

praktisch $\infty \Omega$, sicher über $10^9 \Omega$. Die Proben wurden darauf elektrometrisch untersucht, und es ergaben sich als Werte für die Oberflächen-Leitfähigkeit:

$$\sigma_{\text{Reinkautschuk}} = 0.12 \times 10^{-8} [1/\Omega]$$

$$\sigma_{\text{Crêpe}} = 0.34 \times 10^{-8} [1/\Omega]$$

entsprechend einem Oberflächen-Widerstand von $R_{\text{Reinkautschuk}} = 8.32 \times 10^8 \Omega$. $R_{\text{Crêpe}} = 2.92 \times 10^8 \Omega$.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie der Pahlschen Gummi- und Asbest-Gesellschaft m. b. H., Düsseldorf-Rath, sagen wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten auch hier unseren besten Dank.

383. Günter Scheibe und Rudolf Pummerer: Die Absorption des Kautschuks und der Guttapercha im ultravioletten Spektralgebiet.

[5. Mitteilung über Kautschuk; aus d. Institut für angewandte Chemie u. d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August 1927.)

Mit Ausnahme einer Untersuchung von S. J. Lewis und B. D. Porritt¹⁾, die nur feststellten, daß Kautschuk oberhalb $270 \mu\mu$ keine Absorption besitzt, liegen unseres Wissens keine Messungen an gereinigten Kautschuk-Präparaten vor. Nach zwei Gesichtspunkten sind solche Messungen von Interesse: Es ist die Frage: 1. Läßt sich die Reinigung von Latex oder Kautschuk auf optischem Wege kontrollieren und lassen sich die verschiedenen Fraktionen optisch kennzeichnen? 2. Lassen sich die auf chemischem Wege gewonnenen Konstitutionsbilder auf optischem Wege bestätigen?

Die Messung wurde ausgeführt nach der von G. Scheibe und Mitarbeitern schon früher verwendeten Methode²⁾ der Vergleichung zweier Lichtbündel, von denen das eine durch die zu messende Substanz, das andere durch einen rotierenden Sektor bekannten Ausschnitts geschwächt wird.

Die Extinktion E ist gegeben durch:

$$E = \log \frac{10}{\text{Sektor-Ausschnitt}} \frac{360^\circ}{I} = \log \frac{I_0}{I}$$

wo I_0 das ungeschwächte, I das geschwächte Lichtbündel bedeutet. Die Spektren der beiden Lichtbündel werden im Spektrographen unmittelbar übereinander entworfen. Für die Wellenlänge gleicher Helligkeit in beiden Spektren ist dann auch die Extinktion der Substanz durch obigen Ausdruck gegeben. Der Absorptionskoeffizient $k = E/c \cdot d$ ($c =$ Konzentration, $d =$ Schichtdicke in cm) wird im Folgenden benutzt.

Als Lösungsmittel, das gleichzeitig Kautschuk löst und bis ins äußere Ultraviolett durchlässig ist, wurde Hexahydro-toluol verwendet. Die Reinigung für optische Zwecke geschah durch zweimaliges Ausschütteln mit Nitriersäure, Waschen mit Natronlauge, 10-stdg. Schütteln mit konz. Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Trocknen und Destillieren. Die Lösungen wurden unter Luft-Abschluß in Kohlensäure-Atmosphäre hergestellt. Die Cuvetten (auf zwei Seiten polierte Glasringe, die durch Aufpressen der Quarz-

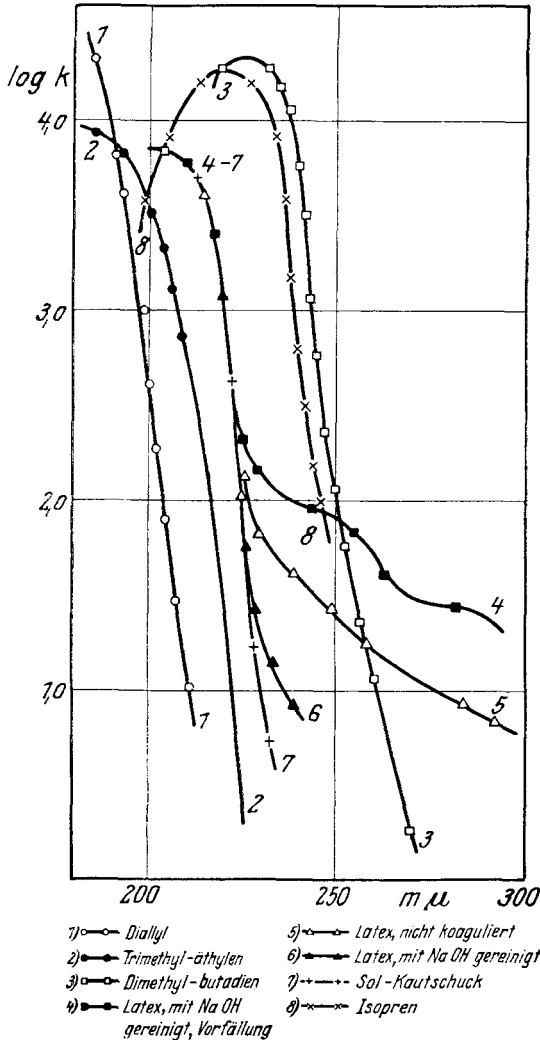
¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **40**, T. 18; C. **1921**, III 176.

