

wenig ändert und auch sonst theoretisch übersichtliche Verhältnisse herrschen. Andererseits verringerte sich dadurch die Genauigkeit der Bestimmung des Äquivalenzpunktes indem die Ablesefehler auf der Bürette etwa 1 % betragen. Der Verbrauch an Masslösung bis zum  $p_H$ -Sprung lag in allen Fällen innerhalb dieses Ablesefehlers beim theoretisch zu erwartenden Wert. An dem streng stöchiometrischen Verlauf der Titrationsreaktion ist also nicht zu zweifeln. Bürette und Pipetten wurden vor der Verwendung durch Auswägen geeicht.

Sämtliche Titrationskurven wurden potentiometrisch aufgenommen, wobei fast stets die Wasserstoffelektrode als Indikator diente. Einzig für Lösungen mit Pb, Cu und Hg wurde die Chinhydronelektrode verwendet. Als Gegenelektrode diente Ag/AgCl in 0,1-n. KCl und als Zwischenelektrolyt 1-n. KCl. Der Standardwert für  $E_0$  in der Gleichung:  $p_H = (E - E_0)/0,058$  wurde durch häufige Aufnahme der Neutralisationskurve von Essigsäure immer wieder neu festgestellt.

### Zusammenfassung.

1. Es werden zwei Methoden zur Titration von: Al, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Fe(II), Hg(II), La, Mn, Mg, Ni, Pb und Zn angegeben, welche mit einer Genauigkeit von mindestens 1 % arbeiten und auch für recht verdünnte Lösungen anwendbar sind. Arbeitsvorschriften siehe S. 334 und 338.

2. Es werden Bildungskonstanten von Komplexen der unter 1 genannten Metalle, sowie von Cr(III) und Fe(III) mit Nitrilotriacetat angegeben. Weiter werden Aussagen über die Bildungskonstanten von Hydroxo- und Dihydroxo-nitrilotriacetatkomplexen gemacht.

Das Potentiometer, welches für diese Arbeit Verwendung fand, ist mit Hilfe von Mitteln aus der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* ange schafft worden.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

---

## 54. Experimentelle Untersuchungen an gequollenem, vulkanisiertem Kautschuk

von R. Pasternak und Werner Kuhn.

(8. I. 48.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit ist das Problem des Quellungsgleichgewichts sowie das Problem der mechanischen und optischen Eigenschaften gequollener kautschukartiger Stoffe theoretisch behandelt worden<sup>1)</sup>. Die dort unter Zugrundelegung bestimmter modellmässiger Vorstellungen erhaltenen Aussagen sollen

<sup>1)</sup> W. Kuhn, R. Pasternak und H. Kuhn, Helv. **30**, 1705 (1947). Diese Arbeit wird im folgenden als I. c. I bezeichnet. Über eine Behandlung des Quellungsgleichgewichts sowie der mechanischen Eigenschaften des gequollenen Kautschuks in erster Näherung siehe P. J. Flory und J. Rehner, J. Chem. Phys. **11**, 521 (1943); **12**, 412 (1944). Nach persönlicher Mitteilung sind die optischen Eigenschaften des gequollenen Kautschuks in der ersten Näherung auch von R. L. G. Treloar behandelt worden.

im folgenden an der Erfahrung geprüft werden, einsteils durch Beziehung experimenteller Angaben aus der Literatur, namentlich aber durch Vergleich mit eigenen Messungen.

### 1. Quellungsmaximum.

Bezeichnen wir mit  $q_{\max}$  das Volumen, auf welches ein  $\text{cm}^3$  der gequollenen Substanz bei der Versuchstemperatur bei Berührung mit reinem Lösungsmittel aufquillt, mit  $M_f$  das mittlere Netzbogen gewicht einer vorgegebenen Kautschukprobe, so gilt näherungsweise nach l. c. I Gleichung (49):

$$M_f = q_{\max}^{5/3} \frac{1 - \frac{1}{q_{\max}^{2/3}} + \frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} + \frac{11}{5} \left( \frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} \right)^2 + \frac{171}{25} \left( \frac{q_{\max}^{2/3}}{N_m} \right)^3 + \dots}{1 - \frac{2B\varphi_1}{RT} + \frac{2}{3q_{\max}} + \frac{1}{2q_{\max}^2} + \dots} \quad 2\varphi_1\varrho. \quad (1)$$

Das Netzbogengewicht  $M_f$  ist dabei definiert als das Molekulargewicht des zwischen zwei Vulkanisierungspunkten liegenden Molekülteils, wobei als Vulkanisierung sowohl die durch chemische als auch die durch physikalische Mittel erfolgende Bindung einzelner Kettenpunkte an ihre Umgebung in Rechnung zu setzen ist<sup>1)</sup>. In Formel (1) bedeuten weiter  $N_m$  die Anzahl von statistischen Fadenelementen im einzelnen Netzbogen,  $\varrho$  die Dichte des nicht gequollenen Kautschuks,  $\varphi_1$  das Molvolumen des Lösungsmittels,  $R$  die universelle Gas konstante und  $B$  eine mehr oder weniger empirische, der Wärmetönung beim Quellen Rechnung tragende Konstante.

Unter etwas idealisierenden Voraussetzungen wäre  $B/q^2 dq$  die Wärmemenge, welche dem System zuzuführen ist, wenn einer Lösung, welche einen  $\text{cm}^3$  der hochpolymeren Substanz und  $q - 1 \text{ cm}^3$  Lösungsmittel enthält, bei konstanter Temperatur  $dq \text{ cm}^3$  Lösungsmittel zugesetzt werden.

