

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 unfraktioniert: 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.¹⁾: 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 Haries, Pummerer²⁾ und vieler Kolloidforscher entstehen diese Kolloidteilchen durch Assoziation oder Aggregation kleiner Moleküle. Nach K. H. Meyer und H. Mark³⁾ 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 genannt⁴⁾. 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 Hydrokautschuk⁴⁾ und weiter durch die pyrogene Zersetzung des Kautschuks⁵⁾.

Um definitiv zwischen beiden Auffassungen zu entscheiden, prüften wir, ähnlich wie beim Poly-styrol⁶⁾, 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-

¹⁾ 17. Mitteilung voranstehend.

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

⁴⁾ H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922]; H. Staudinger, Kautschuk 1925, August- u. Sept.-Heft.

⁵⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

⁶⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. 62, 2933 [1929].

küle nicht bei höherer Temperatur verkrackt werden. Diese Untersuchungsmethode, die zur Aufklärung der Konstitution der Kolloidteilchen in einer Poly-styrol-Lösung führte⁶⁾, wandten wir zuerst bei der Balata an, da diese besonders leicht zu reinigen ist⁷⁾.

Autoxydation von Balata in Lösung.

Die ersten Viscositäts-Messungen an Balata-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen ergaben ganz unübersichtliche Resultate⁸⁾. Die spezif. Viscosität einer 0.2-molaren Lösung in Tetralin ist bei 60° geringer als bei 20°; es werden also durch das Erhitzen vorhandene Assoziationen verändert. Auffallenderweise hat nach dem Abkühlen die Lösung nicht die ursprüngliche Viscosität, sondern diese ist geringer als vor dem Erhitzen. Nach unserer Auffassung beruht eine solche irreversible Viscositäts-Verminderung auf einer Molekül-Verkleinerung, und wir konnten nachweisen, daß diese Molekül-Verkleinerungen durch geringe Mengen Sauerstoff hervorgerufen werden, die im Lösungsmittel enthalten sind⁹⁾. Wenn man die entsprechenden Viscositäts-Untersuchungen mit völlig luft-freien Lösungsmitteln in reiner Stickstoff-Atmosphäre ausführt, dann verschwinden diese Abweichungen.

Die Balata — und das Gleiche gilt auch für den Kautschuk — ist dabei so empfindlich, daß schon beim Lösen in einem luft-haltigen Lösungsmittel die Moleküle durch Oxydation teilweise abgebaut werden, was sich durch eine Viscositäts-Verminderung bemerkbar macht (vergl. Versuchsreihe I der Tab. I). Also sind alle Viscositäts-Messungen an Kautschuk-, Guttapercha- und Balata-Lösungen, die nicht unter vollständigem Luft-Ausschluß unter Verwendung von luft-freien Lösungsmitteln ausgeführt sind, für genaue Ergebnisse nicht brauchbar.

Tabelle I.

Spezif. Viscosität η_{sp} einer 0.2-molaren Balata-Lösung in Tetralin.

Versuchsreihe	Tetralin, luft-frei			Tetralin, luft-haltig			Tetralin, sauerstoff-haltig		
	20°	erhitzt auf 60°	abge- kühlt 20°	20°	erhitzt auf 60°	abge- kühlt 20°	20°	erhitzt auf 60°	abge- kühlt 20°
I. Gemessen sofort nach dem Lösen .	5.74	5.15	5.74	5.06	4.52	4.91	4.36	3.79	4.06
II. Nach 20-stdg. Erhitzen	5.60	4.98	5.59	2.81	2.54	2.67	0.92	0.83	0.89
III. Nach 100-stdg. Erhitzen	5.45	4.91	5.45	2.65	2.41	2.57	1.31	1.19	1.27
IV. Nach 400-stdg. Erhitzen	5.38	4.74	5.37	2.44	2.22	2.36	1.01	0.91	0.97
V. Nach 400-stdg. Stehen bei 20° ...	5.74	5.13	5.74	3.43	3.05	3.30	1.58	1.40	1.50

⁷⁾ Bei Kautschuk ergeben sich ähnliche Resultate, über die berichtet werden soll.

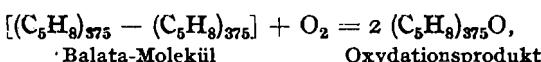
⁸⁾ Die Messungen wurden im Ubbelohdeschen Viscosimeter bei verschiedenen Drucken vorgenommen, doch werden im folgenden nur die bei 30 cm Hg Überdruck erhaltenen Resultate angeführt. Die Druck-Abhängigkeit der Viscosität ist bei Balata nicht sehr groß; darauf wird in einer besonderen Arbeit eingegangen.

⁹⁾ Organische Lösungsmittel lösen z. Tl. beträchtlich Sauerstoff auf.

Um die Luft- resp. Sauerstoff-Einwirkung genauer zu prüfen, erhitzten wir die Balata-Lösung bei Gegenwart von geringen Mengen Luft oder Sauerstoff und weiter auch in reiner Stickstoff-Atmosphäre auf 60° und fanden das Ergebnis bestätigt (vergl. Versuchsreihe II, III und IV der Tab. I), daß Luft resp. Sauerstoff stark abbauend wirkt. Dagegen wird die Balata bei Ausschluß von Luft auch bei längerem Erwärmen auf 60° kaum verändert. Ihre Moleküle sind danach, worauf schon früher hingewiesen wurde¹⁰⁾, recht beständig.

