

$\frac{1}{1000}$  Mol. Kaliumbromid gibt  $-\Delta = 88$  und  $\text{Ag} = 0.2/\frac{1}{1000}$  Mol.,  $\frac{1}{1000}$  Mol. Kaliumbromid +  $\frac{1}{100}$  Mol. Ammoniumnitrat gibt  $-\Delta = 86$ .

Bei größeren Mengen Kaliumbromid nimmt die erniedrigende Wirkung ab, und für  $\frac{1}{100}$  Mol. Kaliumbromid ist  $-\Delta = 13$ , weil hier schon die Stabilisierung des gelösten Silbers durch Bildung des Doppelsalzes  $\text{AgBr}$ ,  $\text{KBr}$  einsetzt.

Bei Zusätzen von Kaliumjodid muß wegen der sehr geringen Löslichkeit von Silberjodid im Ammoniakwasser die Erniedrigung viel stärker sein als bei den anderen Halogeniden.

$\frac{1}{10000}$  Mol. Kaliumjodid gibt  $-\Delta = 91$  und  $\text{Ag} = 0.14/\frac{1}{1000}$  Mol.

Größere Mengen, wie etwa  $\frac{1}{100}$  Mol. Kaliumjodid, geben  $-\Delta = 70$ , sind also weniger wirksam, weil die Bildung des stabileren Doppelsalzes  $\text{AgJ}$ ,  $\text{KJ}$  entgegenwirkt.

Mißt man den zeitlichen Verlauf der Auflösung des Silberpulvers im Ammoniakwasser bei Zusatz von Kaliumchlorid, so findet man, daß  $-\Delta$ , d. h. die Hemmung, mit der Zeit zunimmt, z. B. 35 in 17 Tagen, 42 in 47 Tagen, 50 in 125 Tagen, d. h. es wirkt das Chlorid nicht als solches hemmend auf die Oxydation des Silbers durch den gelösten Sauerstoff, sondern es bildet sich der hemmende Niederschlag mit steigender Konzentration des gelösten Silbers in zunehmendem Maße.

Schluß: Die bei erhöhenden und bei erniedrigenden Zusätzen gefundenen Tatsachen stehen im Einklang mit der aus den vorhergehenden Abschnitten gefolgerten Annahme, daß die Auflösung von Silberpulver in sauerstoff-haltigem Ammoniakwasser durch Bildung einer schwerlöslichen Adsorptionsschicht auf dem Silber verzögert und schließlich zum Stillstand gebracht wird.

#### 406. H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy und R. Signer: Über Isopren und Kautschuk, 13. Mitteilung<sup>1)</sup>: Über die Konstitution des Kautschuks.

(Eingegangen am 12. November 1928.)

Es ist überaus interessant, daß in Bezug auf den Bau des Kautschuks sowie aller hochmolekularer Naturprodukte zwei grundverschiedene Anschauungen existieren, und daß beide durch Experimentaluntersuchungen gestützt werden. Die beiden Auffassungen über die Konstitution des Kautschuks sollen im Folgenden diskutiert werden.

##### I. Konstitution des Kautschuks nach R. Pummerer<sup>2)</sup>.

R. Pummerer verfißt die Richtigkeit der Harriesschen Grundanschauung, „daß ein Kautschuk-Stammkohlenwasserstoff existiert, der infolge irgendwelcher Umstände zur Assoziation neigt und so ein riesenhaftes Molekulargewicht des Kautschuks vortäuscht. Die Frage, ob diese

<sup>1)</sup> 12. Mittel.; Kautschuk 1927, 63. 11. Mittel. ebenda 1925, Heft 1 u. 2. Diese wurde fälschlicherweise als 10. Mittel. bezeichnet. 10. Mittel. Helv. chim. Acta 9, 549, [1926].

<sup>2)</sup> vergl. Kautschuk 1927, 233.

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<sup>3)</sup>.

Pummerer äußert also ähnliche Anschauungen, wie sie M. Bergmann<sup>4)</sup> über die Konstitution der Polysaccharide und Eiweißstoffe ausgesprochen hat. Diese Auffassung wird von R. Pummerer durch wichtige Experimente gestützt:

1. Durch genügende Reinigung konnten Pummerer und Koch<sup>5)</sup> einen kristallisierten Kautschuk gewinnen und halten es danach für nicht wahrscheinlich, daß das Kautschuk-Stamm-Molekül außerordentlich groß sei und mehrere hundert Kohlenstoffatome enthalten solle. Dabei werden sie wohl von der Auffassung geleitet, daß nur einheitliche und einfache Moleküle Krystalle bilden können. Einen solchen einheitlichen Kautschuk glauben sie durch ihre Reinigungsmethode erhalten zu haben.

