

Guttapercha<sup>8)</sup>, gereinigt, in Hexahydro-toluol,  $c = 0.0734$ :

log k . . . . .	0.893	1.089	1.212	1.389	1.512	
$\lambda$ in $m\mu$ ..	234	229.9	228.7	227.4	226.9	
log k . . . . .	1.688	1.909	2.085	2.290	2.456	
$\lambda$ 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
$\lambda$ 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 Lüthy<sup>9)</sup> in Übereinstimmung gefunden.

Dimethyl-butadien wurde hergestellt nach L. P. Kyriakides<sup>10)</sup> 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 Ausnahme<sup>1)</sup>, 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 hält<sup>2)</sup>.

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

<sup>8)</sup> Die gereinigte Guttapercha verdanken wir Hrn. Dr. Hermann Miedel.

<sup>9)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **107**, 288. <sup>10)</sup> C. **1914**, II 123.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> „Kautschuk“ **1927**, 64.

Kautschuks vortäuscht. Die Frage, ob diese Anschauung berechtigt ist, hat für die Kolloidchemie das größte Interesse. Es könnten für die Neigung zur Assoziation verschiedene Momente maßgebend sein, z. B. der Sättigungszustand, die Größe oder auch die Form des Moleküls.

Hier berühren sich Probleme der Valenz- und Strukturchemie direkt mit kolloidchemischen und krystallographischen Fragen. Im Gegensatz zu manchen Polysacchariden, wo seit einer Reihe von Jahren Forscher wie K. Heß, Pringsheim und neuerdings besonders M. Bergmann den Assoziationsgedanken zu Erfolgen geführt haben, herrschen bei den chemisch einfachsten Objekten, den Kohlenwasserstoffen, wie Kautschuk, Gutta-percha, noch günstigere Verhältnisse, die hier die Untersuchung besonders notwendig und wichtig machen. Denn hier ist die Frage, ob ein großes Gebilde durch Haupt- oder Nebervalenzen zusammengehalten wird, leichter zu entscheiden<sup>3)</sup> als bei den Kohlehydraten, wo das Umspringen cyclischer oxydischer Bindungen in di- oder polymolekulare oxydische Formen nicht ausgeschlossen erscheint, wenn auch die von Bergmann geäußerte Ansicht, daß der Brückensauerstoff die Assoziation ohne neue Ringschlüsse vermittelt, sehr viel für sich hat<sup>4)</sup>. Vor allem spricht für sie die Leichtigkeit der Desassoziation der Dimolekularen in Lösungsmitteln. Auch ihre relative Beständigkeit im Dampfzustand wird man angesichts des gleichen Verhaltens der Essigsäure in Kauf nehmen.

Jede Assoziation durch Nebervalenzen muß im Gegensatz zur Polymerisation durch Hauptvalenzen mit gelinden Mitteln<sup>5)</sup> aufzuheben, sie muß reversibel sein. Man muß also durch geeignete Lösungsmittel den Molekülhaufen zerlegen können, wenn diese Mittel eine größere Verwandtschaft zum einzelnen Kautschuk-Molekül haben als ein zweites seiner Art. Daß die Auflösung von Kautschuk in Lösungsmitteln an sich das durch Hauptvalenzen zusammengefügte Makromolekül im Sinne von Staudinger „dissoziieren“ könnte, wie Hexaphenyl-äthan in 2 Triphenyl-methyl-Radikale zerfällt, diese Annahme war immer recht analogielos und unwahrscheinlich<sup>3)</sup> und ist es jetzt mehr denn je. Zunächst spricht die in der voranstehenden 5. Mitteilung beschriebene Ultraviolet-Absorption gegen die Anwesenheit von auch nur Spuren von Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff, die sicher eine starke selektive Absorption hätten; ferner die relative Beständigkeit der Kautschuk-Lösung gegen Jod, wenn kein Katalysator und kein Licht zugegen ist; schließlich die weitgehende Unabhängigkeit unserer kryoskopischen Ergebnisse von der Temperatur, die bei unseren Versuchen von 178° bis 43° herunter variiert wurde; endlich die reversible Natur der Erscheinung. Derselbe Kautschuk, der in Campher das Molekulargewicht 1400 gegeben hatte, lieferte, wiedergewonnen und dann in Benzol geprüft, wieder das Molekulargewicht  $\infty$ . Sieht das nach der Synthese eines Makromoleküls durch Hauptvalenzen aus?

