

Probe Nr.	Gewicht der ausgeheberten Probe g	Reaktionszeit in min	Temp. °C	cm <sup>3</sup> Permanganat	cm <sup>3</sup> Permanganat auf 1000 g (a)	1/a
1	264,45 242,84 21,61	3	100,1	9,53	441	0,00226
2	269,56 243,36 26,20	10	99,7	10,33	394	0,00254
3	267,67 241,56 26,11	17	99,7	9,66	370	0,00270
4	266,25 243,50 22,75	30	100,0	7,32	322	0,00310
5	272,76 240,81 31,55	60	99,8	7,62	242	0,00413
6	269,30 232,52 36,78	90	100,2	7,06	192	0,00520
7	269,88 227,66 42,20	120	100,8	6,87	163	0,00614
8	270,90 227,71 43,19	180	100,0	5,45	126	0,00794

Aus 3. und 8. Kolonne geht graphisch hervor (Abb. 1), daß  $k = 2,8$  ist.

ven auf Abb. 7 erkennen. Aus Abb. 1 bis 6 geht hervor, daß die Reaktion bei den größten und kleinsten Reaktionsgeschwindigkeiten die Gleichung:  $1/a = k \cdot t + I$  befriedigt, wenigstens wenn die Reaktion mit einigermaßen großem Mg-Zusatz stabilisiert ist. Bei mittleren Geschwindigkeiten (in der Nähe der stark gekrümmten Kurventeile auf Abb. 7) ist die genannte Gleichung nicht ausreichend, wie auch die Versuchsergebnisse hier am wenigsten reproduzierbar sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch unsere Versuche ein einigermaßen quantitatives Bild der Einwirkung von Cu-Salzen und Mg-Salzen auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Perborats gegeben ist, und es ist in einem großen Intervall festgestellt worden, bis zu welchem Grad die zerfallbefördernde Wirkung der Cu-Salze durch Mg-Salze gehemmt wird.

Wir sind „Teknisk kemisk Fond“ (Technische Hochschule, Kopenhagen) für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet.

[A. 28.]

## Über Isopren und Kautschuk.

36. Mitteilung.

### Über die Konstitution des Kautschuks.

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER.

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingeg. 8. Dezember 1931.)

(Fortsetzung aus Heft 15, S. 280.)

#### 5. Über die Kolloidnatur des Kautschuks.

Die am meisten in die Augen fallende Eigenschaft einer Kautschuklösung ist ihre Viscosität, die schon in sehr niedrigprozentigen Lösungen außerordentlich hoch sein kann. 2- bis 3%ige Kautschuklösungen besitzen  $\eta_r$ -Werte von etwa 100, also sind 100mal so viscos wie das Lösungsmittel, während eine 2- bis 3%ige Lösung eines niedermolekularen Terpens in Benzol fast die gleiche Viscosität wie das Lösungsmittel hat. Früher dachte man, diese hohe Viscosität der Kautschuklösung hänge mit einer starken Solvation der Micellen zusammen, sei also ähnlich zu erklären wie die einer Seifenlösung. Diese Auffassung kommt heute nicht mehr in Betracht, nachdem der Bau der Kolloidteilchen des Kautschuks aufgeklärt ist.

Worauf beruht nun das merkwürdige Phänomen, daß die langen Fadenmoleküle des Kautschuks eine solch abnorme Viscosität der Lösung hervorrufen?

Die Erklärung ist eine einfache. Nach dem Einsteinschen Gesetz ist:

$$\eta_r = 1 + K \cdot \Phi \quad (1) \quad \text{oder} \quad \eta_{sp} = K \cdot \Phi \quad (2)$$

in gleichkonzentrierten Lösungen sollte also die Viscosität unabhängig vom Verteilungsgrad sein:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \quad (3)$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung ist auch für einige Suspensionen nachgewiesen worden, z. B. für Mastixsuspensionen von M. Bancelin<sup>40)</sup>. Ebenso sollte die Viscosität einer grundmolaren Lösung von Molekülkolloiden dieselbe sein, einerlei ob viele kleine oder wenige große Moleküle gelöst sind:

$$\Phi = \varphi_1 \cdot n_1 = \varphi_2 \cdot n_2 = \varphi_3 \cdot n_3 \text{ usw.} \quad (4)$$

wobei  $\varphi$  das Volumen eines Teilchens,  $n$  deren Zahl angibt. Da die Zahl der Teilchen mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, so sollte die Beziehung gelten:

$$\Phi = \frac{\varphi_1}{M_1} = \frac{\varphi_2}{M_2} = \frac{\varphi_3}{M_3} \text{ usw.} \quad (5)$$