2. Bei der Hydrierung von Kautschuk in der Kälte erhielten Pummerer und Koch<sup>6)</sup> einen Hydro-kautschuk, der sich unzersetzt destillieren ließ und das Molekulargewicht von 600—700 aufwies. Danach muß der Stamm-Kohlenwasserstoff aus 8—10 Isopren-Molekülen bestehen.

3. Eine Bestätigung dieser Auffassung geben die Molekulargewichts-Bestimmungen durch Pummerer, Nielsen und Gündel<sup>7)</sup> in Campher und Menthol. Nach Pummerers Auffassung können die gewöhnlichen Lösungsmittel, wie Benzol, die Assoziationen der Stamm-Moleküle im Kolloidteilchen nicht überwinden. In Campher, hauptsächlich aber in Menthol, glaubt er das Lösungsmittel gefunden zu haben, das das Stamm-Molekül monomolekular oder nur mit geringer Assoziation löse, denn auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen in verdünnten Menthol-Lösungen soll der Stamm-Kohlenwasserstoff aus 8 Isoprenen bestehen (Molekulargewicht 544). Die erhaltenen Werte schwanken zwischen 513 und 1317. Auch in Campher wurden bei gereinigtem Kautschuk Werte zwischen 1050 und 1580 erhalten, die auf ein relativ niedermolekulares Stamm-Molekül hinweisen.

4. Diese Angaben werden bestätigt durch Molekulargewichts-Bestimmungen des Isokautschuk-nitrons von R. Pummerer und W. Gündel<sup>8)</sup>.

5. Nach röntgenographischen Messungen von Hauser und Mark<sup>9)</sup> an gedehntem Kautschuk soll dem kristallisierten Kautschuk-Anteil eine Isopren-Zahl zukommen, die durch 4 teilbar ist. Pummerer sieht darin eine Bestätigung seiner Auffassung, daß das Stamm-Molekül 8 Isopren-Reste enthalte<sup>10)</sup>. Nach der Auswertung der Röntgen-Diagramme durch E. Ott ist das Kautschuk-Molekül  $[C_5H_8]_8$ , und E. Ott<sup>11)</sup> sagt: „Die Annahme eines sehr hohen Polymerisationsgrades ist auch in der Kautschuk-Chemie nicht mehr haltbar.“

<sup>3)</sup> Zitat nach R. Pummerer, H. Nielsen und W. Gündel, B. **60**, 2167 [1927].

<sup>4)</sup> B. **59**, 2973 [1926]. <sup>5)</sup> A. **438**, 294 [1924].

<sup>6)</sup> A. **438**, 303 [1924]. <sup>7)</sup> B. **60**, 2167 [1927].

<sup>8)</sup> B. **61**, 1591 [1928]. <sup>9)</sup> Kolloidchem. Beih. **22**, 63 [1926].

<sup>10)</sup> vergl. die Untersuchungen von Bary und Hauser, Kautschuk **1928**, 97, die auf Grund röntgenographischer Messungen diesen Befund bestätigen.

<sup>11)</sup> Naturwiss. **14**, 320 [1926].

Wenn wir auch über die Konstitution hochmolekularer Verbindungen auf Grund experimenteller Untersuchungen an synthetischen Produkten, wie den Polystyrolen, eine andere Auffassung haben<sup>12)</sup>, so sind doch diese Gründe Pummerers und seiner Mitarbeiter sehr gewichtig und lassen die Vermutung aufkommen, daß bei dem behandelten Naturstoff ein anderes Aufbauprinzip walte, als bei synthetischen Verbindungen. Es könnten sogar Beobachtungen an synthetischen Produkten dazu dienen, diese Auffassung zu stützen:

a) So hat der eine von uns gemeinsam mit F. Felix und E. Geiger<sup>13)</sup> Anlagerungsprodukte von Dimethyl-keten an Isocyanate und Schwefelkohlenstoff erhalten, die die Eigenschaften von hochmolekularen Stoffen zeigten, während fast analog zusammengesetzte Anlagerungsprodukte von Dimethyl-keten an Kohlendioxyd krystallisiert waren und sich niedermolekular lösten.