Wie l. c. I ausgeführt, ist in Gleichung (1) die bei starker Quellung auftretende energielastische Beanspruchung der Netzbogen nicht berücksichtigt.

Für den im folgenden beabsichtigten rohen Vergleich mit Angaben aus der Literatur wollen wir an Stelle der Beziehung (1) eine schon von *Flory* und *Rehner* (l. c.) erhaltene gröbere Näherung:

$$M_f = [q_{\max}^{5/3} - q_{\max}] \frac{\frac{2\varphi_1\varrho}{1 - \frac{2B\varphi_1}{RT}}}{1 - \frac{2B\varphi_1}{RT}} \quad (1a)$$

benutzen; wir erhalten diese Näherung aus (1), wenn dort sowohl  $1/q_{\max}$  als auch  $q_{\max}^{2/3}/N_m$  als klein gegen 1 betrachtet werden können.

Wir können aus der Beziehung (1) und noch leichter aus (1a) die Tatsache entnehmen, dass die Quellbarkeit des Kautschuks mit

<sup>1)</sup> Vgl. hiezu *W. Kuhn*, J. Polymer Sci. I, 380 (1946).

sinkendem Netzbogengewicht, d. h. mit zunehmender Vulkanisation, abnimmt.

Die qualitative Richtigkeit dieser Aussage und in beschränktem Umfange eine Möglichkeit zu deren Prüfung ergibt sich beispielsweise aus Angaben von *Kirchhof*<sup>1)</sup> über die Quellung von Kautschuk verschiedenen Vulkanisationsgrades in verschiedenen Quellungsmitteln.

In Spalte 1 von Tabelle 1 ist (nach den Angaben von *Kirchhof*) der Vulkanisationskoeffizient  $s$ , d. h. der Prozentgehalt der verschiedenen Proben an gebundenem (durch Lösungsmittel nicht herauslösbarem) Schwefel angegeben.

In den Kolonnen 2, 4, 6 und 8 der Tabelle sind die in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff beobachteten Quellungsmaxima angegeben. Man sieht, wie tatsächlich das Quellungsmaximum in allen Fällen mit zunehmendem Vulkanisationsgrade abnimmt.

Da die in Gleichung (1) und (1a) vorkommende Konstante  $B$ , die ja im wesentlichen von der mit der Quellung verbundenen Wärmestönung abhängt, ungenau bekannt ist, stösst eine Berechnung von  $M_f$  aus  $q_{\max}$  auch bei Anwendung der vereinfachten Formel (1a) auf Schwierigkeiten. Wir bemerken indessen, dass sich die auf Unkenntnis der Grösse  $B$  beruhende Schwierigkeit wenigstens bei Benutzung der Näherung (1a) teilweise durch Quotientenbildung beheben lässt:

Bezeichnen wir das Netzbogengewicht einer Probe, deren Vulkanisationskoeffizient gleich  $s_1$  bzw. gleich  $s_2$  ist, mit  $M_{f,s_1}$  bzw.  $M_{f,s_2}$ , so ist offenbar nach (1a) der Quotient

$$\frac{M_{f,s_2}}{M_{f,s_1}} = \frac{q_{\max,s_2}^{5/3} - q_{\max,s_2}}{q_{\max,s_1}^{5/3} - q_{\max,s_1}} \quad (1b)$$

eine vom gewählten Lösungsmittel unabhängige Grösse, indem sich der vom Lösungsmittel abhängige Faktor  $2\varphi_l/[1 - 2\varphi_l B/RT]$  bei der Quotientenbildung weghebt.

In den Kolonnen 3, 5, 7 und 9 der Tabelle 1 ist jetzt auf Grund der angegebenen  $q_{\max}$ -Werte für die verschiedenen Lösungsmittel der Quotient  $M_{f,s}/M_{f,s=6,4}$  angegeben.

Nach dem Gesagten und mit der durch die verschiedenen Vereinfachungen gegebenen Näherung müssten jetzt die Quotienten  $M_{f,s}/M_{f,s=6,4}$  für jede Probe bestimmten Vulkanisationsgrades (z. B. für  $s = 3,6$  usw.) unabhängig vom Lösungsmittel stets denselben Wert besitzen. Es müsste also in jeder Horizontalreihe, unabhängig vom Lösungsmittel, stets derselbe Wert für den genannten Quotienten erhalten werden.

<sup>1)</sup> *F. Kirchhof*, Koll. Beih. 6, 1 (1914).

Tabelle 1.

Vulkanisations-Koeffizient	Benzol		Schwefelkohlenstoff		Benzin		Tetrachlorkohlenstoff	
	s	$q_{\max}$	$M_{f,s}$	$q_{\max}$	$M_{f,s}$	$q_{\max}$	$M_{f,s}$	$q_{\max}$
			$M_{f,s} / M_{f,s=6,4}$		$M_{f,s} / M_{f,s=6,4}$		$M_{f,s} / M_{f,s=6,4}$	
1,2	13,6	4,53	14,9	4,99	11,0	5,19	30,0	12,5
2,0	9,55	2,52	9,80	2,51	7,27	2,68	17,1	4,86
3,6	7,25	1,65	7,70	1,71	5,43	1,76	11,4	2,48
4,4	6,75	1,48	6,80	1,41	4,36	1,35	8,87	1,65
6,4	5,10	1	5,32	1	3,16	1	6,40	1

Wir stellen nun tatsächlich fest, dass diese Quotienten bei Benzol, Schwefelkohlenstoff und Benzin einigermassen übereinstimmen. Die aus den Quellungsmaxima in Tetrachlorkohlenstoff berechneten Molekulargewichte nehmen dagegen mit sinkendem Vulkanisationskoeffizienten viel stärker zu als bei den erstgenannten Quellungsmitteln.

