

Die gleichen Untersuchungen sollen auch mit verschiedenen Paraffinöl-Fractionen vorgenommen werden. Die Viscosität dieser flüssigen Paraffinöle nimmt bekanntlich mit steigendem Molekulargewicht außerordentlich zu, da die zwischen-molekularen Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen beträchtlich wachsen. Die Untersuchungen an Paraffin-Kohlenwasserstoffen und Flüssigkeiten aus zahlreichen homologen Reihen, die aus Faden-Molekülen bestehen, ergaben, daß der Quotient der absoluten Viscosität einer Flüssigkeit durch das Quadrat des Molekulargewichtes annähernd konstant ist<sup>13)</sup>. Es gilt also in einer verdünnten Lösung die Gleichung I, während

$$\text{I. } K_m = \eta_{sp}/c.M, \quad \text{II. } K_m = \eta_{abs}/M^2 \text{ }^{14)}$$

für die reine Flüssigkeit Gleichung II zutrifft, wie folgendes Beispiel zeigt<sup>15)</sup>:

	$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$	$C_8H_{18}$	$C_9H_{20}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{15}H_{32}$
$K = \frac{\eta_{abs}}{M^2} \cdot 10^7$	4.3	4.4	4.1	3.8	3.7	4.0	5.5	6.4

Der Übergang von einer ganz verdünnten Lösung, in der die Viscosität proportional dem Molekulargewicht wächst, zu der reinen Flüssigkeit selber, in der die Viscosität proportional dem Quadrat des Molekulargewichtes ansteigt, sollte sich gerade bei diesen flüssigen Paraffinölen untersuchen lassen. Mit steigender Konzentration wird die spezif. Viscosität nicht mehr proportional der Konzentration ansteigen, sondern viel stärker, da Assoziationen der Moleküle eintreten, bis endlich im reinen Zustand die maximale Viscosität erreicht ist. Diese Untersuchungen dürften zum Verständnis der Assoziationen in Lösungen von Hemi-kolloiden wesentlich beitragen<sup>16)</sup>.

### 103. H. Staudinger und H. F. Bondy: Über Isopren und Kautschuk, 17. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Fraktionierung der Balata.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Auf Grund von früheren Untersuchungen an synthetischen Stoffen sind die hochmolekularen Verbindungen nicht einheitlich, sondern sie bestehen aus einem Gemisch von Polymer-homologen<sup>2)</sup>. Die einzelnen Glieder einer polymer-homologen Reihe unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften außerordentlich wenig voneinander, und deshalb kann ein Gemisch von polymer-homologen Produkten, wie es bei der Polymerisation des Monomeren entsteht, in der Regel durch Lösungsmittel nicht in einheitliche Verbindungen zerlegt werden, sondern nur in Gemische von nieder- und höhermolekularen Produkten. Solche Trennungen

<sup>13)</sup> vergl. Gartenmeister, Ztschr. physikal. Chem. **6**, 540 [1890].

<sup>14)</sup>  $\eta_{abs}$  ist die absolute Viscosität.

<sup>15)</sup> vergl. H. Kaufmann, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Stuttgart 1920, S. 211.

<sup>16)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

<sup>1)</sup> 16. Mitteil.: B. **62**, 2411 [1929].

<sup>2)</sup> vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926].

sind z. B. bei den Poly-vinylacetaten<sup>3)</sup>, Poly-styrolen<sup>4)</sup>, Poly-indenen<sup>5)</sup>, Poly-anetholen<sup>6)</sup> und Poly-äthylenoxyden<sup>7)</sup> durchgeführt.

Es wurde auf Grund dieser Versuche angenommen, daß auch die hochmolekularen Naturprodukte ganz analog aus einem Gemisch von Polymer-homologen bestehen. So ist z. B. der gereinigte Kautschuk nach unserer Anschauung nicht ein völlig einheitlicher Kohlenwasserstoff derart, daß alle Moleküle gleiche Länge haben, sondern er besteht aus einem Gemisch von evtl. 100 und mehr Polymer-homologen<sup>8)</sup>. Die von R. Pummerer<sup>9)</sup> durchgeführte Zerlegung des Kautschuks in Sol- und Gelkautschuk ist nach unseren Versuchen darauf zurückzuführen, daß der Kautschuk eben aus leichter und schwerer löslichen Polyprenen besteht, die alle derselben polymer-homologen Reihe angehören.