#### Zusammensetzung der Dimethyl-keten-Derivate.

		Zusammensetzung der Dimethyl-keten-Derivate	
kryst. normallösl.	{ O:C:O	2 Mol. Keten + 1 Mol. CO <sub>2</sub> ; 3 Mol. Keten	
		+ 2 Mol. CO <sub>2</sub> ; 4 Mol. Keten + 3 Mol. CO <sub>2</sub>	
	{ O:C:N.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2 Mol. Keten + 3 Mol. Isocyanat; 1 Mol.	
		Keten + 4 Mol. Isocyanat	
amorph, kolloid	{ O:C:N.C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	3 Mol. Keten + 2 Mol. Isocyanat	
löslich	{ O:C:N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NO <sub>2</sub>	3 Mol. Keten + 2 Mol. Isocyanat	
	{ O:C:S	5 Mol. Keten + 2 Mol. COS	
	{ S:C:S	5 Mol. Keten + 2 Mol. CS <sub>2</sub>	

Bei der Ähnlichkeit in der Zusammensetzung dieser verschiedenen Stoffe wurde schon damals die Frage aufgeworfen, ob nicht die Kolloidlöslichkeit der Produkte dadurch hervorgerufen werde, daß infolge des komplizierten Baues Assoziationen eintreten. Denn das Molekulargewicht, das man auf Grund der chemischen Untersuchung durch Bestimmung der Zusammensetzung feststellt, ist weit kleiner, als das auf osmotischem Wege bestimmte. Am Schlusse dieser Arbeit wurde ausgeführt, daß man bei den kolloiden Keten-Additionsprodukten, wie bei den Polysacchariden und Eiweißkörpern, eine relativ einfache Grundmolekel feststellen könnte, deren Übergang zur Kolloidmolekel heute noch nicht einwandfrei festzustellen sei.

b) Bei der Polymerisation des Cyclopentadiens<sup>14)</sup> wurde neben den dimer-, trimer-, tetramer- und pentamer-löslichen Polymerisationsprodukten ein unlösliches Produkt erhalten. Dessen Molekulargewicht ist, wie sich aus einem Vergleich mit den anderen Polymeren ergibt [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sub>6</sub>; es ist also relativ nieder, obwohl die Verbindung den Charakter eines hochmolekularen Stoffes hat.

c) Bei den Alkalisalzen der Fettsäuren nimmt von einer bestimmten Molekülgröße an die normale Löslichkeit in Wasser ab, und es findet die Bildung von Kolloidteilchen statt. Wenn auch ein homöopolarer Kohlenwasserstoff in Bezug auf Löslichkeit nicht mit heteropolaren Salzen verglichen werden darf — darauf wird an anderer Stelle eingegangen —, so

<sup>12)</sup> H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926].

<sup>13)</sup> Helv. chim. Acta **8**, 307 [1925].

<sup>14)</sup> vergl. H. Staudinger und H. A. Bruson, A. **447**, 97 [1926].

könnte man doch aus diesem Vergleich folgern, daß auch bei einem Kohlenwasserstoff von einer bestimmten Molekülgröße ab ziemlich rasch anomale Eigenschaften, z. B. anomale Löslichkeit, sich einstellen könnten.

## II. Konstitution des Kautschuks nach H. Staudinger.

Schon früher ist die Ansicht vertreten worden, daß der Kautschuk hochmolekular sei und ein Polypren darstelle<sup>15)</sup>. Diese Auffassung wurde von H. Staudinger aufgegriffen, aber dahin erweitert, daß er nicht ein einheitlicher hochmolekularer Kohlenwasserstoff sei, sondern aus einem Gemisch eventuell von hunderten polymer-homologer Polyprene bestehe, die sich durch den Polymerisationsgrad unterscheiden<sup>16)</sup>. Eine Trennung eines solchen Gemisches durch Destillation ist undenkbar, da der Siedepunkt solcher Kohlenwasserstoffe weit über dem Zersetzungspunkt liegt<sup>17)</sup>.

Trotz der Arbeiten Pummerers wurde diese Anschauung aufrecht erhalten, und da R. Pummerer dieselbe für unbewiesen hält<sup>18)</sup>, seien hier einige wesentliche Argumente nochmals angeführt<sup>19)</sup>:

1. Die Hydrierung des Kautschuks führt zu einem Gemisch von hochmolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffen<sup>20)</sup>. Da unter den Hydrierungs-Bedingungen, hauptsächlich bei höherer Temperatur, kein Aufbau, sondern ein Abbau der Kohlenwasserstoff-Kette, ein Verkracken, erfolgt, so muß der Kautschuk selbst sehr hochmolekular sein.

2. Bei Umsetzungen des Kautschuks, bei denen das Molekül nicht abgebaut wird, werden hochmolekulare, kolloid-lösliche Derivate erhalten. Z. B. ist der Äthyl-hydrokautschuk, der aus Kautschuk-Halogeniden mit Zinkdiäthyl erhalten wird, ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff<sup>21)</sup>.