Die beobachteten Abweichungen, insbesondere das abweichende Verhalten in Tetrachlorkohlenstoff, zeigen, dass die Voraussetzungen, welche für die Begründung von Gleichung (1a) gemacht werden müssen, in einzelnen Fällen nur in ganz grober Näherung erfüllt sein dürften. Derselbe Eindruck bestätigt sich, wenn ausser den Daten über das Quellungsmaximum die von Kirchhof angegebenen Daten über den Elastizitätsmodul der von ihm untersuchten Kautschuksorten herbeigezogen werden. [Aus dem Elastizitätsmodul lässt sich ja das Netzbogengewicht nach der Formel

$$M_f = RT \varrho \frac{\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}}{\sigma} \quad (1b)$$

ebenfalls berechnen.  $\sigma$  bedeutet in dieser Formel die Belastung in Dyn pro  $\text{cm}^2$  des gedehnten Versuchskörpers,  $\alpha$  die Länge des gedehnten, geteilt durch die des nichtgedehnten Versuchskörpers; für Formeln in höherer Näherung siehe I. c. I.]

Für das Auftreten von Abweichungen von dem durch Gleichung (1a) beschriebenen Verhalten können verschiedenste Gründe in Betracht gezogen werden:

Einmal ist zu beachten, dass ein Quellungsmaximum in vielen Fällen schwierig und oft überhaupt nicht eindeutig experimentell bestimmt werden kann, indem der Kautschuk oft nach anfänglich rascher Flüssigkeitsaufnahme noch langsam weiter quillt, ohne dass der Vorgang jemals zum Stillstand kommt. Möglicherweise ist bei starker Quellung ein Zerreissen einzelner Netzbogen in Betracht zu ziehen.

Ebenso ist es denkbar, dass je nach Quellungsgrad und Lösungsmittel ein Teil der in der lösungsmittelfreien Probe wirksamen physikalischen Vulkanisierungspunkte<sup>1)</sup> gelöst werden.

Im weiteren sei auf Betrachtungen von *P. Flory*<sup>2)</sup> verwiesen, nach welchen insbesondere bei schwacher Vulkanisation ein unvollständiges, teilweise lösliches räumliches Netzwerk gebildet wird.

## 2. Spannung und Doppelbrechung bei gequollenem Kautschuk.

Da wir in der uns zugänglichen Literatur keine experimentellen Untersuchungen über den Einfluss der Quellung auf die elastischen und optischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks vorgefunden haben<sup>3)</sup>, führten wir eine Reihe von Messungen durch, wobei wir vorläufig als Quellungsmittel Xylol, Äthylenbromid und Terpentinöl verwendeten. Es ist beabsichtigt, das Verhalten des Kautschuks unter dem Einfluss weiterer Quellungsmitteln zu verfolgen.

Die *Draht- und Gummiwerke Altdorf* hatten uns in zuvorkommender Weise für unsere Untersuchungen einen schwach vulkanisierten, unbeschwertem Kautschuk zur Verfügung gestellt.

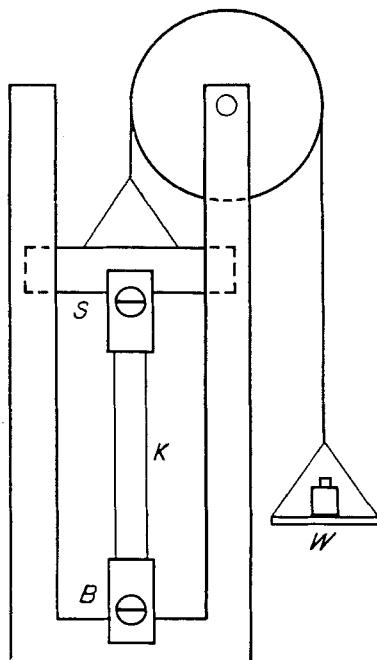


Fig. 1.

<sup>1)</sup> *W. Kuhn*, J. Polymer Sci. I, 380 (1946); *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, Helv. 29, 1615 (1946), insbes. S. 1621.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. *P. Flory*, Chem. Rev. 35, 51 (1944).

<sup>3)</sup> Während der Durchführung der vorliegenden Arbeit ist uns jedoch eine persönliche Mitteilung über analoge Untersuchungen von *R. L. G. Treloar* gemacht worden.

### a) Spannung.

Die experimentelle Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Spannung und Dehnung wurde mit Hilfe der in Fig. 1 abgebildeten Apparatur durchgeführt. Auf die Wagschale W, deren Gewicht dasjenige des beweglichen Schlittens S kompensiert, können beliebige Gewichte aufgelegt werden. Der zwischen S und der unbeweglichen Befestigung B eingespannte Versuchskörper K erfährt dadurch eine Dehnung, deren Grösse durch Messung des Abstandes von zwei in dem Körper steckenden feinen Glaskapillaren mittels eines Kathetometers bestimmt werden kann. Um Verdunstungsverluste bei gequollenen Proben zu vermeiden, stand diese Dehnungsvorrichtung in einem Glasgehäuse.