Bei kugelförmigen Molekülen ist auch in der Tat die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen nahezu unabhängig

von ihrer Größe<sup>41)</sup>. Bei fadenförmigen Molekülen einer polymerhomologen Reihe nimmt aber die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen proportional mit der Kettenlänge zu, es besteht also folgender Zusammenhang:

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

Danach ist hier das Gesamtvolumen der gelösten Phase  $\Phi$  nicht konstant, sondern wächst proportional dem Molekulargewicht, also der Kettenlänge:

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{oder} \quad \frac{\Phi_1}{M_1} = \frac{\Phi_2}{M_2} \quad (6)$$

Danach muß das Volumen der gelösten Teilchen sich nicht im Verhältnis der Molekulargewichte ändern, sondern im Verhältnis der Quadrate der Molekulargewichte. Denn da  $\Phi = \frac{\varphi}{M}$  ist, so ergibt sich aus Gleichung (6):

$$\frac{\varphi_1}{M_1^2} = \frac{\varphi_2}{M_2^2} = \frac{\varphi_3}{M_3^2} \text{ usw.}$$

Um diesen Zusammenhang zu verstehen, kann man sich vorstellen<sup>42)</sup>, daß ein langes Fadenmolekül infolge der Schwingungen, die es in Lösung ausführt, ein größeres Volumen in Lösung beansprucht, als seinem Eigenvolumen entspricht. Diese Wirkungsbereiche der Fadenmoleküle wachsen im Verhältnis des Quadrats der Kettenlänge, also im Verhältnis des Quadrats der Molekulargewichte. Eine Lösung eines niedermolekularen Polyprens, also eines abgebauten Kautschuks, enthält viele kleine Moleküle mit geringem Wirkungsbereich. Da die Zahl der Moleküle nur proportional der Kettenlänge abnimmt, der Wirkungsbereich dagegen proportional dem Quadrat der Kettenlänge zunimmt, so wird bei hochmolekularen Stoffen, die sich aus langen Fadenmolekülen aufbauen, wie der Kautschuk, sehr bald ein Zustand erreicht, wo der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle größer ist als das zur Verfügung stehende Lösungsvolumen; mit an-

<sup>41)</sup> Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 226 [1930].

<sup>42)</sup> Vgl. H. Staudinger, ebenda 63, 921 [1930]; Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 391 [1931].

<sup>40)</sup> M. Bancelin, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1382 [1911].

deren Worten, die Moleküle haben nicht mehr genügend Platz, um sich im vorhandenen Lösungsvolumen frei bewegen zu können. Sie behindern sich gegenseitig; dadurch wird die hohe Viskosität der Lösung bedingt.

Eine sehr verdünnte Lösung, in der die langen Moleküle frei beweglich sind, wird als *Sollösung* bezeichnet. In einer solchen Lösung befinden sich die Fadenmoleküle in demselben normalen Lösungszustand wie jede niedermolekulare Substanz in verdünnter Lösung. Der Lösungszustand aber, in dem die langen Moleküle sich gegenseitig behindern, ist ein neuartiger Zustand, der bei den niedermolekularen Stoffen nicht auftritt. Eine solche Lösung, in der der Gesamtwirkungsbereich der langen Moleküle größer ist als das Volumen der Lösung, wird als *Gellösung* bezeichnet. Die Gellösungen sind kontinuierlich verbunden mit den Gelen, in denen die Beweglichkeit der langen Moleküle vollständig unterbunden ist. Bei niedermolekularen Substanzen kann ein solcher Gelzustand nicht eintreten, da die Moleküle in allen Dimensionen fast die gleiche Ausdehnung haben, und deshalb der Wirkungsbereich eines Moleküls ungefähr seinem Eigenvolumen entspricht.

