

Aus dem Vergleich von 1. mit 2. und von 3. mit 4. ergibt sich, daß sowohl beim Chlormagnesium als auch beim Chlornatrium die Reaktionsbeschleunigung rascher ansteigt als die Konzentration des Salzes, und daß 0.25 Mol. Chlormagnesium, cf. 1., so viel leisten wie 1.2 Mol. NaCl, cf. 3., und daß 0.75 Mol. Chlormagnesium, cf. 2., stärker wirken als 2.4 Mol. Chlornatrium, cf. 4., unter denselben Bedingungen.

Hieraus folgt, daß nicht die Chlorionen entscheidend wirken, und da nach IV. und V. auch die Magnesium- bzw. Natriumionen nicht maßgebend sind, hat man anzunehmen, daß die Neutralteile  $MgCl_2$  bzw. NaCl in der Lösung die Aktivierung ausüben.

Wie nun der Neutralteil die Oxydation herbeiführt, läßt sich zwar nicht mit Sicherheit erkennen, es ist aber anzunehmen, daß er die an der Reaktion beteiligten Stoffe addiert und so reaktionsfähige Komplexe bildet, ähnlich<sup>1)</sup> wie dies auch für das Osmiumtetroxyd aus unserer früheren Untersuchung gefolgert wurde.

Jedenfalls sind auch sonst vielfache Anzeichen für eine Tendenz zur Komplexbildung bei den Magnesiumsalzen, zumal bei dem Magnesiumchlorid zu finden, so z. B. die enorme Fähigkeit, Wasser zu binden und Doppelsalze zu liefern, sowie die Löslichkeit und das Bindungsvermögen in zahlreichen organischen Stoffen.

Die Eigenschaften der nicht zu verdünnten Magnesiumsalzlösungen, wie sie sich aus dem Leitvermögen, der Gefrierpunktserniedrigung, der Ionenüberführung usw. ergeben, lassen sich nur dadurch erklären, daß die Bildung von komplexen Ionen angenommen wird. Die gleichen Sätze gelten für das hinsichtlich der aktivierenden Wirkung dem Chlormagnesium am nächsten stehende Chlorkalium. cf. Abegg, Handbuch II, 2, Seite 38.

### 281. C. Harries: Zur Kenntnis der physikalischen Konstanten des Isoprens.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 29. Mai 1914.)

In meiner Mitteilung<sup>2)</sup>, Bemerkungen zu der Arbeit von G. Steimmig »Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren« habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß das von diesem Chemiker benutzte Isopren durch Salzsäureabspaltung im Vakuum aus

<sup>1)</sup> cf. B. 46, 1657 [1913].    <sup>2)</sup> B. 47, 573 [1914].

Trimethyl-äthylendichlorid hergestellt worden sei und daher nicht so rein wie das aus der Methyl-tetramethylen-hexamethyl-ammonium-Base gewonnene sein dürfte. Steimmig<sup>1)</sup> hat meine erste Vermutung inzwischen bestätigt, bleibt aber bei der Behauptung, daß sein Isopren ganz rein sei und gibt zum Beweise einige Konstanten des sorgfältig fraktionierten Kohlenwasserstoffes an. Sdp. 33.5—34.0°, spez. Gewicht 0.6785 bei  $\frac{18.5}{4}$ . Diese Konstanten zeigen nun nach meiner Meinung nicht unerhebliche Abweichungen von früheren Befunden<sup>2)</sup>. C. Neresheimer<sup>3)</sup> führt für Rein-Isopren Sdp. 36—37° und 0.6793 bei  $\frac{21}{4}$  an, während er für weniger reines 30—37° und 0.678 bei 19° findet. Da Steimmig es nicht für notwendig gehalten hat, sich mit diesen früheren Angaben, wie sonst üblich, auseinanderzusetzen, so blieb mir nichts weiter übrig, als selber den Gründen dieser Differenzen nachzuforschen. — Für die Vergleichung stand mir ein Präparat synthetischen Isoprens aus der Hexamethyl-ammoniumbase, von den Elberfelder Farbenfabriken dargestellt, und ein solches, welches mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik gütigst übersandt war, zur Verfügung.

