

# Zur Molekulargröße des Kautschuks.

Von Wolfgang Gündel.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

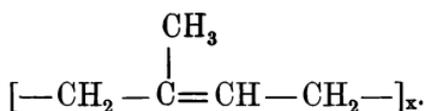
## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einführung . . . . .	226
I. Fraktionierung von Crêpe und Smoked sheets . . . . .	229
(Versuche zur Reindarstellung der Kautschukkomponenten)	
a) Einleitung . . . . .	229
b) Die Fraktioniermethode . . . . .	231
c) Fraktionierung von Crêpe-Kautschuk . . . . .	234
1. Das Ausgangsmaterial . . . . .	234
2. Dauerextraktion von acetonextrahiertem Crêpe-Kautschuk	235
3. Besprechung der Fraktionen . . . . .	238
4. Der ätherunlösliche Rückstand (Gelskelett) . . . . .	240
5. Fraktionierung von Rohcrêpe . . . . .	242
6. Versuche über die Veränderlichkeit des Sol- und Gel-	
Kautschukgehaltes . . . . .	243
d) Fraktionierung von Smoked sheet . . . . .	247
e) Schlußwort . . . . .	250
II. Versuche zur Bestimmung der Kautschukmolekulargröße . . . . .	251
A. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Menthol.	
1. Einleitung . . . . .	251
2. Theoretischer Teil (Besprechung der Ergebnisse) . . . . .	253
3. Experimenteller Teil (Beschreibung der Versuche) . . . . .	258
a) Vorbehandlung des Menthols . . . . .	258
b) Ausführung der kryoskopischen Molekulargewichtsbe-	
stimmungen . . . . .	259
c) Ausgeführte Messungen . . . . .	261
B. Darstellung und Molekulargewichtsbestimmung des Kaut-	
schuknitrons ( $C_5H_6 \cdot C_6H_5NO$ ) <sub>x</sub> . . . . .	263
1. Einleitung . . . . .	263
2. Theoretischer Teil . . . . .	266
a) Die Reaktion zwischen Kautschuk und Nitrosobenzol	266
b) Die Molekulargröße der Kautschuknitrone . . . . .	273

	Seite
3. Experimenteller Teil . . . . .	275
a) Versuche zur Reindarstellung des Produktes	
$(C_5H_8 \cdot C_6H_5NO)_x$ . . . . .	275
1. Einfluß der Konzentration des Reaktionsgemisches auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte	275
2. Einfluß der Nitrosobenzolmenge, der Temperatur, der Kautschukart und der Erwärmungszeit auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte	276
3. Darstellung stöchiometrisch zusammengesetzter Pro- dukte . . . . .	278
4. Prüfung auf Reinheit und Evakuierbeständigkeit	279
5. Prüfung auf Luftempfindlichkeit . . . . .	280
b) Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen von Kautschuknitronen aus Sol- und Gel-Kautschuken	281
1. Die Nitrone aus Smoked sheet . . . . .	281
2. Die Nitrone aus Crêpe-Kautschuk . . . . .	283
Schlußbetrachtung . . . . .	285

## Einführung.

Wenn man in den Lehrbüchern der Chemie die Formel des Kautschukmoleküls sucht, findet man meist die Angabe:



Sehr viel mehr, als uns dieses Strukturbild aussagt, ist bis heute an unbestrittenen Tatsachen über den Bau des Kautschukmoleküls auch nicht bekannt. Analytische Untersuchungen und Arbeiten über die pyrogene Zersetzung<sup>1)</sup> (1835—1902) brachten das Ergebnis, daß im Kautschuk ein Kohlenwasserstoff vom Isoprentypus vorliegt, Versuche über die Anlagerungsfähigkeit von Halogen<sup>2)</sup>, Halogenwasserstoff<sup>3)</sup>, nitrosen Gasen<sup>4)</sup> u. a. Doppelbindungsreagenzien zeigten, daß jede Isoprengruppe eine Doppelbindung enthält, und die naheliegende Folgerung daraus, daß die Isoprenbausteine in 1,4-Stellung miteinander verbunden sind, hat Harries durch das Auftreten von Lävulinaldehyd

1) Ditmar, Der pyrogene Zerfall des Kautschuks. Steinkopff und Springer 1907.

2) Gladstone u. Hibbert, Journ. Chem. Soc. 680 (1888); Weber, Ber. 33, 779 (1900); Budde u. Huebner, Gum. Ztg. 23, 6 (1900).

3) C. D. Harries, Untersuchungen über die natürl. u. künstl. Kautschukarten, S. 15ff.

4) C. H. Harries, Zit. Unters. S. 26ff.

bei der Spaltung des Kautschukozonids exakt beweisen können<sup>1)</sup>. Wieviel derartige Isoprenbausteine im Kautschukmolekül vereinigt sind, ob zu einem zyklischen Gebilde oder zu einer langen Kette, entzieht sich bis heute trotz reger Forschungstätigkeit unserer genauen Kenntnis. Der Grund dafür, daß die Molekulargewichtsbestimmungen und die feinere Konstitutionsaufklärung so erhebliche Schwierigkeiten bereiten, beruht in erster Linie darin, daß das Kautschukmolekül eine außerordentlich starke Aggregationsfähigkeit besitzt, die zur Folge hat, daß der Kautschuk in seinen üblichen organischen Lösungsmitteln niemals monomolekular in Lösung geht, sondern nur kolloidale, viskose Quellungen liefert. In diesen kolloidalen „Lösungen“ verdecken die hochmolekularen Aggregate, die durch starke Kräfte zusammengehalten werden, die Eigenschaften des Moleküls in beträchtlichem Maße, verhindern z. B. vollständig deren Erfassung nach den üblichen osmotischen Methoden und erschweren den quantitativen Verlauf chemischer Umsetzungen mit reaktionsfähigen Substanzen, sofern diese nicht starke Desaggregationsmittel sind. Ähnlich wie bei Kautschuk liegen die Verhältnisse auch bei anderen hochmolekularen Naturstoffen, wie Eiweiß, Stärke und Cellulose.

Die Frage nach der Größe des Kautschukmoleküls ist in den letzten Jahren erneut in den Vordergrund getreten und der Klärung auf den verschiedensten Wegen näher gebracht worden. Die trotzdem noch bestehende große Verschiedenheit der gewonnenen Ansichten findet ihre Erklärung in einer weiteren Schwierigkeit, die bei der völligen Unkenntnis über die Natur der starken Aggregationskräfte in der Frage besteht: ist der klassische Molekülbegriff, wie er für gasförmige Stoffe durch das Avogadro'sche Gesetz gegeben ist, hier überhaupt anwendbar?

Bei Gasen, bei denen zwischen den Teilchen keine Aggregationskräfte bestehen, entspricht die Annahme von der realen Existenz bestimmter Atomgruppierungen, wie sie uns das Kekulé'sche Strukturbild versinnbildlicht, wohl sicher den tatsächlichen Gegebenheiten, was man später nach der Erkenntnis von der Gültigkeit des Avogadro'schen Satzes für verdünnte Lösungen auch für gelöste Stoffe annehmen durfte. Diese wichtige Entdeckung, daß selbst bei nichtvergasbaren Stoffen die

1) Ebenda S. 51 ff.

Avogadro'schen Gasmoleküle in verdünnten Lösungen zu fassen sind, hat zur Ansicht vom molekülmäßigen Aufbau der gesamten Materie, also auch für den flüssigen und den festen Aggregatzustand, geführt, sind doch hier lediglich durch Auflösung die Moleküle aus dem Kristall oder aus der Flüssigkeit ohne weiteres zu erhalten. So entstand jene klassische Molekulartheorie, der in chemisch-präparativer Beziehung außerordentlich große Erfolge zu danken gewesen sind.

Die Schwierigkeit bei unserer Betrachtung besteht darin, daß wir bis heute noch keine befriedigende Antwort wissen auf die Frage, wie weit wir auch in dem festen Aggregatzustand die Existenz der Avogadro'schen Moleküle wirklich voraussetzen dürfen. Die Überlegung zeigt, daß wir eine allgemeingültige Antwort auf diese Frage wohl nicht erwarten können, denn wir wissen bereits, daß im Kochsalzkristall, nachdem dieser als ein Ionengitter erkannt worden ist, von der Existenz von Molekülen nicht mehr die Rede sein kann, während andererseits die Annahme von der Aufgabe des Molekülverbandes beim Kristallisieren derjenigen organischen Verbindungen, deren Kristall als ein Molekülgitter erkannt worden ist, sicher nicht den Gegebenheiten entsprechen würde. Aus der Tatsache, daß zwischen beiden Gitterarten interessante Übergangsformen bestehen, geht hervor, daß hinsichtlich der Übertragbarkeit des Molekülbegriffes auf den festen Zustand graduelle Unterschiede zu machen sind. Ein Entscheid müßte von Fall zu Fall untersucht werden. Eine Schwierigkeit bei der Beurteilung ist dabei die Unvollkommenheit unserer Kenntnis über den Bau der Kristalle und besonders über die Natur und die Gesetzmäßigkeiten der in ihnen herrschenden Kräfte. Es erhebt sich somit die Frage: sind wir jetzt schon dazu berechtigt, und nach welchen Grundsätzen sollen wir verfahren, wenn wir nach dem Molekulargewicht des Kautschuks suchen, den wir doch bloß in festem bzw. gequollenem Zustand kennen, nachdem die Art der Weiterexistenz der Avogadro'schen Moleküle selbst bei einfachen Verbindungen noch nicht klar erkannt ist? In der verschiedenen Einstellung zu der Frage der Weiterexistenz liegt der eigentliche Grund für die weitgehende Verschiedenheit der Ansichten, die über die Größe des Kautschukmoleküls heute noch vertreten werden.

Die Annahme von kleinen Baugruppen birgt dabei die Gefahr in sich, wesentliche chemische Eigenschaften des nur fest existierenden Produktes nicht deuten zu können, während die extreme Annahme, die Kolloidteilchen selber als die Avogadro'schen Moleküle anzusprechen, zu begrifflichen Schwierigkeiten führt, denn ihr einheitlicher Umfang müßte mit Recht in Frage gezogen werden. Nach einem jüngst von Bergmann<sup>1)</sup> gemachten Vorschlag sollen wir, solange uns die Kenntnis von dem molekularen Aufbau des festen Aggregatzustandes fehlt, die Molekulargewichtserforschung der festen hochmolekularen Naturstoffe nicht in den engen Rahmen des klassischen Molekülbegriffes als eindeutig begrenzte, real existierende Atomgruppe einzwängen, sondern den Beitrag zur Strukturermittlung dadurch liefern, daß wir einerseits die Baugruppe des Stoffes nach kristallographischen Methoden zu ermitteln suchen und andererseits feststellen, welche kleinsten, charakteristischen Baugruppen lassen sich unter der Wirkung verschiedener Lösungsmittel reversibel (also durch Desaggregation) herauspalten. Es soll aber einstweilen dahingestellt bleiben, inwieweit diese Baugruppe der festen Materie mit dem Avogadro'schen Molekül identisch ist, eine Frage, die, wie wir sahen, auch bei vielen einfachen, gutkristallisierenden Verbindungen noch nicht gelöst ist. Wenn im nachfolgenden des öfteren von Kautschukmolekülen die Rede sein wird, dann sind damit jene Baugruppen gemeint. Ihren Umfang festzustellen, war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

## I. Fraktionierung von Crêpe und Smoked sheets.

(Versuche zur Reindarstellung der Kautschukkomponenten<sup>2)</sup>).

### a) Einleitung.

Wenn man es unternimmt, Versuche zur Bestimmung der Molekulargröße des Kautschuks vorzunehmen, besteht eine wichtige Aufgabe darin, den Kautschukkohlenwasserstoff bzw. die eventuell vorhandenen verschiedenen Kohlenwasserstoffe aus dem Naturprodukt in absolut reiner Form zu isolieren. Dieses

---

1) Nat. Wissensch. 10, 1224 (1926).

2) Aus Zweckmäßigkeitsgründen verzichte ich bei diesem Bericht auf die übliche Zweiteilung in einen theoretischen und einen experimentellen Teil.

enthält bekanntlich eine Reihe von Verunreinigungen, die selbst bei guten Sorten über 4% des Gesamtgewichts ausmachen. Es sind dies in der Hauptsache Harze, Kohlenhydrate, mineralische Bestandteile und besonders stickstoffhaltige Substanzen (Proteine), deren Entfernung von jeher besondere Schwierigkeiten gemacht hat. Zur Reinigung von Kautschuk sind im Laufe der Zeit eine Reihe von prinzipiell recht verschiedenen Verfahren ausgearbeitet und benutzt worden<sup>1)</sup>. Den letzten erfolgreichen Schritt in dieser Entwicklung stellt zweifellos die von Pummerer und Pahl<sup>2)</sup> ausgearbeitete Reinigung von konserviertem Latex mit warmem Alkali dar, die zu außerordentlich reinen und eiweißfreien Kautschukpräparaten führt. Diese sind, wie Pummerer und Andrießen<sup>3)</sup> neuerdings gezeigt haben, jedoch nur dann völlig stickstofffrei, wenn als Ausgangsmaterial ein nicht mit Ammoniak konservierter Latex diente (Latexkonzentrat „Revertex A“). Von den älteren Methoden, die von der Handelsware ausgehen, führt lediglich die von Feuchter<sup>4)</sup> angegebene zu einer stickstofffreien Kautschukreaktion. Sie beruht auf dem Prinzip der fraktionierten Lösung. Feuchter hat, auf ältere Untersuchungen von Caspari<sup>5)</sup> zurückgreifend, Crêpe und Smoked sheet, die zur Entfernung der Harze zuvor mit Aceton extrahiert wurden, mit Äther und Petroläther behandelt und aus den vom Rückstand abgegossenen Lösungen durch Verdunsten des Äthers Kautschukpräparate gewonnen, die nach seiner Angabe stickstofffrei waren. Nacharbeitungen von Pummerer haben jedoch gezeigt, daß dies nur bei Verwendung von Crêpe der Fall ist, da die unlöslichen Anteile von Smoked sheet meistens sehr bald zerfasern, wenn man den Kautschuk fein zerschnitten in Äther bringt. Durch öfteres Wiederholen seiner Ätherbehandlung gelang es Feuchter, rund 80% des Kautschuks zu isolieren. Diesen ätherlöslichen Kautschuk nennt er Diffusionskautschuk. Den unlöslichen Rückstand, der noch sämtliche Verunreinigungen enthält, bezeichnet er als Gelskelett, hält ihn aber für unwichtig, da er glaubt, daß

1) Pummerer u. Miedel, Ber. **60**, 2148 (1927).

2) Ber. **60**, 2152 (1927).

3) Ber. **61**, 1583 (1928).

4) Koll. Chem. Bh. **20**, 434 (1925).

5) Journ. Soc. chem. Ind. **32**, 1041 (1913).

der in ihm noch enthaltene Kautschuk mit dem Diffusionskautschuk identisch ist, dessen Auflösung nur durch Adsorption an die kolloidale Verunreinigung (Eiweiß) verhindert wird<sup>1)</sup>. Pummerer und Pahl<sup>2)</sup> haben durch Fraktionierung von eiweißfreiem, alkaligereinigtem Latex in der von Feuchter angegebenen Weise zeigen können, daß tatsächlich ein ätherunlöslicher Kautschukkohlenwasserstoff existiert und analysenrein und stickstofffrei zu erhalten ist. Sie haben diesen Kautschuk als Gelkautschuk bezeichnet, im Gegensatz zu Solkautschuk, womit der ätherlösliche Diffusionskautschuk Feuchters gemeint ist. Dieser treffenden Bezeichnungsweise werde ich mich auf den folgenden Seiten zur Charakterisierung von Kautschukpräparaten ebenfalls bedienen. Nach der Erkenntnis von der Zweiphasigkeit des Kautschuksystems waren die Versuche zur Reindarstellung der Komponenten aus Crêpe und Smoked sheet auf dem von Feuchter gewiesenen Weg der fraktionierten Lösung auf eine breitere Basis zu stellen, kam es doch nicht nur darauf an, auch die Gelkomponente stickstofffrei zu isolieren, sondern auch einen Einblick zu erhalten in die für das Ziel meiner Arbeit immerhin wichtige übermolekulare Struktur des Kautschuks, der durch die Kenntnis des genauen Mengenverhältnisses und seiner Verschieblichkeit durch äußere Einflüsse gewährt wird. Ich habe deshalb das von Feuchter und auch von Pahl angewandte Verfahren verlassen und die Fraktionierung durch kontinuierlich laufende Dauerextraktion vorgenommen, die bei geeigneter Versuchsanordnung einen besseren Einblick in den Lösevorgang gestattet, habe außerdem als eindeutig definiertes Lösungsmittel ausschließlich getrockneten, luftfreien Äther benutzt.

### **b) Die Fraktioniermethode.**

Zur Zerlegung des Kautschuks in seine ätherlöslichen Fraktionen und seine ätherunlöslichen Anteile benutzte ich einen kontinuierlich laufenden Extraktionsapparat, wie ihn die nebenstehende Abbildung veranschaulicht.

Der zu untersuchende Kautschuk wird in kleine Stücke geschnitten und in den Standkolben B (2 Liter) gebracht und

---

1) loc. cit. 439 unten.

2) loc. cit.

mit reinem trockenem Äther übergossen. Der in dem Schliffkolben A (750 cm<sup>3</sup>) zum Sieden gebrachte Äther kondensiert sich in dem Kühler und gelangt durch das Fallrohr auf den Boden des Standkolbens, wo er Kautschukanteile in Lösung nimmt. Die Kautschuklösung fließt durch das Überfallrohr in den Kolben A zurück, in welchem sich der Kautschuk anreichert. Zur Vermeidung von Siedeverzügen und unerwünschten Oxydationswirkungen wird bei a durch eine eingeschliffrne

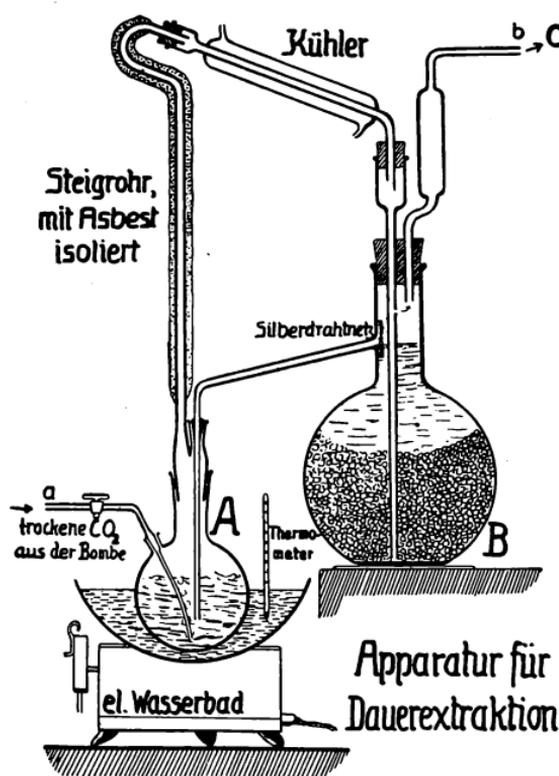


Abb. 1.