Die Konzentration, bei der eine Sollösung in eine Gellösung übergeht, ist als *Grenzkonzentration* bezeichnet worden<sup>43</sup>). Wie folgende Tabelle zeigt, ist bei dem höchstmolekularen Kautschuk Sollösung nur in ganz niedriger Konzentration (unter 0,28% Lösungen) vorhanden. Die hochviscosen 1- bis 2%igen Kautschuklösungen sind Gellösungen, in denen die Moleküle nicht mehr frei beweglich sind; bei einem Polypren vom Polymerisationsgrad 10 sind dagegen Lösungen, die weniger als 28% Polypren gelöst enthalten, Sollösungen.

makromolekulare<sup>47</sup>) Viskositätserscheinungen bezeichnet. Bei Hemikolloiden treten sie nicht auf, abgebaute Kautschuke zeigen also normale Strömungsverhältnisse. Da mastizierter Kautschuk stark abgebaut ist, so gehorchen seine Lösungen dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz<sup>48</sup>).

Auch die Unterschiede in den Quellungserscheinungen<sup>49</sup>), welche hoch- und niedermolekulare Kautschuke zeigen, werden durch diese neue Erkenntnis über die Konstitution des Kautschuks erklärt. Die großen Moleküle werden infolge ihres großen Wirkungsbereiches so langsam herausgelöst, daß das Lösungsmittel zwischen dieselben eindringen kann, bevor sie gelöst sind, was die Quellung hervorruft. Darum sind die Quellungserscheinungen bei hochmolekularen, nicht abgebauten Kautschuken viel stärker als bei abgebautem mastiziertem Kautschuk.

Die Kristallisation des Kautschuks und der Balata steht mit dieser Auffassung nicht im Gegensatz<sup>50</sup>). Bei der Kristallisation lagern sich die langen Moleküle parallel, ähnlich wie sich ein Bündel langer dünner Hölzer parallel lagert. Es kann hier also auch Kristallisation eintreten, wenn die Moleküle unterschiedliche Länge haben. Da die Isoprenreste in den Fadenmolekülen des Kautschuks gleichartig aneinander gebunden sind, so ist die Elementarzelle dieser hochmolekularen Substanzen klein. Dies hat früher zu irrigen Schlüssen über die Konstitution dieser hochmolekularen Körper auf Grund röntgenographischer Untersuchungen geführt<sup>51</sup>).

Ungeklärt bleibt allerdings noch eine der interessantesten, technisch wichtigen Fragen, nämlich die

Tabelle 4.

	Durchschnittsmolekulargewicht	Polymerisationsgrad	Zahl der Moleküle in 1 cm <sup>3</sup> 0,1 grundmolar. Lösg.	Wirkungsbereich in Å <sup>3</sup>		°/o des Gesamtvolumens	Grenzkonzentration:	
				eines Fadensmoleküls <sup>1)</sup>	von allen Molekülen in 1 cm <sup>3</sup> 0,1 grundmolar. Lösung		in Grundmolarität:	in °/o
gereinigter Kautschuk	68000	1000	6 · 10 <sup>16</sup>	4 · 10 <sup>7</sup>	2,4 · 10 <sup>24</sup>	240	0,041	0,28
hemikolloider Kautschuk . . . . .	6800	100	6 · 10 <sup>17</sup>	4 · 10 <sup>5</sup>	2,4 · 10 <sup>23</sup>	24	0,41	2,8
niedermolekulare Polyprene . . . . .	680	10	6 · 10 <sup>18</sup>	4 · 10 <sup>3</sup>	2,4 · 10 <sup>22</sup>	2,4	4,1	28

<sup>1)</sup> Länge des Isoprenrestes 4,2 Å; Durchmesser desselben 3 Å.