Als Prüfkörper kamen Kautschukstreifen von ca.  $2 \times 3$  mm Querschnitt zur Verwendung.

In Vorversuchen hatten wir die Feststellung gemacht, dass selbst kruzfristige Dehnungen dann merkliche elastische Nachwirkungen hervorrufen, wenn die Probe auf ungefähr das Doppelte der ursprünglichen Länge gedehnt wurde. Um solche Nachwirkungen zu vermeiden, und auch wegen der geringen Festigkeit des stark gequollenen Kautschuks, haben wir unsere Messungen auf das Gebiet kleiner Dehnungsbeträge beschränkt.

Zwecks Aufnahme der Dehnungsspannungskurven für verschiedene stark gequollene Proben einer gegebenen Kautschuksorte wurde zunächst an der ungequollenen Probe die Abhängigkeit der Dehnung von der Belastung bestimmt. Hierauf tauchten wir die Lamelle für kurze Zeit in das Quellungsmittel und liessen sie darauf während 15 bis 30 Minuten in einem geschlossenen Gefäß ruhen, damit sich lokale Unterschiede im Quellungsgrad ausgleichen konnten. Darauf führten wir wiederum die Dehnungsspannungsmessung durch, tauchten die Probe aufs neue in das Quellungsmittel usw. und wiederholten dieses Verfahren beinahe bis zur Erreichung des Quellungsmaximums.

Der Quellungsgrad selber wurde sowohl vor, als auch nach jedem Dehnungszyklus durch Messung des Abstandes der beiden Marken bestimmt (die relative Verlängerung gegenüber dem ungequollenen Zustand ist gleich  $q^{1/2}$ , da wir annehmen können, dass die Quellung homogen ist). Die Differenz zwischen Anfangs- und Endwert, herrührend von Verdunstungsverlusten, überschritt die Messgenauigkeit nicht.

Auf diese Weise konnte das elastische Verhalten der gleichen Probe bei verschiedenen Quellungsgraden erfasst werden, wodurch Fehler, die von allfälligen Ungleichmässigkeiten im Kautschuk oder von einer ungenauen Bestimmung des Querschnitts herrühren könnten, ausgeschaltet werden (s. Auswertungsmethode weiter unten).

Es sei nun  $P$  die Belastung in Gramm,  $g$  die Gravitationskonstante,  $B_0$  die Breite,  $D_0$  die Dicke der Lamelle im ungequollenen, ungedehnten Zustand und

$$\alpha = 1 + \gamma \quad (2)$$

der Dehnungsparameter, d. h. die Länge des gequollenen belasteten, geteilt durch die des gequollenen unbelasteten Probekörpers. Es ist dann offenbar die Spannung  $\sigma$ , bezogen auf einen  $\text{cm}^2$  des gequollenen und gedehnten Versuchskörpers gleich

$$\sigma = \frac{P g \alpha}{B_0 D_0 q^{2/3}} \text{ Dyn/cm}^2, \quad (3)$$

bzw. für kleine Werte von  $\gamma$

$$\sigma = \frac{P g}{B_0 D_0 q^{2/3}}. \quad (3a)$$

Für kleine Werte von  $\gamma$  gilt anderseits:

$$\sigma = E \gamma, \quad (3b)$$

wenn  $E$  der Elastizitätsmodul der gequollenen Substanz ist, oder auch

$$E = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{P g}{\gamma B_0 D_0 q^{2/3}}. \quad (3c)$$

Zwecks Auswertung der Versuchsergebnisse wurde neben  $\sigma$  die Grösse

$$\sigma' = \sigma \cdot q^{2/3} = \frac{P \cdot g \alpha}{B_0 D_0} = \frac{P \cdot g}{B_0 D_0} (1 + \gamma), \quad (3e)$$

welche sich aus den Versuchsdaten besonders leicht bestimmen lässt, eingeführt.

Zunächst wurde  $\sigma'$  gegen die relative Verlängerung  $\gamma$  graphisch aufgetragen. Auf Grund von (3c) und (3e) hat offenbar für kleine Werte von  $\gamma$  zu gelten:

$$\sigma' = E \cdot q^{2/3} \gamma. \quad (3f)$$

Tatsächlich lagen die Punkte mit geringer Streuung auf einer vom Nullpunkt ausgehenden ansteigenden Kurve, für kleine Werte von  $\gamma$  auf einer Geraden, deren Neigungskoeffizient gleich  $E \cdot q^{2/3}$  ist. Es wird in dieser Weise  $E$  bzw.  $E q^{2/3}$  experimentell bestimmt.

Nun soll nach l. c. I Gleichung (64), wenn daselbst  $\alpha = 1 + \gamma$  und  $\gamma \ll 1$  gesetzt wird (ebenso nach Flory und Rehner, l. c.), gelten:

$$\sigma = 3 k G T q^{-1/3} \gamma \quad \text{oder} \quad E = \frac{\sigma}{\gamma} = 3 k G T q^{-1/3}. \quad (4)$$