Zunächst möchte ich noch eine Bemerkung über die Bestimmung von Siedepunkten niedrig siedender Flüssigkeiten einflechten. Neresheimer hatte damals, als er sein synthetisches Isopren untersuchte, nur 10—12 g zur Verfügung. Er hat den Siedepunkt in einem Kölbchen durch Erhitzen mit freier Flamme bestimmt. Ich bin noch gelehrt worden, daß man Siedepunkte wie auch Schmelzpunkte möglichst hoch nehmen solle, und hierdurch ist die Angabe von Neresheimer beeinflußt worden. Diese ältere Ansicht scheint mir aber praktisch nicht immer richtig zu sein, denn man kann sich leicht überzeugen, daß, wenn man eine niedrig siedende, ganz reine Flüssigkeit, z. B. Äther, schnell erhitzt, ständig steigende Fraktionen gewonnen werden, ja, man kann schließlich den Siedepunkt desselben bis über 40° hinauftreiben. Ganz ebenso verhält sich das Isopren. Das sogenannte schnelle Erhitzen läßt sich überhaupt schwer genau präzisieren, jeder wird andre Resultate erhalten.

Schon seit einiger Zeit haben wir uns daher gewöhnt, zur Bestimmung der Siedepunkte niedrig siedender Flüssigkeiten diejenige Methode zum Erhitzen zu wählen, welche es gestattet, die größte Mittelfraktion zu nehmen. Man muß den Siedekolben in ein mäßig über den Siedepunkt erwärmtes Wasserbad stellen und so langsam destillieren, daß in der Minute nur ca. 30—35 Tropfen in die Vorlage übergehen. Man erhält dann sehr genaue Übereinstimmungen, wenn auch verschiedene Experimentatoren arbeiten. Allerdings wird dann der Siedepunkt einige Grade niedriger gefunden und

1) B. 47, 852 [1914].

2) s. die Zusammenstellung A. 383, 167 [1911].

3) Ebenda 172. Das weniger reine Isopren war durch Erhitzen von Methyl-tetramethylen-dibromid mit Chinolin bereitet.

ist auch keineswegs als exakt anzusehen. Dieser müßte vielmehr nach der Tensionsbestimmungsmethode erhärtet werden.

Die spezifischen Gewichte werden nach der Capillarypyknometer-Methode, die im Ostwald-Luther angegeben ist, festgestellt; es ist erstaunlich, welche genaue Übereinstimmungen man trotz der großen Flüchtigkeit der Substanz hierbei beobachten kann. Die optischen Konstanten sind im Pulverischen Refraktionsapparat bestimmt worden.

Da beide Präparate von Isopren, bevor ich sie untersuchen konnte, wenn auch in Röhren verschlossen, etwa 5 Wochen gestanden hatten, wurden sie zunächst über Natriumdraht auf dem Wasserbade mittels einer 8-kugeligen Kolonne (Birectificator) destilliert. Isopren (Elb.) ging hierbei vollkommen zwischen  $32-34^{\circ}$  über, während Isopren (Bad.) bei  $33.25-34.5^{\circ}$  sott und einen dicköiligen Rückstand hinterließ, der von 700 ccm 30 ccm betrug. Der ölige Rückstand roch carvenartig, sott zum Teil zwischen  $35-42^{\circ}$  und hinterließ etwas Kautschuk. Dieser Befund hätte mir eigentlich genügt, um zu entscheiden, daß das Isopren der Badischen nicht so rein wie das Elberfelder ist. Ich habe aber die Untersuchung etwas sorgfältiger durchgeführt, weil ich vermutete, daß nach den beiden Methoden möglicherweise zwei verschiedene Isoprene entstehen könnten. Daher wurden nunmehr von den so gereinigten Präparaten je 350 ccm entnommen und in gewöhnlichen Siedekolben unter sorgfältigem Luftabschluß mit Zincke-Thermometer in Fraktionen nach Viertel-Graden zerlegt. Man erhielt: Heizbad  $36-37^{\circ}$ , Tropfenzahl 30-40 pro Minute, Barometer 762-766 mm:

Isopren (Elberfeld).		Isopren (Badische).	
I. Vorlauf: bis $33.5^{\circ}$ . . .	5 ccm	Vorlauf: bis $33.5^{\circ}$ . . .	12.5 ccm
II. Sdp. $33.5-33.75^{\circ}$ . . .	41 »	Sdp. $33.5-33.75^{\circ}$ . . .	50 »
III. » $33.75-33.80^{\circ}$ . . .	238 »	» $33.75-33.80^{\circ}$ . . .	192 »
IV. » $33.80-34.00^{\circ}$ . . .	55 »	• $33.80-34.50^{\circ}$ . . .	88 »
V. Rückstand . . . . .	2.5 »	Rückstand . . . . .	2 »
Verdunstungsverlust ca. . .	8.5 »	Verdunstungsverlust . . .	5.5 »
	350 ccm		350 ccm

Nunmehr wurden die einzelnen Fraktionen untersucht:

#### A. Isopren, Elberfeld.

Fraktion II besaß  $D_4^{18.5} = 0.6842$ ,  $n_d^{18.5} = 1.42467$ . Mol.-Ref. d. ber.  $2 \frac{1}{2} = 24.355$ , gef. 25.42. Exalt. 1.065.

0.1636 g Sbst.: 0.5218 g  $\text{CO}_2$ , 0.1685 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_8$ . Ber. C 88.15, H 11.85.

Gef. » 86.99, » 11.5.

In dieser Fraktion waren demnach augenscheinlich noch Autoxydationsprodukte enthalten.

Fraktion III besaß  $D_4^{16.5} = 0.6867$ ,  $n_d^{16.5} = 1.42617$ . Mol.-Ref. d ber. 2 |<sup>2</sup> 24.355, gef. 25.406. Exalt. 1.051.

0.1792 g Sbst.: 0.580 g CO<sub>2</sub>, 0.1792 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 88.15, H 11.85.

Gef. » 88.27, » 11.77.

Fraktion IV besaß  $D_4^{16.5} = 0.6866$ ,  $n_d^{16.5} = 1.42617$ , war daher vollkommen identisch mit IIIA.

B., Isopren, Badische Anilin- und Sodafabrik.

Fraktion I. Vorlauf besaß  $D_4^{16} = 0.6858$ ,  $n_d^{16} = 1.42267$ .

Fraktion II besaß  $D_4^{16} = 0.6851$ ,  $n_d^{16} = 1.42267$ . Mol.-Ref. d ber. 2 |<sup>2</sup> 24.355, gef. 25.28. Exalt. 0.907.

Fraktion III besaß  $D_4^{15.5} = 0.6863$ ,  $n_d^{15.5} = 1.42317$ . Mol.-Ref. d ber. 2 |<sup>2</sup> 24.355, gef. 25.26. Exalt. 0.905.

0.1070 g Sbst.: 0.3464 g CO<sub>2</sub>, 0.1134 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 88.15, H 11.85.

Gef. » 88.30, » 11.86.

Fraktion IV besaß  $D_4^{15.5} = 0.6863$ ,  $n_d^{15.5} = 1.42317$ . Mol.-Ref. d ber. 2 |<sup>2</sup> 24.355, gef. 25.26. Exalt. 0.905.

0.0951 g Sbst.: 0.3076 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 88.15, H 11.85.

Gef. » 88.22, » 12.00.

Auch diese Fraktion ist demnach identisch mit Fraktion III B.

Nach diesen Feststellungen haben zwar die Hauptfraktionen beider Isoprene nach den Resultaten der Elementaranalysen hohe Reinheit, die spezifischen Gewichte weichen nur wenig von einander ab, ihre optischen Konstanten unterscheiden sich aber; man sieht dies besser, wenn man die Brechungswinkel einander gegenüberstellt:

A II id 18.5°, 50° 50'. B II id 16°, 51° 10'.