Auch die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die man beim Fließen von Kautschuklösungen beobachtet hat<sup>44</sup>), und die früher zu den Parallelen mit den Seifenlösungen Anlaß gaben, finden eine leichte Erklärung. Diese anormalen Strömungsverhältnisse hängen mit der Gestalt und der Länge der Moleküle zusammen<sup>45</sup>). Sie sind um so größer, je höhermolekular der Kautschuk ist und je konzentriertere Lösungen zur Messung gelangen. Je schneller eine Lösung strömt, welche lange Moleküle gelöst enthält, um so mehr werden die Moleküle parallel gerichtet<sup>46</sup>). Durch die Orientierung der Teilchen werden die gegenseitigen Störungen verringert; dies hat eine Verminderung der Viskosität zur Folge. Da Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz bei diesen Substanzen auf der Länge der Moleküle beruhen, so werden sie als

Elastizität des Kautschuks, die gerade im Gegensatz zur wenig elastischen Guttapercha besonders auffallend ist. Diese Elastizität tritt bei vielen hochmolekularen Substanzen auf. Sie ist beim Kautschuk besonders groß, aber keineswegs eine dem Kautschuk allein eigentümliche Eigenschaft. Alle Erklärungsversuche für die Elastizität, die nur den Kautschuk allein betrachten, ohne andere elastische Körper zu berücksichtigen, sind deshalb einseitig<sup>52</sup>).

<sup>47</sup>) H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2921 [1929].

<sup>48</sup>) Früher nahm man an, um diese Beobachtungen zu erklären, eine Kautschuklösung sei strukturiert; durch das Mastizieren würden diese Strukturen einer Kautschuklösung zerstört.

<sup>49</sup>) H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 54, 135 [1931].

<sup>50</sup>) Über den Kristallbau hochmolekularer Verbindungen vgl. H. Staudinger u. R. Signer, Ztschr. Kristallogr. Mineral. 70, 193 [1929].

<sup>51</sup>) Vgl. E. Ott, Physikal. Ztschr. 27, 174 [1926]; Naturwiss. 14, 320 [1926].

<sup>52</sup>) Vgl. F. Kirchhoff, Kolloid-Ztschr. 30, 176 [1922]. Ferner H. Mark u. H. Fikentscher, Kautschuk 1930, 2.

<sup>43</sup>) Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 930 [1930].

<sup>44</sup>) Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 36, 99, 157, 248 [1925].

<sup>45</sup>) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. 488, 134 [1931].

<sup>46</sup>) Vgl. dazu R. Signer, Die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide, Ztschr. physikal. Chem. (A) 150, 257 [1930].

## 6. Chemische Umsetzungen des Kautschuks.

Der Kautschuk ist ein ungesättigter hochmolekularer Kohlenwasserstoff, der pro Isoprenrest eine Doppelbindung enthält. Diese Doppelbindungen lassen sich bekanntlich durch Anlagern von Brom, Halogenwasserstoff, Schwefelchlorür usw. absättigen. Durch katalytische Reduktion wird weiter ungesättigter Kautschuk in gesättigten Hydrokautschuk übergeführt, der einen hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoff darstellt<sup>53</sup>). Gerade diese Umwandlung des kolloidlöslichen ungesättigten Kautschuks in einen kolloidlöslichen gesättigten Kohlenwasserstoff trug wesentlich zur Kenntnis der chemischen Konstitution des Kautschuks bei; denn hier zeigte es sich, daß an den großen Kolloidmolekülen Umsetzungen vorgenommen werden können, gerade so wie an den Molekülen niedermolekularer Substanzen.

In der Regel ist die Absättigung der Doppelbindung des Kautschuks mit einem starken Eingriff in das Molekül verbunden; denn diese langen Fadenmoleküle sind, wie oben schon angeführt, außerordentlich unbeständig. Schon die hochmolekularen, gesättigten Polystyrole vom Polymerisationsgrad 1000 und höher stellen lange, sehr empfindliche Moleküle dar, die bei Einwirkung von Reagenzien, wie Brom und Oxydationsmittel, zu kürzeren Bruchstücken abgebaut werden<sup>54</sup>). Die Zerbrechlichkeit der Kohlenstoffkette des Kautschuks ist infolge der Doppelbindung, vor allem aber infolge der eigentümlichen Lagerung der Doppelbindungen<sup>55</sup>), stark vermehrt.