Nach l. c. I Gleichung (66) oder (66a) wäre auf der rechten Seite der Gleichung (4) ein Faktor anzufügen, welcher sowohl vom Vulkanisationsgrade (bzw. von der Zahl  $N_m$  der statistischen Fadenelemente im einzelnen Netzbogen), als auch von der Grösse des Dehnungsparameters  $\alpha$ , d. h. auch vom Quellungsgrade  $q$  abhängt. Die Diskussion dieser durch Berücksichtigung höherer Näherungen bewirkten Abweichungen soll in einer spä-

teren Arbeit durchgeführt werden. Wenn wir uns mit der Näherung (4) begnügen, hat offenbar zu gelten:

$$E \cdot q^{-\frac{1}{3}} = \frac{\sigma}{\gamma} q^{\frac{1}{3}} = 3 kGT \quad (4a)$$

oder

$$\frac{\sigma'}{\gamma q^{\frac{1}{3}}} = 3 kGT. \quad (4b)$$

Es sollte also diese aus der Neigung  $\sigma'/\gamma$  der Spannungs-Dehnungskurve der gequollenen Substanz und aus dem Quellungsgrade  $q$  zu erhaltende Grösse für eine gegebene Kautschukprobe bei gegebener Temperatur in grober Näherung unabhängig vom Quellungsgrade sein.

In Tabelle 2 sind die experimentell gefundenen Werte von  $\sigma' \gamma^{-1} q^{-\frac{1}{3}}$  für verschiedene Werte von  $q$  für je eine Gummiprobe in jedem der drei Quellungsmittel zusammengestellt. Der Elastizitätsmodul  $\sigma/\gamma$  der ungequollenen Probe (gleich  $\sigma' \cdot \gamma^{-1} q^{-\frac{1}{3}}$  im Limes  $q = 1$ ) ist, um den Vergleich zwischen den Quellungsmitteln zu erleichtern, immer gleich  $7,5 \cdot 10^6$  Dyn/cm<sup>2</sup> gesetzt. Es ist dies der Mittelwert, welcher bei den bei dem Versuche verwendeten Proben gefunden worden ist. Die Einzelwerte im gequollenen Zustand sind alle auf den Fall, dass die Probe im ungequollenen Zustand den genannten Elastizitätsmodul besitzen würde, umgerechnet. Die Messungen wurden zur Kontrolle mit drei verschiedenen Proben pro Quellungsmittel durchgeführt und waren mit einer Schwankung von maximal 3% reproduzierbar.

Tabelle 2.

Xylol		Äthylenbromid		Terpentinöl	
$q^{\frac{1}{3}}$	$\sigma' \gamma^{-1} q^{-\frac{1}{3}}$	$q^{\frac{1}{3}}$	$\sigma' \gamma^{-1} q^{-\frac{1}{3}}$	$q^{\frac{1}{3}}$	$\sigma' \gamma^{-1} q^{-\frac{1}{3}}$
1	$7,5 \cdot 10^6$	1	$7,5 \cdot 10^{-6}$	1	$7,5 \cdot 10^6$
1,1 <sub>2</sub>	6,2	1,1 <sub>0</sub>	6,2	1,1 <sub>0</sub>	6,1
1,3 <sub>2</sub>	5,3	1,2 <sub>3</sub>	5,3	1,3 <sub>1</sub>	5,2
1,5 <sub>0</sub>	4,8	1,3 <sub>9</sub>	4,6	1,4 <sub>5</sub>	4,8
1,6 <sub>5</sub>	4,5	1,4 <sub>4</sub>	4,5	1,6 <sub>3</sub>	4,5
1,7 <sub>2</sub>	4,5	1,5 <sub>0</sub>	4,3	1,7 <sub>1</sub>	4,3
1,8 <sub>2</sub>	4,3	1,5 <sub>5</sub>	4,1		

Wir erkennen, dass  $\sigma' \gamma^{-1} q^{-\frac{1}{3}}$  bei der Quellung in den drei Lösungsmitteln keineswegs konstant ist, sondern bei zunehmender Quellung anfangs stark, später langsam abnimmt. Es ist offenbar auch hier notwendig, eine bessere Beschreibung durch die l. c. I entwickelten, besseren Näherungen herbeizuführen.

Qualitativ dürften ausser den dort berücksichtigten Effekten für den mit steigendem Quellungsgrade erfolgenden Abfall der Grösse  $E \cdot q^{-\frac{1}{3}}$  der bereits bei Besprechung der Quellungsmaxima erwähnte Umstand entscheidende Bedeutung haben, dass physikalische Vulka-

nisierungspunkte durch den „Weichmachereffekt“ des Quellungsmittels beseitigt werden, dass also das effektive Netzbogengewicht  $M_f$  zufolge Aufnahme von Quellungsmittel vergrössert wird. Wegen  $G = \rho N_1/M_f$  bedeutet tatsächlich eine Erhöhung des Netzbogen gewichtes  $M_f$  eine Erniedrigung der Anzahl  $G$  der pro  $\text{cm}^3$  enthaltenen Anzahl von Netzbogen und damit eine (mit zunehmendem Quellungs grade zu erwartende) Erniedrigung der in (4a) bzw. (4b) rechts stehenden Grösse.

### b) Doppelbrechung.

Da der Kautschuk etwas braun gefärbt und trübe war, war es notwendig, die optischen Beobachtungen an dünnen Lamellen von 0,5–1 mm Dicke vorzunehmen. Zwecks Herstellung solcher Lamellen liessen wir Kautschukstreifen während einiger Stunden in Benzol quellen und schnitten sie, nach Gefrieren mit Kohlensäureschnee, auf dem Mikrotom<sup>1)</sup>. Die wieder getrockneten Lamellen wurden nun in gleicher Weise, wie oben beschrieben, gequollen und gedehnt; doch wurde noch zusätzlich die auftretende Dehnungsdoppelbrechung mit einem Babinet-Kompensator gemessen. Als Lichtquelle diente eine Natrium dampf flamme.