A III id 16.5°, 50° 35'. B III id 15.5°, 51° 5'.

A IV id 16.5°, 50° 35'. B IV id 15.5°, 51° 5'.

Die Differenzen sind nach meiner Ansicht nicht zufällig und größer als es die Fehlergrenzen erlauben. Auch die Differenzen der Exaltationen, welche sich bei der Berechnung der Molrefraktionen ergeben, sind größer als die Fehlergrenzen es zulassen. Danach komme ich zu dem Schluß, daß das eine Produkt, und zwar dasjenige der Badischen Anilin- und Sodafabrik, entweder eine Beimengung enthält, welche diese Abweichungen verursacht, oder ein physikalisch isomeres Isopren darstellt. Ob diese so gereinigten Isoprene sich bei der Wärmepolymerisation zu Kautschuk verschieden verhalten, konnte noch nicht

weiter verfolgt werden, da hierzu sehr viel Zeit gehört und augenblicklich wichtigere Arbeiten zu erledigen sind.

Der praktische Siedepunkt des Isoprens dürfte nach den vorliegenden Resultaten bei  $33.75-34.0^\circ$  unter 762 mm Druck liegen,  $D_4^{16.5} = 0.6867$ ,  $n_d^{16.5} = 1.42617$ . Letztere Zahlen stimmen ungefähr mit den früheren von Neresheimer<sup>1)</sup> bei  $21^\circ$  ermittelten Werten überein:  $n_d^{21} = 1.42267$ ,  $D_4^{21} = 0.6793$ , Exalt. 1.12. Bei den Versuchen wurde ich durch Hrn. Dr. Ewald Fonrobert unterstützt, die Elementaranalysen führte mein Präparator Heyne aus.

**282. Fr. Fichter und Robert Stocker:**  
**Die elektrochemische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe und Phenole<sup>2)</sup>.**

(Eingegangen am 5. Juni 1914.)

E. Drechsel hat bei seinen Versuchen, die chemischen Reaktionen in der lebenden Zelle durch Wechselstromwirkung nachzuahmen<sup>3)</sup>, auch die Bildung der Phenyl-schwefelsäure aus Phenol in einer schwach sauren Sulfatlösung mit Hilfe von Wechselströmen an Platinelektroden durchführen wollen<sup>4)</sup>, und dabei außer der erwarteten Phenyl-schwefelsäure Hydrochinon, Brenzcatechin, *d*-Biphenol, Cyclohexanon, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Ameisensäure sicher nachgewiesen und das Vorhandensein einiger weiterer Fettsäuren (Buttersäure, *n*-Valeriansäure, Malonsäure) wahrscheinlich gemacht. In dem Wunsche, die Unzulässigkeit der Annahme einer spezifischen Wirkung des Wechselstroms auch in diesem Falle darzutun, haben wir versucht, die Reaktion von Drechsel mit Gleichstrom nachzumachen. Es handelt sich bei den von ihm aus Phenol erhaltenen Stoffen um Oxydationsprodukte (Hydrochinon, Brenzcatechin, *p*-Biphenol, Oxalsäure, Ameisensäure), um Reduktionsprodukte (Cyclohexanon, Bernsteinsäure) und um Anhydridisierungsprodukte (Phenyl-schwefelsäure); demgemäß untersuchten wir das Verhalten des Phenols sowohl an der Anode als an

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Vergl. die vorläufige Mitteilung Z. El. Ch. 19, 781 [1913].

<sup>3)</sup> Bez. seiner Versuche zur Darstellung von Harnstoff mit Wechselstrom und unserer Auffassung der Reaktion vergl. Fichter, Z. El. Ch. 16, 610 [1910]; 18, 647 [1912]; Fichter, Stutz und Grieshaber, Verb. Naturf. Ges. Basel 23, 222 [1912]; Oesterheld, Z. a. Ch. 86, 105 [1914].

<sup>4)</sup> J. pr. [2] 29, 229 [1884]; 34, 135 [1886]; 38, 65 [1888].