pourrait pas traverser les mailles de cette grandeur. Vis-à-vis d'elle, le caoutchouc aurait une viscosité infinie. Par contre une molécule de phénol par exemple pourrait

¹⁾ *W. Kuhn*, Koll. Z. **76**, 258 (1936).

²⁾ Voir *K. H. Meyer* et *H. Mark*, loc. cit. p. 116 ff.

³⁾ *W. Kuhn*, Koll. Z. **68**, 2 (1934).

diffuser à l'intérieur d'un tel réseau pratiquement comme s'il n'existait pas. La viscosité du caoutchouc pour elle serait faible.

β) $E_{\beta_0} = 10^2$ à 10^6 ; $\lambda_{\beta} = 10$ à 10^4 sec.

Ces mécanismes¹⁾ sont responsables de la plasticité du caoutchouc, qui est en général un défaut, qui se fait sentir même dans ses applications technologiques, du fait de la valeur relativement grande de λ . Le module partiel E_{β_0} est, pour les caoutchoucs vulcanisés, inférieur à E_{α} . C'est, si l'on veut, un résidu de l'état non vulcanisé du caoutchouc, la vulcanisation ayant superposé au système β , prépondérant dans le caoutchouc non vulcanisé, un système de ponts de soufre, créant le système α qui devient alors le principal.

Les modules E_{β_0} étant plus faibles que E_{α} , ces mécanismes ne peuvent rien changer aux conditions de diffusion des molécules étrangères déterminées par les systèmes α . Des valeurs de E_{β_0} on conclut en effet soit que les éléments libres de chaîne sont plus longs que pour les mécanismes α , soit que seulement une petite partie des molécules participent aux mécanismes β .

C'est à ces mécanismes que l'on doit la haute viscosité que *Van der Wyk*²⁾ a mesurée en étudiant l'amortissement des oscillations de torsion d'un fil de caoutchouc. Une relation due à *Maxwell* permet en effet de déterminer la viscosité d'un milieu connaissant son module de torsion G_0 , mesuré après une déformation instantanée, et son temps de relaxation λ , à la condition qu'il n'y ait qu'un temps de relaxation dans ce milieu

$$\eta = G_0 \cdot \lambda$$

ou bien si on veut introduire le module d'élasticité E_0 :

$$\eta = \frac{1}{1 + \mu} \cdot E_0 \cdot \lambda$$

μ étant le coefficient de *Poisson*, qui, pour le caoutchouc, est égal à 0,5³⁾. Cette relation ne peut être appliquée telle quelle dans un milieu où plusieurs temps de relaxation existent. *W. Kuhn*⁴⁾ a montré que dans ce cas il fallait faire la somme des différentes viscosités partielles, calculées séparément pour chaque mécanisme distinct:

$$\eta = \sum \eta_i = \sum G_{i0} \cdot \lambda_i = \frac{1}{1 + \mu} \sum E_{i0} \cdot \lambda_i$$

Les valeurs de E_{β_0} et λ_{β} sont telles que la viscosité partielle η_{β} soit de l'ordre de 10^6 poises, valeur qui correspond à celle mesurée par *Van der Wyk*. Or, nous verrons que le facteur η_{β} est

¹⁾ Nombreuses publications techniques et p. ex. *V. Hauk* et *W. Neumann*, *Naturwiss.* **26**, 365 (1938).

²⁾ *van der Wyk*, *Rubber techn. conf.* London 1938, cité d'après *K. H. Meyer* et *H. Mark*, loc. cit., p. 156.

³⁾ *Memmler*, *Handbuch der Kautschukwissenschaft*, 1. vol., Leipzig 1930, p. 439.

⁴⁾ loc. cit.

de loin la plus importante de toutes les viscosités partielles (si on néglige $\eta_\alpha = \infty$, mais p. ex. dans les mesures d'amortissement les mécanismes α jouent seulement le rôle de mécanismes élastiques). Bien qu'incapables de modifier la viscosité dans de petits domaines du caoutchouc, les mécanismes β sont responsables de la forte viscosité qui amortit ses oscillations mécaniques macroscopiques.

γ) $E\gamma_0 = 10^7$ à 10^8 , $\lambda_\gamma = 10^{-3}$ à 10^{-4} .

Nous réunissons dans ce groupe des mécanismes qui ont été souvent étudiés ces dernières années¹⁾, qui relaxent relativement vite mais dont les modules partiels sont ~ 10 fois plus élevés que E_α . Nous pouvons conduire les mêmes calculs que pour α . La longueur des éléments libres de chaîne est comprise entre 150 et 1500 Å — la distance moyenne entre les extrémités, h sera encore plus faible, environ 50 à 150 Å²⁾. Les domaines de cette dimension sont de l'ordre de grandeur de ceux nécessités par la macro-diffusion du colorant dont nous nous sommes servi dans nos essais, et c'est la viscosité partielle η_γ qui sera la première à déterminer les conditions de diffusion des molécules de cet ordre de grandeur. La relation de *Maxwell* nous donne

$$\eta_\gamma \sim 10^4 \text{ poises}$$

Le paragraphe suivant nous montrera que l'on est obligé d'admettre que cette viscosité η_γ est même la seule qui joue pour ces molécules un rôle important — tout se passe donc comme si la macro-diffusion de notre colorant s'effectuait dans un liquide simple de viscosité $\eta = 10^4$ poises. Et la relation d'*Einstein-Smoluchowski* donne pour une telle molécule et une telle viscosité une constante de diffusion de l'ordre de 10^{-12} , en très bon accord avec ce qui a été observé.

