

hielt 12—13% S, statt 16.1%, war also nicht völlig rein. Die weitere Reinigung ließe sich wohl hier durch Umkrystallisieren erreichen.

Verfährt man umgekehrt — gibt man das Benzophenonchlorid (23.7 g = 0.1 Mol.) in Portionen zu der alkoholischen Lösung von Natriumsulphydrat und verwendet weiter einen Überschuß desselben (0.3 Mol. statt 0.2 Mol.), so tritt keine Blaufärbung ein, sondern aus der gelblichen Reaktionslösung scheidet sich sehr bald das Dibenzhydridisulfid ab, in einer Ausbeute von ca. 70% (Schmp. 152—153°, aus Aceton).

In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht dieses Produkt, wenn man zuerst, wie oben beschrieben, durch Einwirkung von Natriumsulphydrat auf Benzophenonchlorid Thio-benzophenon herstellt und dieses dann, ohne es zu isolieren, durch nachträglichen Zusatz der alkoholischen Lösung von einem weiteren Mol. Natriumsulphydrat reduziert. Das Reaktionsprodukt ist sofort fast rein. Schmp. 152°.

0.2880 g Sbst.: 0.3390 g BaSO₄. — C₂₆H₂₂S₂. Ber. S 16.1. Gef. S 16.17.

Zersetzung des Dibenzhydridisulfids.

(Bearbeitet von H. Freudenberger und I. Siegwart.)

10 g Disulfid werden in einem Kölbchen im Hochvakuum zersetzt und die Zersetzungsprodukte neben etwas unzersetztem Disulfid überdestilliert. Durch fraktionierte Destillation in absolutem Vakuum konnten Diphenylmethan (Sdp._{0.05} 68°) und Thio-benzophenon (Sdp._{0.05} 116°) getrennt werden. Im Kolbeurückstand wurden Tetraphenyl-äthylen und Schwefel, die durch Aceton getrennt wurden, nachgewiesen.

237. Rudolf Pummerer, Albrecht Andriessen und Wolfgang Gündel: Über Reinigung und Fraktionierung von Kautschuk (7. Mitteilung¹).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. April 1928.)

I. Die Alkali-Reinigung bei Latex-Konzentrat.

Stickstoff-haltige Verunreinigungen im ammoniak-konservierten Latex (Andriessen).

Bei der Alkali-Reinigung von Latex¹) hat sich herausgestellt, daß frischer und ammoniak-konservierter Latex sich verschieden gegen Alkali verhalten. Jener wird schon kalt davon durch Eiweiß-Abbau verändert, wie O. de Vries und Beumée Nieuwland unabhängig von uns gefunden haben, dieser erst bei 50°, und rahmt erst dann in befriedigender Weise auf.

Versuche mit dem Latex-Konzentrat „Revertex“ haben weiter gezeigt, daß der ammoniak-konservierte Latex auch noch in anderer Weise verändert ist. Pummerer und Pahl haben ihren „Totalkautschuk“, der aus ammoniak-konserviertem Latex mit Alkali gewonnen war, als eiweiß- und stickstoff-frei beschrieben. Diese Angabe ist korrekturbedürftig. Er ist mit großer Wahrscheinlichkeit wohl ziemlich eiweiß-frei, aber

¹) vergl. B. 60, 2148, 2152, 2163, 2167 [1927].

nicht ganz stickstoff-frei. Der Stickstoff-Gehalt, der auch bei gründlichster und verlängerter Alkali-Behandlung von 50⁰ noch vorhanden ist, kann von 0.15—0.4% variieren. Der Stickstoff wurde anfangs übersehen, weil er sich qualitativ nach Lassaigne in einigen geprüften Fällen nicht erkennen ließ; dasselbe war bei einer quantitativen Dumas-Bestimmung mit der üblichen Einwage der Fall. Auch stimmten die Kohlenwasserstoff-Analysen annähernd auf 100%. Neuerdings haben wir gefunden (Andriessen), daß in manchen Präparaten die erhebliche Stickstoff-Menge von 0.4% auftreten kann. Wenn man mit reduzierter Kupfer-Spirale verbrannte, zeigte sich bei der C-H-Bestimmung in diesem Falle ein Defizit von ca. 0.4% gegen 100%. Eine Substanz mit 0.4% Eiweiß-Stickstoff müßte wegen des im Eiweiß vorhandenen Sauerstoffs ein Defizit von ca. 1% ergeben. Also ist der nach der Alkali-Reinigung verbleibende Stickstoff-Rest bei ammoniak-konserviertem Latex kein Eiweiß-Stickstoff, sondern Amin-Stickstoff, wohl entstanden durch Einwirkung von Ammoniak auf Latex während der mehr oder weniger langen Konservierungsdauer. Ein Präparat von Gelkautschuk (N = 0.4%), in Benzol-Lösung einen Tag mit verd. Natronlauge unter Rückfluß gekocht, gab auch keine Aminosäuren an die Natronlauge ab. Die neutralisierte wäßrige Lösung gab keine Ninhydrin-Reaktion; ebensowenig der Kautschuk selbst, wenn er mit dem Reagens gekocht wurde.