Kapillare trockne Kohlensäure, die einer Bombe entnommen wird, in langsamer Blasenfolge eingeleitet. Der Austritt der Kohlensäure nach b geschieht durch eine kleine Öffnung in dem Fallrohr, die sich als notwendig erwiesen hat, weil das Aufperlen der Kohlensäure leicht zur Zerkleinerung des geschnittenen Kautschuks führt. Um das Übergehen gelegentlich hochgespülter Kautschukflocken zu vermeiden, ist vor dem Überfallrohr ein engmaschiges, versilbertes Kupfer-

drahtnetz angebracht, das für diesen Zweck ausgezeichnete Dienste leistet. Die bei b austretende Kohlensäure passiert eine Sicherheitsflasche und ein Quecksilberventil, das bei eventuellen Betriebsstörungen das Eindringen von Luft in die Apparatur verhindert. Die Ausmaße der mir zur Verfügung stehenden Apparatur gestatteten es, jeweils 50—60 g Kautschuk kontinuierlich zu extrahieren. Die Destillationsgeschwindigkeit läßt sich durch die Schaltung des elektrischen Wasserbades regulieren und einstellen; wenn nicht besondere Gründe wie die Erzielung ganz besonders reiner Fraktionen vorlagen, war die Geschwindigkeit

so, daß die gesamte Äthermenge in schätzungsweise 2 Stunden einmal durchgesetzt war. Als Fraktion wird der innerhalb einer bestimmten Zeit übergegangene Kautschuk bezeichnet. Das Abnehmen einer Fraktion geschieht sehr einfach in der Weise, daß der Schliffkolben A, von denen mehrere existieren, abgenommen und durch einen anderen mit frischem Äther ersetzt wird. Zur Isolierung des Kautschuks wird zunächst die Hauptmenge des Äthers unter Luftausschluß abdestilliert. Die Entfernung der letzten Ätherreste, die vom Kautschuk hartnäckig festgehalten werden, geschieht zweckdienlich durch mehrstündiges Evakuieren mit einer gutziehenden Quecksilber- oder Ölpumpe unter gelindem Erwärmen. Man erhält auf diese Weise den Kautschuk frei vom Lösungsmittel, ohne daß er dabei über  $50^{\circ}$  erwärmt werden muß. Der Kautschuk, der als dünne Haut an der Kolbenwandung sitzt, läßt sich dann mit einem Nickelkratzer mühelos quantitativ herausziehen. Die so gewonnenen Kautschukfraktionen wurden nach der Wägung sofort unter Kohlensäure eingeschmolzen und bis zur Weiterverarbeitung im Dunkeln aufbewahrt. Derartig eingeschmolzene Kautschukpräparate haben sich stets ohne die geringsten Anzeichen von Klebrigwerden gehalten.

Die Kautschukextraktionen liefen Tag und Nacht ununterbrochen. Die erste Fraktion mußte bereits nach 6 Stunden abgenommen werden, da sonst infolge zu hoher Viskosität der Lösung in A die normale Destillationsgeschwindigkeit beeinträchtigt worden wäre. Die Fraktionen 2—7 enthalten den innerhalb von je 24 Stunden übergegangenen Kautschuk; Fraktion 8 umfaßt den Übergang innerhalb weiterer 4 Tage, Fraktion 9 den weiterer 8 und Fraktion 10 den weiterer 10 Tage. Die gesamte Extraktionszeit beträgt nach diesem Schema ungefähr 700 Stunden. Diese lange Versuchsdauer ist namentlich bei der Fraktionierung von Smoked sheet unbedingt erforderlich, will man ein klares Bild von dem Mengenverhältnis der ätherlöslichen und ätherunlöslichen Anteile erhalten. Bei der Gewinnung der letzten Fraktionen wurde, um unnötig langes Kochen des Kautschuks unter Rückfluß zu vermeiden, so verfahren, daß ebenfalls alle 24 Stunden die Kautschuklösung abgenommen und durch frischen Äther ersetzt wurde. Aus den entsprechend vereinigten Lösungen wurde dann der Kautschuk

isoliert. Die Isolierung des Rückstandes geschieht in der gleichen Weise wie bei den Fraktionen. Bei ordnungsgemäßem Gang der Extraktion und bei sorgfältiger Aufarbeitung der Fraktionen und des Rückstandes ist es leicht zu erreichen, daß die Summe ihrer Gewichte genau das Gewicht des anfangs eingegebenen Kautschuks ergibt. Zum besseren Verständnis dieser Versuche folge ein Beispiel einer derartigen Extraktion. Die Zusammenstellung enthält im Rahmen des oben skizzierten Versuchsschemas sämtliche Extraktionsdaten und die Wertetabelle der Extraktionskurve, die die Menge des herausgelösten Kautschuks in Prozent als Funktion der Zeit darstellt. Die Ausgangsmenge Kautschuk betrug bei diesem Versuch 49,6 g.

Bez. d. Fraktion	Extr. zt. d. Fraktion	Gew. d. Fr. in g	Extrak. zt. v. Beginn an	Gew. d. v. Beg. an extrah. g	Dieses in v. H. %
1	6 Std.	3,6208	6 Std.	3,6208	7,30 %
2	24 "	12,2201	30 "	15,8409	31,94 %
3	24 "	5,6988	54 "	21,5397	43,43 %
4	24 "	3,3957	78 "	24,9354	50,27 %
5	24 "	2,3178	102 "	27,2532	54,95 %
6	24 "	2,3437	126 "	29,5969	59,67 %
7	24 "	1,5004	150 "	31,0973	62,70 %
8	96 "	5,7273	246 "	36,8246	74,24 %
9	204 "	5,5546	450 "	42,3792	85,44 %
10	250 "	2,0410	700 "	44,4202	89,56 %
Gel-Skelett	700 Std.	5,0975	700 Std.	—	10,28 %

Es sei zum Schluß noch bemerkt, daß gelegentlich angestellte Wiederholungen derartiger Dauerextraktionen mit dem gleichen Rohkautschuk hinsichtlich des Kurvenverlaufs und des Endwertes befriedigende Übereinstimmung lieferten, so daß man annehmen darf, daß die Methode keine von äußeren Zufälligkeiten beeinflussten Werte ergibt.

### c) Fraktionierung von Crêpe-Kautschuk.

#### 1. Das Ausgangsmaterial.

Für die Untersuchungen an Crêpe-Kautschuk stand mir ein älteres Material zur Verfügung, welches in seiner analytischen Zusammensetzung keine Ungewöhnlichkeiten aufwies. Der

Gehalt dieses Materials, welches fernerhin als Rohcrêpe bezeichnet sei, an Harz + Wasser, der durch einwöchentliches Extrahieren mit Aceton bestimmt wurde, betrug 3,5%, die Elementaranalyse dieses entharzten Kautschuks, fernerhin als acetoneextrahierter Crêpe bezeichnet, lieferte folgende Werte:

0,1350 g Subst.: 0,4320 g CO<sub>2</sub>; 0,1433 g H<sub>2</sub>O;

C = 87,27%; H = 11,88%;

3,004 g Subst.: verbrauchen 7,42 cm<sup>3</sup> n/10 HCl;

N = 0,35%;

3,0001 g Subst.: liefern 6,7 mg Asche;

Asche: 0,22%.

## 2. Dauereextraktionen von acetoneextrahiertem Crêpe-Kautschuk.

In der oben beschriebenen Weise wurden 60 g acetoneextrahierter Crêpekautschuk mit Äther kontinuierlich extrahiert, und zwar erst 3 Monate nach der Entharzung mit Aceton. Diese Ruhezeit nach der Acetonextraktion ist für das Gelingen der Fraktionierung außerordentlich wichtig. Beginnt man mit der Zerlegung zu früh, dann zerfasern die Kautschukstückchen in dem Standkolben in winzige, kaum sichtbare Flöckchen, die unaufhaltbar mit übergespült werden, so daß in dem Fraktionskolben trübe und somit wertlose Lösungen entstehen. Hat man die Acetonextraktion nicht unnötig lange betrieben, dann genügt eine Ruhezeit von 1—2 Monaten, um den Übelstand zu vermeiden. Besonders ist dies bei Smoked-Kautschuk zu beachten, der ohnehin beim Lösen mehr zum Zerfasern neigt als die Crêpesorten. Der Verlauf der Extraktion ist aus dem nebenstehenden Kurvenbild zu ersehen.

Nach ca. 120 Stunden ist bei sehr langsam abnehmender Lösungsgeschwindigkeit der Punkt erreicht, von dem ab nur noch sehr wenig Kautschuk in den Äther geht. Die Kurve zeigt an dieser Stelle einen erkennbaren Knick und nimmt dann einen gegen 84% konvergierenden Verlauf (nach 700 Std. waren 83,2% gelöst). Die innerhalb gleicher Zeiten gelösten Kautschukmengen werden immer geringer; während der letzten 24 Stunden wurden bei dieser Extraktion nur 0,076 g Kautschuk an den Äther abgegeben, das entspricht 0,12% der Gesamtmenge. Ein Punkt, von dem überhaupt kein Kautschuk

mehr in den Äther geht, wurde auch bei längerem Extrahieren (länger als 700 Stunden) niemals erreicht. Es erscheint auch zweifelhaft, ob ein solcher Punkt überhaupt existiert, denn bei längerem Fraktionieren (bis 900 Std.) zeigt sich, daß zuletzt in der Zeiteinheit eine annähernd konstante Kautschukmenge übergeht, die bei der hier besprochenen Extraktion ungefähr 0,07 g pro 24 Std. betrug. Die Extraktion indes länger

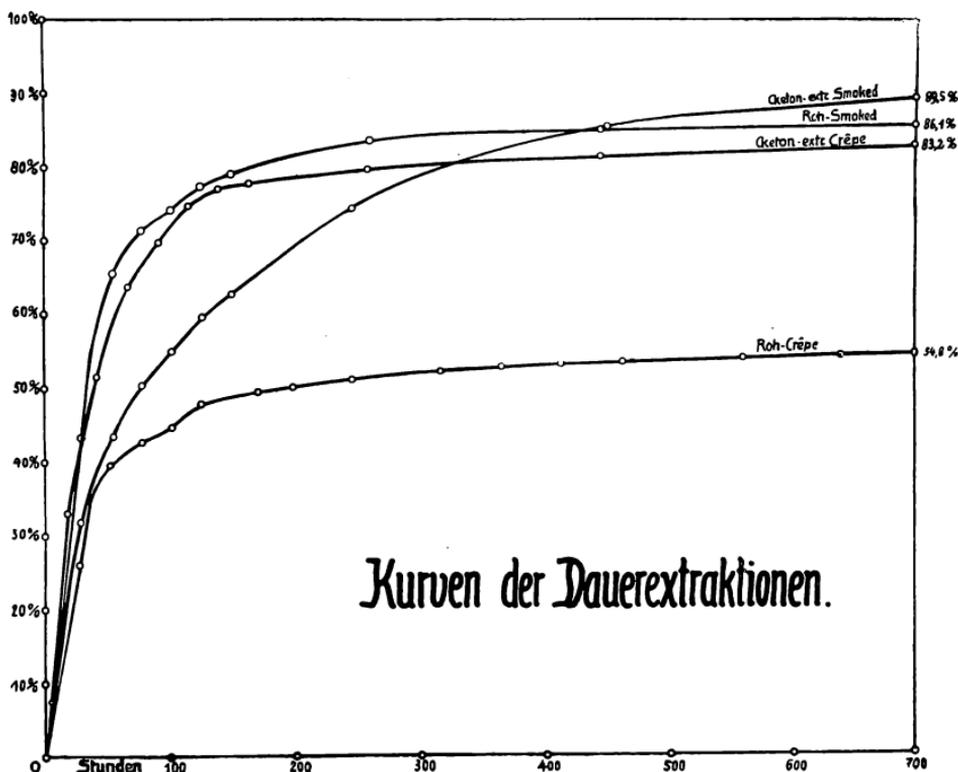


Abb. 2.

als 700 Std. zu betreiben, ist zwecklos, denn es muß nach diesem Befund stark in Frage gezogen werden, ob es sich bei dem zuletzt noch abgegebenen Kautschuk wirklich noch um Solkautschuk handelt.

Die Lage des nach 6—700 stündiger Dauerextraktion gefundenen Konvergenzpunktes gibt uns das Mengenverhältnis der ätherlöslichen und ätherunlöslichen Anteile genauer an als dies nach bisherigen Methoden zu ermitteln war. Es wurde bereits erwähnt, daß die Lage dieses Punktes weitestgehend von

der Provenienz und der Vorgeschichte des Kautschukmaterials abhängt. Es sei nur an die bekannte Tatsache erinnert, daß durch längere Behandlung auf der Walze der Kautschuk vollständig ätherlöslich gemacht werden kann. Es kommt somit dem gefundenen Wert von 84% Solanteil keine allgemeine Bedeutung zu; er gilt lediglich für den aus meinem Ausgangsmaterial hergestellten harzfreien Kautschuk, und zwar auch nur für den Zeitpunkt der Untersuchung. Eine später nach ca. 1½jähriger Ruhezeit ausgeführte Extraktion zeigte nämlich eine Konvergenz bei 71,9% (nach 850 Std. Extraktionszeit).

Ehe diese Methode zur genauen Bestimmung des Sol-Kautschukgehaltes als einwandfrei angesehen werden konnte, bedurfte es — wenigstens für Äther als Lösungsmittel — noch der Klärung einer Frage, die durch gelegentliche Beobachtung im Laboratorium aufgetreten war: Vermag der gelöste Sol-Kautschuk auf den Gel-Kautschuk lösend einzuwirken? Deshalb wurde in genauer Parallele zu der letztgenannten Dauerextraktion, die 71,9% Sol-Kautschuk ergeben hatte, von dem gleichen Material zur gleichen Zeit eine Standextraktion angesetzt (60 g in 2 l Äther) und nach der gleichen Zeit (850 Std.) eine quantitative Trennung von Sol-Kautschuk und Gel-Skelett vorgenommen. Eine derartige Trennung ist außerordentlich schwierig exakt vorzunehmen, da die Gel-Skelettflocken den Sol-Kautschuk außerordentlich festhalten. Deshalb habe ich nach der ersten Trennung den Gel-Skelettrückstand noch 2 Tage im Extraktionsapparat behandelt und den Übergang zu dem Sol-Kautschuk gerechnet. Es ergab sich, daß die 60 g Kautschuk bei dieser Behandlung insgesamt 35,43 g (26,33 g plus 9,10 g), entsprechend 59,05%, Sol-Kautschuk abgegeben haben. Dies sind aber rund 12% weniger, als bei der kontinuierlichen Extraktion, und somit kann von einem lösenden Einfluß des gelösten Sol-Kautschuks bei Äther als Solvens keine Rede sein. Dies Ergebnis schließt natürlich die Möglichkeit nicht aus, daß sich bei Lösungsmitteln wie Benzol, die Kautschuk weitgehend aufzulösen vermögen, die vermutete Erscheinung noch bestätigen kann.

### 3. Besprechung der Fraktionen.

Die Fraktionen, in die der Sol-Kautschuk zerlegt wurde, sind farblos und glashell, abgesehen von den beiden letzten (9 und 10), die ganz schwach braunstichig gefärbt sind. Bezüglich des Reinheitsgrades geben uns Stickstoffbestimmungen den klarsten Aufschluß. Die nachfolgenden Werte sind die Ergebnisse von Dumas-Bestimmungen. Es enthält:

Fraktion 1:	0,05% N
„ 2:	0,07% N
„ 3:	0,13% N
„ 5:	0,20% N
„ 7:	0,33% N
„ 9:	0,46% N
„ 10:	0,50% N

Bei dieser Gelegenheit sei mitgeteilt, daß zum Nachweis geringer Mengen von Stickstoff im Kautschuk die Lassaigne'sche Stickstoffprobe durchaus ungeeignet ist. Bei den hier untersuchten Kautschukfraktionen, die einen steigenden Stickstoffgehalt aufweisen, fiel erst bei der Fraktion 9 mit 0,46% Stickstoff die Reaktion deutlich positiv aus. Man ist bei Kautschuk zur Erkennung geringer Mengen Stickstoff auf die Methoden von Kjeldahl oder Dumas angewiesen und muß bei genauen quantitativen Bestimmungen nach beiden Methoden verfahren, da sie nach Kjeldahl leicht zu niedere, die nach Dumas meist etwas zu hohe Werte liefert. Das stetige Ansteigen des Stickstoffgehaltes (und damit des Eiweißgehaltes) in der Fraktionsfolge deutet darauf hin, daß die Ursache in einer mit der Versuchsdauer fortschreitenden minimalen Zerkleinerung des Gel-Skelettes zu suchen ist, wodurch der Reinheitsgrad der hohen Fraktionen beeinträchtigt wird. Wenn man bedenkt, daß die gefundenen Stickstoffgehalte als Dumas-Bestimmungen Maximalwerte darstellen, kommt man zu der Überzeugung, daß in den beiden ersten Fraktionen Sol-Kautschuke von großer Reinheit vorliegen, die mit gutem Gewissen für Molekulargewichtsbestimmungen benutzt werden dürfen. Die Kohlenwasserstoffbestimmung dieser reinsten Sol-Kautschukfraktionen liefern Werte, die genau auf die Formel  $C_5H_8$  passen.

Kautschuk:  $(C_5H_8)_x$  : Ber. C = 88,15% ; H = 11,85%.

Fraktion 1: 0,1326 g Subst.: 0,4288 g CO<sub>2</sub>; 0,1412 g H<sub>2</sub>O;  
C = 88,20%; H = 11,91%.

Fraktion 2: 0,1338 g Subst.: 0,4326 g CO<sub>2</sub>; 0,1428 g H<sub>2</sub>O;  
• C = 88,18%; H = 11,94%.

Die hohen Fraktionen zeigen infolge ihres Eiweißgehaltes, der wohl auch ihre Färbung bedingt, schlechte Kautschukanalysen; sie seien der Vollständigkeit halber mitgeteilt:

Fraktion 9: 0,1359 g Subst.: 0,4364 g CO<sub>2</sub>; 0,1440 g H<sub>2</sub>O;  
C = 87,60%; H = 11,86%.

Fraktion 10: 0,1379 g Subst.: 0,4434 g CO<sub>2</sub>; 0,1448 g H<sub>2</sub>O;  
C = 87,70%; H = 11,75%.

Wie die Analysen zeigen, wird durch die Eiweißverunreinigung der Wert für Wasserstoff kaum verändert, während der Kohlenstoffgehalt gedrückt wird. Da Kirchhof<sup>1)</sup> bei der Durchsicht älterer Analysenergebnisse (vorwiegend solcher von Harries und seinen Mitarbeitern) stets das Verhältnis Kohlenstoff zu Wasserstoff untersucht hat, wird bei der außerordentlichen Schwierigkeit, den Kautschuk völlig eiweißfrei zu isolieren, wohl darin der Grund für seine Folgerung zu suchen sein, daß Kautschuk (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>)<sub>x</sub> sei, eine Folgerung, die ich durchaus nicht bestätigen kann.

Sämtliche Fraktionen sind, frisch dargestellt, in Äther wieder löslich, die Anfangsfraktionen schneller als die letzten, die meist etwas getrübe Lösungen geben. Während die ersten Fraktionen (bis zur 6.) diese Eigenschaften unbestimmte Zeit lang beibehalten, zeigt sich bei den hohen Fraktionen bereits nach einigen Wochen, daß im Äther etwas Ungelöstes zurückbleibt. Schon Pahl<sup>2)</sup> und vor ihm Feuchter<sup>3)</sup> haben bei ihren Fraktioniersversuchen die gleiche Erscheinung beobachtet. Sie glauben den Grund darin zu erblicken, daß sich infolge der wiederholten Ätherbehandlung „winzige, mit dem bloßen Auge nicht erkennbare Flöckchen von dem an sich ätherunlöslichen Kautschuk losgerissen und als suspendierte feinste Teilchen eine Scheinlösung gegeben haben“. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch das Ansteigen meiner Stickstoffwerte bestätigt, das ebenfalls nur auf diese Weise zu erklären ist.

1) Koll. Chem. Bh. 16, 47–88 (1922).

2) Diss. Erlangen 1926, S. 17.

3) loc. cit.

Immerhin will es mir scheinen, daß für dieses Phänomen — handelt es sich doch auch um ein langsam fortschreitendes Unlöslichwerden — noch ein anderer Grund hinzukommt, der darin besteht, daß sich innerhalb der ätherlöslichen Sol-Fraktion eine langsame Gel-Bildung vollzieht, die bei den letzten Fraktionen rascher verläuft als bei den ersten, wo sie vielleicht erst nach Jahren in Erscheinung tritt und deshalb noch nicht beobachtet wurde. Die Möglichkeit dieser Begründung fußt auf der Ansicht, die sich im Laufe der Fraktionierungsversuche über die Struktur des Kautschuksystems ergeben hat, die in der Annahme eines reversiblen Gleichgewichtes zwischen Sol-Kautschuk und Gel-Kautschuk gipfelt. Für die hier in Rede stehende Erscheinung ebenfalls die Rückbildungstendenz von Gel-Kautschuk verantwortlich machen zu dürfen, scheint mir insofern wahrscheinlich, als es selbst bei dem praktisch stickstofffreien Kautschuk der Fraktion 2 gelingt, die gleiche Erscheinung hervorzurufen, indem man ihn, unter Kohlensäure eingeschmolzen, mehrere Monate bei 0° aufbewahrt und dann in Äther gibt. Ich komme am Ende dieses Kapitels auf diese Erscheinungen und ihre Deutung noch eingehender zu sprechen.