Es besteht allerdings die Möglichkeit, daß die Natur beim Aufbau von hochmolekularen Verbindungen primär Moleküle einheitlicher Größe herstellt, und daß das Gemisch von Polymer-homologen erst sekundär durch Abbau entsteht. Dann wären die Naturprodukte anders konstituiert als das synthetische Material. Sie wären nicht polymer-einheitliche, sondern völlig einheitliche Verbindungen im Sinne der klassischen organischen Chemie. Daß bei Lebensprozessen Vorgänge möglich sind, die wir im Laboratorium nicht realisieren können, ist ja eine allgemein bekannte Tatsache.

Ein solcher Befund stünde natürlich nicht im Widerspruch mit unserer früheren Auffassung, daß die Naturprodukte, wie Kautschuk und Balata, im Sinne der klassischen Strukturchemie hochmolekular sind. Für Kautschuk und Guttapercha ist ein solcher Aufbau durch die früheren Arbeiten<sup>10)</sup> erwiesen. Es handelt sich hier lediglich um die Frage, ob die Makro-moleküle dieser Naturprodukte einheitliche Länge haben oder nicht.

Um eine Entscheidung zu treffen, untersuchten wir zunächst die Balata, weil diese leichter als Kautschuk rein herzustellen ist. Wir stellten dieselbe aus Balata-Latex her, der uns durch das Entgegenkommen der Direktion der Norddeutschen Seekabelwerke, Nordenham, verschafft worden war<sup>11)</sup>. Die daraus gewonnene Balata ist eine cellulose-ähnliche, flockige Masse, die ähnlich wie Guttapercha aussieht und wie diese kristallisiert ist.

### Zerlegung der Balata in polymer-homologe Fraktionen.

Die Zerlegung der Balata in einzelne Fraktionen gelingt leicht dank dem Umstand, daß sich dieselbe aus ihren Lösungen in warmem Benzol,

<sup>3)</sup> H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, B. **60**, 1782 [1927].

<sup>4)</sup> H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer u. S. Wehrli, B. **62**, 241 [1929].

<sup>5)</sup> H. Staudinger, A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson u. S. Wehrli, *Helv. chim. Acta* **12**, 934 [1929].

<sup>6)</sup> H. Staudinger, M. Brunner, *Helv. chim. Acta* **12**, 972 [1929].

<sup>7)</sup> H. Staudinger, O. Schweitzer, B. **62**, 2395 [1929].

<sup>8)</sup> vergl. H. Staudinger, *Kautschuk* **1927**, 64.

<sup>9)</sup> vergl. R. Pummerer, *Kautschuk* **1927**, 233; ferner R. Pummerer, A. Andriessen u. W. Gündel, **61**, 1583 [1928].

<sup>10)</sup> vergl. H. Staudinger u. Fritsch, *Helv. chim. Acta* **5**, 785 [1922]; ferner die zusammenfassenden Arbeiten *Kautschuk* **1925**, Aug.—Sept.-Heft; *Kautschuk* **1927**, 63, **1929**, Heft 5 u. 6. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. **468**, 1 [1929].

<sup>11)</sup> Bei dieser Gelegenheit möchten wir der Direktion dieser Firma für das große Entgegenkommen, uns dieses Ausgangsmaterial zu verschaffen, unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

Toluol und Xylol beim Abkühlen krystallisiert ausscheidet<sup>12)</sup>. Durch vorsichtiges Abkühlen auf verschiedene Temperaturen kann man dabei erreichen, daß die Balata nicht auf einmal ausfällt, sondern in Einzelfractionen. Durch Abkühlen auf  $-10^{\circ}$  läßt sich die Balata schließlich völlig zur Ausscheidung bringen.

Wir nehmen dabei an, daß bei diesem fraktionierten Auskrystallisieren zuerst schwer lösliche, höhermolekulare Produkte ausgeschieden werden, und daß in der Mutterlauge leichter lösliche, niedermolekulare Produkte verbleiben; denn bei polymer-homologen Stoffen machten wir allgemein die Erfahrung<sup>13)</sup>, daß die höhermolekularen Anteile schwerer löslich sind als die niedermolekularen. Es besteht danach bei den hochpolymeren Stoffen derselbe Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Molekülgröße wie bei den gewöhnlichen organischen Verbindungen<sup>14)</sup>. Dies läßt sich auch erwarten, denn die Löslichkeit nimmt mit wachsender Molekülgröße, also mit Zunahme der zwischen-molekularen Kräfte, ab.