Der hier vermutete Einfluß der Ammoniak-Konservierung auf den Stickstoff-Gehalt des „Totalkautschuks“ ließ sich auch bestätigen durch Anwendung des Alkalireinigungs-Verfahrens auf Latex-Konzentrat. Gewöhnlicher „Revertex“, wie ihn die Metallbank nach dem Hauserschen Verfahren erzeugt, oder besser ein spezieller „Revertex A“, der bei der Dialyse der Natronlauge am Schluß unseres Prozesses nicht wie jener koaguliert und daher geeigneter ist²⁾, liefert einen Totalkautschuk von nur 0.04—0.1% Stickstoff-Gehalt (Kjeldahl). Ob dieser Rest von unangegriffenem, doch in den Tröpfchen eingeschlossenem Eiweiß kommt, oder etwa einem hochmolekularen Amin zugehört, können wir noch nicht sagen. Unsere Revertex-Versuche stehen jedenfalls in bestem Einklang mit den oben erwähnten Ergebnissen von O. de Vries und Beumée Nieuwland, die frischen Latex in den Tropen durch kalte Natronlauge bis auf 0.02% Stickstoff reinigen konnten³⁾. Da im Latex Methylamin nachgewiesen ist, besteht natürlich die Möglichkeit, daß auch schon hier etwas Stickstoff amin-artig an Kautschuk gebunden wird.

Wenn man den obigen „Totalkautschuk“ mit Äther extrahiert, dann hinterbleibt, wie früher beschrieben, der „Gelkautschuk“, in dem dann die stickstoff-haltige Verunreinigung auf 0.17% N angereichert ist. Die weitere Umfällung und Untersuchung dieses Gelkautschuks ist noch in Arbeit.

Man kann ein Präparat von den Eigenschaften des umgefällten Gelkautschuks auch erhalten, wenn man Gelskelett aus Crêpe in Benzol quellen läßt und nach einigen Wochen die abgeheberte klare Benzol-Lösung fällt (s. unten). Ein solches Präparat zeigte bei guter Gesamtanalyse noch einen

²⁾ Wir erhielten diesen durch die Freundlichkeit von Hrn. E. A. Hauser, dem wir auch hier unseren besten Dank aussprechen.

³⁾ Die Ergebnisse von O. de Vries und Beumée Nieuwland sind von uns in der Zeitschrift Kautschuk 1926, S. 86 eingehend besprochen worden.

Stickstoff-Gehalt von 0.15%. Solche Stickstoffwerte kommen auch bei „Solkautschuk“ aus Crêpe häufig vor (s. unten). Deswegen glauben wir nicht, daß die außerordentlich geringe Löslichkeit der Kautschuk-Komponente Gelkautschuk nur durch eine stickstoff-haltige Verunreinigung vorgetäuscht wird. Natürlich bemühen wir uns, auch die letzten Verunreinigungen zu beseitigen, um die Kohlenwasserstoff-Natur des Gelkautschuks außer jeden Zweifel zu stellen.

II. Die fraktionierte Äther-Extraktion verschiedener Latex- und Rohkautschuk-Präparate.

Der Zweck dieser Arbeit, die statt der Feuchterschen „Diffusion“ im Standgefäß eine fortlaufende Fraktionierung in strömendem Äther vornimmt, war der: 1. verschiedene Kautschuk-Präparate unter vergleichbaren Bedingungen auf ihren Gehalt an Solkautschuk zu untersuchen und dadurch wenigstens nach einer Richtung zu definieren, 2. die Wirkung verschiedener Vorbehandlung (Natronlauge, Aceton-Extraktion, Wärme) dabei festzustellen, und 3. auch aus den Rohkautschuk-Sorten reine Fraktionen zur analytischen Untersuchung auf möglichst einfache Weise^{3a)} herauszuholen, wie es für Latex schon früher durchgeführt wurde.

Die Apparatur.

Zur Fraktionierung des Kautschuks bedienen wir uns eines Überlauf-Extraktors nach nebenstehender Zeichnung, wie ihn zuerst H. Miedel im Erlanger Laboratorium für diesen Zweck angewandt hat⁴⁾.