#### 4. Der ätherunlösliche Rückstand (Gel-Skelett).

Die nichtgelösten Kautschukanteile, die in dem Standkolben B zurückbleiben, liefern nach der Befreiung vom Äther eine schmutzig-braungefärbte, äußerst zähe Masse. Sie wurde von Feuchter, der sie auf prinzipiell gleichem Wege erhalten hatte — er arbeitete mit Petroläther und extrahierte durch wiederholte Standdiffusionen —, treffend als Gel-Skelett bezeichnet, aber nicht näher untersucht. Er glaubte, daß der in ihm noch enthaltene Kautschuk mit dem Diffusionskautschuk identisch sei. Das Produkt enthält mit Ausnahme der Harze sämtliche Verunreinigungen des Kautschuks, vor allem das Eiweiß und die anorganischen, glühbeständigen Bestandteile, was aus seiner analytischen Zusammensetzung deutlich hervorgeht:

C	=	81,35%
H	=	11,06%
N	=	2,06%
O	=	4,51%
Asche	=	1,02%

Gel-Skelett: 0,1294 g, 0,1202 g, Subst.:

0,3871 g, 0,3579 g CO<sub>2</sub>; 0,1274 g, 0,1193 g H<sub>2</sub>O;

C = 81,50%, 81,2%; H = 11,02%, 11,10%.

0,2015 g Subst.: 3,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 16,5°, b = 736,4 mm);  
N = 2,01%.

0,1773 g Subst.: 3,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 17°, b = 736 mm);  
N = 2,12%.

1,5914 g, 1,3071 g Subst.: 16,3 mg, 13,3 mg Asche.

Aschengehalt: 1,02%, 1,02%.

Da nach den Versuchen von Pahl<sup>1)</sup> anzunehmen war, daß der im Gel-Skelett enthaltene Kautschuk identisch mit dem aus alkaligereinigtem Latex gewonnenen Gel-Kautschuk und als solcher ätherunlöslich und von anderer Natur ist als der Kautschuk der Fraktionen, wurde seine Reindarstellung versucht. Diese gelingt am besten, wenn man das fein zerschnittene Gel-Skelett in etwa 1%igem Ansatz mehrere Monate in Benzol quellen läßt. Die Kautschuksubstanz geht dabei zum Teil in das Benzol, während das Eiweiß und die anderen Verunreinigungen in den Flocken zurückbleiben, die sich gut absetzen. Zuletzt läßt man ohne umzuschütteln ca. 14 Tage ruhig stehen, drückt dann die überstehende, vollkommen blanke Benzollösung in einen Kolben und destilliert, zur Vermeidung hoher Temperaturen unter vermindertem Druck das Benzol ab. Die letzten Reste des Benzols entfernt man durch 12stündiges Belassen am Hochvakuum unter gelindem Erwärmen. Selbstverständlich erfolgen auch hier sämtliche Arbeiten unter Luftausschluß, unter Kohlensäure oder Stickstoff.

Der auf diese Weise isolierte Gel-Kautschuk aus Crêpe stellt sich als eine feste, nervige Masse von heller, schwach grüngelblicher Farbe dar. Seine analytische Zusammensetzung zeigt, daß er außerordentlich rein ist, so daß von einer weiteren Reinigung, wie sie später bei der Darstellung von Gel-Kautschuk aus Smoked beschrieben ist, abgesehen werden konnte:

0,1284 g Subst.: 0,4154 g CO<sub>2</sub>; 0,1363 g H<sub>2</sub>O;

C = 88,23%<sup>2)</sup>; H = 11,88%.

1) loc. cit.

2) Im Glauben völliger Stickstofffreiheit ohne reduzierte Kupferspirale verbrannt, daher etwas zu hoch.

0,2181 g Subst.: 0,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 15,5°, b = 733,5 mm);  
N = 0,15%.

Frisch dargestellt ist das Präparat in Äther vollkommen löslich; doch verliert sich diese Eigenschaft mit der Zeit immer mehr. Lösungsversuche zeigen bereits nach wenigen Wochen folgendes Bild:

Die Kautschukstückchen quellen in dem Äther stark auf, behalten aber ihre Form noch bei; erst nach Wochen zerfasern die Flocken und hinterlassen eine Trübung, die sich zu Boden setzt und nicht mehr verschwindet. In Benzol ist dieser Kautschuk jederzeit wieder restlos löslich, doch beobachtet man auch hier, daß die Lösungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Alter langsam abnimmt. Auffallend sind die außerordentlichen Viskositäten dieser Benzollösungen, die zweifellos ein charakteristisches Merkmal des Gel-Kautschuks sind und später noch näher untersucht werden sollen.

### 5. Fraktionierung von Rohcrêpe.

Veranlaßt durch die Beobachtung, daß die Acetonextraktion auf das Kautschuksystem nicht ohne Einfluß sein kann — ich denke an die vor der Fraktionierung notwendige Wartezeit —, unterwarf ich das harzhaltige Ausgangsmaterial, den Rohcrêpe der kontinuierlichen Extraktion mit Äther. Die Extraktionskurve (Abb. 2) zeigt prinzipiell den gleichen Verlauf. Bei 50 Stunden zeigt ein etwas schärfer ausgeprägter Knick eine bedeutende Verringerung der Lösungsgeschwindigkeit an, bei 150 Stunden ist auch hier der Punkt erreicht, von dem ab nur noch sehr wenig Kautschuk in den Äther geht.

Der Konvergenzpunkt liegt bei 55,5% (nach 850 Stunden Extraktionszeit), somit bedeutend niedriger als vorher. Um die 100. Stunde zeigt die Kurve eine ganz schwache Einbiegung, die nicht auf einer Zufälligkeit beruhen kann, denn sie wurde bei der Extraktion harzhaltiger Rohkautschuke an dieser Stelle öfters beobachtet. Über die Deutung dieses merkwürdigen Verlaufs besteht noch völlige Unklarheit. Den Grund in der Anwesenheit der Harze zu suchen, scheint mir nicht angängig, da diese bereits nach 30, spätestens aber 40 Stunden restlos entfernt sind. Sie finden sich in den Fraktionen 1 und 2 vor, die dadurch bernsteingelb gefärbt sind. Die Fraktion 3 ist

meist schon vollkommen farblos und gibt dann eine sehr gute  $C_5H_8$ -Analyse:

Ber.  $(C_5H_8)_x$ : C = 88,15%, H = 11,85%;  
 0,1317 g Subst.: 0,4258 g  $CO_2$ , 0,1401 g  $H_2O$ ;  
 C = 88,18%; H = 11,90%.

## 6. Versuche über die Veränderlichkeit des Sol- und Gel-Kautschukgehaltes.

Auffallend war bei dieser Fraktionierung der recht geringe Gehalt an Sol-Kautschuk. Ein Befund, der nach meinen sonstigen Erfahrungen wohl in dem Alter des Materials begründet liegt. Wie dem auch sei, auf jeden Fall zeigt die Extraktion deutlich, daß durch die Vorbehandlung mit Aceton im Soxhlet das Mengenverhältnis von Sol-Kautschuk zu Gel-Kautschuk beträchtlich zugunsten des ersteren verschoben wird. Nicht weniger als 28%, die ursprünglich als Gel-Kautschuk vorlagen, sind in ätherlöslichen Sol-Kautschuk übergeführt worden. Als Ursache dafür konnten zwei Gründe in Frage kommen. Es konnte sich dabei einmal um eine spezifische Wirkung des Acetons handeln, es konnte aber auch lediglich eine Folge der längeren Erwärmung sein, der der Kautschuk im Soxhlet ausgesetzt war. Die Klärung brachte folgender Versuch:

ca. 15 g Rohcrêpe wurden in kleine Stückchen geschnitten, die Menge dann in drei gleiche Teile A, B, C geteilt. Probe A (5,0016 g) wurde unter Kohlensäure eingeschmolzen und 6 Tage lang im Wasserbad auf  $60^0$  erwärmt. Probe B (5,0121 g) blieb 6 Tage im kalten Aceton, welches alle 2 Tage erneuert wurde. Die Trocknung erfolgte durch 12stündiges Belassen am Hochvakuum. Die Kautschukmenge wog dann nur noch 4,8760 g, hatte also 0,1361 g Harzsubstanz an das Aceton abgegeben. Probe C (5,0010 g) blieb als Vergleichsprobe unbehandelt.

Da es nur darauf ankam, rein qualitativ die Wirkung auf das Gel-Sol-Verhältnis festzustellen, wurde die Trennung nach einem abgekürzten Standarddiffusionsverfahren ausgeführt, welches ausprobiertweise die Lage des Knicks der Extraktionskurve angibt. Die Proben wurden (ohne noch einmal nachgeschnitten zu werden) 1%ig in Äther gebracht und 150 Stunden, bei zweimaligem Umschütteln täglich, darin belassen. Be-

merkwürdig ist, daß das Unlösliche bei der erwärmten Probe A leicht zerfaserte, das der Probe B ebenfalls, aber nicht so stark, während es bei der Vergleichsdiffusion C intakt blieb. Die quantitative Trennung in Gelöstes und Ungelöstes lieferte folgende Werte:

- Probe A: ätherlöslich: 4,1400 g; (harzhaltig)  
 ätherunlöslich: 0,8616 g;  
 Probe B: ätherlöslich: 2,7625 g; (harzfrei)  
 ätherunlöslich: 2,1135 g;  
 Probe C: ätherlöslich: 2,0852 g; (harzhaltig)  
 ätherunlöslich: 2,9158 g;

Um einen genaueren Vergleich zu ermöglichen, müssen die Werte für das Ätherlösliche bei den Proben A und C um den Harzgehalt verringert werden, der sich aus dem Gewichtsverlust bei der Acetonbehandlung der Probe B ergibt. Die so korrigierten Werte, sowie die prozentische Verteilung von Gel- und Sol-Kautschuk gibt die folgende Tabelle:

Probe	Gewicht der harzfreien Probe in g	Gewicht der korr. Werte in g		Sol- u. Gelgehalt in v. H.
		Sol. K. Gel. K.		
A	4,8658 g	Sol. K. Gel. K.	4,0042 g 0,8614 g	82,3 % 17,7 %
B	4,8760 g	Sol. K. Gel. K.	2,7625 g 2,1135 g	56,7 % 43,3 %
C	4,8652 g	Sol. K. Gel. K.	1,9494 g 2,9158 g	40,0 % 60,0 %

Die Werte der letzten Spalte zeigen deutlich, daß der beobachtete Effekt größerer Ätherlöslichkeit in der Hauptsache eine Wärmewirkung sein muß, gegen die der ebenfalls vorhandene Einfluß des Acetons zurücktritt. Die 6 tägige Behandlung mit kaltem Aceton hat 16,7% Gel-Kautschuk in Sol-Kautschuk verwandelt, während durch die gleichlange Erwärmung auf 60° nicht weniger als 42,3% Sol-Kautschuk neu gebildet wurden. Wenn bei diesem Versuch, lediglich durch Erwärmung eine größere Solbildung festgestellt wurde als vorher bei der Dauerextraktion, wo diese nur 28% ausmachte,

so ist dies eine interessante Bestätigung des bereits mitgeteilten Ergebnisses, daß im Verlauf längerer Lagerzeit der Sol-Gehalt acetoneextrahierter Kautschuke geringer wird; wurde doch bei diesem Versuch die Gel-Sol-Trennung unmittelbar nach der Wärmewirkung ausgeführt, indessen das acetoneextrahierte Material der Dauerextraktion vor der Fraktionierung 3 Monate Ruhezeit hatte, während welcher der Prozeß der Gel-Rückbildung natürlich auch schon vonstatten ging.

Auf die gleiche Erscheinung der Rückbildung des ätherunlöslichen Gel-Kautschuks hatten vor einigen Jahren Bary und Fleurent<sup>1)</sup> schon aufmerksam gemacht, die sie an totgewalztem Kautschuk beobachtet hatten. Sie hatten früher festgestellt, daß sich ein bearbeiteter Kautschuk in Kohlenwasserstoffen vollständig zu einer anscheinend homogenen Flüssigkeit auflöste. Proben dieses bearbeiteten Kautschuks, die einige Jahre bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln aufbewahrt worden waren, lösten sich dann nur noch wenig in Kohlenwasserstoffen. Benzin löste nur noch 22,5%. Sie zeigten auch, daß die umgekehrte Erscheinung durch Wärmewirkung zu erreichen und von der Temperatur abhängig ist. Zwei Proben, die sie 75 Stunden lang auf 52° bzw. 62° erwärmten, zeigten danach in Benzin eine Löslichkeit von 30,1 bzw. 49,3%. Sie fassen den Vorgang als eine Polymerisation bzw. Depolymerisation auf. Ob diese Auffassung, die also eine Vergrößerung der Moleküle annimmt und somit die Existenz verschiedener Kautschukkohlenwasserstoffe im Sinne von Staudinger<sup>2)</sup> richtig ist, mag einstweilen dahingestellt sein. Die Ergebnisse ihrer und meiner Versuche legen jedenfalls den Gedanken nahe, daß im Kautschuk ein temperaturabhängiges, reversibles Gleichgewicht zwischen Sol- und Gel-Kautschuk vorliegt, das zu seiner Einstellung, nachdem es einmal gestört worden ist, lange Zeiträume in Anspruch nimmt.

Sol-Kautschuk  $\rightleftharpoons$  Gel-Kautschuk.

Für unzerlegte Kautschukssysteme, wie sie die Natur liefert, ist diese Auffassung nach den Versuchsergebnissen wohl richtig. Ob sie aber allgemeinerer Anwendung fähig ist, d. h. ob man

1) Comp. rend. Acad. Sciences 148; 947/48; (C. 27 II. 646).

2) Zeitschrift „Kautschuk“ 1927, S. 63.

annehmen darf, daß sich im Laufe der Zeit innerhalb der einen isolierten Kautschukphase die andere bildet, bis sich auch da ein Gleichgewicht eingestellt hat, ist mit voller Sicherheit heute noch nicht zu entscheiden. Derartige Versuche müssen sich über sehr lange Zeiträume erstrecken. Anzeichen dafür sind aber vorhanden. Bei dem leichtlöslichen, typischen Sol-Kautschuk der Fraktionen 1 und 2 ist eine Gel-Bildung durch Altern noch nicht beobachtet worden. Die Proben sind, auch nach langen Zeiträumen geprüft, immer noch vollkommen ätherlöslich. Kühlt man aber ein derartiges Material, unter Kohlensäure eingeschmolzen, 3 Monate lang auf  $0^{\circ}$  ab und nimmt dann nach dem Auftauen einen Lösungsversuch vor, so zeigt sich, daß eine geringe Menge auch bei sehr langem Stehen im Äther ungelöst zurückbleibt. Den Effekt auf Eiweißgehalt zurückzuführen, ist bei einem Sol-Kautschuk der Fraktion 2, womit der Versuch ausgeführt wurde, nicht möglich, wohl hingegen vielleicht teilweise bei den hohen Fraktionen, wo diese Erscheinung, wie bereits mitgeteilt, ohne Abkühlung von selber sehr bald eintritt. In derselben Richtung war ein Versuch mit einem Gel-Skelett angesetzt, dessen Ergebnis ebenfalls auf eine allgemeine Gültigkeit der Gleichgewichtsauffassung hinweist.

6,0728 g Gel-Skelett, welches 1 Jahr bei Zimmertemperatur und im Dunkel unter Kohlensäure aufbewahrt worden war, wurde fein zerschnitten 1%ig in Äther angesetzt. Das Material entstammte der Dauerextraktion von Rohcrêpe. Seine ursprünglichen Löslichkeitsverhältnisse in Äther waren somit durch die Kenntnis der Extraktionskurve genau bekannt. Nach einer 12tägigen Diffusionsdauer, bei der täglich einmal umgeschüttelt wurde, wurde die quantitative Trennung vorgenommen. Es ergab sich, daß bei der Behandlung 0,438 g, entsprechend 7,22%, Kautschuk in Lösung gegangen waren. Da sich aus dem Kurvenverlauf ergab, daß das Gel-Skelett bei 12tägiger Ätherbehandlung höchstens 2,64% seines Eigengewichtes hätte in Lösung schicken dürfen, ergibt sich, daß innerhalb der einjährigen Lagerzeit mindestens 4,58% Gel-Kautschuk freiwillig in Sol-Kautschuk übergegangen waren. Eine Probe (6,0155 g) des gleichen Gel-Skelettes, die unter Kohlensäure eingeschmolzen 30 Tage lang auf  $60-65^{\circ}$  erwärmt worden war, enthielt, nach der gleichen Diffusionsmethode be-

handelt, 27,46% (1,652 g) Sol-Kautschuk. Die Erwärmung hatte also 20,24% Gel-Kautschuk in Sol-Kautschuk übergeführt. Das Ergebnis entsprach insofern nicht den Erwartungen, als ich gehofft hatte, durch die lange Erwärmung nahezu den ganzen Gel-Kautschuk in Ätherlösung zu bekommen.

#### d) Fraktionierung von Smoked sheet.

Die nach dem gleichen Versuchsprogramm durchgeführte Fraktionierung von Smoked sheet, die in der Hauptsache zur Reindarstellung seiner beiden Kautschukphasen dienen sollte, brachte zur Kenntnis des Kautschuksystems keine neuen oder prinzipiell anderen Ergebnisse. Der Bericht sei daher kurz und im Zusammenhang gegeben. Als Ausgangsmaterial diente ein solches von ebenfalls normaler analytischer Zusammensetzung. Der Gewichtsverlust dieses Materials (Harz + Wasser) betrug nach einwöchentlicher Acetonextraktion 3,4%. Die Werte der Elementaranalyse von diesem „acetonextrahierten Smoked“ zeigen, daß er mehr Verunreinigungen enthält als der von mir verwandte Crêpe, sowohl was den Gehalt an Eiweiß, als auch an mineralischen Bestandteilen anbetrifft.

0,1294 g Subst.: 0,4129 g CO<sub>2</sub>, 0,1386 g H<sub>2</sub>O;

C = 87,02%; H = 11,98%.

3,0168 g verbrauchen 9,9 cm<sup>3</sup> n/10 HCl;

N = 0,46%.

3,0009 Subst.: 9,3 mg Asche;

Aschengehalt: 0,30%.