Fast alle Reaktionen des Kautschuks finden deshalb so statt, daß zuerst eine Spaltung der Kette in kürzere Bruchstücke erfolgt, und daß dann die Doppelbindungen abgesättigt werden. Diese Spaltungen zu Abbauprodukten machen sich durch beträchtliche Viscositätsverminderungen bemerkbar; es ist vielfach beschrieben worden, daß die Viscosität einer Kautschuklösung durch Zusätze wie Chloressigsäure, Salzsäure, Brom, Schwefelchlorür beträchtlich sinkt<sup>56</sup>). So sind fast sämtliche Derivate des Kautschuks nicht Umsetzungsprodukte des hochmolekularen Kautschuks, sondern solche von hemikolloiden Abbauprodukten des Kautschuks<sup>57</sup>). Die Kettenlänge dieser Kautschukderivate ist weit kürzer als die des Kautschuks selbst, und deshalb ist die Viscosität ihrer Lösungen geringer. Sowohl bei der Heiß- wie bei der Kaltvulkanisation tritt primär ein sehr starker Abbau ein<sup>58</sup>), und dann erst erfolgt der Vulkanisationsprozeß. Es ist daher für die Herstellung von Vulkanisaten einerlei, ob ein mehr oder weniger stark abgebauter Kautschuk auf technische Produkte verarbeitet wird. Natürlich darf der Abbau des Kautschuks bestimmte Dimensionen dabei nicht unterschreiten.

Der Abbau des Kautschuks bei chemischen Umsetzungen kann sehr beträchtlich sein; z. B. tritt bei der

<sup>53</sup>) H. Staudinger u. I. Fritsch, *Helv. chim. Acta* 5, 785 [1922]; 13, 1324 [1930]. — Pummerer hat gleichzeitig die Reduktion des Kautschuks studiert, dem Hydrokautschuk aber ganz andere Eigenschaften zugesprochen. Vgl. R. Pummerer u. P. A. Burkard, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 55, 3458 [1922].

<sup>54</sup>) Vgl. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 62, 2912 [1929].

<sup>55</sup>) Vgl. z. B. H. Staudinger u. A. Rheiner, *Helv. chim. Acta* 7, 25 [1924]; H. Staudinger u. H. Joseph, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 63, 2888 [1930].

<sup>56</sup>) G. Bernstein, *Kolloid-Ztschr.* 12, 273 [1913]; Kirchhoff, ebenda 14, 35 [1914].

<sup>57</sup>) H. Staudinger u. H. Joseph, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 63, 2888 [1930].

<sup>58</sup>) Vgl. D. Spence, *Kolloid-Ztschr.* 10, 299 [1912]. S. Axelrod, *Gummi-Ztg.* 19, 1053 [1905]; G. Bernstein, *Kolloid-Ztschr.* 12, 193, 273 [1913].

Einwirkung von salpetriger Säure, Nitrosobenzol eine so weitgehende Spaltung ein, daß Derivate mit kleinem Molekulargewicht resultieren. Dies hat früher Pummerer und Gündel<sup>59</sup>) zu der Auffassung geführt, Isokautschuknitron sei ein Derivat eines achtfach polymeren Isoprens, und es sei hiermit das Molekulargewicht des Stammkohlenwasserstoffes des Kautschuks ermittelt, ein Resultat, das wie gesagt, anders zu deuten ist<sup>60</sup>).

Die Spaltung der Kautschukette tritt vor allem beim Erwärmen ein; beim Lösen von Kautschuk in geschmolzenem Campher erfolgt ein weitgehendes Ver-cracken der Kautschukketten. Molekulargewichtsbestimmungen des Kautschuks sind deshalb in Campher nicht durchführbar, und den Schlüssen, die R. Pummerer<sup>61</sup>) aus derartigen Molekulargewichtsbestimmungen gezogen hat, ist deshalb entgegenzuhalten, daß die so ermittelten Werte die Gewichte weitgehend abgebauter Polyprene sind<sup>62</sup>).