Im Schließkolben A (1.5 l), von dem mehrere zum Auswechseln existieren, befindet sich trockner Äther, der durch ein auf ca. 50—60° temperiertes Wasserbad mit elektrischer Heizung im lebhaften Sieden gehalten wird. Die Dämpfe steigen durch ein mit Asbestpapier isoliertes Rohr hoch und werden im absteigenden Kühler so kondensiert, daß daraus ein stetiger dünner Äther-Strahl abläuft und im Fallrohr auf den Boden des Kolbens B (3.5 l) gelangt. Hier extrahiert er den Kautschuk, die entstehende Lösung fließt dauernd durch das Überfallrohr in den Kolben A zurück. Um das gelegentliche Übertreten hochgerissener Gelbrocken zu verhüten, ist vor dem Überfallrohr ein versilbertes, engmaschiges Kupferdrahtnetz (wie für Spiralen üblich) eingehängt. Einige Zentimeter über dem Ablaufspiegel ist im Fallrohr eine kleine Öffnung angebracht, um die bei a eintretende trockne, luft-freie Kohlensäure nach b entweichen zu

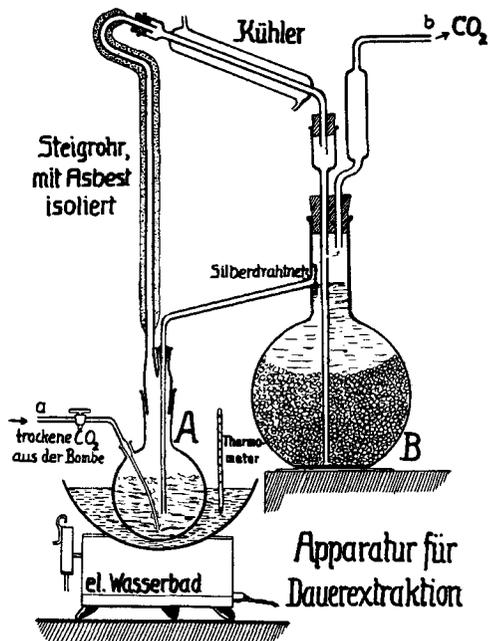


Fig. 1.

^{3a)} Man kann durch Vorfällung und folgende Reinigung mit alkoholischem Kali analyseureine und äther-lösliche Kautschuk-Präparate auch aus technischem, mastiziertem Kautschuk erhalten, wie Pummerer und Koch A. 488, 824 [1924] gezeigt haben. Diese Präparate haben auch sehr gute Stfcckstoffwerte (< 0.05 %).

⁴⁾ Für die Ausätherung von Flüssigkeiten von Schacherl ähnlich angegeben.

lassen. Von hier passiert das Gas eine leere Flasche und ein Quecksilber-Ventil, um bei Druckschwankungen oder Betriebsstörungen das Rücksaugen von Luft auszuschließen. Das Einleiten von Kohlensäure verhindert Siedeverzug in A und Oxydation des Kautschuks. Die Ausmaße der Apparatur gestatten die Extraktion von 100 g Rohkautschuk. Schätzungsweise ist in 2 Stdn. der ganze Äther 1-mal durchgesetzt.

Als „Fraktion“ bezeichnen wir im allgemeinen die jedesmal in 24 Stdn. übergegangene Kautschuk-Menge, nur die erste Fraktion wird ausnahmsweise nach 6 Stdn. abgenommen, da sich anfangs sehr viel Kautschuk löst und die Lösung in A dann zu viscos wird. Die Isolierung des Kautschuks gestaltet sich folgendermaßen: Der Kolben A wird ausgewechselt, die Hauptmenge des Äthers bei 45° im Kohlensäure-Strom abgedampft, und schließlich werden im Hochvakuum während mehrerer Stunden bei 45° die letzten Äther-Reste verjagt. Der Kautschuk wird zur Aufbewahrung unter Kohlensäure eingeschmolzen⁵⁾.

Ergebnisse.

Folgende Kautschuk-Sorten wurden der Dauer-Extraktion in dem beschriebenen Apparat unterworfen: 1. Gereinigter „Totalkautschuk“, aus konserviertem Latex nach Pummerer und Pahl mittels Natronlauge hergestellt, 2. dialysierter, mit Ammoniak konservierter Roh-Latex (*Plantagen-Hevea-brasiliensis*), 3. Crêpe, 4. Smoked sheet. Die letzten beiden vor und nach erfolgter Aceton-Extraktion. Beim aceton-extrahierten Smoked mußte der Äther besonders langsam sieden wegen der Gefahr der Zerfaserung. Daher der abnorm langsame Anstieg dieser Kurve.