3. Bei der Polymerisation des Styrols in der Kälte entsteht ein Polystyrol. Dieses hat nach unserer Auffassung einen ähnlichen Aufbau, wie Kautschuk, da es, wie dieser, kolloide Lösungen liefert und in der Wärme elastisch wird<sup>22)</sup>. Bei diesem Polystyrol ließ sich zeigen, daß es ein Durchschnitts-Molekulargewicht von weit über 10000 hat. Es ist nicht wahrscheinlich, daß zwei Produkte, die sich so ähnlich sind, ein ganz verschiedenes Aufbauprinzip haben.

4. Die Kolloidteilchen von Kautschuk wie von Polystyrol-Lösungen können nicht Assoziationen von kleinen Molekülen darstellen; beim Erhitzen solcher Lösungen nimmt die Viscosität ab und zwar irreversibel. Der Vorgang muß deshalb auf einer Molekül-Verkleinerung beruhen, es wird also die lange Kohlenwasserstoff-Kette verkrackt. Im Falle einer Assoziation müßte der Vorgang reversibel sein.

<sup>15)</sup> C. O. Weber, B. **33**, 784 [1900].

<sup>16)</sup> Kautschuk **1927**, 64.

<sup>17)</sup> Kautschuk **1927**, 64. Ähnliche Betrachtungen stellt neuerdings K. H. Meyer an, Ztschr. angew. Chem. **1928**, 943.

<sup>18)</sup> B. **60**, 2167 [1927].

<sup>19)</sup> vergl. die zusammenfassenden Arbeiten Kautschuk **1925**, Heft 1 u. 2; Kautschuk **1927**, 64 u. 237. Ztschr. angew. Chem. **1925**, 226.

<sup>20)</sup> H. Staudinger und I. Fritsch, Helv. chim. Acta **5**, 785 [1922], ferner Staudinger, B. **57**, 1203 [1924].

<sup>21)</sup> H. Staudinger und W. Widmer, Helv. chim. Acta **7**, 842 [1924].

<sup>22)</sup> vergl. die Dissertationen von S. Wehrli und M. Brunner, Zürich 1926; ferner die auszugsweise Wiedergabe B. **59**, 3032 [1927].

## III. Diskussion der Anschauung Pummerers.

Beide Auffassungen über den Bau des Kautschuks stehen in einem unvereinbaren Gegensatz. Wir haben deshalb die Beobachtungen Pummerers nachgeprüft, und es soll im Folgenden gezeigt werden, wie sie zu erklären sind.

1. Die Krystallisation einer Verbindung ist kein Argument dafür, daß sie einheitlich und niedermolekular ist, denn das Gemisch polymerhomologer Polyoxymethylene krystallisiert genau so, wie einheitliche niedermolekulare Polyoxymethylen-diacetate durch Parallellagerung der Ketten<sup>23)</sup>. Nur können sich hier keine normalen Molekülgitter ausbilden. Diese krystallisierten Gebilde, die ein Debye-Scherrer-Diagramm geben, ein Makromolekülgitter besitzen<sup>24)</sup> und faserige Struktur haben, aber nicht aus einheitlich langen Molekülen bestehen, sind „Krystallite“, die mit den Micellen Nägelis identisch sind<sup>25)</sup>.

2. Nach unserer Beobachtung existiert ein unzersetzt destillierbarer Hydro-kautschuk von der Zusammensetzung  $[C_8H_{10}]_8$  nicht. Beim Destillieren des Hydro-kautschuks, der ein viel höheres Durchschnittsmolekulargewicht hat (3000—5000), tritt ein Verkracken unter Bildung eines Gemisches ungesättigter Kohlenwasserstoffe ein<sup>26)</sup>.

3a). Die Molekulargewichts-Bestimmungen von Kautschuk in Menthol wurden nachgeprüft mit dem Ergebnis, daß man in diesem außerordentlich langsam krystallisierenden Lösungsmittel nur schwer Molekulargewichts-Bestimmungen durchführen kann, wie dies schon von Garelli und Calzolari<sup>27)</sup> beobachtet worden ist. Molekulargewichts-Bestimmungen lassen sich nur dann durchführen, wenn die Krystallisation nach Zusatz der Substanz ungefähr gerade so rasch erfolgt, wie in reinem Lösungsmittel und dabei genau darauf geachtet wird, daß die Außen-Temperatur konstant bleibt. Bei Zusatz von Kautschuk wird dagegen die Krystallisations-Geschwindigkeit außerordentlich verlangsamt. Dadurch fließt nach der Unterkühlung beim Eintreten der Krystallisation eine mehr oder weniger erhebliche Wärmemenge in das umgebende Kühlbad ab. Man erhält deshalb stark schwankende Depressionen und kann je nach den Arbeits-Bedingungen die verschiedensten Werte für das Molekulargewicht des Kautschuks erhalten.