Die chemischen Umsetzungen des Kautschuks werden weiter dadurch kompliziert, daß infolge der Lage der Doppelbindungen und der Methylgruppen leicht Cyclisierungen stattfinden, die dem Übergang von aliphatischen Terpenen in cyclische Terpene entsprechen<sup>63</sup>). Diese Reaktion erfolgt z. B. beim Erhitzen<sup>64</sup>), ferner beim Einwirken von Reagenzien wie Zink und Chlorwasserstoff, ferner Schwefelsäure<sup>65</sup>) auf Kautschuk. Bei dieser Cyclisierung tritt immer ein Abbau der Kautschukkohlenwasserstoffe ein. Die Cyclo-kautschuke haben also hemikolloiden Charakter und geben niederviscose Lösungen<sup>66</sup>).

Eine letzte Reaktionsmöglichkeit des Kautschuks besteht darin, daß die einzelnen Fadenmoleküle zu dreidimensionalen Molekülen verkettet werden. Diese sind nicht mehr löslich. Ist die Verkettung nur an wenigen Stellen erfolgt, so quellen diese Produkte sehr stark, wie es bei schwach vulkanisiertem Kautschuk der Fall ist. Bei starker Verkettung, z. B. bei Hartgummi, kann das Lösungsmittel nicht mehr in den Stoff eindringen; die Quellungs-fähigkeit hört auf. Auf einer Bildung von dreidimensionalen Molekülen beruht auch der Übergang von  $\alpha$ -Kautschuk in  $\beta$ -Kautschuk<sup>67</sup>), also von dem löslichen Kautschuk in eine unlösliche Modifikation. Die einzelnen Fadenmoleküle werden durch Sauerstoffatome verkettet und so dreidimensionale Moleküle gebildet. Dieser unlösliche Kautschuk kann wieder in löslichen verwandelt werden. Der Vorgang ist aber nur scheinbar reversibel. Der aus dem unlöslichen erhaltene lösliche Kautschuk ist nicht mehr der ursprüngliche, sondern stellt ein Abbauprodukt dar. Durch Einwirkung von Luftsauerstoff oder von Reagenzien, wie Chloressigsäure, oder durch Erhitzen werden die dreidimensionalen Moleküle zerlegt; der unlösliche Kautschuk wird zu niedermolekularen, hemikolloiden löslichen Polyprenen abgebaut, die kurze Fadenmoleküle enthalten.

<sup>59</sup>) *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 61, 1591 [1928].

<sup>60</sup>) H. Staudinger u. H. Joseph, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 63, 2888 [1930].

<sup>61</sup>) R. Pummerer u. Mitarb., ebenda 60, 2169 [1927].

<sup>62</sup>) H. Staudinger u. H. F. Bondy, ebenda 63, 2900 [1930].

<sup>63</sup>) H. Staudinger u. W. Widmer, *Helv. chim. Acta* 9, 529 [1926].

<sup>64</sup>) H. Staudinger u. E. Geiger, ebenda 9, 549 [1926].

<sup>65</sup>) F. Kirchhoff, *Kautschuk* 1926, 1.

<sup>66</sup>) H. Staudinger u. H. F. Bondy, *LIEBIGS Ann.* 468, 1 [1929].

<sup>67</sup>) H. Staudinger u. H. F. Bondy, ebenda 488, 153 [1931].