Um nachzuweisen, daß in den einzelnen Fractionen tatsächlich Stoffe von verschiedenem Durchschnitts-Molekulargewicht vorliegen, wurde in einem Ubbelohdeschen Viscosimeter die Ausflußgeschwindigkeit gleich konzentrierter Lösungen untersucht. Bei Hemi-kolloiden wurde nämlich festgestellt, daß die Unterschiede in der Viscosität, d. h. in der Ausflußgeschwindigkeit gleich konzentrierter Lösungen, auf Unterschiede in der Molekülgröße und nicht auf verschiedenen Assoziationsgrad oder Micellgröße zurückzuführen sind<sup>15)</sup>; in gleicher Weise konnte auch für die Balata gezeigt werden, daß dieser homöopolare Kohlenwasserstoff in verd. Lösungen molekulardispers und nicht micellar gelöst ist (vergl. nachstehende 18. Mitteilung).

Die Tabelle I auf S. 727 zeigt, daß die schwerstlösliche Fraction die höchstviscose Lösung gibt, und daß mit Zunahme der Löslichkeit einer Fraction auch die Viscosität ihrer Lösung abnimmt. Aus diesem Ergebnis schließen wir, daß die Balata aus einem Gemisch von Polymer-homologen besteht, die sich durch die Molekül-Länge unterscheiden.

Diese Beweisführung gilt natürlich nur dann, wenn die Balata-Fractionen polymer-einheitlich sind. Dieser Nachweis läßt sich hier viel schwerer erbringen als bei den einfachen synthetischen polymeren Stoffen, wie den Poly-styrolen<sup>16)</sup>. Es ist z. B. die Möglichkeit vorhanden, daß die leichter

<sup>12)</sup> Bei seinem Vortrag auf der Tagung der Kautschuk-Gesellschaft in Hannover im Juni 1929 teilte F. Kirchhoff die gleichen Beobachtungen mit; vergl. Kautschuk 1929, 175. H. F. Bondy machte damals in der Diskussion darauf aufmerksam, daß er die gleichen Beobachtungen schon vor längerer Zeit gemacht habe.

<sup>13)</sup> vergl. die Trennung von Gemischen von Poly-styrolen, Poly-indenen, Poly-anetholen, Poly-vinylacetaten und Poly-äthylenoxyden in leichter und schwerer lösliche Fractionen, die entsprechend höher und niedermolekular sind. Vergl. Anmerk. 3—7.

<sup>14)</sup> vergl. die abweichenden Anschauungen von H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. 49, 135 [1929].

<sup>15)</sup> vergl. H. Staudinger, B. 59, 3019 [1926], weiter H. Staudinger u. W. Heuer, B. 63, 222 [1930], H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

<sup>16)</sup> H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. 49, 135 [1929], übertragen die bei synthetischen Polymeren entwickelten Begriffe der polymer-homologen Reihen nun auf Rohkautschuk und Cellulose-Derivate und schließen aus Viscositäts-Unterschieden auch hier auf Unterschiede in der Molekülgröße. Dies ist nur statthaft, wenn der Nachweis geführt ist, daß diese Produkte polymer-einheitlich sind.

Tabelle I.

Substanz	I Menge in 17 g Balata	II Relative Viscosität einer $\frac{1}{2}$ -mol. Lösung in Benzol bei Drucken von			III Prozentuale Abnahme von $\eta_r$ bei Druckzunahme von 10—60 cm Hg
		10 cm	30 cm	60 cm	
Unfraktionierte Balata .....	17 g	40.39	36.56	34.65	13.9 %
Fraktion I .....	6 g	53.12	49.02	46.58	12.3 %
Fraktion II .....	5 g	40.18	38.38	36.63	8.9 %
Fraktion III .....	2 g	34.42	32.99	32.14	6.8 %
Fraktion IV .....	0.8 g	31.85	30.26	29.72	6.5 %
Fraktion V .....	3 g	26.99	26.85	25.16	6.1 %

löslichen Anteile, die niederviscose Lösungen geben, anders konstituiert sind als die schwerer löslichen Anteile, die höherviscose Lösungen geben, also daß die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften nicht auf Unterschieden in der Molekülgröße, sondern auf einem Unterschied im Bau beruhen. So könnte die Balata aus mehr oder weniger cyclisierten Produkten<sup>17)</sup> bestehen, die dann die obigen Unterschiede aufwiesen. Wir bestimmten deshalb in der unfraktionierten Balata und weiter in der ersten und letzten Fraktion die Doppelbindungen mit Chlorjod und erhielten dabei das Ergebnis, daß in allen Fraktionen auf ein Grundmolekül eine Doppelbindung vorhanden ist<sup>18)</sup>. Danach sind die Balata-Fraktionen polymer-einheitlich.