<sup>3)</sup> Wir verkennen nicht, daß einmal eine starke Nebervalenz die Größe einer schwachen Hauptvalenz erreichen könnte, daß also Grenzfälle existieren können, wo auch bei Kohlenwasserstoffen die Entscheidung schwer ist.

<sup>4)</sup> Bergmann und Miekeley, B. 54, 2150 [1921]; Bergmann, Ludewig, A. 436, 173 [1923].

<sup>5)</sup> Nitrierung, Alkylierung oder Acetylierung, die hierbei in der Chemie der Kohlehydrate eine große Rolle spielen, sind als ziemlich grobe Eingriffe zu betrachten, wenn die Bedenken auch durch topochemische Betrachtungen gemildert werden.

## Versuche im Campher. (Hilde Nielsen.)

Ermutigt durch die in der 2. Mitteilung beschriebenen Hydrierungsversuche und andere Beobachtungen, die auf ein Stamm-Molekül vom Molekulargewicht 600—700 hindeuteten, versuchten wir die Molekulargewichts-Bestimmung des Kautschuks selbst in Campher nach der Rastschen Methode. Das Ergebnis kann, je nach der Reinheit des verwendeten Kautschuks, sehr verschieden ausfallen. Bei gewöhnlichem Kautschuk aus Rohlatex kann man Werte von 700— $\infty$  finden, weil offenbar nicht immer eine wahre Lösung entsteht und gewisse Verunreinigungen (z. B. Eiweiß) offenbar die Bildung einer Scheinlösung begünstigen (bzw. die einer wahren Lösung verlangsamen). Aber auch beim krystallisierten Kautschuk hatte Koch<sup>6)</sup> keine Depression in Campher wahrnehmen können. Wir führen dies heute auf Unterschiede in der Arbeitsmethode zurück. Um eine wirkliche Lösung zu erzielen, ist es zweckmäßig, den Kautschuk in dünner Schicht durch Abdampfen einer Lösung an der Wandung eines Röhrchens abzuscheiden, im Hochvakuum bei 50° jede Spur Lösungsmittel zu entfernen und dann im gleichen Gefäß in geschmolzenem Campher aufzulösen. Wenn man, wie sonst üblich, einen Brocken Kautschuk einwirft und seine Lösung in Campher erwartet, entsteht leicht zunächst eine Scheinlösung (Quellung), die aber von einer wahren Lösung mit dem Auge nicht zu unterscheiden ist und zu hohe Werte des Molekulargewichts gibt. Jede gereinigte Kautschuk-Probe hat uns bei unserer Arbeit ungefähr die gleichen Werte gegeben, die meist zwischen 1100 und 1600 liegen. Dabei ist es vollständig gleich, ob man nur mit Äther aufgenommenen Rohlatex oder crêpe verwendet (Feuchterschen „Diffusions-Kautschuk“) oder unseren mit Alkali gereinigten Kautschuk oder Äther-Solkautschuk oder Gelkautschuk. Es ist auch gleichgültig, ob man den Äther-Solkautschuk 8 Tage auf 100° für sich erhitzt, oder ob man Reinkautschuk oder Äther-Solkautschuk bis zur Klebrigkeit auf der Walze behandelt („totwalzt“) und nachher prüft (s. Tabelle I). Diese Prozedur, die auch den Gelkautschuk sofort äther-löslich macht, verändert nur den Aggregationszustand des Kautschuks, zerstört wohl auch die Wachstumsformen des Latex-Tröpfchens, verändert aber das Stamm-Molekül des Kautschuks nicht.