## 7. Bau des Latex.

Der Latex ist ein Emulsoid. Hier sind Kautschuktröpfchen in der wässrigen Phase nicht gelöst, sondern suspendiert resp. emulgiert. Dieser Latex hat wie alle Suspensionen eine relativ geringe Viscosität. Ein 20%iger Latex besitzt die relative Viscosität 2,5; eine 20%ige Lösung von Kautschuk in Benzol ist überhaupt nicht herzustellen, es ist eine Gallerte. Eine 0,15%ige Lösung des Kautschuks in Benzol hat ungefähr die gleiche Viscosität wie ein Latex mit 20% Kautschukgehalt. Hier zeigt sich sehr deutlich der große Unterschied zwischen Lösungen von Fadenmolekülen und Suspensionen resp. Emulsionen mit kugelförmigen Teilchen<sup>66)</sup>. Die einzelnen Fadenmoleküle des Kautschuks haben, wenn sie als Moleküle gelöst sind, einen großen Wirkungsbereich und veranlassen dadurch die hohe Viscosität der Lösung; bei den annähernd runden Latextröpfchen ist der Wirkungsbereich annähernd gleich ihrem Eigenvolumen; deshalb erhöhen diese Teilchen nicht wesentlich die Viscosität der Lösung.

Die Größe und der Bau dieser Latextröpfchen ist durch die Untersuchungen von Hauser und Frendlich<sup>67)</sup> genauer bekanntgeworden. Die Latextröpfchen von Heveakautschuk haben einen Durchmesser von etwa  $1\mu$  und eine Länge von 3 bis  $4\mu$ . Danach haben die Kautschukmoleküle fast dieselbe Länge wie der Durchmesser der Latextröpfchen. Es ist deshalb möglich, daß sich ein solches Fadenmolekül durch das ganze Latexteilchen hindurchzieht. Nach Hauser und Frendlich enthalten diese Latextröpfchen eine feste Hüll-

<sup>66)</sup> Seifenlösungen, die langgestreckte Micellen enthalten, sind infolge dieser Form der Teilchen hochviscos.

<sup>67)</sup> Kolloid-Ztschr. 1925. Zsigmondy - Festschrift, S. 15. E. A. Hauser, Latex, Verlag Steinkopf, Breslau.

substanz, die einen plastischen Inhalt besitzt. Möglicherweise besteht sie aus „unlöslichem Kautschuk“ ( $\beta$ -Kautschuk) und kann bei Autoxydation des löslichen Kautschuks entstanden sein. Damit würde übereinstimmen, daß Latex, der lange gestanden hat, sehr viel mehr unlöslichen Kautschuk liefert als frischer Latex.

Da nach Hauser die Latextröpfchen der verschiedenen Kautschukpflanzen Unterschiede in der Größe und im Bau aufweisen, so fragt sich jetzt, nachdem die Konstitution des Kautschuks aufgeklärt ist, ob die verschiedenen Pflanzen Kautschuksorten von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht produzieren.

Weiter ist zu untersuchen, ob im Naturkautschuk ein Gemisch von Polymerhomologen vorliegt; denn es ist denkbar, daß dies Gemisch von Polymerhomologen, wie es im gereinigten Kautschuk vorliegt, erst sekundär entsteht, dadurch, daß die kürzeren Kautschukmoleküle durch Abbau von längeren entstehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß eine Pflanze Moleküle einer ganz bestimmten Länge produziert. Ist dies der Fall, so kann die Natur beim Aufbau von hochmolekularen Substanzen eine Synthese erreichen, die sich im Laboratorium nicht wiederholen läßt. Denn wir sehen heute bei der Laboratoriumssynthese keine Wege, so lange Moleküle einheitlicher Größe herzustellen.

Die Untersuchungen über die Konstitutionsaufklärung des Kautschuks wurden durch die wertvolle Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, sehr gefördert. Die Arbeiten über das Polystyrol wurden durch die I. G. Farbenindustrie, Werk Ürdingen, ermöglicht, die Ausgangsmaterial in der entgegenkommensten Weise zur Verfügung stellte. Dafür möchte ich den Direktionen der genannten Werke auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen. [A. 201.]

## Bemerkung zu der Veröffentlichung: „Kolloidchemische Untersuchungen über Tabak“ von Prof. Dr. I. Traube und Dr. K. Skumburdis

Von Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Berlin,  
und Dr.-Ing. H. Hofmeier, Braunschweig.

Auf Seite 881 des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift bringen I. Traube und K. Skumburdis in Fußnote 3 eine Bemerkung über unser französisches Patent 662 938, die in ihrer kurzen Form geeignet ist, bei Außenstehenden einen falschen Eindruck zu erwecken. Wir sehen uns daher veranlaßt, sie durch einige exakte Angaben zu ergänzen.