#### Konstitution der ursprünglichen Balata.

Durch die vorstehenden Untersuchungen ist nachgewiesen, daß die untersuchte Balata aus einem Gemisch von höher- und niedermolekularen Produkten besteht. Es ist nun eine Frage, ob dieses Gemisch schon in der ursprünglichen Balata vorhanden ist, oder ob dieses sich nachträglich dadurch gebildet hat, daß ein Teil der langen, einheitlichen Moleküle durch Einwirkung von Sauerstoff abgebaut ist. E. O. Leupold<sup>19)</sup> konnte zeigen, daß schon der Sauerstoff-Gehalt von Lösungsmitteln auf die Balata einwirkt und einen Abbau hervorruft. Um diese Möglichkeit des Abbaus durch Sauerstoff auszuschalten, arbeiteten wir in Kohlendioxyd-Atmosphäre und nahmen die ganzen Fraktionierungen unter Ausschluß von Luft vor.

Dabei besteht allerdings bei der Empfindlichkeit der Balata immer noch die Möglichkeit, daß schon der angewandte Balata-Latex durch Autoxydation verändert ist; auch durch diese Untersuchungen ist noch nicht endgültig bewiesen, daß die natürliche Balata wie die synthetischen Hochpolymeren aus einem Gemisch Polymer-homologen besteht, und es bleibt

<sup>17)</sup> H. Staudinger u. W. Widmer, *Helv. chim. Acta* 9, 529 [1926].

<sup>18)</sup> Bei diesen Titrationen spaltet sich in geringer Menge Halogenwasserstoff ab. Wenn man annimmt, daß sich dieser infolge der Substitution bildet, dann sind allerdings nur 95 % Doppelbindungen vorhanden; bei der wahrscheinlicheren Annahme, daß diese Halogenwasserstoff-Abspaltung durch eine Cyclisierung hervorgerufen wird, ist wie oben gesagt, auf je ein Grundmolekül eine Doppelbindung vorhanden.

<sup>19)</sup> vergl. auf S. 730 folgende Arbeit.

immer noch die Möglichkeit offen, daß das ursprüngliche Naturprodukt aus völlig einheitlichen Molekülen einer bestimmten Größenordnung aufgebaut ist. Diese letzte Entscheidung wird sich nur dadurch treffen lassen, wenn man Balata an Ort und Stelle untersucht, also wenn man Balata-Latex unter völligem Ausschluß von Sauerstoff abzapft und aus diesem Latex unter Luft-Ausschluß den Kohlenwasserstoff isoliert. An einem solchen Produkt müßte dann von neuem geprüft werden, ob es einheitlich ist oder ob es sich in Fraktionen zerlegen läßt.

### Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz.

Bei den Poly-styrolen wurde nachgewiesen, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz bei hochmolekularen Produkten stärker sind, als bei niedermolekularen. Bei den hemi-kolloiden Produkten treten sie nicht resp. nur in geringem Maße ein<sup>20)</sup>. Gleiches beobachtet man auch bei der Balata. Vergleicht man die Abweichungen von Hagen-Poiseuille'schen Gesetz, die die verschiedenen Fraktionen zeigen (vergl. Tabelle I, Kolonne III) so ergibt sich, daß diese bei gleich konzentrierten Lösungen verschieden sind, und zwar sind die Abweichungen am größten bei der höchst-viscosen Lösung, also bei der Lösung, die die größten Moleküle enthält. Auch hier sind also die Abweichungen nicht durch eine besondere Strukturierung der Lösung bedingt, sondern durch das Vorliegen von großen Molekülen<sup>21)</sup>.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Direktion der I.-G. Farbenindustrie, Leverkusen durchgeführt, der wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

### Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial: Balata-Latex, den wir durch Vermittlung der Norddeutschen Seekabelwerke A.-G., Nordenham, erhalten hatten, ähnelt äußerlich völlig dem Kautschuk-Latex, ist also wie dieser eine weiße Milch, die ungefähr 40% Kohlenwasserstoffe enthält. Aus diesem Latex isolierten wir auf folgende Weise die reine Balata: Der Latex wurde mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt, und diese ca. 4-proz. Lösung ließen wir in die 3-fache Menge Methylalkohol einfließen, wobei sich die Balata in gelblichen Fäden abschied. Zur weiteren Reinigung nahmen wir das so ausgefällte Produkt in Tetrachlorkohlenstoff auf, trennten durch Zentrifugieren von Verunreinigungen und filtrierten durch ein Soxhlet-Filter. Wir verfahren also ganz ähnlich wie bei der Reinigung von Guttapercha<sup>22)</sup>. Die farblose Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde in die 3-fache Menge Methylalkohol unter Umrühren einfließen gelassen. Dabei schied sich die Balata als weiße, faserige Masse ab, die nach nochmaligem Umfällen völlig rein war.

3.384. 3.333 mg Sbst.: 10.92, 10.79 mg CO<sub>2</sub>, 3.62, 3.57 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sub>x</sub>. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 88.01, 88.29, H 11.97, 11.98.

Die Löslichkeits-Verhältnisse der Balata sind ganz ähnlich wie die des Kautschuks. Sie ist also in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff

<sup>20)</sup> H. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2921 [1929]; H. Staudinger u. W. Heuer, B. 62, 2933 [1929].

<sup>21)</sup> H. Staudinger u. K. Frey, B. 62, 2909 [1929]; vergl. W. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 86, 99 [1925].

<sup>22)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 36 [1929].

besonders leicht löslich; weiter löst sie sich in Benzol, Toluol und Xylol unter schwachem Erwärmen, wird aber aus diesen Lösungen beim Abkühlen auf  $-15^{\circ}$  wieder als flockige Masse ausgeschieden, während aus den erstgenannten Lösungsmitteln infolge der größeren Löslichkeit keine Ausscheidung erfolgt. In Cyclohexan ist Balata schwer löslich, in Äther lösen sich nur geringe Teile, und es soll noch untersucht werden, ob durch Behandeln mit Äther sich eine Trennung der Balata in höher- und nieder-molekulare Anteile erreichen läßt, ähnlich wie es beim Kautschuk der Fall ist. In Alkohol, Aceton und Petroläther ist die Balata unlöslich.

#### Darstellung der Balata-Fractionen.

17 g gereinigte Balata werden in 500 ccm Xylol bei etwa  $25^{\circ}$  gelöst. Diese so erhaltene, hoch-viscose  $\frac{1}{2}$ -molare Balata-Lösung wird in einem Filterstutzen unter dauerndem Rühren auf  $10^{\circ}$  abgekühlt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und es scheidet sich ein Teil der Balata aus. Nach 24-stdg. Stehen wird die so ausgeschiedene Balata abzentrifugiert, wobei man vorsichtig verfahren muß, damit sich nicht durch Erwärmen der Niederschlag ganz oder teilweise auflöst. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Zentrifugieren wird der Bodenkörper von der klaren Lösung durch Abgießen getrennt, der auskrystallisierte Teil wird wieder in Xylol bei  $25^{\circ}$  gelöst, von neuem unter Rühren abgekühlt, bis die erste Trübung eingetreten ist, und bei dieser Temperatur 3 Stdn. belassen. Der gelöste Teil kommt zu Lösung 1, während der Rückstand ein drittes Mal in der gleichen Weise behandelt wird. Der unlöslichste Teil wird dann zum weiteren Reinigen nochmals in Xylol gelöst und die Balata durch Eintropfenlassen in eine Mischung von Methylalkohol und Aceton ausgefällt. So wurde der schwerst-lösliche Teil, Fraktion I, isoliert. Aus den gesamten Lösungen wird durch erneutes Abkühlen bei tiefer Temperatur eine zweite Fraktion ausgeschieden, die wieder in derselben Weise durch 3-maliges Lösen und Reinigen erhalten wird. So wurde Fraktion II dargestellt. Aus den Mutterlaugen wurden ganz analog Fraktion III und IV gewonnen und schließlich durch starkes Abkühlen der Xylol-Lösung die leicht-löslichen Teile ausgeschieden, Fraktion V. Im Xylol bleiben danach nur Spuren zurück; durch starkes Abkühlen auf  $-12^{\circ}$  kann also die Balata fast völlig ausgeschieden werden.