Die in Campher nach der Rastschen Mikromethode gewonnenen Molekulargewichts-Werte von 1100—1600 sind auch unter Variation der Konzentration von 1:4<sup>7)</sup> bis 1:10 durchgeführt worden, ohne daß sich hierbei schon ein merkbarer Einfluß der Verdünnung ergeben hätte. Die Meßgenauigkeit ist hier allerdings für feinere Vergleiche nicht genügend.

Da die Schmelztemperatur des Camphers so hoch liegt, daß trotz der kurzen Versuchsdauer von ca. 5 Min. schließlich eine Veränderung des Kautschuks denkbar wäre, haben wir Kautschuk  $\frac{1}{4}$  Stde. in Campher gelöst und geschmolzen, dann durch Alkohol ausgefällt und den Kautschuk dann mit Alkohol und Aceton zur Entfernung von Campher ausgekocht. Das Präparat ergab, in Benzol gemessen, wieder den Wert  $\infty$ , wie zuvor.

6) 2. Mitteilung, S. 302.

7) Wir haben uns durch Versuche mit anderen Stoffen überzeugt, daß man auch bei dieser hohen Konzentration noch brauchbare Werte erhält.

## Versuche in anderen Lösungsmitteln. (Hilde Nielsen.)

Es war von großem Interesse festzustellen, wie sich Kautschuk in anderen Lösungsmitteln verhielt, die niedriger schmolzen. Wir blieben zunächst in derselben Körperklasse und wählten den Benzyliden-campher vom Schmp. 98°, bei dem auch Komplikationen durch ein evtl. in der Schmelze vorhandenes Campher-Enol ausgeschlossen waren<sup>8)</sup>. Auch hier wurden mit Kautschuk durchwegs Depressionen erhalten, die im Durchschnitt etwas höher liegen als die bei Campher erhaltenen, meist zwischen 1400 und 2500. Die Konstante ist hier viel kleiner, die Fehlergrenze bei der Übertragung der Rastschen Arbeitsweise auf dieses Lösungsmittel daher viel größer, so daß diesen Versuchen nur orientierende Bedeutung zukommt.

Wir haben uns mit diesem Lösungsmittel noch nicht weiter beschäftigt, da sich im Menthol (Schmp. 43°) ein ausgezeichnetes Solvens von niedrigem Schmelzpunkt darbot. Auch hier wurden nach der Rastschen Methode dieselben, etwas höheren Werte wie in Benzyliden-campher erhalten, trotz der viel niedrigeren Temperatur, nämlich 1500–2400 bei Konzentrationen 1:4 bis 1:7.

## Kryoskopische Messungen in Menthol.

(Hilde Nielsen und Wolfgang Gündel.)