1. Unser französisches Patent 662 938 ist am 25. 10. 28 angemeldet. Für dieses Patent ist die Priorität einer deutschen Anmeldung vom 27. 10. 27 in Anspruch genommen. Das Traubesche D. R. P. 518 903 ist am 23. 6. 27 angemeldet und am 24. 4. 30 ausgelegt worden.

Unsere maßgebende Anmeldung ist also nicht  $1\frac{1}{2}$  Jahre nach Traubes Anmeldung erfolgt, sondern nur 4 Monate später, und zu einem Zeitpunkt, zu dem die Traubesche Anmeldung noch nicht veröffentlicht war.

2. Unser Verfahren ist nicht nur in Frankreich, „wo I. Traube die Priorität nicht wahrgenommen hatte“, sondern auch in verschiedenen anderen Fremdstaaten, wie Italien, Großbritannien und U. S. A., angemeldet worden.

3. Die Behauptung der Herren Traube und Skumburdis, daß unser französisches Patent, verglichen mit dem deutschen Patent Traubes, „ein im wesentlichen gleichartiges“ sei, kann nur als subjektive Ansicht gewertet werden, die wir ablehnen. Wie aus der deutschen Patentschrift Traubes hervorgeht, beschränkt sich das Verfahren auf „kiesel-säuregelhaltige Adsorptionsmittel“, die „in Form von Silicagel“ in Anwendung gebracht werden. Diese Einschränkung war vermutlich erforderlich, um die Traubesche Anmeldung abzugrenzen gegen das ältere D. R. P. 375 858 vom 29. 6. 1921 von A. Behrens, durch das Kohle als Entnicotinisierungsmittel

geschützt ist. Bei unserem Verfahren handelt es sich dagegen allgemein um Adsorptionsmittel.

Wesentliche Unterschiede sind auch in der Anordnung der Adsorptionsmittel in den Rauchwaren vorhanden. Traube gibt darüber an: „Man kann das Silicagel entweder als Einlagepille oder als Einlagevorrat in einer von dem Tabakrauch durchströmten Kammer oder Röhre (bei Tabakpfeifen) oder in einem entsprechenden Mundstück von Zigaretten anordnen. Man kann es aber auch unmittelbar, in körniger oder Pulverform, gleichmäßig verteilt in dem Tabak der Zigaretten oder zwischen den Blättern der Zigarre unterbringen.“

Bei unserem Verfahren ist über die Anordnung in Tabakpfeifen nichts ausgesagt. Für die Anwendung bei Zigaretten und Zigarren ist in unserem französischen Patent mehrfach betont, daß das Adsorptionsmittel in dem Ende der Zigarette bzw. Zigarre selbst untergebracht wird, das man zum Rauchen in den Mund nimmt. Nur für Zigarren ist bei unserem Verfahren eine kurze Patrone vorgesehen, die an der Zigarre befestigt wird und zugleich als Mundstück dient. Traube sieht offenbar für Zigaretten ein besonderes Pappmundstück vor, denn anders lassen sich die oben zitierten Worte „in einem entsprechenden Mundstück von Zigaretten“ nicht deuten. Eine gleichmäßige Verteilung innerhalb des Tabaks, die wir auf Grund unserer Versuche für falsch halten, haben wir überhaupt nicht erwähnt.

Da die Patentschriften allgemein zugänglich sind, sehen wir von einer eingehenderen Diskussion hier ab.

## Erwiderung.

Von Prof. Dr. I. Traube u. Dr. K. Skumburdis, Berlin.

Die betreffende Anmerkung in unserem Aufsatz, Ztschr. angew. Chem. 44, 881 [1931], enthält nur tatsächliche Angaben.

Schaarschmidt und Hofmeier haben in Frankreich, also in einem Lande, in welchem keine Prüfung stattfindet,  $1\frac{1}{2}$  Jahre nach der Anmeldung unseres deutschen Patentes 518 903 ein Patent nachgesucht und erhalten, welches