δ) Dans ce groupe nous englobons tous les mécanismes à temps de relaxation plus courts que 10^{-4} sec., sur lesquels les données expérimentales directes manquent presque absolument. Il doit y exister des modules partiels très grands, comme dans tous les corps, même liquides, de l'ordre de 10^{11} ³⁾, mais les temps de relaxation sont assez courts pour que la viscosité soit de l'ordre de ~ 10 poises.

Cette valeur nous est fournie par la grandeur 10^{-8} cm²/sec de la constante de diffusion des petites molécules comme le phénol ou les solvants organiques à l'intérieur du caoutchouc. D'autre part elle est du même ordre de grandeur que la viscosité de hauts poly-

¹⁾ W. Brenschede, loc. cit. et Alexandrow et Lazurkin, Acta physicoch. URSS. 12, 647, 669 (1940).

²⁾ Dans notre manière de concevoir la structure du caoutchouc ces mécanismes seraient dus à un grand nombre de liaisons intermoléculaires de caractère instable, qui se superposent au système stable des ponts de soufre dus à la vulcanisation, et plus rares.

³⁾ Voir à ce sujet W. Kuhn, Z. angew. Ch., 52, 289 (1939).

mères liquides où les ponts intermoléculaires, responsables de l'élasticité du caoutchouc, n'existent pas.

Et c'est également dans des domaines dont l'ordre de grandeur est supérieur à celui des mécanismes δ mais inférieur à celui des mécanismes γ que s'effectue la micro-diffusion de notre colorant. C'est pourquoi nous n'avons pas pu mettre en évidence une orientation de la molécule par une extension rapide. Il serait intéressant de trouver un dispositif qui permettrait d'étendre la lamelle 10 à 100 fois plus vite.

D'après cette conception de l'état intérieur du caoutchouc, une molécule dissoute de quelques centaines d'Å n'y diffuse pas du tout — une molécule de quelques dizaines d'Å comme dans un milieu de viscosité $\sim 10^4$ poises; une molécule de quelques Å comme dans un liquide de viscosité égale à 10 poises. C'est une conséquence de la liberté croissante des micromouvements browniens dans le caoutchouc.

Nous avons trouvé une confirmation intéressante de cette manière de voir dans la façon dont notre colorant diffuse dans le caoutchouc non vulcanisé. Alors que dans le caoutchouc vulcanisé sa constante de diffusion est de 10^{-11} à 10^{-12} cm²/sec, elle est de 10^{-9} à 10^{-10} dans le caoutchouc non vulcanisé. Ceci traduit le fait que, comme la vulcanisation introduit dans le caoutchouc des liaisons intermoléculaires stables, elle élève la viscosité dans un domaine donné en augmentant les modules d'élasticité et les temps de relaxation.

Nous tenons à faire remarquer ici que la répartition des différents mécanismes en 4 groupes distincts est purement arbitraire et n'a été introduite que dans un but de simplification. On sait en effet que l'ensemble des temps de relaxation du caoutchouc forme un continuum s'étendant de valeurs très faibles jusqu'à l'infini, point sur lequel *Brenschede* (loc. cit.) a particulièrement insisté, mais sur lequel *W. Kuhn* avait déjà attiré l'attention¹⁾. Dans ce cas il est clair que la viscosité varie d'une façon continue avec la grandeur du domaine envisagé au lieu de la décroissance par valeurs discrètes que nous avons décrite. Si nous avions cherché à faire un calcul plus rigoureux que nous ne l'avons fait, notre simplification n'aurait évidemment plus été possible, mais dans ce cas nous serions heurtés à de nombreuses difficultés tenant d'une part au manque de résultats expérimentaux et d'autre part à la complexité des phénomènes étudiés.

RÉSUMÉ.

L'étude de la mobilité des molécules étrangères dissoutes dans le caoutchouc fournit un moyen commode d'étudier l'agitation thermique à petite ou à grande échelle qui existe dans le sein de ce corps.

¹⁾ *W. Kuhn*, Z. angew. Ch. **52**, 292—293 (1939).

Les théories actuelles de l'élasticité du caoutchouc montrent l'importance de cette étude.

Après avoir mis de côté deux effets dûs à la cristallisation du caoutchouc qui peuvent gêner l'expérimentateur, nous avons montré en étudiant optiquement l'orientation temporaire d'un colorant de poids moléculaire élevé dissous dans une lamelle de caoutchouc que l'on étend brusquement, que la constante de diffusion de ce corps au sein du caoutchouc dépend fortement du parcours sur lequel la molécule diffuse.