Bei diesem Lösungsmittel, wo wir wegen des niedrigen Schmelzpunkts die Erhitzungsdauer nicht zu scheuen brauchten, waren wir in der angenehmen Lage, exakte Messungen im Beckmannschen Apparat durchführen zu können. Die bei Konzentrationen von 1:50 erhaltenen Werte entsprachen jetzt den bei Campher in konzentrierteren Lösungen nach Rast erhaltenen Werten von 1200–1600. Bei weiterer Verdünnung auf 1:100 ergab sich aber hier die hochinteressante Tatsache, daß noch bedeutend niedrigere, nämlich halb so große Molekulargewichte auftreten, die um 600 und darunter liegen. Während also bei stärkeren Konzentrationen 1:4 bis 1:50 kein sehr großer Einfluß der Verdünnung zu bemerken ist — das „Doppelmolekül“ hat anscheinend einen sehr weiten Existenzbereich — ist bei der 1-proz. Lösung weitere sehr starke Desassoziaton erfolgt. Weiteres Verdünnen auf 1:200 ändert nichts mehr, hier nimmt die Meßgenauigkeit schon ab. Unsere niedrigsten Werte, in 1-proz. Menthol-Lösung von Äther-Solkautschuk, Gelkautschuk und Feuchterschem „Diffusions-Kautschuk“ aus crêpe erhalten, liegen zwischen 520 und 620. Für 8 bzw. 9 bzw. 10 Isoprene berechnen sich die Werte, 544 bzw. 612 bzw. 680. Unser Mittelwert liegt dem Wert für 8 Isoprene am nächsten, doch möchten wir uns auf die Isopren-Zahl noch keinesfalls festlegen, bevor nicht noch Versuche in weiteren Lösungsmitteln vorliegen. Die Versuche in Menthol müssen sehr vorsichtig angestellt werden, Unterkühlung höchstens 0.2–0.4° und möglichst die gleiche bei Leereinstellung und Messung. Beim Durchschreiten des Gefrierpunkts wird geimpft. Hauser und Mark<sup>9)</sup> sind aus den nach Katz vorgenommenen röntgenographischen Messungen an gedehntem Kautschuk zu der Ansicht gekommen, daß dem kristallisierten Kautschuk-

<sup>8)</sup> Bei den Kautschuk-Versuchen in ziemlich konzentrierter Campher-Lösung könnte man einen ähnlichen Einwand konstruieren.

<sup>9)</sup> Kolloidchem. Beih. 22, 63 und Ambroun-Festschrift der Kolloidchem. Beih., 46 [1926].

Anteil eine Isopren-Zahl zukommt, die durch vier teilbar ist. Nach unseren Versuchen würde also die Zahl von 8 Isoprenen am ehesten in Frage kommen. Es ist sehr bemerkenswert, daß die in der Löslichkeit extremsten Kautschuk-Fractionen, Sol- und Gelkautschuk, genau das gleiche mittlere Molekulargewicht sowohl in Campher wie in Menthol zeigen. Dieses Ergebnis läßt uns der weiteren Erforschung des Kautschuks mit größerem Vertrauen entgegengehen als bisher. Beweist es doch, daß in der mittleren Molekulargröße keinesfalls der entscheidende Unterschied der verschiedenen Kautschuk-Fractionen liegt, so sehr sie sich auch durch ihre Löslichkeit unterscheiden mögen. Diese starken Unterschiede der Löslichkeit sind durch die gesteigerte Aggregationsfähigkeit bestimmter (nicht aller) Kautschuk-Fractionen bedingt. Man muß hier zwischen der Assoziation im ungelösten Zustand, sowie in manchen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, unterscheiden, die bei allen Fractionen des Kautschuks beobachtet wird, und der Aggregationsfähigkeit bestimmter, nämlich der ursprünglich schwerer in Äther löslichen Fractionen (Gelkautschuk), im trocknen Zustand.

Die weitgehende Zerlegung des Kautschuks in Einzelfractionen und deren konzentrische chemische Untersuchung durch Titration und Ozon-Abbau, verbunden mit der Absorptionsmessung wird, so hoffen wir, die Frage der Kautschuk-Komponenten und der Konstitution des Kautschuks bedeutend fördern. Nach Ruzickas schönen Arbeiten über das Zibeton wird man auch die Möglichkeit, daß ein sehr großes Ringsystem, z. B. aus acht Isoprenen vorliegt, erneut sehr ernstlich in Betracht ziehen müssen. Die Ergebnisse des Ozon-Abbaus, der optische Nachweis des Fehlens von konjugierten Doppelbindungen, ferner die Tatsache, daß durch Titration keine „Überschuß-Doppelbindungen“<sup>10)</sup> nachweisbar sind, und die außergewöhnliche Neigung zur Cyclisierung, alles würde durch eine Ringformel befriedigend erklärt.