Die Ergebnisse sind in Figur 2 (S. 1587) dargestellt, indem die Extraktionszeit in Stunden als Abszisse, die in der betreffenden Zeit vom Äther gelöste Kautschuk-Menge, in Prozenten der Gesamtmenge, als Ordinate aufgetragen ist.

1. „Totalkautschuk“, aceton-extrahiert (Andriessen): Pummerer und Pahl⁶⁾ haben nach dem von Feuchter bei „Smoked“ angegebenen Verfahren durch Stehenlassen mit Äther nach öfterem Erneuern des Lösungsmittels ihren „Totalkautschuk“ in „Sol-“ und „Gelkautschuk“ zerlegt und bei einem Präparat 35% Gelkautschuk erhalten. Bei unserer kontinuierlich wirkenden Arbeitsweise zeigt sich, daß nach etwa 40-stdg. Extraktion, nachdem 65—70% des Totalkautschuks in Lösung gegangen sind, ein deutlicher Knick in der Kurve eintritt. Es wird nachher nur mehr sehr wenig Kautschuk extrahiert; die pro 24 Stdn. ausgelaugte Menge schwankt zuletzt zwischen 0.2—0.3% des Ausgangsmaterials. Rückstand wie gelöste Spuren sind offenbar als Gelkautschuk (s. oben) zu bezeichnen. Man kann daraus, daß die Löslichkeit des Rückstandes vom 10. bis zum 30. Tage annähernd die gleiche bleibt, schließen, daß der Gelkautschuk, soweit er hier der Lösung anheimfällt, ziemlich einheitlich ist. Es liegt ja zwar keine eigentliche Bestimmung der Löslichkeit vor, aber doch eine Messung der Lösungs-Geschwindigkeit. Die geringen Kautschuk-Mengen, die hinter dem Knick noch in Lösung gehen, erweisen sich auch dadurch als Gelkautschuk, daß sie zum Unterschied von den ersten 4 Fraktionen (Solkautschuk) nach der Isolierung viel langsamer wieder in Äther hereingehen und bei längerem Lagern diese Fähigkeit immer mehr einbüßen.

⁵⁾ Wenn in einem besonderen Fall das längere Sieden der Äther-Lösung von Kautschuk in A unerwünscht ist, kann man die Kautschuk-Lösung fortlaufend A entnehmen und eindampfen. Den abgedampften Äther muß man dann B wieder zuführen.

⁶⁾ B. 60, 2151 [1927].

Fraktionierung ohne Koagulation: Der alkali-gereinigte Latex läßt sich auch ohne vorherige Koagulation in Lösungsmitteln aufnehmen und einer Fraktionierung unterwerfen. Dies gelingt am besten nach H. Miedel, wenn man dem Kautschuk-Lösungsmittel (Hexahydro-toluol) ein anderes Solvens zusetzt, das die Benetzung der nassen Kohlenwasserstoff-Teilchen vermittelt, z. B. Aceton. Man nimmt z. B. 1 ccm gereinigten Latex (10-proz.) in 30 ccm eines Gemisches aus gleichen Volumteilen Hexahydro-toluol und Aceton auf. Dabei bleibt ein erheblicher Teil (52—55 %) ungelöst, während der Solkautschuk im Betrag von 45—48 % in Lösung geht und mit seinen üblichen Eigenschaften aus der Hexahydro-toluol-Lösung isoliert wird, nachdem man diese vorher durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von Aceton befreit und nachher getrocknet hat. Der unlösliche Anteil ist in diesem Fall nicht reiner Gelkautschuk, sondern enthält noch Sol, da die Phase Hexahydro-toluol-Aceton-Wasser das Sol nicht sehr gut löst.

Der Versuch zeigt aber, daß das Unlösliche auch ohne Koagulation vorhanden und wahrscheinlich als „Hüllsubstanz“ im Sinne von Freundlich und Hauser zu deuten ist. Auch ungereinigter konservierter Latex, der an die üblichen organischen Solvenzien, z. B. Benzol, den Kautschuk-Kohlenwasserstoff außerordentlich schwer abgibt, läßt sich in Hexahydro-toluol-Aceton aufnehmen, aber — offenbar wegen der Eiweiß-Hüllen — schlechter als alkali-gereinigter Latex.