Wird im *Soleil-Babinet*-Kompensator durch Drehung der Trommel um  $\tau$  Skalenteile ein Gangunterschied um eine Wellenlänge her vorgebracht, und ist eine Drehung um  $A$  Skalenteile für die Kom pensation notwendig bei einem Probekörper, welcher im ungequollenen Zustande die Dicke  $D_0$  besass, sodann aber auf den Quellungs grad  $q$  gebracht und auf das  $\alpha$ -fache der Länge der im gequollenen Zustand zunächst erreichten Länge gedehnt wurde, so gilt für die Doppelbrechung  $n - n_{\perp}$  dieses Körpers für Licht der Wellenlänge  $\lambda$ :

$$\Delta n = n_{||} - n_{\perp} = \frac{A}{\tau} \frac{\lambda \alpha^{1/2}}{D_0 q^{1/3}}. \quad (5)$$

Auf Grund der l. c. I. angegebenen Betrachtungen (Gleichung 73c und 71a) sollte in der Grenze kleiner Dehnungsgrade in erster Näherung gelten:

$$n_{||} - n_{\perp} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \frac{2\pi}{15} \frac{v}{4\pi} \left[ n_a^2 - n_b^2 + \frac{(n_b^2 - n_0^2)^2}{n_b^2 + n_0^2} \right] G q^{-1/3} \gamma. \quad (5a)$$

Hierbei ist  $n_0$  der Brechungsindex des Einbettungsmediums;  $v$  das Volumen des statistischen Fadenelementes;  $n_a$  und  $n_b$  der Brechungsindex der Substanz, welche das als Ellipsoid betrachtete statistische Fadenelement aufbaut, parallel bzw. senkrecht zur Achse des statistischen Fadenelementes;  $G$  die Anzahl von Netzbogen pro  $\text{cm}^3$  in der ungequollenen Substanz;  $q$  der Quellungsgrad und  $\gamma = \alpha - 1$ ;  $\alpha$  der Dehnungsparameter.

<sup>1)</sup> Die Methode ist von Herrn Dr. F. Grün ausgearbeitet worden.

Auch hierzu ist zu bemerken, dass auf der rechten Seite von (5a) ein Faktor anzufügen wäre, welcher sowohl vom Dehnungsparameter  $\alpha$  als auch vom Vulkanisationsgrade (von der im Netzbogen vorhandenen Anzahl  $N_m$  von statistischen Fadenelementen), als auch vom Quellungsgrade  $q$  abhängt. [Vgl. Gleichung 73a l. c. I]. Wie dort erwähnt wird, wäre auch dieser Faktor noch zu korrigieren für die bei starker Quellung eintretende energielastische Dehnung der Netzbogen und für das unter Umständen eintretende Zerreissen von Netzbogen.

Wenn wir diese Korrekturgrößen vernachlässigen und beachten, dass der Brechungsindex des Kautschuks ( $n = 1,526$ ) von dem der untersuchten Quellungsmittel nur wenig verschieden ist (für Xylol ist  $n = 1,496$ , für Äthylenbromid  $n = 1,541$ , für Terpentinöl  $n = 1,469$ ), so wird auf Grund von (5a) näherungsweise

$$\Delta n' = (n_1 - n_{\perp}) q^{\frac{1}{3}} = \text{const} \cdot \gamma. \quad (5b)$$

Hiernach sollte für eine gegebene Kautschukprobe  $\Delta n' = \Delta n \cdot q^{\frac{1}{3}}$  proportional dem Dehnungsgrade  $\gamma$  sein, wobei der Proportionalitätsfaktor vom Quellungsgrade in erster Näherung unabhängig sein sollte. In Wirklichkeit findet man, dass bei einer Probe von gegebenem Quellungsgrade die Doppelbrechung  $\Delta n$  (bzw.  $\Delta n \cdot q^{\frac{1}{3}}$ ) zwar proportional der hervorgebrachten relativen Dehnung  $\gamma$  ansteigt, der Proportionalitätsfaktor jedoch nicht vom Quellungsgrade  $q$  unabhängig ist, sondern mit steigendem  $q$  anfangs rasch, nachher langsamer abnimmt. Quantitativ ist dies aus Tabelle 3 ersichtlich.

Es sind dort für die Quellungsmittel Xylol, Äthylenbromid und Terpentinöl für eine Anzahl Quellungsgrade  $q$  (angegeben ist  $q^{\frac{1}{3}}$ ) die beobachteten Quotienten  $\Delta n \cdot \gamma^{-1} \cdot q^{\frac{1}{3}}$  angegeben. Ähnlich wie bei der Angabe von  $\sigma' \gamma^{-1} q^{-\frac{1}{3}}$  in Tabelle 2 ist auch hier für den ungequollenen Zustand überall derselbe, dem Mittelwert der verwendeten Proben entsprechende Wert von  $\Delta n \cdot \gamma^{-1} = 1,57 \cdot 10^{-3}$  eingesetzt. Ebenso ist für  $\Delta n \gamma^{-1} q^{\frac{1}{3}}$  der gequollenen Probe der Wert eingesetzt, welcher sich ergeben müsste, wenn in der ungequollenen Probe der Wert  $\Delta n \cdot \gamma^{-1} = 1,57 \cdot 10^{-3}$  genau verwirklicht wäre.