#### Molekulargewichts-Bestimmungen an Hydro- und Cyclo-kautschuk.

##### Nebenreaktionen der Kautschuk-Hydrierung. (H. Nielsen.)

Es sei hier noch kurz vermerkt, daß uns die Molekulargröße 600 nicht nur beim Hydro-kautschuk<sup>11)</sup> — auch bei einem nicht destillierten Präparat, das nur mit Aceton ausgekocht war — begegnet ist, sondern auch bei Cyclo-kautschuk<sup>12)</sup>. Pummerer und Koch haben bereits einen abnormen Hydrierungsverlauf beschrieben<sup>13)</sup>, wo neben Wasserstoff-Aufnahme auch ein Verschwinden nicht-hydrierter Doppelbindungen unter dem Einfluß von Platin und Wasserstoff einhergeht, vermutlich unter Ringbildung. Staudinger hat bald darauf das Verschwinden von Doppelbindungen beim Erhitzen von Kautschuk auf Temperaturen zwischen 150—250° festgestellt und als Cyclisierung gedeutet. Wir haben neuerdings eine nahezu vollständige Cyclisierung gelegentlich einer mißglückten

<sup>10)</sup> über eine Doppelbindung pro  $C_5H_8$ .

<sup>11)</sup> vergl. schon Pummerer und Koch, A. 438, 308 [1924], die an destilliertem Hydro-kautschuk Werte von 600—700 beobachtet haben.

<sup>12)</sup> Näheres hierüber siehe H. Nielsen, Dissertat., Erlangen 1926.

<sup>13)</sup> a. a. O., S. 310.

Druck-Hydrierung mit Platinmohr und Wasserstoff beobachtet<sup>13a)</sup>. Ein Versuch zur Cyclisierung mit Platinmohr und Stickstoff verlief negativ.

4.5 g Solkautschuk wurden in 0.5-proz. Lösung unter 60 Atm. Wasserstoff-Druck mit 7 g Platin mehrere Std. auf 90° erhitzt. Es wurde kein Wasserstoff aufgenommen. Das Präparat zeigte sich aber gegenüber Tetranitro-methan in Hexahydro-toluol-Lösung als gesättigt. Nur bei einem großen Überschuß an Tetranitro-methan trat schwache Gelbfärbung auf. Etwas Brom wurde von dem Präparat noch aufgenommen. Die Molekulargewichts-Bestimmung in Campher ergab einen Mittelwert von 560.

20 bzw. 26 mg Sbst., in 286 bzw. 179 mg Campher gelöst, ergaben:

Depr. 4.75 bzw. 11°. Mol.-Gew. gef. 590 bzw. 529.

Dagegen ergab ein partiell hydrierter, partiell cyclisierter Kautschuk (C 85.62, H 12.99) Werte von 1583 und 1442. Daß einem das „Doppelmolekül“ von 1200—1600 auch bei Hydro-kautschuk begegnen kann, zeigte die neuer-

### Tabellen der Molekulargewichts-Bestimmungen.

I. Lösungsmittel Campher (K = 40).

(Methode Rast.)

Kautschuk-Qualität	Mol.-Gew.	Depression in °	Auf 1 Teil Kaut- schuk kommen Teile Lösungs- mittel:
Rohlatex .....	∞	0	6.62
	∞	0	19.5
	∞	0	8.16
	∞	0	6.77
	11380	0.5	7.03
	5600	2.0	3.55
	1130	9.9	3.55
	711	8.0	7
Äther-Solkautschuk aus Rohlatex .....	1470	2.5	11.1
	1230	3.0	11.1
	1265	2.5	10.54
	1517	3.0	10.54
Äther-Solkautschuk, totgewälzt .....	1300	5.9	6.15
	1430	5.2	6
Äther-Solkautschuk .....	1410	4.5	6.3
(8 Tage fest auf 100 erwärmt)	580	4.0	6.3
Reinkautschuk .....	1620	5.0	5
(alkali-gereinigter Latex)	1260	5.0	6.34
Äther-Solkautschuk (gereinigter Latex) .	1270	6.5	4.84
	1480	5.0	5.41
Gelkautschuk (gereinigter Latex) .....	1568	6.0	4.97
	1389	4.3	6.7
Totalkautschuk, Fraktion 4 <sup>14)</sup> .....	1050	9.4	4
„ 12 .....	1120	8.9	4
„ 28 .....	1028	9.9	4