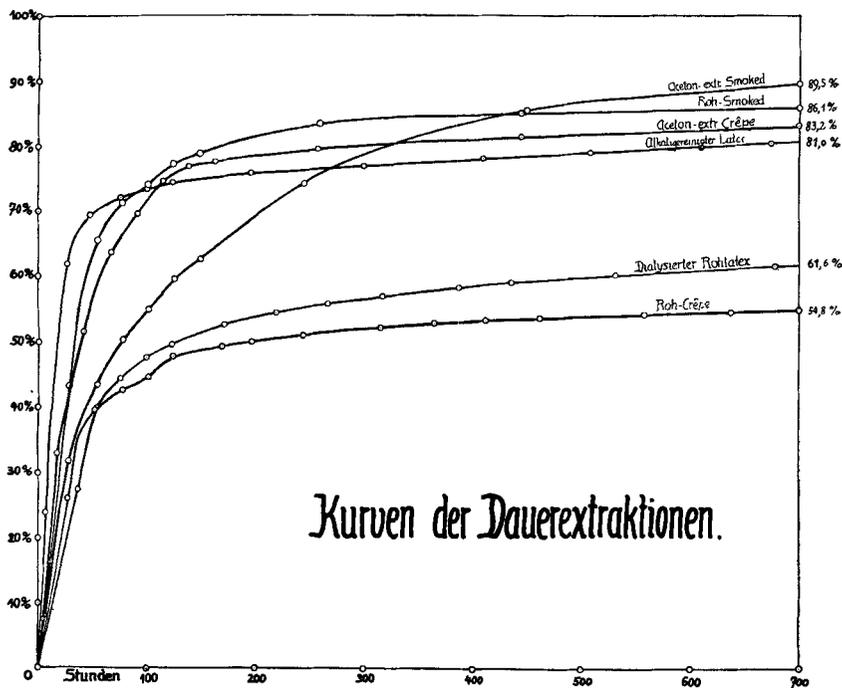


Fig. 2.

2. Ammoniak-konservierter Latex, wie zur Alkali-Reinigung (1) verwendet, jedoch nur durch Dialyse von wasser-löslichen Stoffen befreit, dann koaguliert und mit Aceton extrahiert. Bei diesem Material, das noch das gesamte Eiweiß enthält, steigt die Kurve viel langsamer an, und nach 850 Stdn. ist noch nicht so viel extrahiert, wie bei Totalkautschuk nach 50 Stdn. Ein Knick ist auch hier zu erkennen, wenn auch weniger deutlich.

3. Para-Crêpe (Gündel): a) Der Kurven-Verlauf bei der Extraktion eines rohen Para-Crêpe (3a) ist außerordentlich ähnlich dem vorigen. Die Extraktion geht relativ langsam vor sich, der Knick ist ebenfalls angedeutet. Sehr auffallend ist bei dem untersuchten Präparat, daß schon, nachdem 52% extrahiert sind, ein Zustand sich einstellt, bei dem nur mehr sehr geringe Mengen in Lösung gehen. Der untersuchte Crêpe enthält also 48% Gelskelett.

b) Eine Wiederholung dieses Versuches mit demselben Crêpe, der vorher mit Aceton extrahiert war (Kurve 3b), ergab ein wesentlich anderes Bild. Zunächst zeigte sich der frisch mit Aceton extrahierte und im Hochvakuum vom Aceton befreite Crêpe überhaupt völlig ungeeignet für die Fraktionierung mit Äther, weil er sehr stark aufquoll und in winzige Flocken zerfaserte, die vom Silberdrahtnetz nicht zurückgehalten werden konnten. Nach 3 Monate langem Lagern unter Kohlensäure war dieser Übelstand behoben. Jetzt holte die Äther-Extraktion aus dem Material den Solkautschuk rascher und in größerer Menge heraus als ursprünglich. Nach 45 Stdn. waren bereits 55% in Lösung gegangen, nach 150 Stdn. stellte sich der stationäre Zustand ein, bei dem nur mehr sehr wenig in Lösung ging. Der nach 700 Stdn. hinterbleibende Rückstand (Gelskelett) betrug nur mehr 16.8% der Ausgangssubstanz. Derselbe aceton-extrahierte Crêpe, jedoch 1½ Jahre gelagert, gab dann bei der Extraktion mit Äther einen größeren Rückstand von Gelskelett, nämlich 28.1%. Beim Lagern des durch warme Aceton-Behandlung desaggregierten Crêpe-Kautschuks hat sich also ein Teil des ursprünglich (a) vorhandenen Gelkautschuks zurückgebildet⁷⁾.

Die Methode der Äther-Extraktion gestattet auch, in bequemer Weise aus Crêpe analysenreinen Solkautschuk herzustellen. Beim aceton-extrahierten Crêpe war die erste Fraktion fast stickstoff-frei, farblos und gab gute Analysen-Werte (0.1338 g Sbst.: 0.4326 g CO₂, 0.1428 g H₂O, entspr. C 88.18, H 11.94). Bei Roh-Crêpe war dies erst bei der 3. Fraktion der Fall. Die hohen Fraktionen ab 9 sind — wohl infolge geringfügiger Zerfaserung des Gelskeletts — nicht mehr analytisch rein (Fraktion 10: C 87.74, H 11.75) und enthalten mehr Stickstoff.