En combinant ce fait et les résultats antérieurement acquis sur la diffusion des substances étrangères dissoutes dans le caoutchouc, nous sommes arrivés à la conclusion que la viscosité du caoutchouc doit varier selon la grandeur du domaine que l'on y envisage.

Nous avons rattaché ce fait aux théories actuelles de l'élasticité du caoutchouc.

Ce travail a été fait en 1943—44 à l'Institut de Chimie-Physique de l'Université de Bâle. Je tiens à remercier ici M. le Prof. W. Kuhn de l'hospitalité qu'il m'a accordée, des conseils qu'il m'a prodigués et de l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail, ainsi que M. le Dr. F. Grün, avec qui les différents points expérimentaux et théoriques ont été longuement discutés, et à qui je suis redevable de nombreuses suggestions.

Institut de chimie physique de l'Université de Bâle.

197. Über Violaxanthin, Auroxanthin und andere Pigmente der Blüten von *Viola tricolor*

von P. Karrer und J. Rutschmann.

(20. X. 44.)

In den Blüten des gelben Stiefmütterchens (*Viola tricolor*) hatten wir neben dem von R. Kuhn und A. Winterstein¹⁾ darin entdeckten Violaxanthin noch zwei weitere Carotinoide aufgefunden²⁾: Auroxanthin $C_{40}H_{56}O_4$ und Flavoxanthin $C_{40}H_{56}O_3$. Nunmehr konnte ein viertes Pigment daraus isoliert werden, das nach Analyse, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform und Absorptionsspektrum (in Alkohol) mit Blattxanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ identisch ist. Wahrscheinlich kommt auch Zeaxanthin in kleiner Menge in den Blüten vor (vgl. weiter unten).

Der eine von uns hatte früher mit U. Solmssen³⁾ durch Hydrierungsversuche wahrscheinlich gemacht, dass Violaxanthin 10 Mol

¹⁾ B. 64, 326 (1931). ²⁾ Helv. 25, 1624 (1942).

³⁾ P. Karrer und U. Solmssen, Helv. 19, 1024 (1936).

Planche I.

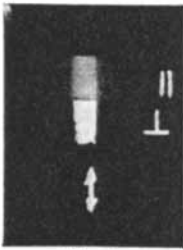


Fig. 1.

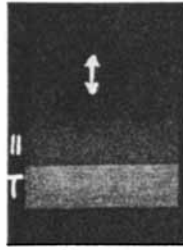


Fig. 2.

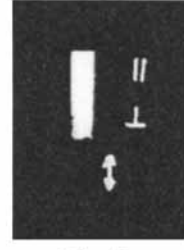


Fig. 3.

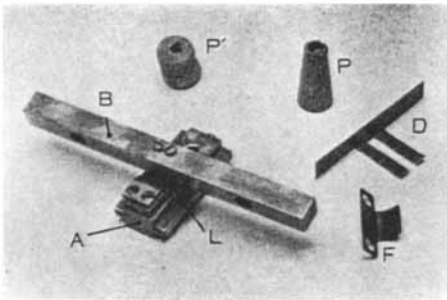


Fig. 4.

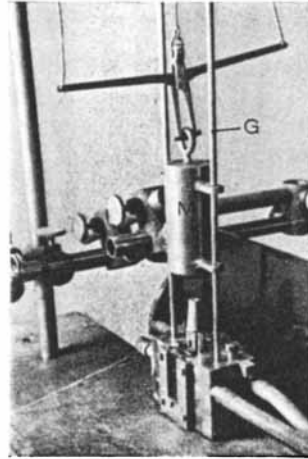


Fig. 6.

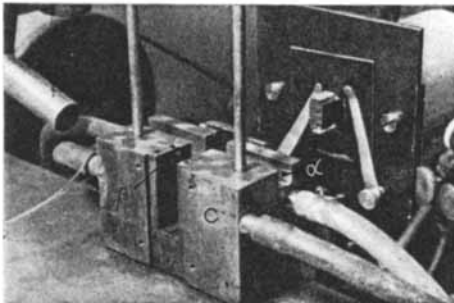


Fig. 5.

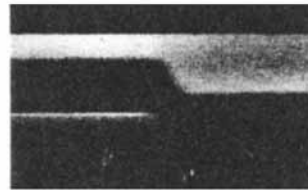


Fig. 7.

Fig. 1. Double diffusion de la lumière dans le caoutchouc étendu à 300%. La \updownarrow indique la direction de l'extension.

Fig. 2. Dichroïsme du caoutchouc étendu (300%). (Intégration de la lumière diffusée.)

Fig. 3. Le caoutchouc étendu à 300% ne présente à la température de 60° ni dichroïsme ni double diffusion.

Fig. 4. Appareil d'extension démonté; les parties internes.

Fig. 5. Appareil d'extension démonté; la cuvette.

Fig. 6. Appareil d'extension monté.

Fig. 7. Déplacement en fonction du temps de la partie mobile de l'appareil d'extension. En abscisse, le temps, de gauche à droite (7 mm = 1/1000 sec.). En ordonnée, le déplacement (grandeur naturelle).