<sup>13a)</sup> Auch bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur wurde mehrmals weitgehende Cyclisierung beobachtet.

<sup>14)</sup> Diese Werte sind von Hrn. Andriessen beim Herausgreifen weit auseinanderliegender Einzelfractionen erhalten worden.

## II. Andere Lösungsmittel (Methode Rast).

Kautschuk-Qualität	Mol.-Gew.	Depression in °	Auf 1 Teil Kaut- schuk kommen Teile Lösungs- mittel:
a) Benzyliden-campher (K = 14).			
Äther-Solkautschuk aus crêpe (Feuchter)	2277	1.0	6
	1507	1.5	
Äther-Solkautschuk aus gereinigt. Latex	1755	1.0	7
	1465	1.2	
	1240	1.4	
	2177	0.8	
	1741	1.0	
b) Menthol (K = 12.4).			
Äther-Solkautschuk aus gereinigt. Latex	2274	1.2	4.5
	1948	1.4	
	2496	1.0	
	2010	1.2	
	1783	1.4	
„	2012	1.0	6
	1677	1.2	
„	2181	0.8	7
	1745	1.0	
	1454	1.2	

liche Untersuchung eines destillierten Hydro-kautschuks, dessen aceton-lösliche Fraktion 1210, 1280 und dessen aceton-unlösliche Fraktion 1565 als Molekulargröße in Campher ergab. Diese Verhältnisse müssen noch genauer studiert werden. Jedenfalls scheint das „Doppelmolekül“ bei gewissen Reaktionen stabilisiert werden zu können, und man muß mit Rückschlüssen aus Reaktionen auf die Molekulargröße des Kautschuks vorsichtig sein.

Außer der teilweisen oder vollständigen Cyclisierung tritt bei der kalten Hydrierung des Kautschuks nach Pummerer und Burkard noch eine andere Abnormität auf, nämlich die Absorption ungewöhnlich großer Wasserstoff-Mengen durch den Katalysator. Willstätter und seine Mitarbeiter haben bei der Hydrierung niemals die Bindung erheblicher Wasserstoffmengen an Platinmohr beobachtet, sie ging nie über einige ccm hinaus. Mit smoked sheets, nach Harries gereinigt, konnten auch Pummerer und Burkard niemals eine größere Wasserstoffmenge als die der Theorie ( $H_2$  pro  $C_5H_8$ ) entsprechende feststellen. Es muß dies eine zufällige Eigentümlichkeit des damals benützten, weniger reinen Kautschuks gewesen sein. Mit den neuerdings verwendeten, viel reineren Präparaten aus Totalkautschuk, dialysiertem Latex, crêpe ist es uns dagegen häufig vorgekommen, daß 4–8 g Platinmohr 2–4 l Wasserstoff absorbierten, ohne daß immer dabei Kautschuk auch wirklich hydriert wurde. Platin geht dabei zum Teil kolloidal in Lösung und läßt sich dann nur schwer vom Hydro-kautschuk trennen, vergl. darüber Pummerer und Koch<sup>11)</sup>. Die dort angeführte Druck-Filtration geklärter Lösungen durch Schottsche Glasfilter gelingt nur, wenn der Kautschuk entweder zu Hydro-kautschuk oder Cyclo-kautschuk verändert ist, bei unveränderten Kautschuk-Lösungen kaum. Dieses verschiedene Verhalten ist schon an der verschiedenen