Gleiche Erfahrungen machten wir bei der Molekulargewichts-Bestimmung eines Cyclo-kautschuks, der in Benzol ein Durchschnittsmolekulargewicht von 8500 hat. Letzteren Wert halten wir in der Größenordnung für richtig, da der Verflüssigungspunkt, die Löslichkeit und die Viscosität der Lösung auf dieses Durchschnittsmolekulargewicht hinweisen und ein Vergleich mit weiteren Cyclo-kautschuken mit verschiedenem Durchschnitts-

<sup>23)</sup> vergl. H. Staudinger, H. Jöhner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 425 [1927].

<sup>24)</sup> vergl. B. **59**, 3027 [1926]. Dort wurde ein solches Gitter als hochpolymeres Gitter bezeichnet.

<sup>25)</sup> Ein Krystall, wie ihn Pummerer in Fig. 4 seiner Annalen-Arbeit abbildet, kann allerdings nur aus gleichlangen Molekülen entstehen. Es ist die Frage, ob dieses Gebilde nicht ein Pseudokrystall ist, ähnlich wie dies bei Eiweiß beobachtet wurde.

<sup>26)</sup> Staudinger und Fritschi, Helv. chim. Acta **5**, 785 [1922]; B. **57**, 1203 [1924].

<sup>27)</sup> Gazz. chim. Ital. **29**, II 258 [1899].

Molekulargewicht möglich ist<sup>28)</sup>. In Menthol wurde ein Molekulargewicht von 150 bestimmt, was mit den Eigenschaften dieser Produkte nicht übereinstimmt.

3 b). Die Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher ergaben Folgendes. Es wurde hier am Beispiel höhermolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffe und Paraffin-Kohlenwasserstoff-Gemische festgestellt, daß die Rastsche Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes höhermolekularer, beständiger Kohlenwasserstoffe und Gemische derselben geeignet ist.

Beim Kautschuk wurden die von Pummerer, Nielsen und Gündel erhaltenen Resultate im wesentlichen bestätigt. Es wurden also für das Molekulargewicht Werte gefunden, die zwischen 1000 und 2000 schwankten. Aber hierbei treten bei der hohen Temperatur geringe Zersetzungen ein, denn der übersublimierte Campher zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt, als der sublimierte reine Campher, muß also durch abgespaltene niedermolekulare Stoffe verunreinigt sein<sup>29)</sup>. Diese entstehen nach unseren Beobachtungen dadurch, daß sauerstoffhaltige Verunreinigungen des Kautschuks bzw. der Guttapercha in der Hitze bei 150° unter Entwicklung flüchtiger Verbindungen abgebaut werden. Ganz reiner Kautschuk verändert dagegen sein Gewicht beim Erhitzen auf 150° im Vakuum nicht.

Einen weiteren Beweis dafür, daß die Molekulargewichts-Bestimmungen von diesen ungesättigten, hochmolekularen Stoffen in Campher keinen richtigen Wert ergeben, sehen wir darin, daß Cyclo-kautschuke, deren Molekulargewichte in Benzol mit ihren physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit und Viscosität der Lösung, übereinstimmen, in Campher wesentlich kleinere Werte geben. Bei den Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol halten wir Assoziationen für ausgeschlossen, da bei verschiedenen Konzentrationen dieselben Werte erhalten werden. Wurden diese Cyclo-kautschuke nach dem Lösen in Campher wieder isoliert und ihr Molekulargewicht in Benzol bestimmt, so wurden wieder die ursprünglichen Werte erhalten. Auch die Viscosität der Benzol-Lösungen dieser beiden Cyclo-kautschuke erfuhr durch das Lösen derselben in geschmolzenem Campher keine Veränderung. Auch Cyclo-kautschuk ist autoxydabel, und ein autoxydiertes Produkt gibt beim Erhitzen auf 150° im Vakuum flüchtige Substanzen ab. Die Hauptmenge des Produktes bleibt dabei unverändert, und deshalb erhält man in Benzol dieselben Durchschnitts-Molekulargewichte, auch nach dem Lösen der Substanz in Campher und Zurückgewinnung derselben; denn die geringen Mengen abgebauter Substanz bleiben dabei in Alkohol gelöst<sup>29a)</sup>.