Wir erhalten so 5 Fraktionen, die in folgenden Mengen und bei folgenden Temperaturen entstanden sind:

Fraktion I	.....	6 g	bei ca. $10^{\circ}$
Fraktion II	.....	5 g	bei ca. $5^{\circ}$
Fraktion III	.....	2 g	bei ca. $3^{\circ}$
Fraktion IV	.....	0.8 g	bei $0^{\circ}$
Fraktion V	.....	3 g	bei ca. $-12^{\circ}$

Die einzelnen Fraktionen wurden im Hochvakuum konstant getrocknet.

#### Untersuchung der Doppelbindungen.

Um zu sehen, ob die verschiedenen Balata-Fractionen polymer-einheitlich sind, wurden die Doppelbindungen mit Chlorjod titriert, wie es schon in der früheren Arbeit geschah<sup>23)</sup>.

<sup>23)</sup> vergl. Ind. engin. Chem. **19**, 531 [1926], ferner A. **468**, 36 [1929].

Fraktion I: 0.1023, 0.1098 g Sbst. verbrauchten 0.3821, 0.4184 g J. Als HJ 0.0113, 0.0071 g J.

HJ durch Substitution: 94.3, 96.4 % Doppelbindungen.

HJ durch Cyclisierung: 100.2, 99.9 % Doppelbindungen.

Fraktion V: 0.1012, 0.1089 g Sbst. verbrauchten 0.3807, 0.4103 g J. Als HJ 0.0056, 0.0099 g J

HJ durch Substitution: 97.9, 96.2 % Doppelbindungen.

HJ durch Cyclisierung: 100.9, 101.0 % Doppelbindungen.

Balata unfractioniert: 0.1078, 0.1052 g Sbst. verbrauchten 0.4216, 0.4019 g J. Als HJ 0.0127, 0.0141 g J.

HJ durch Substitution: 98.6, 95.2 % Doppelbindungen.

HJ durch Cyclisierung: 104.9, 102.4 % Doppelbindungen.

#### 104. H. Staudinger und E. O. Leupold: Über Isopren und Kautschuk, 18. Mitteil.<sup>1)</sup>: Viscositäts-Untersuchungen an Balata.

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

(Eingegangen am 10. Februar 1930.)

Über den Bau der Kolloidteilchen, die in einer Kautschuk-Lösung vorhanden sind, herrschen verschiedene Ansichten. Nach denen von Harries, Pummerer<sup>2)</sup> und vieler Kolloidforscher entstehen diese Kolloidteilchen durch Assoziation oder Aggregation kleiner Moleküle. Nach K. H. Meyer und H. Mark<sup>3)</sup> haben diese Kolloidteilchen einen micellaren Bau. Die Micelle entsteht nach ihnen durch Zusammenlagern von Hauptvalenz-Ketten. Dagegen wurde von uns angenommen, daß die Primärteilchen in der kolloiden Lösung identisch mit den Molekülen des Kautschuks sind; diese großen, besonders labilen Moleküle wurden Makro-moleküle genannt<sup>4)</sup>. Wir postulierten also die Existenz von viel größeren Molekülen als sie bisher bekannt waren. Gestützt wurde diese Ansicht durch Überführung von Kautschuk in kolloid-löslichen Hydrokautschuk<sup>4)</sup> und weiter durch die pyrogene Zersetzung des Kautschuks<sup>5)</sup>.

Um definitiv zwischen beiden Auffassungen zu entscheiden, prüften wir, ähnlich wie beim Poly-styrol<sup>6)</sup>, die Beständigkeit der Kolloidteilchen in einer Kautschuk-Lösung durch Viscositäts-Messungen bei verschiedener Temperatur. Stellen diese Kolloidteilchen Assoziationen dar, oder haben sie einen micellaren Bau, dann sollten sie durch Temperatur-Erhöhung verkleinert werden, und diese Veränderung sollte sich durch eine Verminderung der spezif. Viscosität der kolloiden Lösung bemerkbar machen. Sind dagegen in einer solchen Lösung Moleküle vorhanden, so ist die spezif. Viscosität bei verschiedenen Temperaturen die gleiche, vorausgesetzt, daß diese Mole-

<sup>1)</sup> 17. Mitteilung voranstehend.

<sup>2)</sup> R. Pummerer, H. Nielson, W. Gündel, B. 60, 2161 [1927]; R. Pummerer u. W. Gündel, B. 61, 1591 [1928]. <sup>3)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, B. 61, 1945 [1928].

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. J. Fritsch, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922]; H. Staudinger, Kautschuk 1925, August- u. Sept.-Heft.

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

<sup>6)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. 62, 2933 [1929].