III. Kryoskopische Messungen im Beckmann-Apparat.  
 Lösungsmittel Menthol ( $K = 12.4^{15}$ ).

Vers.-Nr.	Kautschuk-Art	Mol.-Gew. gef.	Kautschuk und Menthol in g	Depression in °	Auf 1 Tl. Kautschuk Teile Lösungsmittel
1	Äther-Solkautschuk aus gereinigt. Latex .....	1198	0.2706 g in 16 g	0.175	50
2	„	1317	0.2534 g in 15 g	0.159	50
3	„	643	0.1244 g in 12 g	0.200	100
	„	584		0.220	
4	„	594	0.0577 g in 11.14 g	0.104	200 <sup>16)</sup>
5	„	740	0.0552 g in 11.03 g	0.084	200 <sup>17)</sup>
6	Äther-Solkautschuk aus crêpe .... (Diffusions-Kautschuk)	990	0.2220 g in 11.1 g	0.251	50
7	„	504	0.1102 g in 11.02 g	0.246	100 <sup>18)</sup>
8	„	614	0.1102 g in 11 g	0.202	100 <sup>19)</sup>
		513		0.242	20)
		542		0.229	21)
9	Gelkautschuk aus Totalkautschuk	571	0.145 g in 14.5 g	0.217	100
10	Gelkautschuk aus Gelskelett durch Lösen in Benzol und Fällern mit Alkohol .....	900	0.1202 g in 12.02 g	0.138	100 <sup>22)</sup>

Viscosität vor auszusehen. Die Aufhebung der Doppelbindungen verringert die Viscosität, da die Assoziation eine konstitutive Eigenschaft ist. Wir finden in Campher dieselbe Größenordnung des Molekulargewichts für Kautschuk wie für Hydro- und Cyclo-kautschuk und sehen in diesen Veränderungen des Kautschuks im Gegensatz zu Staudinger keinen Abbau der Molekülgröße, nur eine Verringerung der Assoziationsmöglichkeit. Dies gilt allerdings nur für die nach unseren gelinden Bedingungen erhaltenen Präparate. Daß bei 270° mit Platin und Wasserstoff oder bei der Cyclisierung über 150° ein Abbau stattfindet, haben wir immer für wahrscheinlich gehalten und daher solche Temperaturen vermieden.

Unser Hydro-kautschuk, der 14% Wasserstoff und noch Spuren von kolloidalem Platin enthält, ist autoxydabel. Wir haben bei an der Luft verbliebenen Präparaten nach mehreren (5—8) Wochen über 20% Sauer-

<sup>15)</sup> Gazz. chim. Ital. **29**, II 258 [1899]. — Die Konstante wurde von uns mit Azobenzol kontrolliert und zu 12.56 gefunden. Unser Menthol zeigte im Leerversuch bei 55° nach 5 Stdn. eine Depression von 0.002°, nach 15 Stdn. 0.005°, nach 35 Stdn. 0.013°. Diese Depressionen wurden als Korrektur von der im Versuch jeweils gefundenen Depression abgezogen. 15-stdg. Rühren bei 50—55° scheint zur Herstellung einer homogenen Lösung meist nötig zu sein. Bloßes Stehenlassen genügt bei der großen Viscosität des Menthols nicht. <sup>16)</sup> 20 Stdn. bei 55° gerührt.

<sup>17)</sup> Wegen der stark schwankenden Werte bei kleinen Depressionen kamen wir von dieser starken Verdünnung ab. <sup>18)</sup> 30 Stdn. bei 50—55° gelöst.

<sup>19)</sup> 15 Stdn. bei 55—56° gerührt. <sup>20)</sup> 5 weitere Stdn. bei 55—56°.

<sup>21)</sup> 15 weitere Stdn. bei 55—60° gerührt.