3 c). Die Annahme Pummerers, daß Menthol resp. Campher ein besonders günstiges Lösungsmittel für Kautschuk sei im Gegensatz zu Benzol, Dipenten, Isopren, die Kautschuk kolloid lösen, scheint uns unwahrscheinlich: denn bekanntlich löst sich ein Stoff in einem nahe verwandten viel leichter auf, als in einem Lösungsmittel, das einer anderen Gruppe angehört. Dieses gilt, wie früher nachgewiesen wurde, auch für die hochmolekularen

<sup>28)</sup> H. Staudinger und W. Widmer, *Helv. chim. Acta* **9**, 529 [1926]; vergl. ferner die demnächst erscheinende Dissertation von F. Bondy, Freiburg i. Br. 1928.

<sup>29)</sup> vergl. dazu die Bemerkung von R. Pummerer, *B.* **61**, 1595 [1928].

<sup>29a)</sup> Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzyliden-campher wurden bisher nicht ausgeführt, da hier die Depressionen auch konzentrierter Lösungen sehr klein sind.

Produkte, die Eukolloide<sup>30)</sup>. Der Kohlenwasserstoff Kautschuk sollte sich am besten in Kohlenwasserstoffen lösen, dagegen schwerer in einem Alkohol, wie dem Menthol.

3 d). Unzutreffend sind die Annahmen von K. H. Meyer und H. Mark<sup>31)</sup>, daß „unter dem Einfluß gewisser Solvenzien die Micellen des Kautschuks zerfallen, sei es in kleinere Aggregate von Hauptvalenz-Ketten, sei es in die Hauptvalenz-Ketten selbst. Unter diesem Gesichtspunkt würde der Kautschuk eine Mittelstellung einnehmen zwischen den Seifen-Lösungen, deren Micellen sich in einem dauernden Gleichgewicht mit freien Fettsäure-Molekeln befinden, und der Cellulose oder Stärke, wo die Micellen durch keinerlei Lösungsmittel reversibel aufgespalten werden können.“ Die Kolloidteilchen einer Seifen-Lösung, die als Micellen bezeichnet werden, sind ganz anders gebaut als die Kolloidteilchen einer Kautschuk-Lösung. Dort haben wir elektrisch geladene Kolloidteilchen, und die Ladungen sind für das Zustandekommen der Micelle von Bedeutung. Kautschuk ist eine homöopolare Verbindung: seine Lösung enthält Makromoleküle, die natürlich entsprechend ihrer Größe stark solvatisiert sind und deshalb die hohe Viscosität der Lösung hervorrufen<sup>32)</sup>. Die Annahme der beiden Autoren, daß verschiedene Lösungsmittel die Micellverbände in verschiedener Weise zerlegen könnten, ist nach obigen Ausführungen nicht haltbar.

4. Das Isokautschuk-nitron ist nicht, wie Pummerer annimmt, ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von polymer-homologen Produkten, die durch Abbau des Kautschuks mit Nitroso-benzol entstehen. Ein solcher Abbau des Kautschuk-Kohlenwasserstoffes tritt bei Einwirkung von Oxydationsmitteln ein. Darüber wird in einer der folgenden Arbeiten berichtet.

5. Röntgenographische Untersuchungen können das Vorliegen eines kleinen Stamm-Moleküls nicht beweisen; denn die kleine Elementarzelle läßt bei Hochpolymeren keinen Rückschluß auf die Molekülgröße zu: nach Untersuchungen von G. Mie und J. Hengstenberg<sup>33)</sup> kann bei Hochpolymeren das Molekül viel größer als die Elementarzelle sein. Schon früher wurde von dem einen von uns auf diese unzutreffende Beweisführung Pummerers hingewiesen<sup>34)</sup>. In neuerer Zeit wiederholt K. H. Meyer diese Feststellung<sup>35)</sup>.

#### Schlußbemerkung.

Nach dem Vorstehenden sind die Versuche, die R. Pummerer als Beweis für seine Auffassung der Konstitution des Kautschuks anführte, nicht überzeugend. So halten wir an unserer Anschauung fest und betrachten den Kautschuk als aus Makromolekülen polymer-homologer Polyprene bestehend.

<sup>30)</sup> vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3030 [1926], über den Unterschied zwischen den Eukolloiden, z. B. dem Kautschuk, und den Assoziationskolloiden, z. B. den Seifen.

<sup>31)</sup> B. **61**, 1945, 1928].

<sup>32)</sup> vergl. H. Staudinger, Kautschuk **1927**, 237.

<sup>33)</sup> H. Staudinger, H. Johnner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 435 [1927].

<sup>34)</sup> Kautschuk **1927**, 237.

<sup>35)</sup> Ztschr. angew. Chem. **41**, 942 [1928]; vergl. auch K. H. Meyer und H. Mark, B. **61**, 2427 [1928].