Um die Rückbildung von Sol-Kautschuk in Gel-Kautschuk nicht allzuweit fortschreiten zu lassen, wurde das Material vor der Fraktionierung nur 1 Monat unter Kohlensäure gelagert. Smoked sheet neigt beim Auflösen in Äther erfahrungsgemäß außerordentlich stark zum Zerfasern, wohl infolge der Erwärmung beim Räuchern, so daß es nie gelang, nach dem Standarddiffusionsverfahren von Feuchter stickstofffreien Sol-Kautschuk aus ihm zu isolieren. In Erwartung der gleichen Eigenschaft, die infolge der gekürzten Ruhezeit in verstärktem Maß zu befürchten war, habe ich bei der Dauerextraktion die Destillations- bzw. Strömungsgeschwindigkeit des Äthers herabgesetzt,

da die Erzielung eiweißfreier Sol-Fraktionen allen anderen Wünschen voranging. Diese Maßnahme erklärt den andersartigen Verlauf der Extraktionskurve (Abb. 2), stellte sich aber als überflüssig heraus, denn die Zerfaserung des Rückstandes, die mit der Zeit hier ebenfalls eintritt, wirkte sich auch bei schnellerem Gang der Extraktion nicht dahin aus, daß die Flöckchen in den Fraktionskolben gespült wurden. Die hier anfallenden Kautschuklösungen waren stets blank und enthielten nie Kautschukflöckchen des unlöslichen Materials. Die vergleichsweise ausgeführte Fraktionierung von Roh-Smoked ließ ich daher mit der üblichen Geschwindigkeit laufen. Bezüglich des Endwertes nach 700 stündiger Extraktion zeigen die beiden Kurven denselben Effekt, den die Acetonextraktion auch bei Crêpe hervorrief. Der Unterschied ist hier geringer, da der frische Roh-Smoked an sich schon sehr reich an Sol-Kautschuk war und auch deshalb, weil die Extraktion des acetoneextrahierten Materials nach 700 Stunden den Endwert noch nicht ganz erreicht hatte. Die Kurve verläuft noch nicht horizontal und zeigt, daß hier beinahe der gesamte Kautschuk als Sol-Kautschuk vorliegen muß. Aus diesem Grunde zeigt die Kurve bei der langsamen Extraktionsgeschwindigkeit auch keinen Knick, während er bei der Roh-Smoked-Kurve, wenn auch nicht so deutlich wie bei Crêpe, vorhanden ist. Bemerkenswert ist auch bei dieser die leichte Einbuchtung um die 100. Stunde, die bei der Roh-Crêpe-Kurve ja auch beobachtet wurde. Die Fraktionen sind bis auf die Fraktionen 1 und 2 der Roh-Smoked-Fraktionierung alle hell und nur ganz schwach braunlich gefärbt; die ausgenommenen Fraktionen, die die Harze und den beim Räuchern gebildeten Farbstoff enthalten, sind gelb-orange. Die 3. Fraktion ist auch hier harzfrei und gibt eine sehr gute  $C_5H_8$ -Analyse:

$$0,1340 \text{ g Subst.} : 0,4332 \text{ g CO}_2, 0,1417 \text{ g H}_2\text{O};$$

$$C = 88,17\% ; H = 11,84\%.$$

Die Reinheit der Fraktionen ergibt sich aus den Stickstoffgehalten, die an den Fraktionen der langsam gelaufenen Extraktion nach Dumas bestimmt wurden. Sie zeigen ebenfalls, wie bei Crêpe, mit der Fraktionsfolge steigende Werte. Als Dumas-Bestimmungen sind es Maximalwerte:

Fraktion 1:	0,06% N (nach Kjeldahl 0,048%)
„ 2:	0,07% N
„ 3:	0,14% N
„ 5:	0,13% N
„ 7:	0,15% N
„ 9:	0,25% N
„ 10:	0,34% N

Die niederen Fraktionen sind in Äther jederzeit wieder vollständig aufzulösen. Bei den hohen verliert sich auch hier diese Eigenschaft mit der Zeit.

Das Gel-Skelett aus Smoked ist eine außerordentlich zähe, nervige Masse von dunkelbrauner Farbe; die nachfolgend gegebene Analyse ist von dem Gel-Skelett der Roh-Smoked-Extraktion, welches 13,9% des ursprünglichen Roh-Kautschuks darstellt:

$$C = 77,89\% ;$$

$$H = 10,90\% ;$$

$$N = 3,26\% ;$$

$$O = 6,04\% ;$$

$$\text{Asche} = 1,91\% ;$$

$$0,1297 \text{ g Subst.} : 0,3704 \text{ g CO}_2, 0,1264 \text{ g H}_2\text{O} ;$$

$$C = 77,89\% ; H = 10,90\% .$$

$$0,1312 \text{ g Subst.} : 3,7 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ (t = 13,5}^\circ, \text{ b = 737,4 mm)} ;$$

$$N = 3,26\% .$$

$$1,5028 \text{ g Subst.} : 28,7 \text{ mg Asche} ;$$

$$\text{Aschengehalt} = 1,91\% .$$

Aus diesem Material kann der Gel-Kautschuk in der gleichen Weise gewonnen werden, wie dies bei Crêpe beschrieben wurde. Der so dargestellte Gel-Kautschuk aus Smoked sheet enthält aber immer noch 0,2—0,3% Stickstoff, eine Stickstoffmenge, die man nicht für alle Verwendungszwecke in Kauf nehmen kann. Durch Umfällung, d. h. Lösen in Benzol und Ausfällung durch Alkohol ist der Stickstoff nicht zu entfernen: Ein aus der Benzoldiffusion durch Abhebern und Eindampfen gewonnener Gel-Kautschuk hatte einen Stickstoffgehalt von 0,26%.

$$0,3086 \text{ g Subst.} : 0,7 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ (t = 15}^\circ, \text{ b = 735 mm)} ;$$

$$N = 0,26\% .$$

Nach der ebengenannten Benzol-Alkohol-Umfällung war der Gehalt noch derselbe:

0,2095 g Subst.: 0,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 15°, b = 735 mm);

N = 0,27%.

Eine wirksame Reinigung, die allerdings mit Materialverlusten verbunden ist, gelingt, wenn man den frisch isolierten Gel-Kautschuk fein zerschnitten ca. 1%ig in Petroläther bringt und einige Zeit bei öfterem Umschütteln darin quellen läßt. In frischem Zustand löst sich ein Teil des Gel-Kautschuks auf; dabei bleibt die stickstoffhaltige Verunreinigung in dem ungelösten Anteil bis auf Spuren zurück. Gießt man die Petrolätherlösung vorsichtig durch Seidengaze ab und isoliert den Kautschuk, dann erhält man ein sehr stickstoffarmes Material. Der Gel-Kautschuk, der 0,26% N hatte, enthielt nach dieser Behandlung nur noch 0,07% Stickstoff, ein Gehalt, wie ihn die besten Sol-Fractionen noch aufweisen.

0,8348 g Subst.: verbr. 0,45 cm<sup>3</sup> n/10 HCl: N = 0,074%.

Die Farbe des reinen Gel-Kautschuks aus Smoked ist die gleiche wie die der Fractionen, sehr hell und schwach braunstichig. Die anfangs vorhandene Löslichkeit in Äther verliert sich auch hier wieder mit der Zeit.

Bei der leichten Überführbarkeit des Gel-Kautschuks in den Sol-Kautschuk muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der Gel-Kautschuk aus Smoked auf seinem Reinigungsweg durch die mehrfache Umlösung Veränderungen in seinem kolloidchemischen Habitus erlitten hat. Groß dürften die Eingriffe, die der Gel-Kautschuk erfahren hat, hingegen nicht sein, denn die Eigenschaften, die ihn definieren, hohe Viskosität seiner Lösungen und Ätherschwerlöslichkeit, stellen sich ja allmählig wieder ein.

### e) Schlußwort.

Die Versuche haben gezeigt, welche außerordentlichen Schwierigkeiten es bereitet, die Kautschuksubstanz frei von ihrer stickstoffhaltigen Verunreinigung zu erhalten. Nach der Erkenntnis, daß die Lassaigne'sche Stickstoffprobe zur Erkennung geringer Stickstoffmengen in Kautschuk ungeeignet ist, darf es in Frage gestellt werden, ob dieses oft erstrebte

Ziel früheren Forschern immer gelungen ist<sup>1)</sup>. Von präparativer Bedeutung sind die Versuche insofern, als sie zeigen, daß in der Fraktionierung von entharztem Crêpe- und Smoked-Kautschuk eine Methode gegeben ist, um zu annähernd völlig stickstoffreiem Sol-Kautschuk zu gelangen. Ob den in den Fraktionen 1 und 2 gefundenen Stickstoffmengen von 0,06 bis 0,07% überhaupt eine Realität zukommt, ist nach Art der Bestimmung recht fraglich. Die Versuche zeigen weiter, daß es auch bei den technischen Roh-Kautschuk-Sorten gelingt, den ätherunlöslichen Gel-Kautschuk bei Erhaltung seiner typischen Eigenschaften mit dem gleichen Reinheitsgrad zu isolieren. Freilich sind damit noch Lagerversuche über längere Zeiträume durchzuführen. In der Reindarstellung der beiden Kautschuk-Komponenten besteht eine wichtige Vorarbeit für die bis jetzt noch ungenügend bearbeitete Frage, ob in den beiden Kautschukphasen, die bis jetzt lediglich durch ihre verschiedene Löslichkeit und die verschiedene Viskosität ihrer Lösungen definiert sind, chemisch verschiedene Kohlenwasserstoffe vorliegen oder nicht. Die gefundene Reversibilität gibt uns darüber keine Auskunft und läßt beide Auffassungen zu.

---

## II. Versuche zur Bestimmung der Kautschukmolekulargröße.

### A. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Menthol.

#### 1. Einleitung.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Kautschuks ist nach den üblichen osmotischen Methoden schon wiederholt versucht worden, hat aber nie zu befriedigenden Ergebnissen geführt. Der nächstliegende Versuch, die Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung zu messen, hat in keinem Falle meßbare Depressionen ergeben, so daß man auf ein außerordentlich hohes Molekulargewicht hätte schließen können, wenn nicht der Einwand, daß es sich hierbei um eine kolloidale Kautschuklösung handelt, die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung in Frage gestellt hätte. So entstand die Auffassung, daß ein niedrig-mole-

---

1) Sehr reine Kautschukfraktionen haben Beadle und Stevens in Händen gehabt. Ihre besten Präparate weisen einen N-Gehalt (n. Dumas) von 0,03—0,06% auf, Vgl. Koll. Ztschr. 11, 61 (1912).

kularer Kautschukstammkohlenwasserstoff existiert, der aus irgendwelchen Gründen zur Aggregation neigt und dadurch seine wahre Molekulargröße der direkten Bestimmung entzieht. Den Grund für die Aggregationsneigung erblickte Harries, auf den diese Anschauung zurückgeht, in dem Sättigungsgrad des Moleküls und versprach sich deshalb hinsichtlich der Konstitutionsaufklärung und der Molekulargewichtsfrage große Erfolge von der katalytischen Reduktion<sup>1)</sup>. Ihm selbst ist die Darstellung des Hydro-Kautschuks nicht gelungen. Sie wurde erst später von Pummerer und Burkhard<sup>2)</sup> und beinahe gleichzeitig von Staudinger und Fritsch<sup>3)</sup> nach verschiedenen Methoden verwirklicht. Das erwartete Ergebnis blieb jedoch aus. Die Lösungen des Hydro-Kautschuks waren ebenfalls kolloidal und die Gefrierpunktsdepressionen wiesen auf ein sehr hohes Molekulargewicht. Staudinger hat nach diesem Ergebnis die Grundanschauung von Harries verworfen und glaubt, daß im Kautschuk tatsächlich Gebilde von außerordentlich hoher Molekulargröße vorliegen. Durch Vergleich von Löslichkeitsverhältnissen, Viskositäten und thermischen Daten kam er zu der Auffassung, daß Kautschuk aus einem Gemisch hochmolekularer Polymerisationsprodukte besteht, deren Molekulargröße zwischen 10000 und 100000 liegt, somit in der Größenordnung der Kolloidteilchen, die darnach als Moleküle im Kekulé'schen Sinne aufzufassen wären<sup>4)</sup>.

Die Mehrzahl der Forscher jedoch hat das Ergebnis der katalytischen Hydrierung lediglich zur Aufgabe jener Meinung veranlaßt, daß die Aggregationsneigung allein durch den Sättigungsgrad bedingt sei. Sie hielten an der Harries'schen Auffassung fest, deren Richtigkeit schließlich von Pummerer und Nielsen<sup>5)</sup> bewiesen wurde, die Molekulargewichtsbestimmungen von Kautschuk nach der Rast'schen Methode in Kampher ausführten und unter Variation der Konzentration von 1 : 4 bis 1 : 10 Werte zwischen 1100 und 1600 erhielten.

---

1) C. D. Harries, cit. Unters. S. 48.

2) Ber. 55, S. 3458 (1922).

3) Helv. Chim. Acta, V, 785 (1922).

4) Zeitschr. „Kautschuk“ II, S. 63 (1927). S. a. Zeitschr. f. angew. Chem. 39, S. 1188 (1926) u. Ber. 53, 1073 (1920).

5) Ber. 60, 2167 (1927); s. a. Diss. Erlangen 1926.

Wichtig hinsichtlich der in der Einleitung gestellten Forderung ist, daß sie gezeigt haben, daß der aus der Kampherschmelze regenerierte Kautschuk in Benzol wieder das Molekulargewicht Unendlich liefert. Bestimmungen, die sie analog der Rast'schen Methode in Benzylidenkampher ausführten, ergaben trotz der wesentlich niederen Schmelztemperatur von  $98^{\circ}$  nur wenig höhere Werte (1400—2500). Aus ihren Versuchen geht klar hervor, daß die Aggregation des Kautschukteilchens — denn um eine solche kann es sich nur noch handeln — durch geeignete Lösungsmittel aufgehoben werden kann. Sie waren nur noch insofern erweiterungsbedürftig, als Kampherbestimmungen an Hydro-Kautschuk Werte von 640—714, also halb so große ergeben haben<sup>1)</sup>, was die Möglichkeit zuließ, daß der schmelzende Kampher die Molekülhaufen doch nicht bis zu den letzten Bausteinen zerlegt. Auf der Suche nach weiteren Lösungsmitteln, die einen desaggregierenden Einfluß auf Kautschuk vermuten ließen, andererseits auch für Molekulargewichtsbestimmungen geeignet sind, brachte Frl. H. Nielsen das Menthol in Vorschlag. Die von ihr ausgeführten Messungen lieferten, wenn sie analog der Rast'schen Bestimmung ausgeführt wurden (Verhältnis 1 : 4 bis 1 : 7), Werte zwischen 1500 und 2400; wurden sie im Beckmann'schen Apparat bestimmt, wo infolge der hohen kryoskopischen Konstante mit größerer Verdünnung gearbeitet werden konnte, so lagen die Werte niedriger und entsprachen bei einem Einwageverhältnis von 1 : 50 ungefähr den Kampherwerten (1200—1600). Nach dieser durchaus plausiblen Abhängigkeit des Desaggregationsvermögens von der Konzentration bestand die Möglichkeit, durch weitere Verdünnung der Menthollösung noch kleinere Bausteine zu fassen, deren Existenz durch die Rast-Bestimmungen an Hydro-Kautschuk wahrscheinlich gemacht worden war. In diesem Sinne wurden diese Untersuchungen von mir fortgeführt.

## 2. Theoretischer Teil.

(Besprechung der Ergebnisse.)

Die Eignung des Menthols als Lösungsmittel für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen wurde Ende des ver-

1) Nielsen, Diss. Erlangen 1926.

gangenen Jahrhunderts von G a r e l l i und C a l z o l a r i<sup>1)</sup> untersucht. Sie zeigten, daß die durch die geringe Kristallisationsneigung bedingte Eigenschaft große Unterkühlungen zu geben, hinreichend vermieden werden kann, wenn man mit der Außenbadtemperatur dicht unter der Schmelztemperatur bleibt und beim Durchschreiten des Gefrierpunktes impft. Die Bestimmungen nehmen dadurch längere Zeit in Anspruch und erfordern einige Übung. Doch gelingt es auf diese Weise, bei Unterkühlungen von höchstens  $0,2\text{--}0,4^{\circ}$  übereinstimmende Einstellungen zu erhalten. Die kryoskopische Konstante, die die Italiener durch Messung von Substanzen bekannter Molekulargröße bestimmt haben, geben sie mit 12,4 an. Eine von mir vorgenommene Kontrolle mit Azobenzol ergab 12,56, eine befriedigende Übereinstimmung, so daß mit dem von den Italienern angegebenen Wert, der als Mittelwert aus einer größeren Anzahl von Messungen mehr Vertrauen verdient, gerechnet werden konnte. Als Menthol benutzte ich ein umkristallisiertes Präparat, welches uns von der Firma Schimmel & Co., Miltitz, auf besondere Bitte geliefert wurde, und welches im Gegensatz zu anderen eine außerordentliche Reinheit und den höchsten Schmelzpunkt besitzt. Für die Bestimmungen wurde es meist nur einmal im Vakuum destilliert und ergab dann beim Leerversuch im Beckmann-Apparat gut übereinstimmende Einstellungen. Für das Auflösen des Kautschuks, der stets in fein zerschnittener Form eingebracht wird, muß bei  $50\text{--}55^{\circ}$  meistens 10—15 Stunden lang gerührt werden. Bloßes Stehenlassen genügt nicht, um eine homogene Lösung zu erhalten. Infolge der relativ langen Lösungszeit sah ich mich veranlaßt, auch die Beständigkeit meines Menthols bei dieser Erwärmung zu prüfen. Nach 15 stündigem Rühren bei  $55^{\circ}$  ergab sich eine Depression von  $0,005^{\circ}$ , innerhalb weiterer 48 Stunden erniedrigte sich der Gefrierpunkt um  $0,018^{\circ}$ . Diese Werte stellen mit großer Annäherung eine lineare Funktion der Erwärmungszeit dar, aus der dann die Depression zu entnehmen war, die von der im Versuch jeweils gefundenen abgezogen werden mußte. Im Verhältnis zu diesen ist die angebrachte Korrektur nur sehr klein.

---

1) Gazz. chim. Ital. 29 b, 258 (1899).

Nach Lage der Vorarbeiten habe ich bei meinen Kautschukmessungen immer mit größerer Verdünnung gearbeitet. Während H. Nielsen bei einem Einwageverhältnis von 1:50 niemals Werte unter 1200 gefunden hatte, ergab sich, daß bei größerer Verdünnung (1:100) wesentlich niedrigere Molekulargewichte auftreten. Bestimmungen, die in 1%iger Lösung mit Sol-Kautschuk aus Crêpe, Fraktion 2 und mit Sol-Kautschuk aus alkaligereinigtem Latex ausgeführt wurden, lieferten Werte zwischen 504 und 614. Kleinere Werte traten niemals auf, weder bei Anwendung größerer Verdünnung (1:200), noch dann, wenn die Einstellungen auch nach längerer Zeit wiederholt wurden. Die gefundenen Werte, die ungefähr halb so groß sind als die früher gefundenen, sprechen für die Existenz eines Kautschukkohlenwasserstoffes, der aus 8 Isoprengruppen aufgebaut ist, dessen Molekulargewicht sich auf 544 berechnen würde. Gerade die letzte Feststellung, daß längeres Rühren der Kautschukmenthollösung bei 55° kein weiteres Absinken des Molekulargewichtes zur Folge hat, ist außerordentlich wichtig, denn der Desaggregierungsvorgang bis zu den letzten Bausteinen braucht immer eine gewisse Zeit, die mit von dem Alter des Kautschukpräparates abhängig ist. Bei meinen Messungen, die gleich nach beendigter Auflösung vorgenommen wurden, traten öfters höhere Werte auf, die meist etwas über 1000 lagen. Erst nach einigen Stunden weiteren Rührens war der Endwert erreicht. In einem Fall, wo die Bestimmung an einem Sol-Kautschuk aus Crêpe (Fraktion 2) vorgenommen wurde, welcher ungefähr 1/2 Jahr lang unter Kohlensäure gealtert war, ergab die erste Messung nach der Auflösung den Wert 8860, der dann mit der Zeit langsam bis auf 1032 absank. Weiter herunter ging das Molekulargewicht dieses Präparates nicht mehr, wie eine letzte Messung nach nochmaligem 12stündigem Rühren bei 55° zeigte. Daraus geht hervor, wie überhaupt aus der Tatsache, daß Molekulargewichte von 1020—1070 zuerst öfter auftreten, daß das Doppelaggregat von demnach 16 Isoprenen eine ziemlich bedeutende und größere Beständigkeit haben muß als höhere Aggregate. Dies erklärt auch die Lage der bereits erwähnten Molekulargewichtsbestimmungen in Kampher, die niemals niedrigere Werte als 1000 ergeben haben; der

schmelzende Kampher vermag eben die beiden letzten Kautschukmoleküle nicht zu desaggregieren, wohl hingegen die des Hydro-Kautschuks, wo ja auch nach der Kampher methode niedrigere Molekulargewichte gefunden wurden.