<sup>22)</sup> Versuch mit Handrührer, wohl schlechter durchmischt. 30 Stdn. gelöst, ca. 55°, gelegentlich gerührt, bei Einstellung sehr lebhaft gerührt.

stoff-Gehalt feststellen können. Eine Dehydrierung zu Kautschuk findet aber nicht statt, hierin können wir Staudinger<sup>24)</sup> beipflichten. Der alte Dehydrierungsversuch von Pummerer und Burkard ist nicht stichhaltig. Wir haben ihn damals nicht mit isoliertem Hydrokautschuk, sondern mit einer primär aus Kautschuk, Platinmohr und Wasserstoff gewonnenen Lösung gemacht, die die theoretische Wasserstoffmenge absorbiert hatte (Konstanz war erreicht). In diesem Fall dürfte Wasserstoff nur an kolloidales Platin gebunden gewesen sein, wie wir es jetzt in viel größerem Umfang beobachtet haben. Ob der Wasserstoff nur als Platinwasserstoff vorhanden oder unter gänzlich gleichen äußeren Bedingungen wirklich vom Kautschuk stabil gebunden ist, läßt sich wohl schon nach der Filtrierbarkeit durch Schottische Glasfilter abschätzen, mit Sicherheit aber erst durch Isolierung und Analyse des Hydrokautschuks entscheiden. Es ist übrigens durchaus möglich, daß die Primärlösung auch einen Platin-Kautschuk-Wasserstoff enthält, der nach zweierlei Richtung zerfallen kann: 1. in Platinwasserstoff und Cyclo-kautschuk, 2. in Hydrokautschuk und Platin. Jedenfalls ist das Schutzkolloid Kautschuk für die Wasserstoff-Bindung durch Platinmohr nötig. Die Klärung dieser Verhältnisse erfordert noch weitere Versuche, die wegen ihres losen Zusammenhangs mit dem Konstitutionsproblem des Kautschuks vorläufig zurückgestellt wurden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir für die großzügige unentbehrliche Förderung unserer Arbeiten tiefgefühlten Dank.

### 385. W. Manchot und Fr. Kaeß: Über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel (II. Mittel.).

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]  
(Eingegangen am 14. September 1927.)

In Fortsetzung meiner früher publizierten Versuche über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel<sup>1)</sup> haben wir eine Reihe von Studien über die Frage angestellt, wie die Reduktion zur Einwertigkeit bei den genannten Metallen zustande kommt. Es ist jetzt gelungen, einen viel besseren Einblick in diese Vorgänge zu gewinnen, als dies früher möglich war. Unsere Versuche haben sich zuerst mit dem Nickel beschäftigt, weil hier die Verhältnisse am einfachsten zu übersehen sind.

Darstellung von Nitroso-nickel(I)-mercaptid,  $\text{Ni}(\text{NO}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Für die Darstellung dieser Verbindung kann man entweder von Nickelsalz, Mercaptan und Kalilauge oder von fertigem Nickel(II)-mercaptid ausgehen. Im ersteren Falle bringt man z. B. 8.2 g Nickelacetat (1 Mol.), welches in möglichst wenig lauwarmem Wasser gelöst wurde, mit 3.7 g KOH, ebenfalls in möglichst wenig Wasser gelöst, innerhalb einer Stickoxyd-Atmosphäre zusammen und setzt dann dem ausfallenden grünen Nickelhydroxyd 8.2 g Mercaptan ebenfalls innerhalb der Stickoxyd-Atmosphäre mittels einer geeigneten apparativen Anordnung zu. Der Nickel-Niederschlag wird durch den Mercaptan-Zusatz schokoladenbraun, ändert aber unter der Einwirkung des Stickoxydes aufs neue seine Farbe, welche allmählich in dunkelgrün über-

<sup>24)</sup> B. 57, 1207 [1924].

<sup>1)</sup> B. 59, 2445 [1926].