Die Zunahme des Stickstoff-Gehaltes mit der Fraktionzahl geht aus folgender Reihe hervor; N-Gehalt nach Dumas:

Fr. 1: 0.05 %	Fr. 7: 0.33 %
Fr. 3: 0.13 %	Fr. 9: 0.46 %
Fr. 5: 0.20 %	Fr. 10: 0.50 %

Das nach der Extraktion hinterbleibende Gelskelett lieferte folgende Analysenzahlen:

.. C 81.35, H 11.06, N 2.06, Asche 1.02, O-Rest 4.51.

Daraus berechnet sich der Eiweiß-Gehalt des Gelskeletts aus Crêpe zu ca. 13%. Um auch aus Crêpe möglichst reinen Gelkautschuk zu gewinnen, ließen wir das Gelskelett in Benzol 6 Wochen quellen, hebten

⁷⁾ Über die Rückbildung von unlöslicher Kautschuksubstanz aus bestimmten Fraktionen des Solkautschuks beim Lagern vergl. auch R. Pummerer, Vortrag Essen, Kautschuk 1927, 234; ferner vergl. die jahrelangen Dauer-Lagerversuche von Paul Bary und E. Fleurent, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 947 [1927] mit Rohkautschuk; terner Bary, Rev. Gen. Caout. IV, 31, 3 [1927], die ebenfalls die Vermehrung des unlöslichen Anteils durch Lagern zeigen.

die über den Flocken stehende klare Benzol-Lösung ab, dampften im Vakuum ein und trockneten im Hochvakuum bei 50°. Der hinterbleibende Gelkautschuk, ein nur schwach gelblich gefärbtes, zähes Material, gab folgende Werte:

0.2181 g Sbst.: 0.3 ccm N (15.5°, 733.5 mm). — 0.1284 g Sbst.: 0.4154 g CO₂, 0.1363 g H₂O.

[C₅H₈]_x. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 88.23, H 11.88, N 0.15.

Die C-H-Bestimmung war in diesem Fall noch ohne reduzierte Kupferspirale ausgeführt worden.

In 2-proz. Benzol-Lösung liefert dieser mehrere Wochen lang gelagerte Gelkautschuk eine hochviscose Gallerte, während die obige Fraktion 2 des Solkautschuks von annähernd gleichem Stickstoff-Gehalt (ca. 0.1%) eine richtige, wenn auch, wie immer, viscose Lösung gibt. Frisch dargestellt, ist der umgefällte Gelkautschuk vollständig äther-löslich, wenn auch langsamer als Solkautschuk. Beim Lagern bildet sich aber allmählich wieder eine äther-unlösliche Base, wodurch sich das Präparat von den ersten Solkautschuk-Fractionen unterscheidet.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch die Totalanalyse des untersuchten „Crêpe“ mitgeteilt: 3.5% Wasser und Harze gingen bei der Extraktion mit Aceton heraus. Der getrocknete Rückstand gab C 87.27, H 11.88, N 0.57 (Dumas), 0.37 (Kjeldahl); Asche 0.22.

c) Um die merkwürdige Wirkung der Aceton-Extraktion auf den Crêpe-Kautschuk, die sich in dem Auftreten einer um 30% erhöhten Solzahl kundgab, aufzuklären, wurde untersucht, ob es sich mehr um eine thermische Wirkung oder um eine Folge der Vorquellung in Aceton handelt.

5 g Roh-Crêpe, fein zerkleinert, wurden unter Kohlensäure eingeschmolzen und 6 Tage lang auf 60° erwärmt. Andererseits 5 g, fein zerkleinert, 6 Tage lang bei Zimmer-Temperatur mit Aceton angesetzt, dann der Kautschuk isoliert. Nun wurden beide Proben mit einem unbehandelten Vergleichs-Crêpe 1-proz. mit Äther angesetzt, täglich 2-mal kurz umgeschüttelt und nach 6 Tagen die Sol-Lösung vom Ungelösten abgegossen und nachgewaschen. Die erwähnte Probe gab einen stark zerfaserten Rückstand und etwas trübe Lösung. Die mit Aceton behandelte Probe zeigte diese Erscheinung in geringerem Maße. Im ersten Fall waren 82.3% Solkautschuk herausgeholt worden, im zweiten Fall 56.7%, beim Vergleichs-Crêpe nur 40%. Der größere Teil der Wirkung bei der Aceton-Kochung ist also als Wärme-Effekt zu betrachten. Freilich erscheint der Quellungs-Effekt im vorliegenden Versuch zu klein, weil bei Zimmer-Temperatur und nicht bei 56° (dem Siedepunkt des Acetons) gemessen.