Eine Bestimmung, die in der Verdünnung 1 : 100 mit einem aus der Benzollösung durch Einlaufen in Alkohol gefällten Gel-Kautschuk aus Crêpe ausgeführt wurde, ergab ein Molekulargewicht von 900. Da die Lösungen von Crêpe-Gel-Kautschuk immer höher viskos sind, mußte bei diesem Versuch auf die praktische elektrische Rührung verzichtet werden, weil im entscheidenden Moment der Einstellung der Rührer jedesmal festfror. Der Versuch wurde daher mit Handrührung ausgeführt. Dies hat bei Kautschukbestimmungen den Nachteil, daß die Durchmischung erschwert und die Auflösungszeit erheblich verlängert wird. Die nach 30 Stunden vorgenommenen Einstellungen lieferten den obengenannten Wert. Wenn diesem aus den angezogenen Gründen hinsichtlich der Genauigkeit auch nicht das Vertrauen zukommt, wie es den anderen Bestimmungen entgegengebracht werden darf, so zeigt er doch, worauf auch die Kampherbestimmungen hindeuteten, daß sich der Gel-Kautschuk in dieser Beziehung nicht wesentlich anders verhält als der Sol-Kautschuk. Man könnte zwar geneigt sein, daraus, daß dieser frisch dargestellt untersuchte Gel-Kautschuk nach 30 stündiger Auflösung noch ein Molekulargewicht zeigt, das dem Doppelaggregat nahesteht, zu schließen, daß bei Gel-Kautschuk die Desaggregation zum 8-Isopren-Molekül besonders schwierig ist oder sogar unmöglich, und somit folgern, daß hier der letzte Baustein tatsächlich die doppelte Molekülgröße hat. Derartige Folgerungen können aber noch nicht zwingend gezogen werden, da der Befund ebensogut die Folge der hier leider unumgänglichen Handrührung sein kann. Dagegen sprechen auch die Ergebnisse der im nächsten Kapitel mitgeteilten Molekulargewichtsbestimmungen an den aus Gel-Kautschuken hergestellten Kautschuknitronen.

Die Kautschukmenthollösungen sind gegen Jod vollkommen beständig. Dieser Versuch wurde mit einer Lösung an gestellt, die im Beckmann-Apparat ein niedriges Molekulargewicht ergeben hatte, mit dem Zweck, die Richtigkeit der Staudinger'schen Auffassung zu prüfen, wonach das, was

hier stets als Desaggregation bezeichnet wurde, als ein Dissoziieren eines an sich durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Makromoleküls in radikalartige Bruchstücke aufzufassen sei<sup>1)</sup>. Staudinger nimmt dabei an, daß die im allgemeinen leicht erkennbaren, typischen Eigenschaften des dreiwertigen Kohlenstoffs verschwinden, da die beiden (endständigen) ungesättigten Kohlenstoffatome in außerordentlich große Moleküle eingebaut sind. Diese Auffassung ist von Scheibe und Pummerer<sup>2)</sup> durch Untersuchung der Ultraviolettabsorption von Kautschuk-Hexahydrotoluollösungen für die darin vorliegenden hochaggregierten Bruchstücke sehr unwahrscheinlich gemacht worden und wird nach dem oben mitgeteilten Versuchsergebnis wohl kaum mehr ernstlich in Erwägung gezogen werden können; denn bei einem Molekülumfang von 544 müßten sich zwei dreiwertige Kohlenstoffatome durch Jodaddition unbedingt verraten!

Nach diesem Ergebnis kann zusammenfassend gesagt werden, daß es sich bei der Auflösung von Kautschuk in Lösungsmitteln nur um ein mehr oder minder weit erfolgtes Desaggregieren der durch starke Nebervalenzen oder übermolekulare Kräfte zusammengehaltenen Molekülkomplexe handeln kann. Diese Desaggregation verläuft um so leichter, je größer das Aggregat und je frischer das Kautschukpräparat ist. Der kleinste auf kryoskopischem Wege nachweisbare Baustein, den wir im Rahmen des in der Einführung Gesagten sonach als Molekül bezeichnen wollen, besteht aus 8 Isoprengruppen. Dieses Ergebnis steht in schöner Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Messungen, die Hauser und Mark<sup>3)</sup> an gedehntem Kautschuk vornahmen, wonach sämtliche Interferenzen der Diagramme durch einen relativ kleinen Elementarkörper wiederzugeben sind, dessen Isoprenzahl durch 4 teilbar sein muß. Nach der jüngsten Mitteilung<sup>4)</sup> ist für die Fälle außerordentlicher Dehnung ein Elementarkörper aus 8 Isoprenen anzunehmen. Von früheren Arbeiten, die für das Kautschukmolekül die Zahl von 8 Isoprengruppen wahrscheinlich gemacht

---

1) Zeitschr. f. angew. Ch. **39**, 1188 (1926).

2) Ber. **60**, 2163 (1927).

3) Koll. Chem. Bh. **22**, 36 (1926).

4) Hauser u. Bary, Zeitschr. „Kautschuk“ III, S. 99 (1928).

haben, sind die von Ostromysslenski<sup>1)</sup> zu erwähnen, der bei seinen Versuchen über synthetischen Kautschuk festgestellt hat, daß die Polymerisation von Vinylbromid<sup>2)</sup> bzw. Vinylchlorid<sup>3)</sup> durch ultraviolettes Licht zu Körpern führt, die er Cauprenbromid bzw. -Chlorid nennt und die nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen das 16fach Polymere darstellen; der daraus durch Halogenabspaltung dargestellte Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{32}H_{48}$ , das Caupren, ist ein vulkanisierbares kautschukartiges Produkt. Er hat weiter gezeigt, daß die Polymerisationsprodukte von Erythren, Divinyl und Dimethylerythren<sup>3)</sup> nur dann von kautschukartigem Charakter sind, wenn das Polymerisat 8 Monomere vereinigt. Er hat daraus gefolgert, daß der natürliche Kautschuk das Oktomere des Isoprens darstellen müsse<sup>4)</sup>. Zu der ähnlichen Ansicht kamen zuletzt auch Harries und Evers<sup>5)</sup>, die durch Reduktion des Kautschukhydrochlorids mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{35}H_{62}$  oder  $C_{40}H_{70}$  erhielten, den sie  $\alpha$ -Hydro-Kautschuk nannten. Rückschließend haben sie daraus für den Kautschuk eine Ringformel aus 7 oder 8 Isoprengruppen gefolgert, die dann auch mit den früheren Ergebnissen des Ozonabbaues im Einklang stehen würde.

Eine gewisse Bestätigung brachte dann die Untersuchung des Angeli'schen Kautschuknitrons.

### 3. Experimenteller Teil.

(Beschreibung der Versuche.)

#### a) Vorbehandlung des Menthols.

Als Menthol empfiehlt es sich, das von der Firma Schimmel & Co., Miltitz, gelieferte Präparat zu verwenden. Es ist außerordentlich rein und hatte von mehreren anderen Präparaten, die ich in der Hand gehabt habe, den höchsten Schmelzpunkt (K.P. =  $42,2^{\circ}$ ). Zur Verwendung für kryoskopische Bestimmungen

1) Zeitschr. f. angew. Ch. **32**, I, 293 (1919).

2) C. **87**, I, 1027 (1916).

3) Zeitschr. f. angew. Ch. **31**, 311 (1918).

4) C. **87**, I, 1068 (1916).

5) Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern 1, 87—95; s. a. C. **33**, III, 1358 (1921).

muß es jedoch noch einmal im Vakuum destilliert werden. Man bewerkstelligt dies vorteilhafterweise in einem Claissenkolben mit einem geräumigen Schwertansatz. Die Beheizung nimmt man im Ölbad vor, um unnötige lokale Überhitzung und Siedeverzüge zu vermeiden. Für die Molekulargewichtsbestimmung wird die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck überdestillierte Mittelfraktion verwendet. Hat man die Destillation, nachdem der meist recht geringe Vorlauf übergegangen ist, unterbrochen, den Schwertansatz entleert, dann braucht man die Mittelfraktion nicht nochmal zu destillieren. Die kryoskopischen Eigenschaften des Menthols werden dadurch nicht mehr verbessert. Man unterbricht die Destillation sofort, wenn die Temperatur zu steigen beginnt. Bei dem von mir benutzten Menthol trat dies stets erst gegen Ende der Destillation ein. Das überdestillierte Menthol gießt man aus dem Schwertansatz in eine sorgfältig gereinigte Porzellanschale, in der man es erstarren läßt. Größte Sorgfalt bei all diesen Operationen ist Voraussetzung, wenn das Produkt im Beckmann'schen Apparat übereinstimmende Einstellungen geben soll. Das erstarrte Menthol schneidet man mit einem sauberen Messer in kleine Stücke, die dann ein sehr bequemes Einwiegen für die Molekulargewichtsbestimmungen erlauben.

#### **b) Ausführung der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen.**

Bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung sind einige besondere Maßnahmen zu beachten, die die Natur des Menthols notwendig macht, und deren peinlichste Innehaltung für das Gelingen der Bestimmungen unbedingt erforderlich ist. Verwendet wird ein Apparat mit elektro-magnetischer Rührung, den man in geeigneter Weise in ein geräumiges Becherglas einbaut. Dieses wird soweit als zulässig mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur durch einen darunter angebrachten Mikrobrenner gut konstant gehalten werden kann. Die Konstanz der Außenbadtemperatur ist ein unbedingtes Erfordernis, will man gut übereinstimmende Einstellungen erhalten. Außen wird das Becherglas mit einer mehrfachen Lage von Asbestpapier umgeben, ebenso der möglichst tief angebrachte Mikrobrenner, um ihn vor Luftzug zu schützen.

Hat man das Menthol (ca. 10—12 g) in das sorgfältig

gereinigte Gefriergefäß eingebracht und durch Eintauchen in warmes Wasser niedergeschmolzen, dann wird die Apparatur zusammengestellt und der Rührer in Gang gesetzt. Die Außenbadtemperatur hält man  $1/2^{\circ}$  unter dem vorher bestimmten Schmelzpunkt des Menthols. Hat man durch eine Vorbestimmung die Lage der Einstellung auf dem Beckmann-Thermometer ermittelt, dann impft man bei den nächsten Messungen beim Durchschreiten des Gefrierpunktes. Die jetzt auftretenden Unterkühlungen sind relativ klein; sie bewegen sich zwischen  $0,2$  und  $0,4^{\circ}$ . Die Dauer des höchsten Einstandes, der als Gefrierpunkt notiert wird, währt ungefähr 15—20 Minuten. Bei einiger Übung gelingt es leicht, befriedigend übereinstimmende Werte zu erzielen, die höchstens um  $0,010$  differieren. Hat man den Gefrierpunkt des Menthols durch mehrere Einstellungen bestimmt, dann erhöht man die Außenbadtemperatur auf  $55^{\circ}$ . Wenn das Menthol vollkommen flüssig ist, bringt man die genau abgewogene Menge des zu prüfenden Kautschuks durch den seitlichen Ansatz hinein. Der Kautschuk wird vorteilhafterweise in winzige Stückchen zerschnitten, damit die Lösungszeit möglichst kurz gehalten wird. Die Zeit, die der Kautschuk bis zur völligen Auflösung braucht, ist sehr verschieden und beträgt meist 10—15 Stunden, wenn man bei  $55^{\circ}$  rührt, doch kommt es gelegentlich vor — namentlich bei älteren Präparaten —, daß 20 und mehr Stunden erforderlich sind. Während der Auflösung muß zur guten Durchmischung elektrisch gerührt werden; bloßes Stehenlassen genügt nicht. Selbstverständlich muß man jetzt die Apparatur vor jeglicher Erschütterung schützen. Man läuft sonst Gefahr, daß der Quecksilbertropfen, der infolge der erhöhten Temperatur aus der Kapillare des Beckmann-Thermometers herausgetreten ist, abfällt. Die Temperaturen während des Auflösens hielt ich stets zwischen  $50$  und  $55^{\circ}$ ; höher hinaufzugehen, was hinsichtlich der Lösungszeit von Vorteil wäre, habe ich unterlassen, um das Menthol und auch den Kautschuk zu schonen. Unterhalb  $55^{\circ}$  hat sich das Menthol, wie ein Leerversuch ergab, als hinreichend beständig erwiesen.

Die Einstellungen mit der Kautschuklösung erfolgen in der gleichen Weise wie die Leereinstellungen, zu beachten ist nur, daß die Außenbadtemperatur konstant und die gleiche ist, wie

vorher. Auch hier wird beim Durchschreiten des Gefrierpunktes geimpft. Bei Innehaltung dieser Vorschriften erhält man jetzt ungefähr gleichgroße Unterkühlungen wie bei den Leereinstellungen, was für exakte Bestimmungen gefordert werden muß. Am geeignetsten ist es, die Einwage an Kautschuk so zu bemessen, daß die Lösung in Menthol ungefähr 1%ig wird. Bei hochprozentischen Lösungen wirkt sich die durch den Kautschukgehalt gesteigerte an sich schon große Viskosität der gefrierenden Menthollösung oft dahin aus, daß der Rührer im entscheidenden Moment festfriert. Arbeitet man in geringerer als  $\frac{1}{2}$ %iger Lösung, dann nimmt die Meßgenauigkeit bereits ab.

### c) Ausgeführte Messungen.

#### 1. Bestimmung der kryoskopischen Konstante.

(Mit Azobenzol)

0,1102 g Azobenzol (s) in 11,04 g Menthol (S)

Gef. Depres. = 0,690°

$$K = \frac{M \cdot S \cdot \text{Depres.}}{1000 \cdot s}; \frac{S}{s} = 100$$

$$K = \frac{M \cdot \text{Depres.}}{10} = \frac{182 \cdot 0,69}{10} = 12,56.$$

Dieser Wert stimmt mit dem von Garelli und Calzolari gefundenen von 12,4 innerhalb der Fehlergrenze überein.

#### 2. Prüfung der Mentholbeständigkeit bei 55°.

Einstellungen vor der Erwärmung: 4,720°

Einstellungen nach 15 stündiger Erwärmung auf 55°: 4,715°

Einstellungen nach weiterer 48 std. Erwärm. auf 55°: 4,697°

---

15 stündiges Erwärmen erniedrigt um 0,005°

48 stündiges Erwärmen erniedrigt um 0,018°

---

63 stündiges Erwärmen erniedrigt um 0,023°

Daraus ergibt sich, daß pro Erwärmungsstunde ( $t = 55^\circ$ ) 0,000365° von der gefundenen Depression abzuziehen ist. Diese Korrektur ist selbst bei längerem Erwärmen sehr klein im Verhältnis zu den gemessenen Gefrierpunktserniedrigungen.

3. Molekulargewichtsbestimmung von Sol-Kautschuk aus Crêpe; Fraktion 2.

0,2220 g Kautschuk in 11,10 g Menthol (Konzentr. 1 : 50).  
(Lösungszeit 15 Stunden)

Depres. (nach 20 Std.): 0,251<sup>0</sup>; **M = 990**

4. Molekulargewichtsbestimmung von Sol-Kautschuk aus Crêpe; Fraktion 2.

0,1102 g Kautschuk in 11,02 g Menthol (Konzentr. 1 : 100).  
(Lösungszeit 13 Stunden)

Depres. (nach 30 Std.): 0,246<sup>0</sup>; **M = 504**

5. Molekulargewichtsbestimmung von Sol-Kautschuk aus Crêpe; Fraktion 2.

0,1102 g Kautschuk in 11,02 g Menthol (Konzentr. 1 : 100).  
(Lösungszeit 12 Stunden)

Depres. (nach 15 Std.): 0,202<sup>0</sup>; **M = 614**

Depres. (nach 20 Std.): 0,242<sup>0</sup>; **M = 513**

Depres. (nach 35 Std.): 0,229<sup>0</sup>; **M = 542**

6. Molekulargewichtsbestimmung von Sol-Kautschuk aus Crêpe; Fraktion 2 (Material  $\frac{1}{2}$  Jahr alt).

0,1104 g Kautschuk in 11,04 g Menthol (Konz. 1 : 100).  
(Lösungszeit 9 Stunden)

Nach dieser Zeit waren die Kautschukstückchen in der Menthollösung nicht mehr sichtbar. Eine molekulare Auflösung war jedoch noch nicht erreicht, wie der Abfall des Molekulargewichtes im Lauf der Bestimmung zeigte.

Depres. (nach 9 Std.): 0,014<sup>0</sup>; **M = 8860**

Depres. (nach 19 Std.): 0,058<sup>0</sup>; **M = 2180**

Depres. (nach 29 Std.): 0,120<sup>0</sup>; **M = 1032**

Depres. (nach 41 Std.): 0,121<sup>0</sup>; **M = 1024**

Bei diesem Präparat blieb das Doppelaggregat trotz des noch 12stündigen Rührens bei 55<sup>0</sup> erhalten.

7. Molekulargewichtsbestimmung von Sol-Kautschuk aus alkaliger. Latex; Fraktion 2.

0,0553 g Kautschuk in 11,061 g Menthol (Konz. 1 : 200).

(Lösungszeit 8 Stunden)

Depres. (nach 9 Std.): 0,059°; **M = 1050**

Depres. (nach 14 Std.): 0,058°; **M = 1070**

(die letzten 5 Std. nicht gerührt)

8. Molekulargewichtsbestimmung von Sol-Kautschuk aus alkaliger. Latex; Fraktion 2.

0,0557 g Kautschuk in 11,14 g Menthol (Konz. 1 : 200).

(Lösungszeit 8 Stunden)

Depres. (nach 20 Std.): 0,104°; **M = 594**

(dauernd elektr. gerührt)

Die Versuche 7 und 8 zeigen die Notwendigkeit des andauernden Rührens und die Beständigkeit des Doppelaggregates.

9. Molekulargewichtsbestimmung von Gel-Kautschuk aus Crêpe.

Das Material wurde hergestellt durch Lösen von Gel-Skelett in Benzol und durch Ausfällen der klaren Benzollösung durch Einlauf in Alkohol. Die Molekulargewichtsbestimmung mußte aus den weiter vorne angegebenen Gründen in einem Apparat mit Handrührung ausgeführt werden.

0,1202 g Kautschuk in 12,02 g Menthol (Konz. 1 : 100).

(Lösungszeit 25 Stunden!)

Depres. (nach 30 Std.): 0,138°; **M = 900**

---

## B. Darstellung und Molekulargewichtsbestimmung des Kautschuknitrons $(C_5H_6 \cdot NOC_6H_5)_x$ .

### 1. Einleitung.

Zur Beseitigung jener störenden Aggregationskräfte besteht noch ein anderer Weg und zwar darin, daß man das Kautschukmolekül mit geeigneten chemischen Addenden beschwert. Dies kann man deutlich an der erheblichen Verminderung der Viskosität der Lösungen erkennen, die bei den meisten chemischen Umsetzungen des Kautschuks eintritt.

C. O. Weber<sup>1)</sup> hat als erster den Weg beschritten, über das Molekulargewicht definierter Kautschukderivate Anhalte über die Molekulargröße des Kautschuks selber zu gewinnen. Die ersten Versuche in dieser Richtung nahm er an den Halogen- und Hydrohalogenderivaten vor. Sie scheiterten jedoch daran, daß diese Verbindungen wiederum nur kolloidal löslich waren und sich als außerordentlich zersetzlich erwiesen, eine Erscheinung, die von ihm und später von Harries<sup>2)</sup> genauer untersucht worden ist. Ein glücklicherer Griff in dieser Beziehung war die Untersuchung des Dioxyphenylpolyprrens  $[(C_6H_5O)_2 \cdot C_5H_8]_x$ , welches er aus dem Dibromid durch Umsetzung mit Phenol darstellte<sup>3)</sup>. Die nach der Siedepunktmethode vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung lieferte Werte, die im Verlauf der Bestimmung von 3900 langsam bis auf 1560 heruntergingen; darnach konnte für den Fall, daß das Produkt rein war, ein Komplex von 6 Isoprengruppen als Kautschukmolekül in Frage kommen. Verdächtig war freilich das allmähliche Abfallen des Molekulargewichtes, welches die Folge einer Desaggregation bis zu den letzten monomeren Bausteinen, aber auch eine Zersetzungserscheinung sein konnte.