²⁾ B. **57**, 1330 [1924]; s. a. G. Rößler, B. **59**, 2606 [1926].

³⁾ B. **57**, 1330 [1924]; Ztschr. Elektrochem. **31**, 394 [1925].

platten geschlossen werden³⁾, füllten wir am Boden eines größeren Glasstutzens, der ständig mit Kohlensäure durchspült wurde. Die weiter unten mitgeteilten Belege zeigen, daß dadurch jede optisch bemerkbare Veränderung durch Oxydation während der Messung ausgeschlossen wurde.

Bei den Aufnahmen des Kautschuks verschiedener Reinigungsstufen zeigte sich, daß der steile Anstieg der Kurve (s. Fig.) von $\log k = 2-4$



bei allen Sorten gleich blieb, während eine flache Bande, die unterhalb $\log k = 2$ bis in die Gegend 300μ bei den Vorfällungen auftrat, bei dem „Latex gereinigt nach dem Natronlauge-Verfahren“ oberhalb $\log k = 1.5$ fast verschwunden und bei dem Solkautschuk aus alkali-gereinigtem Totalkautschuk von $\log k = 0.5$ an in einen ganz gleichmäßigen Anstieg übergegangen war. Wir können daher die Kurve 7 in der Tafel dem Kautschuk selbst zuschreiben. Die Erscheinungen bei den anderen Produkten werden noch näher untersucht.

Die Molekulargröße des Kautschuks ist noch zu ermitteln. Da aber der Baustein Isopren ist, so interessiert für die optische Untersuchung die Anzahl der Doppelbindungen auf das Bruchstück C_5H_8 . Wir haben daher die Konzentration auf diesen Molekül-Bruchteil bezogen. Ist also wirklich auf ein C_5H_8 eine Doppelbindung vorhanden, so muß die Kurve in Lage und Höhe der einer einfachen Äthylen-Verbindung entsprechen. Zum Vergleich ist die Kurve von Trimethyl-äthylen eingezeichnet. Sie liegt etwas mehr nach Ultraviolett. Von Äthylen-Verbindungen, bei denen durch zwei Kohlenstoffatome getrennte Doppelbindungen im Molekül liegen, haben wir Diallyl auf der Figur eingetragen⁴⁾. Die Absorption einer konjugierten Doppelbindung liegt erheblich weiter nach Rot, wie wir am Dimethylbutadien sehen. Vom Isopren unterscheidet es sich optisch nur durch geringe Verschiebung nach Rot (s. Fig.). Die Harriessche Formel des Kautschuks $-C-\overset{|}{C}=C-C-C-\overset{|}{C}=C-C-C-\overset{|}{C}=C-$ ist also mit dem optischen Befund wohl vereinbar.

Es läßt sich aber jetzt auch abschätzen, wieviele konjugierte Doppelbindungen höchstens im Molekül vorhanden sein können. Eine einfache Rechnung ergibt, daß auf 1000 gewöhnliche Doppelbindungen höchstens eine konjugierte treffen kann. Nach Untersuchung weiterer Modelle, die in Angriff genommen ist, werden sich auch über andere Gruppierungsmöglichkeiten der Doppelbindungen noch genauere Angaben machen lassen. Das Vorhandensein einer erheblichen Anzahl dreiwertiger Kohlenstoffatome, wie das Staudinger⁵⁾ annimmt, ist mit unserem optischen Befund kaum vereinbar. Die obigen Bemerkungen gelten lediglich für den Solkautschuk. In den ansteigenden Kurventeilen der anderen Kautschuk-Arten können sich außer Verunreinigungen auch noch andere Erscheinungen verbergen.