Gelskelett aus Roh-Crêpe (40% Ausbeute) blieb 1 Jahr lang unter CO₂ eingeschmolzen liegen und wurde dann mit Äther in der Standextraktion geprüft. Es wurde jetzt in anderem Tempo Kautschuk an Äther abgegeben, und zwar 4.6% Kautschuk mehr als nach der Extraktionskurve vom vorigen Jahre hätte in Lösung gehen dürfen. Beim Lagern des Gelskeletts hat sich also wieder äther-löslicher Solkautschuk nachgebildet. Dasselbe Gelskelett enthielt nach 30-tägigem Erwärmen auf 60–65° 27.5% Solkautschuk.

4. Smoked sheet (Gündel): Während man beim Ansetzen von „Smoked“ nach Feuchter mit Äther und öfterem Umschütteln keine klaren Äther-Lösungen und ziemlich stickstoff-haltige Sol-Fractionen erhält, leistet

unsere kontinuierliche Extraktion bei vorsichtiger Handhabung recht gute Dienste. Der Solkautschuk geht sehr rasch in Lösung, die Kurve zeigt einen ziemlich ausgeprägten Knick bei 70% Extraktion nach 60–70 Stdn.; Endwert nach 700 Stdn. 86% Solkautschuk. Der hohe Solwert bei „Smoked“ kann, wenn er sich an anderen Präparaten bestätigt, damit zusammenhängen, daß dieser Rohkautschuk beim Räuchern ca. 6–10 Tage lang auf 40–50° erwärmt wird.

Die ersten beiden Fraktionen, die beim Roh-Crêpe bernsteingelb gefärbt waren, sind hier intensiv orange. Die dritte Fraktion ist farblos, praktisch stickstoff-frei und analysenrein (C 88.17, H 11.84). Die Viscosität, namentlich der niederen Fraktionen, ist höher als bei den anderen Kautschuk-Sorten. Die hohen Fraktionen enthalten auch hier etwas mehr Stickstoff. Die Fraktionen 1, 3, 5, 7, 9, 10 lieferten folgende Stickstoff-Zahlen (Dumas): 0.06, 0.14, 0.13, 0.15, 0.25, 0.34. Dabei ließ man den Äther möglichst langsam laufen, um keine Fasern aus dem Extraktionsgut aufzuschlämmen. Bei raschem Betrieb enthalten die letzten Fraktionen 0.7% N.

Das Gelskelett aus „Smoked“ (13% vom Ausgangsmaterial) lieferte: C 77.89, H 10.90, N 3.26, Asche 1.91, O-Rest 6.04. Hiernach errechnet sich der Eiweiß-Gehalt zu 20.4%. Der als Ausgangsmaterial verwendete „Smoked“, nach Abgabe von 3.4% Wasser und Harz an Aceton, lieferte: C 87.02, H 11.98, N 0.46 (Kjeldahl), Asche 0.3.

III. Beziehungen zwischen Solkautschuk und Gelkautschuk.

Das zahlenmäßige Verhältnis von Sol- zu Gelkautschuk muß in jedem Präparat ermittelt werden und hängt von der Vorgeschichte ab. Die wechselseitigen Übergänge zwischen äther-löslichem und äther-unlöslichem Kautschuk, die der Industrie schon lange bekannt sind, aber erst jetzt systematisch untersucht werden⁸⁾, sind durch die Vorstellung eines von beiden Seiten erreichbaren Gleichgewichts⁸⁾ gut zu erklären. Dabei ist es nebensächlich, ob man die beiden Hauptbestandteile als Sol- (Diffusions-) und Gelkautschuk oder als α - und β -Kautschuk (P. Bary⁸⁾ und neuerdings Bary-Hauser⁹⁾) bezeichnet. Es ist aber von dem einen von uns (Pummerer) im Essener Vortrag⁸⁾ bereits darauf hingewiesen worden, daß an dem vermuteten „Gleichgewicht“ zwischen den beiden Kautschuk-Formen nicht alle Sol-Fraktionen gleichmäßig teilnehmen. Denn die leichtest löslichen bilden bei Zimmer-Temperatur bei 1½-jähriger Beobachtung überhaupt keine nachweisbaren Gel-Mengen, bei 0° und 3 Monate langer Beobachtung nur Spuren (Gündel). Die Gel-Bildung betrachten wir als einen Ordnungsvorgang kolloidchemischer (oder sogar kristallographischer) Natur, der durch übermolekulare Kräfte zustande kommt und also dem Wesen nach wahrscheinlich als eine Assoziation, nicht als eine Polymerisation durch Hauptvalenzen zu betrachten ist. Die Aufklärung wird hoffentlich die nähere titrimetrische und Ozon-Untersuchung verschiedener Gelkautschuke bringen, deren Darstellung in der 4. und in dieser Abhandlung beschrieben

⁸⁾ vergl. Fußnote 7.