Die Messreihen, die jeweils an drei Proben durchgeführt wurden, sind mit einem Fehler von max.  $\pm 3\%$  behaftet.

Tabelle 3.

Xylol		Äthylenbromid		Terpentinöl	
$q^{\frac{1}{3}}$	$\frac{\Delta n'}{\gamma}$	$q^{\frac{1}{3}}$	$\frac{\Delta n'}{\gamma}$	$q^{\frac{1}{3}}$	$\frac{\Delta n'}{\gamma}$
1	$1,57 \cdot 10^{-3}$	1	$1,57 \cdot 10^{-3}$	1	$1,57 \cdot 10^{-3}$
1,15	1,37	1,11	1,37	1,16	1,18
1,30	1,30	1,23	1,23	1,30	1,02
1,55	1,12	1,33	1,24	1,49	0,96
1,62	0,97	1,45	1,19	1,60	0,83
1,73	0,99	1,53	1,12	1,81	0,78
1,79	0,92				

Wie bereits bemerkt, fällt  $\Delta n'/\gamma$  mit steigendem Quellungsgrad. Es ist auch hier wahrscheinlich, dass ein Teil der Abweichungen von der nach Gleichung (5b) geforderten Konstanz von  $\Delta n'/\gamma$  durch Berücksichtigung des bereits erwähnten, l. c. in Gleichung (73a) angegebenen Korrekturfaktors gedeutet werden kann, dass aber ein weiterer Teil davon herrührt (ähnlich wie bei der Rückstellkraft), dass beim Quellen physikalische Vulkanisierungspunkte ausgeschaltet werden; durch diesen Vorgang wird  $M_f$  erhöht und die Grösse  $G$  (Zahl der Netzbogen pro  $\text{cm}^3$  der gequollenen Substanz), die auch in (5a) vorkommt, heruntergesetzt. Es ist möglich, dass sich daneben noch individuelle, vom Charakter des Lösungsmittels herrührende Einflüsse geltend machen.

### c) Quotient aus Doppelbrechung und Spannung.

Nach den l. c. I angegebenen Betrachtungen (Gleichung 74 bis 74c) sollte der Quotient aus Doppelbrechung und Spannung, gemessen bei gleicher Dehnung, in erster Näherung sowohl vom verwendeten Quellungsmittel als auch von der Spannung unabhängig sein.

Wir haben im vorangehenden festgestellt, dass sowohl die experimentelle Doppelbrechung als auch die Spannung für sich allein eine Abhängigkeit vom Quellungsgrad zeigen, welche von dem nach der Theorie in erster Näherung zu erwartenden Verlauf erheblich abweicht. (Die Diskussion der höheren Näherungen der Theorie soll, wie erwähnt, einer späteren Arbeit vorbehalten sein.) Es wäre jedoch möglich, dass sich die Abweichungen bei der Quotientenbildung herausheben, wenn sie durch gleiche Ursachen, wie z. B. durch die erwähnte Lösung von physikalischen Vulkanisierungspunkten, verursacht sein sollten.

Die Bestimmung dieses Quotienten wurde nun wiederum auf graphischem Wege durchgeführt, indem die aus den Doppelbrechungsbzw. aus den Dehnungsmessungen entnommenen zusammengehörenden Werte von  $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$  und  $\sigma$  gegeneinander aufgetragen wurden. Die Neigung der so erhaltenen Geraden ist gleich dem mittleren Quotienten  $\Delta n/\sigma$  für den betreffenden Quellungsgrad.

Aus Tabelle 4, in der diese Quotienten in analoger Weise wie  $\sigma' \gamma^{-1} q^{-\frac{1}{2}}$  und  $\Delta n'/\gamma$  in Tabellen 2 und 3 zusammengestellt sind, geht hervor, dass der Quotient sowohl vom Quellungsgrad als auch vom Quellungsmittel nicht sehr stark, aber immerhin deutlich, abhängt. Nach den l. c. I angestellten Betrachtungen müsste er, wie gesagt, in erster Näherung vom Quellungsgrade und vom Quellungsmittel unabhängig sein; bei Berücksichtigung der höheren Näherungen ist jedoch eine Abhängigkeit von beiden Grössen aus den l. c. I angegebenen Formeln zu entnehmen; es soll jedoch diese Diskussion erst in einer späteren Arbeit erfolgen.

Tabelle 4.

Xylol		Äthylenbromid		Terpentinöl	
q	$\frac{\Delta n}{\sigma}$	q	$\frac{\Delta n}{\sigma}$	q	$\frac{\Delta n}{\sigma}$
1	$2,1_0 \cdot 10^{-10}$	1	$2,1_0 \cdot 10^{-10}$	1	$2,1_0 \cdot 10^{-10}$
1,1 <sub>5</sub>	2,2 <sub>5</sub>	1,1 <sub>1</sub>	2,2 <sub>0</sub>	1,1 <sub>6</sub>	1,9 <sub>6</sub>
1,3 <sub>0</sub>	2,3 <sub>0</sub>	1,2 <sub>3</sub>	2,3 <sub>1</sub>	1,3 <sub>2</sub>	1,9 <sub>2</sub>
1,5 <sub>5</sub>	2,3 <sub>5</sub>	1,3 <sub>3</sub>	2,4 <sub>7</sub>	1,4 <sub>5</sub>	1,8 <sub>5</sub>
1,6 <sub>0</sub>	2,2 <sub>0</sub>	1,4 <sub>5</sub>	2,5 <sub>7</sub>	1,5 <sub>8</sub>	1,8 <sub>4</sub>
1,7 <sub>0</sub>	2,2 <sub>0</sub>	1,5 <sub>3</sub>	2,5 <sub>7</sub>	1,7 <sub>9</sub>	1,8 <sub>0</sub>
1,7 <sub>9</sub>	2,3 <sub>0</sub>				

Bei Xylol bleibt der Quotient  $\Delta n/\sigma$  nach einem anfänglichen Anstieg ungefähr konstant, bei Äthylenbromid steigt er kontinuierlich an, bei Terpentinöl sinkt er dagegen.