In der Literatur finden sich dann weitere Angaben über derartige Molekulargewichtsbestimmungen bei den Untersuchungen über die Reaktionsprodukte mit Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen. Ditmar<sup>4)</sup> hat die Einwirkung von Salpetersäure auf Kautschuk studiert und festgestellt, daß hierbei ein Körper von der empirischen Zusammensetzung  $C_5H_6 \cdot NO_3$  entsteht, dem nach Molekulargewichtsbestimmungen die doppelte Molekulargröße zuzuschreiben ist. Harries<sup>5)</sup> fand für das von ihm durch erschöpfende Behandlung mit Salpetrigsäuregas hergestellte „Kautschuknitrosit c“ von der analytischen Zusammensetzung  $C_{10}H_{15}N_3O_7$  durch Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Aceton, daß dieses Produkt ebenfalls dimolekular ist. Die Molekülgröße derartiger Reaktionsprodukte kann natürlich auf das Molekulargewicht des Kautschuks keine

1) Ber. 35, 781 (1900).

2) Zit. Unters. S. 18.

3) loc. cit.

4) Ber. 35, 1401 (1902).

5) Zit. Unters. S. 28ff.

sicheren Rückschlüsse gestatten, denn der Eingriff mit diesen starken Oxydationsmitteln ist viel zu grob und führt, wie die Produkte zeigen, zu oxydativer Aufspaltung des Kautschukmoleküls; das Ditmar'sche Produkt enthält 2, das Nitrosit von Harries hingegen 4 Isoprengruppen im Molekül. C. O. Weber<sup>1)</sup> gelang es, durch Einwirkung von trockenem Stickstoffdioxyd auf Kautschuk einen Körper  $(C_5H_8NO_2)_x$  darzustellen. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen sind leider an schwer zugänglicher Stelle veröffentlicht<sup>2)</sup>, so daß ich darüber keine Angaben machen kann. Für die Frage der Kautschukmolekulargröße werden sie aber auch nicht allzu großen theoretischen Wert besitzen, wie C. O. Weber annahm, denn das Stickstoffdioxyd gehört bekanntlich ebenfalls zu den starken Oxydationsmitteln.

In den letzten Jahren ist dieser Weg zur Molekulargewichtsermittlung, wenn man vom Hydro-Kautschuk absieht, nicht mehr beschritten worden; wahrscheinlich wohl deshalb, weil die Darstellungen definierter Verbindungen bei Kautschuk erfahrungsgemäß auf große Schwierigkeiten stößt. Jeder, der sich einmal mit dem Studium einer Kautschukreaktion befaßt hat, weiß, wie sehr die analytische Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von den Darstellungsbedingungen (oft auch von der Art des Kautschuks) abhängig ist, die erst durch lange Versuche, wobei viele Faktoren zu variieren sind, festgelegt werden müssen. Aber selbst dann kann es vorkommen, daß Reproduktionen mißlingen.

Angeli und Alessandri<sup>3)</sup> hatten zufällig beobachtet, daß Nitrosobenzol mit Kautschuk in Reaktion tritt<sup>4)</sup>. Diese Beobachtung war die Veranlassung für die erfolgreichen Untersuchungen, die sie über die Umsetzung des Nitrosobenzols mit ungesättigten Verbindungen in der Folgezeit angestellt haben. Bezüglich der Reaktion mit Kautschuk selber konnten sie zeigen, daß der allgemeine Reaktionsverlauf prinzipiell der gleiche ist,

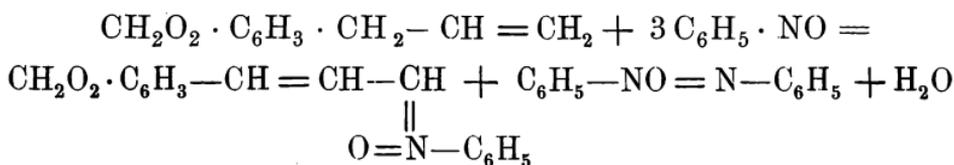
1) Ber. **35**, 1947 (1902).

2) Gummiztg. **17**, 207 (1902).

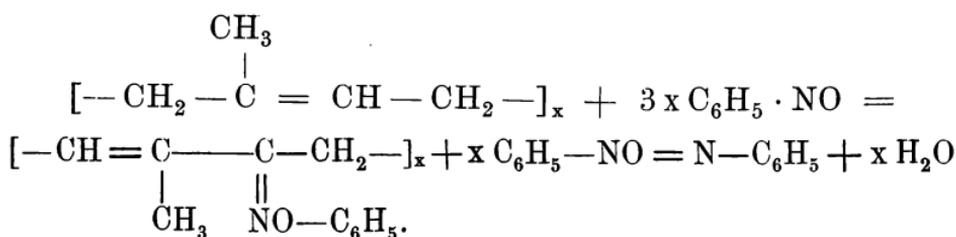
3) Atti R. Accad. d. L. Roma (5) **19**, I, 650—59; C. **12**, II. a. 302 (1912).

4) Sie bemerkten, daß der Gummistopfen einer Flasche, die Nitrosobenzol enthielt, weich und flüssig wurde.

wie sie ihn bei anderen ungesättigten Verbindungen festgelegt haben, der beispielsweise für das Safrol durch folgendes Reaktionsschema zum Ausdruck kommt:



Bei dem mehrfach ungesättigten Kautschukmolekül treten pro Doppelbindung ebenfalls 3 Moleküle Nitrosobenzol in Reaktion, von denen 2 zu Azoxybenzol zusammentreten, nachdem eines davon durch 2 Wasserstoffatome zu Phenylhydroxylamin reduziert worden ist:



Die von ihnen in nahezu quantitativer Ausbeute isolierten Reaktionsprodukte, die also pro Isoprengruppe ein Molekül Nitrosobenzol enthalten und auf die empirische Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$  passen sollten, zeigten jedoch abweichende und schwankende Analysenwerte. Ihre Verbrennungen zeigten, daß die Produkte mehr oder minder stark anoxydiert waren, ließen aber immerhin erkennen, daß die Anlagerung dem Verhältnis 1 : 1 nahekommt. Mit diesem Ergebnis, welches die Darstellbarkeit des Produktes  $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO})_x$  durchaus möglich erscheinen ließ, haben die Italiener die Untersuchung dieser Kautschukreaktion verlassen.

In der Hoffnung, über das Molekulargewicht dieses auf wesentlich mildere Weise darstellbaren Reaktionsproduktes Anhalte über die Molekulargröße des Kautschuks zu gewinnen, habe ich diese Reaktion aufgegriffen und mich zunächst dem Studium der Versuchsbedingungen zuwenden müssen, unter denen das von der Theorie geforderte Reaktionsprodukt entsteht.

## 2. Theoretischer Teil.

### a) Die Reaktion zwischen Kautschuk und Nitrosobenzol.

Die älteren Untersuchungen über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Kautschuk von *Angeli, Alessandri* und

Pegna<sup>1)</sup> sowie Alessandri<sup>2)</sup> sind seinerzeit mit der Feststellung aufgegeben worden, daß der Reaktionsverlauf zwar nach dem allgemeinen Schema verläuft, aber stets zu höher oxydierten und in ihrer analytischen Zusammensetzung schwankenden Reaktionsprodukten führt. Bei dem von ihnen eingeschlagenen Darstellungsweg haben die Italiener gelbrote, amorphe Produkte erhalten, die ungefähr auf die Formel  $C_{58}H_{61}O_9N_5$  paßten. Während ich mit Versuchen beschäftigt war, die Arbeitsbedingungen festzustellen, unter denen nichtoxydierte Produkte entstehen, erschien die vorläufige Mitteilung über Versuche, die Bruni und E. Geiger<sup>3)</sup> in der gleichen Richtung auf breiterer Grundlage angestellt haben. Sie haben dabei auch substituierte, aromatische Nitrosokörper, wie o-, m-, p-Nitrosotoluol, o-Nitrosoanisol und o-Nitrosobenzoesäureäthylester in den Bereich der Untersuchung einbezogen. In allen Fällen ist ihnen die Darstellung der entsprechenden Isokautschuknitronen gelungen, wodurch sie die Zahl der analytisch definierten Kautschukderivate um eine Reihe interessanter Produkte vermehrt haben. Das Nitron aus Nitrosobenzol und Kautschuk von der Formel  $(C_{11}H_{11}NO)_x$  dessen Reindarstellung ihnen gelungen zu sein scheint, addiert glatt 1 Molekül Brom, enthält somit die von der Theorie geforderte (verschobene) Doppelbindung, so daß an der Richtigkeit des auf S. 266 skizzierten Reaktionsverlaufes nicht mehr gezweifelt werden kann; das Auftreten von Azoxybenzol war durch die früheren Arbeiten bereits festgelegt worden. Bezüglich der Darstellungsweise der nichtoxydierten Reaktionsprodukte enthält die Veröffentlichung ein recht allgemein gehaltenes Verfahren, welches ich deshalb kurz wiedergeben möchte, weil meine Versuche mit Nitrosobenzol selbst zeigen, daß es nicht allgemein gültig sein kann.

Nach ihnen soll man die beiden Reaktionsteilnehmer in benzolischer Lösung im Verhältnis von 3 Mol. Nitrosoverbindung auf ein Radikal  $C_5H_8$  zusammenbringen und auf dem Wasserbad 15 Minuten erwärmen. Die Farbe des Gemisches geht dabei von grün über schmutziggrün nach rotbraun. Nach dem

1) C. 12, II a, 302 (1910).

2) C. 17, I b, 1210 (1905). C. 34, III, 259 (1922).

3) Rendiconti d. R. d. L. Bd. V., Serie 6, 1. Halbj., Heft 11, Juni 1927. S. a. Zeitschr. „Kautschuk“ 1927, S. 350.

Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in Petroläther, wobei das Produkt in gelben Flocken zur Abscheidung gelangt. Die Analysendaten sollen dann der Formel  $C_{11}H_{11}NO$  entsprechen (Zersetzungspunkt 135—140°; Ausbeute 94—98% der Theorie).

Ich bin anfänglich in ganz der gleichen Weise verfahren, indem ich Kautschukbenzollösungen mit der von der Theorie geforderten Menge (3 Mol.) Nitrosobenzol versetzt und auf dem siedenden Wasserbad bis zur Rotbraunfärbung erwärmt habe. Die durch Eingießen in niedrigsiedenden Petroläther gefällten Produkte, die stets in schönen hellgelben Flocken herauskamen, wurden mit Petroläther gründlich ausgewaschen, isoliert und 6 Stunden am Hochvakuum getrocknet. Sämtliche Operationen habe ich dabei, um eventuelle Luftyxydation von vornherein auszuschalten, unter Stickstoff ausgeführt.

Die nach diesem Verfahren, also bei 80° mit dem gleichen Kautschukpräparat (Sol-Kautschuk aus Smoked, Fraktion 2) hergestellten Produkte blieben im Stickstoffgehalt alle nicht unerheblich hinter dem von der Formel  $C_{11}H_{11}NO$  geforderten Wert von  $N = 8,09\%$  zurück, so daß in keinem das gesuchte Produkt vorliegen konnte. Der Stickstoffgehalt dieser Produkte erwies sich dabei, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, in sehr interessanter Weise abhängig von der Konzentration des Reaktionsgemisches, und zwar ist er um so höher, je konzentrierter der Ansatz war; die Reaktionszeit nahm, wie zu erwarten, mit steigender Konzentration ab.

(Reak.-Temp. 80°. Kautsch. : Smoked Fr. 2. Nitrosob. Theor. Mg.)

Konzentration	Reaktionszeit	Stickstoffgehalt
1%ig	25 Min.	6,7%
2%ig	15 „	7,0%
3%ig	9 „	7,2%
4%ig	6 „	7,2%
5%ig	5 „	7,3%

Für das Zuniedrigliegen der Stickstoffwerte konnten einige Gründe in Frage kommen. Erstens konnten die hier verbrannten Fällungsprodukte (als erste Fällung) noch unveränderten Kautschuk enthalten. Zweitens konnten sie bei der Trocknung am Hochvakuum eine Veränderung erlitten haben, wie wir das von

den Hydrohalogenderivaten wissen. Drittens konnten sie verschieden stark anoxydiert sein, und schließlich bestand noch die Möglichkeit, daß noch nicht alle Doppelbindungen des Kautschukmoleküls reagiert hatten. Die beiden ersten Gründe ließen sich experimentell widerlegen; wurden derartige Produkte in Benzol gelöst und nach längerer Zeit wieder zur Abscheidung gebracht, so zeigten sie wieder genau dieselbe analytische Zusammensetzung wie vorher, und ebensowenig ließ ein längeres Belassen am Hochvakuum einen Einfluß in dieser Richtung erkennen. Eine an dem aus dem 2%igen Ansatz gewonnenen Produkt vorgenommene C-H-Bestimmung zeigte, daß der Grund nur zum Teil in der Oxydation liegt, so daß nur noch, wofür die Analyse ebenfalls spricht, ein mangelhaftes Durchreagieren die Veranlassung für die zu kleinen Stickstoffwerte sein kann:

C = 76,48% ; H = 7,54% ; N = 7,00% ; O = 9,24%.  
 Ber.: C = 76,26% ; H = 6,41% ; N = 8,09% ; O = 8,98%.

$$C = \frac{76,48}{12} = 6,37; \quad H = \frac{7,54}{1} = 7,54;$$

$$N = \frac{7,00}{14} = 0,50; \quad O = \frac{8,98}{16} = 0,56.$$

Um so merkwürdiger muß nach diesem Befund das Ansteigen des Stickstoffgehaltes mit zunehmender Konzentration des Reaktionsgemisches erscheinen; es liegt hier wahrscheinlich eine Analogie vor zu der von Pahl<sup>1)</sup> gemachten Beobachtung, der feststellte, daß das Anlagerungsverhältnis von Tetranitromethan an Kautschuk um so näher an den theoretisch interessanten Wert von 1:4 herankommt, je konzentrierter die Kautschuklösung vorher angesetzt war. Ich komme auf diese Feststellung an späterer Stelle nochmal zurück.

Da die bei 80° erhaltenen Produkte mit dem gesuchten nicht identisch waren und sich eine weitere Steigerung der Konzentration zur Erreichung des theoretischen Stickstoffgehaltes wegen der Löslichkeitsverhältnisse verbot, habe ich in einer zweiten Versuchsreihe die Konzentration konstant gehalten und andere Faktoren variiert. Hierbei hat sich gezeigt, daß, wenn man mit einem kleinen Überschuß von Nitrosobenzol bei 80° arbeitet, der Stickstoffwert höher liegt, dies ebenso

1) Diss. Erlangen 1926, S. 24 u. 44.

dann, wenn man ohne einen Überschuß doppelt so lange erwärmt als notwendig, und merkwürdigerweise auch dann, wenn man mit der Temperatur heruntergeht. Belanglos hingegen war, ob Sol-Kautschuk oder Gel-Kautschuk umgesetzt wurde. Die Resultate dieser Vergleichsversuche gibt die Tabelle:

Produkte, hergestellt in 2%igem Reaktionsgemisch.

Variation	Reakt. Zeit	N %
Vergleichsprobe	15 Min.	7,0 %
a) Überschuß von Nitrosob. t = 80°	15 "	7,4 %
b) theor. Menge Nitrosob. t = 60°	30 "	7,2 %
c) theor. Menge Nitrosob. t = 80°; Gel-Kautschuk	13 " (1)	7,0 %
d) doppelt so lange erwärmt t = 80°	30 "	7,3 %

Wie man sieht, blieben auch bei diesen Versuchen die Stickstoffgehalte noch recht hinter den gewünschten Betrag von  $N = 8,09\%$  zurück. Sie wiesen aber den Weg, der schließlich zu einem brauchbaren Darstellungsverfahren führte, insofern, als sich durch die Vereinigung all der Momente, die den Stickstoffwert hinaufdrücken, brauchbare Produkte herstellen ließen.

Eine Kautschukbenzollösung versetzte ich mit einem geringen Überschuß von Nitrosobenzol, welches in so viel Benzol gelöst war, daß nach der Vereinigung der Ansatz in bezug auf Kautschuk 2%ig wurde. Das Gemisch blieb bei Zimmertemperatur stehen. Bemerkenswert ist, daß die viskose 2½%ige Kautschuklösung sehr bald nach Zugabe der Nitrosobenzollösung ihre Viskosität verliert und dünnflüssig wie Benzol wird. Dies tritt besonders augenfällig in Erscheinung bei den hochviskosen Gallerten, die der Gel-Kautschuk aus Crêpe in dieser Konzentration bildet; auch hier ist innerhalb von 20—30 Minuten das Reaktionsgemisch vollkommen dünnflüssig. Die Reaktion benötigt bei Zimmertemperatur wesentlich längere Zeit; 16—22 Stunden sind mindestens erforderlich. Nach einigen Stunden trübt sich das Gemisch, wird schmutziggrün und schließlich ebenfalls rotbraun. Ist dieser Farbton erreicht, dann

filtriert man von dem am Boden sitzenden klebrigen Niederschlag ab und fällt das Produkt in der üblichen Weise durch Eingießen in Petroläther. Die hellgelbe Fällung wird im Standzylinder so oft mit viel Petroläther gewaschen, bis dieser nicht mehr durch Nitrosobenzol und Azoxybenzol gefärbt ist. Dann wird abfiltriert, gut nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Paraffin und Chlorcalcium getrocknet. Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte zeigen stets den richtigen Stickstoffgehalt. Der Gehalt an Kohlenstoff und Sauerstoff unterliegt jedoch geringen Schwankungen, meist liegt dieser etwas zu hoch, jener etwas zu niedrig, ein Zeichen, daß schwaches Anoxydieren, was in der Wärme immer eintritt, auch hier gelegentlich vorkommt.

Selbstverständlich habe ich auch diese Darstellung unter Luftausschluß ausgeführt. Diese von Brun i und Geiger nicht erwähnte Maßnahme ist erforderlich, will man gute Analysenwerte erzielen, denn das Kautschuknitron ist, sowohl isoliert als auch in seinen Lösungen, sauerstoffempfindlich. Leitet man durch eine warme Benzollösung eine Zeit lang trockenen Sauerstoff, dann zeigt das jetzt etwas dunkler gefärbte Produkt nach der Wiederabscheidung mit Petroläther eine merkliche Sauerstoffaufnahme (1,25% O bei 6 stündigem Durchleiten). Ebenso auch dann, wenn man es einige Tage an der Luft stehen läßt.

Wovon die Schwankungen in den Analysendaten, d. h. wovon der Eintritt einer gelinden Oxydation während der Darstellung abhängig ist, konnte ich bis jetzt nicht ermitteln. Eine wichtige Rolle spielt zweifellos auch bei dieser Kautschukreaktion der kolloidchemische Zustand der benutzten Kautschukbenzollösung, der von einer ganzen Anzahl schwer kontrollierbarer Faktoren abhängt; ich nenne als solche nur die Art der Kautschukreinigung, die Vorgeschichte und die Art und das Alter des Präparates, die Quellungszeit im Benzol und die dabei herrschenden Temperaturverhältnisse. Den Grund für die geringen Schwankungen der Zusammensetzung gerade darin suchen zu dürfen, scheint mir nach der oben mitgeteilten merkwürdigen Konzentrationsabhängigkeit nahe zu liegen. Möglicherweise findet auch der Umstand, daß Brun i und Geiger durch Reaktion in der Wärme bessere Produkte er-

hielten, was mir nie gelang, darin seine Erklärung. Ob Brun i und Geiger wirklich vollkommen unoxydierte Nitrosobenzol-kautschuke in der Hand hatten, will mir jedoch zweifelhaft erscheinen<sup>1)</sup>. Bemerkenswert ist die Löslichkeit des Produktes in kaltem Benzol. Ich habe feststellen können, daß dies bloß dann restlos darin löslich ist, wenn der Körper nicht anoxydiert ist. Derartige Produkte lösen sich, wenn auch langsam, darin vollkommen auf, so daß ich kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen vornehmen konnte. Wichtig ist auch die Feststellung, daß die glatte Löslichkeit der Produkte in Benzol mit der Zeit verloren geht, möglicherweise ein Zeichen, daß trotz des Eintrittes der Nitrosobenzolgruppen in das Kautschukmolekül noch schwache Aggregationskräfte vorhanden sind. Jederzeit leichtlöslich ist das Nitron in Chloroform, in den Chloräthylenen, schwerer in Nitrobenzol, nahezu unlöslich in Äther, Ligroin und Petroläther, womit es aus seinen Lösungen unverändert wieder ausgeschieden werden kann.