⁹⁾ Kautschuk 1928, 97. Es ist dort nicht ganz klar ausgesprochen, ob unser Gelkautschuk oder die äther-unlösliche Phase (= Gelskelett Feuchter) als β -Kautschuk bezeichnet werden soll, die nach obigen Analysen 13–20% Eiweiß enthält. Ich nehme das erstere an, wie überhaupt endgültige Gleichgewichts-Studien nur an den reinsten Fraktionen anzustellen sind.

ist. Dabei muß auch noch die Bedeutung kleiner Mengen von Fremdkörpern für den Gelbildungs-Vorgang studiert werden. Denn die vorliegende Arbeit zeigt, daß gerade jene Sol-Fraktionen, in denen Gel-Bildung stattfindet, im Stickstoff etwas höher (0.2—0.5%) liegen. Andererseits läßt sich aber auch Gelkautschuk von nur 0.15% Stickstoff-Gehalt (wie typischer Solkautschuk) gewinnen. Vielleicht fehlen jenen ersten Sol-Fraktionen, die keine Gel-Bildung zeigen, nur die Keime oder die Katalysatoren für die Gel-Bildung. Unter dieser Voraussetzung wäre es möglich, den gesamten Solkautschuk in das Gel-Gleichgewicht einzubeziehen, wie Bary und Hauser es tun, und dadurch eine einfachere Vorstellung gewinnen.

Hier sei auch noch vermerkt, daß es nach einem Verfahren von R. Pummerer, H. Kroepelin und H. Miedel gelingt, Gelkautschuk (und gelkautschuk-haltigen Rohkautschuk) relativ rasch und leicht in organische Lösung zu bringen, also zu „peptisieren“, wenn man den Lösungsmitteln geringe Mengen von Basen (Ammoniak¹⁰), aliphatische Amine, Piperidin) oder Säuren (Essigsäure, Brom-benzoensäure u. a.) zusetzt¹¹).

238. Rudolf Pummerer und Wolfgang Gündel: Über Darstellung und Molekulargröße des Isokautschuk-nitrons (8. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 12. Juni 1928.)

Unter Wiederaufnahme älterer Versuche von Angeli, Alessandri und Pegna¹), sowie Alessandri²) und Bruni³) haben neuerdings G. Bruni und E. Geiger⁴) die Einwirkung aromatischer Nitrosoverbindungen auf Kautschuk mit bemerkenswertem Erfolg untersucht. Die früheren Arbeiten waren mit Nitroso-benzol nur zu einem Körper $C_{68}H_{61}N_5O_9$ gekommen. Neuerdings wurde festgestellt, daß auf eine Isoprengruppe ein Molekül der Nitrosoverbindung in den Kautschuk eintritt. Es reagieren aber mit C_5H_8 , wie schon die früheren Autoren gefunden hatten, tatsächlich drei Moleküle der Nitrosoverbindung, wenn man Kautschuk in Benzol-Lösung 15 Min. damit am Wasserbade erwärmt. Von grün wird die Lösung durch schmutziggriin schließlich braunrot. Nach dem Erkalten wird in Petroläther gegossen, worauf sich gelbe Flocken der Zusammensetzung $[C_{11}H_{11}ON]_x$, Zers.-Pkt. 135—140°, abscheiden. Ausbeute 94—98% d. Th. Es ist also ein Nitroso-benzol mit C_5H_8 unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff zusammengetreten. Diese reduzieren ein zweites Molekül Nitroso-benzol zu Phenyl-hydroxylamin, das mit einem dritten Azoxybenzol liefert. Dieses wurde aus der Mutterlauge isoliert. Das entstandene Kautschuk-Derivat wird als Nitron eines Isokautschuks aufgefaßt:

¹⁰) Beobachtung Andriessen.

¹¹) vergl. Kautschuk 1927, 1170. Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

¹) Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5], 19, I 650 [1910].

²) ebenda [5], 24, I 62 [1915]; C. 1915, I 1210.

³) ebenda [5], 30, I [1921]; C. 1922, II 1259; C. 1910, II 302; s. a. Kautschuk 1927,

⁴) Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5], V, 823 [1927].