Der Mittelwert für den ungequollenen Zustand stimmt übrigens gut mit den Beobachtungen anderer Autoren an Kautschuk überein<sup>1)</sup>.

#### Zusammenfassung.

Theoretische Aussagen über das beim Quellen in Lösungsmitteln zu erhaltende Quellungsmaximum sowie Aussagen über das mechanische und optische Verhalten gequollener kautschukartiger Stoffe werden in Versuchen geprüft.

Zur Prüfung von Aussagen über die Beziehung zwischen Spannung und Dehnung, sowie zwischen Spannung und Doppelbrechung haben wir experimentelle Beobachtungen an verschiedenen stark gequollenem Kautschuk durchgeführt, wobei als Quellungsmittel Xylol, Äthylenbromid und Terpentinöl verwendet wurden. Es zeigt sich, dass sowohl der Elastizitätsmodul (Quotient aus Spannung und relativer Dehnung), als auch der Quotient aus Doppelbrechung und relativer Dehnung beim Übergang vom ungequollenen zum gequollenen Probekörper bei fortschreitender Quellung anfangs rasch, nachher langsamer abnimmt. Im Gegensatz hierzu ändert sich der Quotient aus Doppelbrechung und Spannung bei fortschreitender Quellung des Probekörpers nur wenig. Es ist wahrscheinlich, dass die Gesamtheit dieser Beobachtungen durch eine Ausschaltung physikalischer Vulkanisierungspunkte bei fortschreitender Quellung (Weichmachereffekt des Quellungsmittels) gedeutet werden muss.

Im weiteren ist es möglich, dass sich, besonders bei den optischen Erscheinungen, noch spezifische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Makromolekülen bemerkbar machen.

<sup>1)</sup> So z. B. P. Rossi, Rend. Napoli **16** [3], 125, 142, 207 (1910); Il nuovo cimento Ser. 5, **20**, 226 (1910); W. E. T. Thibodeau und A. T. McPherson, J. research Nat. Bureau of Standards **13**, 887 (1934).

In der Literatur vorhandene Angaben von *F. Kirchhof* gestatten es, die Quellungsmaxima von im Vulkanisationsgrad verschiedenen Kautschukproben in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff miteinander zu vergleichen. Es zeigt sich, dass die mit Benzol, Schwefelkohlenstoff und Benzin erhaltenen relativen Werte gut unter sich, weniger gut aber mit den Werten in Tetrachlorkohlenstoff übereinstimmen.

Der eine von uns (P.) möchte der „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“ für die Erteilung eines Stipendiums, wodurch ihm die vorliegenden Untersuchungen ermöglicht wurden, bestens danken.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

### 55. Asymmetrischer Abbau von D,L-Methionin<sup>1)</sup> durch Hefe

von V. Koher und K. Vogler.

(9. J. 48.)

Für mikrobiologische Untersuchungen benötigten wir eine gewisse Menge D(+) -Methionin. Da die Racematspaltung nach *W. Windus* und *G. S. Marvel*<sup>2)</sup> mit Brucin zwar beide optisch aktiven Formen, jedoch mit geringer Ausbeute, liefert, entschlossen wir uns, den von *F. Ehrlich*<sup>3)</sup> an einer Reihe von Aminosäuren beschriebenen Abbau mit Hefe zu versuchen. Es war zum vornherein nicht vorauszusehen, ob dieser Abbau von D,L-Methionin tatsächlich asymmetrisch verlaufe. *F. Ehrlich*<sup>4)</sup> gelang die asymmetrische Vergärung von Alanin, Leucin, Isoleucin, Valin, Serin, Glutaminsäure, Phenylalanin und Histidin, während Asparaginsäure, Prolin und Tyrosin symmetrisch abgebaut wurden.

In Vorversuchen konnten wir mit Hilfe von mikrobiologischen Bestimmungen des L(-)-Methionins feststellen, dass die Gärung asymmetrisch verläuft. Zudem zeigte sich, dass bei Änderung der Zucker- bzw. Hefemenge neben der Qualität der Hefe, der Versuchsdauer und der Reaktionstemperatur hauptsächlich der Gehalt an Saccharose die Vollständigkeit des Abbaues beeinflusst.

Wir stellten ferner fest, dass bei der Gärung auftretende leichtflüchtige Abbauprodukte im mikrobiologischen Methionintest für *Sc. faecalis* inaktiv sind. Im Gegensatz dazu wird die kolorimetrische

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung der Konfiguration vgl. *H. A. Vickery*, J. biol. Chem. **169**, 237 (1947).

<sup>2)</sup> *W. Windus* und *C. S. Marvel*, Am. Soc. **53**, 3491 (1931).

<sup>3)</sup> *F. Ehrlich*, Bioch. Ztschr. **1**, 8 (1906); **8**, 438 (1908).

<sup>4)</sup> *F. Ehrlich*, Bioch. Ztschr. **63**, 379 (1914).