### Beschreibung der Versuche.

I. H. F. Bondy: Über die Bestimmung von Molekulargewichten in Menthol<sup>36)</sup>.

1. Apparatur: Als Unterkühlungsbad benutzten wir ein  $2\frac{1}{2}$  l fassendes Becherglas, welches mit Wasser gefüllt wurde. In dem Becherglas befand sich ein Toluol-Thermoregulator. Um das Bad gut durchzurühren, wurde dauernd Luft hindurchgeleitet. Auf diese Weise war es möglich, die Temperatur des Bades auf etwa  $0.2^{\circ}$  konstant zu halten.

2. Ausführung der Bestimmungen: Die Bestimmungen wurden im Beckmannschen Apparat mit eingeschliffenem Thermometer durchgeführt, das gestattete,  $\frac{1}{1000}^{\circ}$  abzulesen. Um das Menthol<sup>37)</sup> jeweils wieder zu schmelzen, bzw. um die Menthol-Lösungen herzustellen, wurde der Beckmannsche Apparat samt Thermometer in einen Brutschrank gestellt, dessen Temperatur konstant auf  $50^{\circ}$  gehalten wurde. Nachdem das Menthol geschmolzen war, wurde der Apparat in das oben beschriebene Kühlbad gestellt. Beim Durchgang durch den Schmelzpunkt wurde mit einigen Menthol-Krystallen geimpft; der Stand des Thermometers und die Zeit wurden notiert. Weiter wurde die Zeit des deutlichen Krystallisations-Anfanges notiert. Wenn der tiefste Punkt des Thermometers erreicht war, wurden wieder Stand des Thermometers und dazugehörige Zeit notiert. Jetzt wurde von Zeit zu Zeit der Stand des Thermometers und die dazugehörige Zeit abgelesen, bis der höchste Punkt erreicht war. So wurde jede Bestimmung 3–4-mal durchgeführt. Der Mittelwert wurde dann als der richtige Schmelzpunkt angenommen. Im Folgenden sind einige Bestimmungen nieder- und hochmolekularer Stoffe angeführt.

3. Bestimmung des Schmelzpunktes des reinen Menthols bei verschiedenen Temperaturen des Unterkühlungsbades: Menthol-Einwage: 20.46 g. Die Krystallisation des Menthols geht infolge der hohen Viscosität außerordentlich langsam vor sich, so daß der Einfluß des Unterkühlungsbades sehr groß ist. Bei einer Bestimmung in Benzol findet die Krystallisation schnell statt, die Einstellung des Thermometers erfolgt innerhalb 1 Min.; der Einfluß des Unterkühlungsbades kann also vernachlässigt werden, wenn dessen Temperatur nicht zu sehr schwankt. In Menthol dauert aber die Krystallisation je nach der Temperatur des Unterkühlungsbades 15 Min.—2 Stdn.

a) Temperatur des Unterkühlungsbades:  $38^{\circ}$ .

Bei  $38^{\circ}$  sind wir etwa  $4^{\circ}$  unter dem Schmelzpunkt des Menthols. Der Einfluß des Unterkühlungsbades ist deshalb so groß, daß sämtliche freiwerdende Krystallisationswärme an das Unterkühlungsbad abgegeben wird und ein Steigen des Thermometers sich überhaupt nicht beobachten läßt.

<sup>36)</sup> Pummerer und Nielsen, B. 60, 2170 [1927].

<sup>37)</sup> Das Menthol wurde von der Firma Schimmel & Co., Miltitz, geliefert und vor Gebrauch destilliert.

## b) Temperatur des Unterkühlungsbades: 41°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.960 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.790 <sup>0</sup>	2'
Unterkühlung <sup>37a)</sup> .....	1.620 <sup>0</sup>	7'
	1.730 <sup>0</sup>	10'
	1.966 <sup>0</sup>	16'
Höchster Stand .....	<b>1.971<sup>0</sup></b>	18'
	1.962 <sup>0</sup>	20'
Impfung .....	1.950 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.810 <sup>0</sup>	2'
Unterkühlung .....	1.700 <sup>0</sup>	6'
Höchster Stand .....	<b>2.245<sup>0</sup></b>	24'
	2.240 <sup>0</sup>	25'

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.950 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.830 <sup>0</sup>	2'
Unterkühlung .....	1.619 <sup>0</sup>	7'
Höchster Stand .....	<b>2.178<sup>0</sup></b>	25'
Impfung .....	2.100 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.990 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.775 <sup>0</sup>	5'
Höchster Stand .....	<b>2.269<sup>0</sup></b>	23'
Impfung .....	2.060 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.960 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.729 <sup>0</sup>	8'
Höchster Stand .....	<b>2.180<sup>0</sup></b>	23'

Die Einstellung des Thermometers erfolgt hier nach etwa 20 Min. Die Werte, die man auf diese Weise erhält, stimmen so wenig überein, daß sich keine Molekulargewichts-Bestimmungen machen lassen. Wir erhöhten deshalb die Temperatur des Unterkühlungsbades.