Nach der Veröffentlichung von Brun i und Geiger, die weitere Mitteilungen über diese Reaktion in Aussicht stellten, lag es nicht mehr in meiner Absicht, die Reaktion nach der präparativen Seite hin auszubauen, zumal ich sie eigentlich nur in der Absicht in Angriff genommen habe, Anhalt über die Größe des Kautschukmoleküls und über eventuelle Unterschiede zwischen dem Sol- und Gel-Kautschuk zu gewinnen. Molekulargewichtsbestimmungen haben Brun i und Geiger an ihren Präparaten nicht ausgeführt.

Nach dem angegebenen Verfahren habe ich aus Sol- und Gel-Kautschuken, sowohl aus Smoked sheet als auch aus Crêpe, die Nitrosobenzolderivate hergestellt. Bemerkenswert dabei ist, daß die Reaktion bei der Umsetzung von Gel-Kautschuken etwas weniger Zeit benötigte, was auch schon bei den Vorversuchen in der Wärme aufgefallen war (vergleiche Tabelle auf S. 270). Die Reaktionsprodukte wurden für die Molekulargewichtsbestimmungen stets durch nochmaliges Lösen in warmem Benzol und Ausfällen durch Eingießen in Petroläther einer weiteren Reinigung unterzogen. Nach der Isolierung wurden sie durch 6 stündiges Belassen an der Hochvakuumpumpe getrocknet.

---

1) Analysen haben sie nicht mitgeteilt.

Selbstverständlich erfolgten auch diese Operationen wie auch die Aufbewahrung der Präparate unter Stickstoff.

Wenn man von den geringfügigen Schwankungen der Analysenwerte, die offenkundig durch Anoxydation bedingt sind, absieht, ergibt sich, daß Sol- und Gel-Kautschuk aus Smoked wie auch aus Crêpe mit Nitrosobenzol in ganz gleicher Weise reagieren. Das Anlagerungsverhältnis Nitrosobenzol zu Isoprenrest ist in allen Fällen 1 : 1. Die Darstellungen nicht anoxydierter Produkte gelang nach dem angegebenen Verfahren nur bei dem Sol-Kautschuk aus Smoked. Bei den anderen Kautschukpräparaten, dem Gel-Kautschuk aus Smoked und den Crêpe-Präparaten kamen immer, wenn auch nur in geringem Maß, mehr oder minder anoxydierte Produkte heraus. Dieses verschiedene Verhalten wird man m. E. nicht auf einen konstitutiven Unterschied der Moleküle, der einen verschiedenen Grad von Oxydierbarkeit bedingt, zurückführen dürfen, sondern lediglich auf den durch die angezogenen Umstände bedingten kolloidchemischen Charakter der Kautschuklösungen, der bei den extremen Präparaten ja besonders große Verschiedenheit zeigt. Als Stütze dafür mag der Umstand gelten, daß eine gelegentliche Wiederholung auch bei einem Sol-Kautschuk aus Smoked zu einem leicht anoxydierten Nitron führte. Die Tatsache des etwas kürzeren Reaktionsverlaufs bei Gel-Kautschuk erklärt sich wohl auch lediglich durch den kolloidchemischen Zustand seiner Benzollösung, denn wir dürfen uns vorstellen, daß der Gel-Kautschuk nach dem Herauslösen der Sol-Anteile in der Quellung ein wabenartiges Gebilde darstellt, das dem Nitrosobenzol eine größere Oberfläche und besseren Eintritt bietet und somit schneller reagiert. Es läßt sich somit sagen, daß sich im Verhalten gegen Nitrosobenzol kein chemischer Unterschied zwischen Sol- und Gel-Kautschuk zu erkennen gibt!

### **b) Die Molekulargröße der Kautschuknitrone.**

Die an dem analysenreinen Produkt aus Sol-Kautschuk aus Smoked vorgenommenen kryoskopischen Molekulargewichtbestimmungen in Benzol ergaben Werte zwischen 1330 und 1420. Eine Kontrollmessung nach der gleichen Methode in Nitrobenzol ergab den Wert 1320. Für ein Molekül aus

8 Isoprenen und 8 Nitrosobenzolen unter Abspaltung von 16 Atomen Wasserstoff berechnet sich ein Molekulargewicht von 1384, das mit den gefundenen Werten bei deren Höhe sogar recht gut übereinstimmt. Dieser Befund ist eine bedeutende Stütze der direkten Molekulargewichtsbestimmungen in Menthol, die als kleinsten Baustein ebenfalls ein Gebilde aus 8 Isoprengruppen erkennen ließen. Bemerkenswert ist, daß auch bei diesem Kautschukderivat manchmal eine gewisse, wenn auch wesentlich kürzere Zeit als bei Kautschuk selbst notwendig ist, bis sich der monomolekular-disperse Zustand in der Benzol- bzw. Nitrobenzollösung eingestellt hat. Diese Beobachtung ist eine weitere Bestätigung für die schon aus der Verschlechterung der Löslichkeitseigenschaften gefolgerten Tatsache, daß trotz des Eintritts der 8 Nitrosobenzolreste noch schwache Aggregationskräfte vorhanden sein müssen, die zur Mizellbildung führen. Man darf daher nicht sofort nach dem sichtbaren Ende der Auflösung die Gefrierpunktsbestimmung vornehmen; das Molekulargewicht kann dann um 1 bis 2000 zu hoch ausfallen. Nach 1—2 Stunden hat sich aber in diesen Fällen der Endzustand eingestellt, dessen Konstanz bis zu 24 Stunden lang festgestellt wurde. Wichtig ist die Tatsache, daß ein anoxydiertes Nitron, welches aus dem gleichen Sol-Kautschuk aus Smoked hergestellt wurde, in Nitrobenzol gemessen, das gleiche Molekulargewicht (1120—1300) zu erkennen gab wie das nichtoxydierte, insofern als daraus hervorgeht, daß die geringe Anoxydation keinen wesentlichen Einfluß auf die Molekulargröße der Produkte hat. Die in Benzol nicht vollkommen löslichen, schwach anoxydierten Nitrone, die bei der Umsetzung mit Gel-Kautschuk aus Smoked, Sol-Kautschuk sowie Gel-Kautschuk aus Crêpe erhalten wurden, habe ich ebenfalls in Nitrobenzol auf ihr Molekulargewicht geprüft. Die Bestimmungen ergaben Werte zwischen 1180 und 1440, Werte, die ebenfalls um 1384 liegen und uns im Hinblick auf die Erkenntnis, daß die Oxydation das Molekulargewicht nicht wesentlich beeinflußt, zu der wichtigen Feststellung führt, daß auch im Gel-Kautschuk ein Molekül aus 8 Isoprenresten vorgebildet sein muß, eine Feststellung, die durch direkte Messungen in Menthol nicht gelungen ist.

### 3. Experimenteller Teil.

#### a) Versuche zur Reindarstellung des Produktes (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>x</sub>.

##### 1. Einfluß der Konzentration des Reaktionsgemisches auf die Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte.

Einige Vorversuche über die Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Kautschuk ließen vermuten, daß die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes gesetzmäßig von der Konzentration des Reaktionsgemisches abhängig ist. Da derartige Abhängigkeiten wertvolle Rückschlüsse auf die Kolloidnatur des Kautschuks in seiner Benzollösung und auf die Eigenschaften des Kautschukaggregats gestatten, habe ich diese Erscheinung in einer Versuchsserie näher studiert.

In eine Benzollösung von Sol-Kautschuk aus Smoked, Fraktion 2, wurde die theoretische Menge (3 Mol.) festes, feinkristallines (durch Umkristallisieren aus Alkohol gewonnenes) Nitrosobenzol eingetragen, das Reaktionsgemisch unter Stickstoff auf dem siedenden Wasserbad bis zur Rotbraunfärbung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde in Petroläther gegossen, die flockige Fällung im Standzylinder ausgewaschen, abfiltriert, nochmals mit Petroläther gewaschen und schließlich im Vakuumexsikkator über Paraffin und Chlorcalcium getrocknet. Die Reaktionstemperatur war in allen Fällen 80°. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

##### a) Versuch in 1% iger Lösung.

0,500 g Kautschuk (Sol Sm. Fr. 2), gelöst in 50 g Benzol; versetzt mit 2,36 g festem Nitrosobenzol. Bis zur Rotbraunfärbung mußte 25 Minuten auf 80° erwärmt werden. Die Stickstoffbestimmung ergab 6,72% (theor. 8,09%).

0,1367 g Subst.: 8,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 18,5°, b = 727 mm);  
N = 6,72%.

##### b) Versuch in 2% iger Lösung.

1,00 g Kautschuk (Sol Sm. Fr. 2), gelöst in 50 g Benzol; versetzt mit 4,73 g festem Nitrosobenzol. Es mußte 15 Minuten auf 80° erwärmt werden. Die Analyse ergab:

0,1298 g Subst.: 8,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 16,5°, b = 722,7 mm);  
N = 6,99%.

0,1302 g Subst.: 0,3651 g CO<sub>2</sub>; 0,0878 g H<sub>2</sub>O;  
C = 76,48%; H = 7,54%.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO C = 76,26%; H = 6,41%; N = 8,09%.  
Die Kohlenwasserstoffbestimmung zeigte, daß zwei Gründe für das Zuniedrigliegen der Stickstoffwerte vorhanden sind, erstens mangelhaftes Durchreagieren, zweitens gelindes Anoxydieren.

c) Versuch in 3% iger Lösung.

0,500 g Kautschuk (Sol Sm. (Fr.2) gelöst in 16,5 g Benzol; versetzt mit 2,36 g festem Nitrosobenzol. Es mußte 9 Minuten lang auf 80° erwärmt werden. Das Produkt enthielt 7,25% Stickstoff:

0,1307 g Subst.: 8,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 18,5°, b = 733 mm);  
N = 7,25%.

d) Versuch in 4% iger Lösung.

0,500 g Kautschuk (Sol Sm. Fr. 2), gelöst in 12,5 g Benzol; versetzt mit 2,36 g festem Nitrosobenzol. Es mußte 6 Minuten lang auf 80° erwärmt werden. Das Produkt enthielt 7,22% Stickstoff.

0,1310 g Subst.: 8,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 18,5°, b = 721,2 mm);  
N = 7,22%.

e) Versuch in 5% iger Lösung.

0,500 g Kautschuk (Sol Sm. Fr. 2), gelöst in 10 g Benzol; versetzt mit 2,36 g festem Nitrosobenzol. Es mußte nur 5 Minuten lang auf 80° erwärmt werden. Das Produkt enthielt 7,32% Stickstoff.

0,1306 g Subst.: 8,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 17,5°, b = 727,4 mm);  
N = 7,32%.

Die Zusammenstellung der Werte findet man auf S. 268.

## 2. Einfluß der Nitrosobenzolmenge, der Temperatur, der Kautschukart und der Erwärmungszeit auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Zum Zweck, die Versuchsbedingungen festzulegen, unter denen das gesuchte Produkt (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>x</sub> entsteht, wurden in einer zweiten Versuchsreihe, bei der die Konzentration des Reaktionsgemisches stets 2%ig war, andere Faktoren, die von

Einfluß sein konnten, variiert. a) Die Nitrosobenzolmenge, b) die Reaktionstemperatur, c) die Art des Kautschuks, d) die Erwärmungszeit. Als Vergleichsversuch dient die Reaktion in 2%igem Gemisch bei 80° mit der theoretischen Menge Nitrosobenzol, die im Rahmen der ersten Versuchsreihe ausgeführt wurde. Die Art der Isolierung geschah genau wie vorher; diese, wie auch die Reaktion, erfolgte ebenfalls unter Stickstoff.

a) Variation der Nitrosobenzolmenge (Überschuß).

0,500 g Kautschuk (Sol Sm. Fr. 2), gelöst in 25 g Benzol; hierzu 3,00 g (statt 2,36 g) festes, feinkristallines Nitrosobenzol. Das Reaktionsgemisch mußte 25 Minuten lang auf 80° erwärmt werden. Die Analyse des isolierten Fällungsproduktes ergab einen Stickstoffgehalt von 7,42%. Ein Überschuß von Nitrosobenzol bewirkt also eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes.

0,1338 g Subst.: 8,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 12°, b = 741 mm);  
N = 7,42%.

b) Variation der Temperatur (60° statt 80°).

0,500 g Kautschuk (Sol Sm. Fr. 2), gelöst in 25 g Benzol; hierzu 2,36 g festes Nitrosobenzol. Erwärmt wurde auf 60°; bis zur Rotbraunfärbung waren 30 Minuten erforderlich. Das Fällungsprodukt enthielt mehr Stickstoff als das analog bei 80° dargestellte; es enthielt 7,18%.

0,1356 g Subst.: 8,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 19°, b = 727,2 mm);  
N = 7,18%.

c) Variation der Kautschukart  
(Gel-K. statt Sol-K.).

Verwendet wurde ein Gel-Kautschuk aus Smoked, der nach dem auf S. 249 beschriebenen Verfahren gewonnen worden war. 0,3426 g dieses Kautschukpräparates wurden in 16,1 g Benzol gelöst (d. i. 2%ig); hierzu kamen 1,62 g festes Nitrosobenzol (theor. Menge). Das Reaktionsgemisch mußte bis zur Rotbraunfärbung 13 Minuten lang auf 80° erwärmt werden. Die Reaktion verläuft also unter den gleichen Bedingungen bei Gel-Kautschuk etwas schneller als bei Sol-Kautschuk. Einen anderen Stickstoffgehalt hatte das Reaktionsprodukt nicht.

0,1346 g Subst.: 8,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 18°, b = 722 mm);  
N = 7,04%.

d) Variation der Erwärmungszeit (länger erwärmt).

0,500 g Kautschuk (Sol Sm. Fr. 2), in 25 g Benzol gelöst, mit 2,36 g festem Nitrosobenzol versetzt, wurden statt 15 Minuten, wie notwendig, diesmal 30 Minuten lang auf 80° erwärmt. Das isolierte Reaktionsprodukt hatte einen etwas höheren Stickstoffgehalt, nämlich  $N = 7,33\%$ .

0,1315 g Subst.: 8,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 19°, b = 720 mm);  
N = 7,33%.

Die tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse findet man auf S. 270. Die Versuchsreihe zeigt, daß ein Überschuß von Nitrosobenzol, eine tiefere Reaktionstemperatur und eine längere Reaktionszeit die Darstellung günstig beeinflussen. Die daraufhin vorgenommenen Darstellungen bei Zimmertemperatur mit einem Überschuß von Nitrosobenzol führte zu durchreagierten Produkten, die für Molekulargewichtsbestimmungen brauchbar waren.

### 3. Darstellung stöchiometrisch zusammengesetzter Produkte.

1,50 g Kautschuk werden fein zerschnitten und in 60 g Benzol gelöst; dazu ist je nach Art des Kautschuks eine mehr oder minder lange Zeit notwendig. Bei Sol-Kautschuk ist eine homogene Lösung nach einem Tag erreicht, während Gel-Kautschuk in der Regel hierzu 3—4 Tage benötigt. Diese Kautschuklösung wird in der Kälte mit einer Lösung von 8,1 g Nitrosobenzol in 15 g Benzol versetzt. Das Reaktionsgemisch ist nach Zugabe in bezug auf Kautschuk 2%ig. Die Luft in dem Reaktionskölbchen wird durch Stickstoff (oder auch Kohlensäure) verdrängt, der Kolben dann verschlossen und gut durchgeschüttelt. Die blaugrüne Farbe der Nitrosobenzol-Benzollösung geht bei der Zugabe zu der Kautschuklösung sofort in tiefgrün über. Innerhalb von 15—20 Minuten — bei Gel-Kautschuk 20—30 Minuten — hat das Reaktionsgemisch seine erhebliche Viskosität verloren. Nach einigen Stunden beginnt sich das Gemisch zu trüben infolge einer Ausscheidung, die sich später zu Boden setzt. Nach 16—22 stündigem Stehen ist bei Zimmertemperatur die Reaktion beendet, das Gemisch rotbraun. Ist

dieses Stadium eingetreten, dann filtriert man von dem am Boden sitzenden klebrigen Niederschlag ab, indem man dabei das Filter mit einem kräftigen Stickstoffstrom bespült, und fällt das Produkt durch Eingießen in viel destillierten, trocknen Petroläther (Sp.  $< 40^{\circ}$ ). Bei dieser Fällung muß die Benzol-lösung in dünnem Strahl unter gutem Umrühren eingegossen werden. Man erhält dann das Nitron in schönen, hellgelben Flocken, die sich rasch zu Boden setzen. Es wird zunächst durch Dekantieren und Erneuern des Petroläthers mehrfach ausgewaschen (3—4 mal), dann auf einem nichtfasernden Filter abfiltriert, wobei man ebenfalls durch Bespülen mit Stickstoff Sorge trägt, daß keine Luftoxydation eintreten kann. Nach öfterem Nachwaschen mit Petroläther bringt man das Produkt mit einem Metallspatel in eine kleine Glasschale und diese sofort in einen mit Stickstoff oder Kohlensäure gefüllten Vakuum-exsikkator, der Paraffinschnitzel und Chlorcalcium enthält. Man evakuiert zunächst nur schwach, bis der restliche Petroläther verflüchtigt ist. Dann bringt man den Exsikkator an die Hochvakuumpumpe, woran man ihn zur Entfernung der letzten Spuren flüchtiger Lösungsmittel 6 Stunden lang beläßt. Für die Molekulargewichtsbestimmungen wurden die Produkte durch nochmaliges Lösen in Benzol und Wiederabscheidung durch Petroläther bei gleicher Aufarbeitung der Fällung einer weiteren Reinigung unterzogen. Nach diesem Verfahren entstehen Produkte, deren Analysendaten nicht mehr mangelhaftes Durchreagieren erkennen lassen. Meistens sind sie ebenfalls etwas anoxydiert, wie die später mitgeteilten Analysen zeigen.

#### **4. Prüfung auf Reinheit und Evakuierbeständigkeit.**

Es wurde untersucht, ob die Produkte, die im Stickstoffgehalt anfänglich erheblich zu niedrig waren, als erste Fällung noch unrein gewesen sind, d. h. es wurde geprüft, ob durch eine Umfällung bessere Analysenwerte erhalten werden. Es mußte weiterhin geprüft werden, ob die Trocknung am Hochvakuum bei diesen Produkten zulässig ist. Deshalb wurden folgende Versuche ausgeführt:

I. Ein nach dem eben beschriebenen Verfahren hergestelltes Nitron ergab folgende Analyse:

0,1260 g Subst.: 0,3513 g CO<sub>2</sub>; 0,0781 g H<sub>2</sub>O;

C = 76,04%; H = 6,9%.

0,1357 g Subst.: 9,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 16°, b = 732 mm);

N = 8,05%.

Dieses Produkt wurde in warmem Benzol gelöst, blieb einige Stunden in Lösung und wurde dann wieder durch Eingießen in Petroläther abgeschieden und in der üblichen Weise zur Analyse hergerichtet. Zur Trocknung wurde es 10 Stunden an der Hochvakuumpumpe belassen. Die Analyse zeigte keine nennenswerte Änderung:

0,1186 g Subst.: 0,3295 g CO<sub>2</sub>; 0,0734 g H<sub>2</sub>O;

C = 75,95%; H = 6,92%.

0,1353 g Subst.: 9,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 15°, b = 743 mm);

N = 8,13%.

II. Ein anderes Nitron hatte einen Stickstoffgehalt von 7,74%.

0,1356 g Subst.: 9,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 13,5°, b = 735,2 mm);

N = 7,74%.

Nach 10 stündigem gelindem Erwärmen (50°) am Hochvakuum war der Stickstoffgehalt noch unverändert:

0,1512 g Subst.: 10,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 17°, b = 733,5 mm);

N = 7,74%.