Bei den Hydrierungen des Kautschuks in Lösung nach Pummerer und Burkard⁶⁾ zeigte sich, daß die Wasserstoff-Aufnahme nur bei sehr verdünnten Lösungen in Hexahydro-toluol durchzuführen ist. Diese Erscheinung könnte mit einer Veränderung der Doppelbindungen, etwa der Bildung labiler Vierringe oder dergleichen, zusammenhängen. Wir haben daher eine Prüfung des Beerschen Gesetzes an zwei durch ihr Verhalten bei der Hydrierung verschiedenen Lösungen vorgenommen, um festzustellen, ob diese Erscheinung mit einer Veränderung der Zahl oder Art der Doppelbindungen zusammenhängt. Die Prüfung ergab die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes innerhalb unserer Versuchsfehler von $\pm 2\%$. Auch nach längerem Erwärmen der verd. Lösung zeigte sich gegen die konzentriertere keine Änderung. Unsere Untersuchung zeigt also, daß sich die hydrierbaren und nicht-hydrierbaren Lösungen nicht durch die Zahl der Doppelbindungen unterscheiden haben.

Eine Messung von gereinigter Guttapercha in Hexahydro-toluol-Lösung ergab vollständige Übereinstimmung der Absorptionskurve mit der von Kautschuk. Die Zahl und Art der Doppelbindungen muß also in beiden Verbindungen sehr ähnlich sein.

⁴⁾ Die Kurve von Diallyl ist einer unveröffentlichten Arbeit von F. Riedel entnommen.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. **38**, 809 [1925].

⁶⁾ B. **55**, 3458 [1922].

Es wurden ferner verglichen Solkautschuk, Gelkautschuk und Totalkautschuk, die nach Zusatz von Piperidin⁷⁾ nach mehrtägigem Stehen in Hexan in Lösung gebracht waren. Wie aus den Zahlen hervorgeht, zeigte nur im unteren Teil der Kurve bis etwa $\log k = 2.4$ der Gelkautschuk eine etwas stärkere Absorption. Oberhalb $\log k = 2.4$ waren alle drei identisch. Der Gelkautschuk ist durch schwach bräunliche Färbung bereits als nicht ganz rein gekennzeichnet.

Versuchs-Teil.

Latex, nicht koaguliert, in Hexahydro-toluol, $c = 0.0187$:

log k	1.927	2.139	2.234	2.447	2.661	2.873
λ in $m\mu$..	228.7	225.4	224.7	223.0	222.1	220.6

Latex, nach dem Natronlauge-Verfahren gereinigt, $c = 0.02798$:

log k	2.028	2.329	2.505	2.689	2.874
λ in $m\mu$..	225.1	223.7	222.4	221.1	220.7

Solkautschuk in Hexahydro-toluol, $c = 0.05739$:

log k	0.720	0.974	1.102	1.124	1.346	1.463
λ in $m\mu$..	232.5	230.5	229.1	228.7	228.2	227.6
log k	1.619	1.762	2.043	2.159	2.318	
λ in $m\mu$..	226.7	226.0	225.2	224.0	223.7	

$c = 0.00574$:

log k	2.619	2.762	2.920	3.070	3.229	3.397
λ in $m\mu$..	222.5	221.3	220.4	219.5	218.0	217.0
log k	3.499	3.510	3.699	3.780	3.841	3.921
λ in $m\mu$..	215.8	214.3	212.5	209.5	204.1	199

Latex, mit Natronlauge gereinigt, in Hexahydro-toluol, $c = 0.1119$; $c = 0.02798$, sofort gemessen:

log k	1.542	1.869	2.087	1.932	2.144	2.329
λ in $m\mu$..	229.1	226.3	225.0	225.6	224.5	223.7

$c = 0.02798$, 6 Stdn. bei 22°, 1 Stde. bei 55°:

log k	1.631	1.932	2.292
λ in $m\mu$..	227.3	225.6	224.0

$c = 0.02798$, 20 Stdn. bei beschränktem Luft-Zutritt gestanden:

log k	1.631	1.932	2.292
λ in $m\mu$..	227.5	225.9	224.1

Es ist also nach dieser langen Zeit erst eine eben meßbare Zunahme der Absorption eingetreten.