Aus den Messungen geht also hervor, daß die Balata-Moleküle gegen Sauerstoff sehr empfindlich sind; es wurde schon bei dem Poly-styrol früher die Erfahrung gemacht, daß große Moleküle, die Makro-moleküle, viel empfindlicher gegen Temperatur-Erhöhung und Einwirkung von Reagenzien sind, als analog gebaute Hemi-kolloid-Moleküle¹¹). Die Labilität des Balata-Moleküles ist gegenüber der des Poly-styrol-Moleküls durch die Doppelbindung noch ganz besonders erhöht; Balata ist deshalb gegen Sauerstoff viel empfindlicher, als das makro-molekulare Poly-styrol, das in luft-haltigen Lösungsmitteln nicht oxydiert wird, wie aus den Viscositäts-Messungen hervorgeht.

Welche geringen Mengen von Sauerstoff notwendig sind, um einen starken Abbau der Balata-Moleküle hervorzurufen, zeigt folgende Berechnung: Eine Balata vom Durchschnitts-Molekulargewicht 51000¹²⁾, die also 750 Grundmoleküle im Makro-molekül gebunden enthält, wird durch 1 Molekül Sauerstoff gespalten; dadurch wird in verdünnter Lösung die spezif. Viscosität auf die Hälfte herabgesetzt. In einer 0.2-molaren Tetralin-Lösung werden also 3750 l durch Einwirkung von 22.4 l Sauerstoff derartig verändert, oder bei 1 ccm genügte die Anwesenheit von 0.006 ccm Sauerstoff oder von 0.03 ccm Luft, um die Moleküle zu spalten und die Viscosität auf die Hälfte herabzudrücken. Diese geringe Sauerstoff-Menge ist im Reaktionsprodukt nicht nachweisbar. Wenn man die Reaktion nach folgender Gleichung formuliert:



dann ist in dem Oxydationsprodukt nur 0.06% Sauerstoff enthalten, also eine Menge, die analytisch nicht nachweisbar ist. Die angeführte Reaktion kann aber durch Viscositäts-Veränderungen sehr leicht verfolgt werden. Deshalb werden Viscositäts-Untersuchungen in der Chemie hochmolekularer Stoffe eine sehr große Rolle spielen, nachdem jetzt nachgewiesen ist, daß in ihren verdünnten Lösungen tatsächlich Moleküle vorliegen, und daß die Viscosität einer Lösung mit dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes in Zusammenhang steht¹³⁾; denn sie sind der einfachste Weg, Veränderungen an den Makro-molekülen nachzuweisen¹⁴⁾.

Balata-Lösungen enthalten Makro-moleküle.

Nachdem die Störungen bei den Viscositäts-Messungen der Balata auf den im Lösungsmittel enthaltenen Sauerstoff zurückgeführt werden konnten,

¹⁰⁾ H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

¹¹⁾ H. Staudinger, K. Frey, P. Garbsch u. S. Wehrli, B. **62**, 2913 [1929].

¹²⁾ Über das Molekulargewicht der Balata siehe nachstehende Arbeit.

¹³⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. 63, 222 [1930].

¹⁴⁾ Konsequenzen, die sich hieraus für die Biologie ergeben, werden an anderer Stelle behandelt.

war es möglich, durch peinlichen Ausschluß desselben zu prüfen, ob in verdünnten Lösungen der Balata Moleküle oder Micellen vorhanden sind. Ersteres ist der Fall, denn in einer 0.025-molaren Balata-Lösung ändert sich die spezif. Viscosität beim Erhitzen auf 60° nicht, in einer 0.05- und 0.1-molaren Lösung nur sehr wenig, ein Beweis, daß in diesen ganz verdünnten, höchstens $\frac{1}{2}$ -proz. Lösungen temperatur-empfindliche Assoziationen oder Micellen nicht vorliegen (vergl. Tab. II).

Durch diese Untersuchung ist weiter auch gezeigt, daß die Balata-Moleküle nicht etwa stark solvatisiert sind, wie es kürzlich Fikentscher und Mark¹⁵⁾ beim Kautschuk annahmen; denn die Größe einer solchen Solvathülle müßte mit steigender Temperatur variieren, und dies müßte sich in starken Viscositäts-Verminderungen bemerkbar machen.

Tabelle II.
Spezif. Viscosität von Balata-Lösungen in Tetralin
in Stickstoff-Atmosphäre.

Molarität	bei 20°	bei 40°	bei 60°	wieder abgekühlt auf 20°	Abweichung des η_{sp} 60 von η_{sp} 20 in %
0.025	0.33	0.33	0.33	0.33	0
0.05	0.75	0.73	0.71	0.75	5 %
0.1	1.78	1.74	1.61	1.76	9 %
0.2	5.75	—	5.16	5.74	10 %
0.3	10.09	9.5	8.83	10.07	12 %

Dabei sei darauf hingewiesen, daß es nicht etwa lediglich eine Nomenklatur-Frage ist, ob man die Teilchen, die in einer kolloiden Kautschuk- und Balata-Lösung enthalten sind, Makro-moleküle benennen will oder Micellen¹⁶⁾, sondern es ist für das Verständnis solcher Stoffe im Sinne der organischen Chemie von grundlegender Bedeutung, ob sie von derartig großen Molekülen aufgebaut sind und ob die Veränderungen dieser Stoffe auf Umsetzungen an denselben zurückzuführen sind, oder ob diese Stoffe einen micellaren Aufbau haben, also ob Veränderungen an den Stoffen auf Teilchen-Vergrößerungen und Teilchen-Verkleinerungen beruhen, so wie es in der Regel bisher in der Kolloidchemie angenommen wurde. Durch vorliegende Untersuchungen ist die Frage durch den definitiven Nachweis der Existenz der Makro-moleküle gelöst.

¹⁵⁾ H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. 49, 135 [1929].

¹⁶⁾ vergl. dazu die Ausführungen von Wolfgang Ostwald, Kolloid-Ztschr. 49, 60 [1929].