Wurde das Produkt in Benzol gelöst und vor der Wiederabscheidung 2 Tage lang in Lösung belassen, so war nach der Wiederisolierung der Stickstoffgehalt ebenfalls der gleiche:

0,1348 g Subst.: 9,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 15,5°, b = 731,6 mm);

N = 7,77%.

Nach diesem Ergebnis darf die Hochvakuumtrocknung als zulässig gelten. Das Zuniedrigliegen der Stickstoffwerte konnte auch nicht mehr auf Unreinheit der ersten Fällungsprodukte zurückgeführt werden.

### 5. Prüfung auf Luftempfindlichkeit.

Bei der Ausarbeitung des Darstellungsverfahrens war ferner die Luftempfindlichkeit der Produkte zu prüfen. Das Ergebnis dieser Versuche führte zu der Erkenntnis, daß die exakte Darstellung unter Luftausschluß vorgenommen werden muß.

I. Die Prüfung wurde an einem auf kaltem Weg hergestellten Nitron vorgenommen, welches vor der Sauerstoffbehandlung folgende analytische Zusammensetzung hatte:

0,1277 g Subst.: 0,3532 g CO<sub>2</sub>; 0,0813 g H<sub>2</sub>O;

C = 75,43%; H = 7,12%.

0,1260 g Subst.: 8,75 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 15,5°, b = 744,5 mm);

N = 8,06%; O = 9,39%.

3 g dieses Körpers wurden in Benzol gelöst und durch die auf 55° angewärmte Lösung 6 Stunden lang ein mäßiger Strom von trockenem Sauerstoff geleitet. Die rotbraune Lösung färbt sich dabei etwas dunkler. Am Boden bildete sich dabei ein Tröpfchen Wasser. Nach der Wiederabscheidung in der üblichen Weise mit Petroläther war das Produkt etwas dunkler gefärbt und gab eine Analyse, die deutlich eine Sauerstoffaufnahme erkennen läßt:

0,1028 g Subst.: 0,2796 g CO<sub>2</sub>; 0,0636 g H<sub>2</sub>O;

C = 74,18%; H = 6,92%.

0,1818 g Subst.: 11,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 18°, b = 731 mm);

N = 7,32%; O = 11,58%.

II. Das Nitron, welches bei Versuch 4, I (S. 279) als Vergleichsprodukt diente (C = 76,04%; H = 6,90%), gab nach einwöchigem Stehen an der Luft und nachfolgender Trocknung folgende Kohlenwasserstoffanalyse:

0,1303 g Subst.: 0,3477 g CO<sub>2</sub>; 0,0771 g H<sub>2</sub>O;

C = 72,78%; H = 6,62%.

Dieses andere Bild kann auch lediglich nur durch Sauerstoffaufnahme bedingt sein.

Diese Versuche zeigen, daß die Kautschuknitronen aus Nitrosobenzol sowohl in Lösung als auch in isolierter Form luftempfindlich sind, was bei der Darstellung beachtet werden muß.

## b) Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen von Kautschuknitronen aus Sol- und Gel-Kautschuken.

### i. Die Nitronen aus Smoked sheet.

#### I. Sol-Kautschuk.

Das nach der unter 3 gegebenen Vorschrift hergestellte Nitron aus Sol-Kautschuk aus Smoked, Fraktion 2, zeigte folgende analytische Zusammensetzung:

0,1260 g Subst.: 0,3513 g CO<sub>2</sub>; 0,0781 g H<sub>2</sub>O;  
C = 76,04%; H = 6,90%.

0,1357 g Subst.: 9,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 16°, b = 732 mm);  
N = 8,05%.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO: C = 76,26%, H = 6,41%, N = 8,09%.

Die Molekulargewichtsbestimmung (kryosk.) in Benzol ergab, wenn die Messung 1 Stunde nach dem sichtbaren Ende der Auflösung vorgenommen wurde, einen Wert von 1330; bei einer 12 Stunden später vorgenommenen Messung den Wert 1420. Während der 12 Stunden wurde bei Zimmertemperatur elektrisch gerührt. Dies gilt auch für die späteren Bestimmungen.

0,1467 g Substanz in 13,20 g Benzol (K = 5,1).

Depres. (nach 1 Std.): 0,0425°; **M = 1330.**

Depres. (nach 13 Std.): 0,040°; **M = 1420.**

Ber. für (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>8</sub>: 1384.

Nach nochmaliger Umfällung wurde in Nitrobenzol eine Kontrollbestimmung ausgeführt. Die Analyse war durch die Umfällung nicht verändert worden (vgl. Versuch 4, I (S. 279).

0,1455 g Substanz in 18,06 g Nitrobenzol (K = 7,07).

Depres. (nach 5 Std.): 0,043°; **M = 1320.**

Eine zweite Darstellung des Nitrons nach demselben Verfahren aus dem gleichen Kautschuk ergab ein etwas anoxydiertes Produkt:

0,1334 g Subst.: 0,3645 g CO<sub>2</sub>; 0,0814 g H<sub>2</sub>O;  
C = 74,52%; H = 6,82%.

0,1304 g Subst.: 9,45 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 18°, b = 733 mm);  
N = 8,17%.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO: C = 76,26%, H = 6,41%, N = 8,09%.

Die an ihm vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen<sup>1)</sup> in Nitrobenzol ergaben:

1. 0,1449 g Subst. in 18,06 g Nitrobenzol (K = 7,07).

Depres. (nach 4 Std.): 0,051°; **M = 1120.**

2. 0,1363 g Subst. in 18,06 g Nitrobenzol (K = 7,07).

Depres. (nach 5 Std.): 0,042°; **M = 1260.**

---

1) Diese Molekulargewichtsbestimmung sowie alle nachfolgend mitgeteilten wurden unter Stickstoff ausgeführt.

Eine dritte Darstellung mit dem gleichen Kautschuk nach derselben Vorschrift ergab ein etwas weniger anoxydiertes Produkt, mit dem ebenfalls eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt wurde:

0,1286 g Subst.: 0,3541 g CO<sub>2</sub>; 0,0807 g H<sub>2</sub>O;  
C = 75,10%; H = 7,02%; N = 8,17%.

0,1396 g Subst.: 9,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 15°, b = 739 mm);  
Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO: C = 76,26%, H = 6,41%, N = 8,09%.

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol:

0,1424 g Subst. in 18,06 Nitrobenzol (K = 7,07).  
Depres. (nach 1 Std.): 0,043°; **M = 1300.**

## II. Gel-Kautschuk.

Das nach dem gegebenen Verfahren hergestellte Nitron aus Gel-Kautschuk war, wie die Analyse zeigt, ebenfalls etwas anoxydiert:

0,1291 g Subst.: 0,3515 g CO<sub>2</sub>; 0,0770 g H<sub>2</sub>O;  
C = 74,24%; H = 6,67%.

0,1249 g Subst.: 8,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 14,5°, b = 741,6 mm);  
N = 8,16%.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO: C = 76,26%, H = 6,41%, N = 8,09%.

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol:

0,1510 g Subst. in 18,06 g Nitrobenzol (K = 7,07).  
Depres. (nach 2 Std.): 0,041°; **M = 1410.**

## 2. Die Nitrone aus Crêpe-Kautschuk.

### I. Sol-Kautschuk.

Bei Crêpe-Kautschuk führte die Darstellung nach dem gegebenen Verfahren stets zu leicht anoxydierten Produkten. Das Nitron aus Sol-Kautschuk aus Crêpe aus Fraktion 2 lieferte folgende Analyse:

0,1508 g Subst.: 0,4129 g CO<sub>2</sub>; 0,0901 g H<sub>2</sub>O;  
C = 74,67%; H = 6,67%.

0,1281 g Subst.: 9,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (t = 18°, b = 740 mm);  
N = 8,20%.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO: C = 76,26%, H = 6,41%, N = 8,09%.

Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol:

1. 0,1443 g Subst. in 18,06 g Nitrobenzol ( $K = 7,07$ ).  
Depres. (sofort n. d. Aufl.):  $0,027^{\circ}$ ; **M = 2100.**  
Depres. (nach 8 Stunden):  $0,045^{\circ}$ ; **M = 1260.**  
Depres. (nach 18 Stunden):  $0,044^{\circ}$ ; **M = 1285.**
2. 0,1375 g Subst. in 18,06 g Nitrobenzol ( $K = 7,07$ ).  
Depres. (nach 10 Stunden):  $0,040^{\circ}$ ; **M = 1350.**

II. Gel-Kautschuk.

Das aus Gel-Kautschuk aus Crêpe dargestellte Nitron hat die folgende Analyse:

0,1303 g Subst.: 0,3592 g  $\text{CO}_2$ ; 0,0788 g  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{C} = 75,12\%$ ;  $\text{H} = 6,74\%$ .

0,1483 g Subst.:  $10,5 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  ( $t = 16^{\circ}$ ,  $b = 748 \text{ mm}$ );  
 $\text{N} = 8,23\%$ .

Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ :  $\text{C} = 76,26\%$ ,  $\text{H} = 6,41\%$ ,  $\text{N} = 8,09\%$ .

Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol:

1. 0,1398 g Subst. in 18,06 g Nitrobenzol ( $K = 7,07$ ).  
Depres. (nach  $\frac{1}{2}$  Std.):  $0,019^{\circ}$ ; **M = 2880.**  
Depres. (nach 24 Std.):  $0,042^{\circ}$ ; **M = 1310.**  
Depres. (nach 33 Std.):  $0,042^{\circ}$ ; **M = 1310.**

2. Kontrolle bei anderer Konzentration:

0,1092 g Subst. in 18,06 g Nitrobenzol ( $K = 7,07$ ).

Depres. (nach  $5\frac{1}{2}$  Std.):  $0,034^{\circ}$ ; **M = 1260.**

Depres. (nach 24 Std.):  $0,0335^{\circ}$ ; **M = 1208.**

3. Nach nochmaliger Umfällung, zur Prüfung, ob diese auf die Molekulargröße von Einfluß ist:

0,1460 g Subst. in 18,06 g Nitrobenzol ( $K = 7,07$ ).

Depres. (sofort n. d. Aufl.):  $0,024^{\circ}$ ; **M = 2390.**

Depres. (nach 5 Stunden):  $0,045^{\circ}$ ; **M = 1270.**

---

Herrn Dr. A. Rieche danke ich für die Ausführungen einiger Mikroanalysen, Frau A. Löwe für die wertvolle und geschickte Hilfe, die sie mir bei den praktischen Arbeiten, namentlich bei den langwierigen und zeitraubenden Fraktionierungsversuchen geleistet hat.

---

### Schlussbetrachtung.

Der nachfolgende Abschnitt gebe die Zusammenstellung meiner wichtigsten Ergebnisse im Rahmen eines Versuches, sie mit dem Bestand der gesicherten Erkenntnisse über die Natur des Kautschuks in Einklang zu bringen.

Hinsichtlich der Frage nach der Größe des Kautschukmoleküls — dem Hauptziel der vorliegenden Arbeit — führten die Untersuchungen auf zwei prinzipiell ganz verschiedenen Wegen zu derselben Feststellung, daß im Kautschuk ein Stammkohlenwasserstoff existiert, der das achtfach Polymere des Isoprens darstellt und dem somit ein Molekulargewicht von 544 zugewiesen werden muß. Nach der Feststellung dieser relativ kleinen Molekulargröße wird man, wenn man die Tatsachen in Betracht zieht, daß Kautschuk eine sehr genaue  $C_5H_8$ -Analyse gibt und keine Überschußdoppelbindungen<sup>1)</sup> enthält, das Molekül als großes Ringgebilde formulieren dürfen, eine Möglichkeit, die nach den Arbeiten von Ruzika über das Zibeton durchaus in Betracht gezogen werden kann. Die Formulierung als offene Kette, wie sie Staudinger vorzieht, ist aus den gleichen Gründen nunmehr unwahrscheinlich, zumal die Feststellung, daß das kleine Kautschukmolekül in der Menthollösung keinen radikalartigen Charakter hat, dieser Annahme die letzte Stützungsmöglichkeit entzieht.

Dieses Kautschukmolekül aus 8 Isoprengruppen ist es, das sich infolge seiner starken Aggregationskräfte, über deren Provenienz und Art wir noch nicht im klaren sind, mit seinesgleichen zu den großen Kautschukteilchen zusammenlagert, deren Vorhandensein in den üblichen organischen Solventien die Molekulargewichtsbestimmungen in diesen Lösungsmitteln unmöglich macht. Die Messungen in Menthol haben gezeigt, daß das Aggregat aus 2 Molekülen eine erhebliche Beständigkeit besitzt, die bei älteren Präparaten, vielleicht auch bei Gel-Kautschuk, größer ist als bei frischem Sol-Kautschuk. Gerade in dieser Feststellung erblicke ich einen neuen Beweis dafür, daß es sich bei der oft disku-

---

1) D. h. mehr als eine Doppelbindung pro Isoprengruppe.

tierten Erscheinung der Kautschuk-Assoziation um eine reine Aggregation durch übermolekulare Kräfte handelt und selbst bei der ersten Vereinigung der kleinsten Teilchen nicht um eine Polymerisation durch Hauptvalenzen, wenn man auch zugeben muß, daß die hier herrschenden Kräfte der Stärke einer Hauptvalenzbindung nicht wesentlich nachstehen.

Wichtig ist ferner das Resultat, daß sich auch in dem bis jetzt lediglich durch seine Ätherunlöslichkeit definierten Gel-Kautschuk — wenn auch nur nach der einen Methode — das Stamm-Molekül aus 8 Isoprenresten nachweisen ließ. Damit ist der erste sichere Anhalt gewonnen in der außerordentlich wichtigen, bis jetzt aber kaum untersuchten Frage, ob dem Sol- und dem Gel-Kautschuk das gleiche chemische Individuum zugrunde liegt oder nicht. Nach dem wenigen, was bis jetzt über diese Frage feststeht, haben wir keine Ursache, die einfachste Annahme aufzugeben, daß im Kautschuk bloß ein einziger Stammkohlenwasserstoff existiert, wenn auch in sehr viel verschiedenen Aggregationsstufen. Wir waren gewohnt und durch Analogiefälle berechtigt, den großen Aggregaten dieses Kautschukkohlenwasserstoffs die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln zuzusprechen und in ihnen die Substanz des ja lediglich durch die Unlöslichkeit definierten Gel-Kautschuks zu erblicken.

Die Feststellung, daß der Molekülumfang des Stammkörpers bei Sol- und Gel-Kautschuk der gleiche ist, spräche durchaus für diese Auffassung, ebenso wie die als Hauptergebnis der Fraktionierungsversuche aufgefundene Reversibilität des Gel-Kautschuk — Sol-Kautschuk-Gleichgewichtes, welches dann als ein reines Aggregationsgleichgewicht aufzufassen wäre. Die Art des Temperatureinflusses stünde damit durchaus in Einklang. Da jedoch in dem Kautschukmolekül die Möglichkeit zu Isomeren gegeben ist, kann weder die Feststellung des gleichen Molekülumfangs noch die Erkenntnis von der Existenz eines reversiblen Gleichgewichtes die strukturelle Identität der Stammkohlenwasserstoffe von Sol- und Gel-Kautschuk beweisen. Sicher ist nur, daß, wenn tatsächlich stöchiometrische Unterschiede bestehen, es sich nur um ganz geringfügige Unterschiede handeln kann. Die Klärung dieser Frage ist für die Kautschuksynthese von großem Wert,

denn die Erzeugung der für die technische Verwendbarkeit notwendigen zähen Gel-Komponente in der richtigen Mischung hat sich bei den Versuchen stets als besondere Schwierigkeit herausgestellt.

Pahl<sup>1)</sup> studierte die Anlagerung von Tetranitromethan an Sol- und Gel-Kautschuk mit dem Zweck, eventuelle Unterschiede im Molekülbau der Stammkohlenwasserstoffe zu erkennen. Seine Versuche sind die einzigen bisher veröffentlichten, die in dieser Richtung angesetzt waren. Pahl fand, daß bei einer bestimmten Darstellungsweise Sol-Kautschuk ein Anlagerungsprodukt liefert, welches auf 6 Isoprengruppen ein Molekül Tetranitromethan enthält, während Gel-Kautschuk bei dem gleichen Darstellungsverfahren zu einem Produkt führt, welches auf 4—5 Isoprenreste ein Molekül Tetranitromethan enthält. Pahl hat daraus den Schluß gezogen, daß den beiden Kautschukphasen zwei strukturell verschiedene Stammkohlenwasserstoffe zugrunde liegen müssen, auf deren Formulierung ich hier nicht näher eingehen möchte, da er bei dieser Folgerung einige seiner Versuchsergebnisse unberücksichtigt ließ, die m. E. die Zulässigkeit seiner Auswertung in Frage stellen. Seine Versuche zeigen nämlich ferner, daß es auch bei Sol-Kautschuk gelingt, das Anlagerungsverhältnis von 1 : 4 bis 1 : 5, wie es der Gel-Kautschuk zeigt, zu erreichen, und zwar durch recht geringfügige Änderungen in der Darstellungsweise. Es genügt hierfür schon eine geringe Erhöhung der Reaktionstemperatur (25° statt 0°) und, was besonders wichtig ist, eine geringfügige Erhöhung der Kautschukkonzentration bei der Herstellung der verwandten Kautschuklösungen (2½%ig statt 1½%ig). Da man kaum annehmen darf, daß eine Temperaturerhöhung um 25° und noch weniger eine Erhöhung der Kautschukkonzentration einer Stammlösung um 1% Änderungen im Molekülbau des Sol-Kautschuk-Stammkörpers vornimmt, dergestalt, daß er dem Gel-Stammkörper ähnlicher wird, beweisen die Versuche in der angesetzten Richtung nur, daß es der kolloidchemische Habitus der angewandten Kautschuklösung ist, der durch die genannten Änderungen ja beträchtlich beeinflusst wird, der dem Reaktionsprodukt seine Zusammensetzung diktiert. Zu derselben Er-

---

1) Diss. Erlangen 1926.

kenntnis von dem Einfluß kolloidchemischer Momente auf den Reaktionsverlauf und das Reaktionsprodukt führten auch meine Untersuchungen über die Umsetzung zwischen Kautschuk und Nitrosobenzol. Da nun aber Sol- und Gel-Kautschuk unter den gleichen äußeren Bedingungen stets „Lösungen“ von grundverschiedenem kolloidchemischem Charakter geben, kann uns die analytische Zusammensetzung derartiger Reaktionsprodukte niemals Aufschluß über die stöchiometrischen Verschiedenheiten der Stamm-Moleküle geben. Ich kann daher in den Pahl'schen Versuchen keine Ursache finden, die Ansicht aufzugeben, daß bloß ein einziger Kautschukkohlenwasserstoff in vielen verschiedenen Aggregationsstufen existiert.

Die Klärung der Frage, ob Unterschiede in den Stamm-Molekülen von Sol- und Gel-Kautschuk bestehen, ist eine der wichtigsten Aufgaben der Zukunft, an deren Bearbeitung jetzt, nachdem uns auch der zähe Gel-Kautschuk in nahezu stickstoffreier Form zugänglich ist, geschritten werden kann. Der Entscheid wird keine leichte Aufgabe sein und, wie er auch ausfallen wird, eine besondere Leistung chemischer Experimentierkunst darstellen. Erscheint es mir doch eine unumgängliche Voraussetzung, die charakteristische, kolloidchemische Verschiedenheit der beiden Kautschukphasen vollkommen zu beseitigen und zwar mit Mitteln, die weder die spätere chemische Umsetzung noch die eventuell vorhandenen, zweifellos nur sehr feinen Unterschiede im Molekülbau irgendwie stören. In der Annahme der stöchiometrischen Gleichheit erblicke ich für diese Untersuchung eine brauchbare, bis jetzt in keiner Weise erschütterte Arbeitshypothese, die den Vorteil haben wird, hier vor übereilten Schlußfolgerungen zu schützen.

---

Die Anregung zu der vorstehenden Arbeit gab mir Herr Professor Dr. Pummerer, dem ich auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung und Beratung meinen ergebensten Dank aussprechen möchte. Dank gebührt ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die auch der vorliegenden Untersuchung ihre tatkräftige Hilfe zuteil werden ließ.

---