Totalkautschuk: $c = 0.00973 + \frac{1}{2}$ Mol. Piperidin in Hexan:

log k	1.791	1.934	2.091	2.233	2.390	2.533	2.787	2.930
λ in $m\mu$..	237.1	234.0	230.4	228.5	225.7	224.0	222.4	220.4

Solkautschuk: $c = 0.00958 + \frac{1}{2}$ Mol. Piperidin in Hexan:

log k	1.798	1.940	2.097	2.240	2.397	2.539	2.794	2.937
λ in $m\mu$..	237.3	233.6	230.2	228.0	225.4	223.8	221.8	220.4

Gelkautschuk: $c = 0.00973 + \frac{1}{2}$ Mol. Piperidin in Hexan:

log k	1.791	1.934	2.091	2.233	2.390	2.533	2.787	2.930
λ in $m\mu$..	240.2	235.7	231.0	229.2	226.2	224.4	221.7	220.4

⁷⁾ Über die lösungs-beschleunigende Wirkung von Basen vergl. R. Pummerer, Vortrag Düsseldorf, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1181 [1926].

Guttapercha⁸⁾, gereinigt, in Hexahydro-toluol, $c = 0.0734$:

log k	0.893	1.089	1.212	1.389	1.512	
λ in $m\mu$..	234	229.9	228.7	227.4	226.9	
log k	1.688	1.909	2.085	2.290	2.456	
λ in $m\mu$..	225.9	224.5	224	223.2	221.9	
c = 0.00294:						
log k	2.422	2.531	2.722	2.831	3.086	3.789
λ in $m\mu$..	222.3	221.7	220.6	219.5	217.8	204.1

Trimethyl-äthylen wurde hergestellt nach der Angabe Ztschr. angew. Chem. **7**, 202 [1893]. Die Messungen wurden mit denen von Lüthy⁹⁾ in Übereinstimmung gefunden.

Dimethyl-butadien wurde hergestellt nach L. P. Kyriakides¹⁰⁾ durch Erhitzen von Pinakon mit einem Katalysator auf 110°. Sehr geeignet erwies sich hierzu Anilin-Bromhydrat, womit 70% Ausbeute erzielt wurden. Durch mehrmaliges Fraktionieren mit Kolonne ließ sich Dimethyl-butadien von geringfügigen Mengen entstandenen Pinakolins trennen. Sdp. 67.5—67.6° bei 740 mm.

384. Rudolf Pummerer, Hilde Nielsen und Wolfgang Gündel: Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen des Kautschuks.

[6. Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August 1927.)

Einleitung.

Die Molekulargewichts-Bestimmung des Kautschuks ist schon vielfach versucht worden, meistens in Benzol. Das Resultat war, mit einer Ausnahme¹⁾, immer eine kaum meßbare Depression, woraus auf ein sehr hohes Molekulargewicht geschlossen wurde. Staudinger hat auch Molekulargewichts-Bestimmungen von seinem Hydro-kautschuk in Benzol ausgeführt, die im Gegensatz zu unseren Hydro-kautschuk-Messungen in Campher (600—700; 1500) ein Molekulargewicht von ca. 5000 ergaben. Er schließt aber aus Messungen am Kautschuk selber, aus dessen Viskosität, sowie aus noch nicht mitgeteilten Versuchen auf ein viel höheres Molekulargewicht des Kautschuks, in dem er noch kürzlich die Vereinigung von 100—1000 Isoprenen zu einem „Makromolekül“ für möglich hält²⁾.

In unseren früheren Mitteilungen wurde im Gegensatz zu dieser noch durchaus unbewiesenen Auffassung von Staudinger die Richtigkeit der Harriesschen Grundanschauung verfochten, daß ein Kautschuk-Stammkohlenwasserstoff existiert, der infolge irgend welcher Umstände zur Assoziation neigt und so ein riesenhaftes Molekulargewicht des

⁸⁾ Die gereinigte Guttapercha verdanken wir Hrn. Dr. Hermann Miedel.

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **107**, 288. ¹⁰⁾ C. **1914**, II 123.

¹⁾ Hinrichsen und Kindscher (B. **42**, 4329 [1909]) haben Kautschuk-Milchsaff mit Benzol ausgeschüttelt und nach erfolgter Gehaltsbestimmung und Berücksichtigung der niedrig-molekularen Harze die Depression dieser Lösung gemessen. Es ergab sich ein Molekulargewicht von über 3000. Wir haben bei den reinsten Kautschuk-Proben nie eine meßbare Depression in Benzol feststellen können. Für die Harze haben die genannten Autoren bei ihrer Extraktion das Molekulargewicht 426 eingesetzt.

²⁾ „Kautschuk“ **1927**, 64.