## c) Temperatur des Unterkühlungsbades: 42.5°.

Diese Temperatur ist zu nahe am Schmelzpunkt des Menthols. Der Quecksilberfaden bewegt sich nur sehr langsam und bleibt dann fast ganz stehen.

## d) Temperatur des Unterkühlungsbades: 42.0°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	2.110 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.095 <sup>0</sup>	3'
Unterkühlung .....	2.090 <sup>0</sup>	6'
	2.109 <sup>0</sup>	15'
	2.108 <sup>0</sup>	18' Schwankung
	2.258 <sup>0</sup>	45'
	2.252 <sup>0</sup>	48' Schwankung
Höchster Stand .....	<b>2.380<sup>0</sup></b>	123'

<sup>37a)</sup> Als Unterkühlung wurde der tiefste Thermometerstand bezeichnet.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	2.300 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.270 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	2.115 <sup>0</sup>	15'
	2.148 <sup>0</sup>	18'
	2.142 <sup>0</sup>	21' Schwankun-
	2.321 <sup>0</sup>	90' gen.
	2.351 <sup>0</sup>	120'
Höchster Stand .....	<b>2.351<sup>0</sup></b>	135'
	2.280 <sup>0</sup>	270'
	2.190 <sup>0</sup>	Am nächsten Morgen

Die Einstellung des Thermometers dauert hier zu lange. Daher kommen die Schwankungen bei der Einstellung.

e) Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.5<sup>0</sup>.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	2.300 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.200 <sup>0</sup>	2'
Unterkühlung .....	1.800 <sup>0</sup>	10'
Höchster Stand .....	<b>2.300<sup>0</sup></b>	69'
	2.300 <sup>0</sup>	75'
Impfung .....	2.300 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.220 <sup>0</sup>	3'
Unterkühlung .....	1.800 <sup>0</sup>	11'
Höchster Stand .....	<b>2.260<sup>0</sup></b>	57'
	2.260 <sup>0</sup>	60'
Impfung .....	2.230 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.110 <sup>0</sup>	3'
Unterkühlung .....	1.830 <sup>0</sup>	12'
Höchster Stand .....	<b>2.289<sup>0</sup></b>	72'
	Im Mittel: <b>2.283<sup>0</sup></b>	'

Vergleicht man die Werte, die bei den verschiedenen Temperaturen des Unterkühlungsbades erhalten werden, so sieht man, daß der Einfluß des Unterkühlungsbades sehr groß ist, da für jede Temperatur andere Schmelzpunkte gefunden werden.

Zusammenfassung: Nur wenn wir die Temperatur des Unterkühlungsbades auf 41.5<sup>0</sup> halten, erhalten wir brauchbare Werte. Die Temperatur des Unterkühlungsbades ist hier etwa 0.7<sup>0</sup> unter dem Schmelzpunkt des Menthols. Die Einstellung des Thermometers erfolgt jetzt in etwa 1/2 Stde. Vom Krystallisations-Anfang bis zum Unterkühlungspunkt vergehen etwa 8 Min. Während dieser Zeit fließt die Krystallisationswärme in das Unterkühlungsbad ab. Wir erhalten also gar nicht den wirklichen Schmelzpunkt des Menthols, sondern einen Punkt, der durch die Krystallisationswärme und durch den Einfluß des Unterkühlungsbades entsteht. Molekulargewichts-Bestimmungen lassen sich in Menthol im besten Falle nur dann machen, wenn in der Lösung dieselben Krystallisations-Verhältnisse vorliegen, wie im reinen Menthol.

4. Bestimmung des Molekulargewichts von Cetylalkohol in Menthol (K = 124).

Cetylalkohol-Einwage: 0.6632 g, Menthol-Einwage: 20.46 g. Um die Lösung zum Erstarren zu bringen, muß man die Temperatur des Unter-

kühlungsbades erniedrigen. Wir haben diese Temperatur so gewählt, daß wir wieder etwa 0.7° unter dem neuen Schmelzpunkt sind, um dieselben Verhältnisse wie beim reinen Menthol zu haben.

Schmelzpunkts-Bestimmungen des Menthols siehe 3e.

Temperatur des Unterkühlungsbades: 40.0°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	0.620°	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.500°	1'
Unterkühlung .....	0.305°	8'
Höchster Stand .....	<b>0.766°</b>	57'

Δ : 1.517°                      M = 265

Impfung .....	0.700°	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.550°	1'
Unterkühlung .....	0.492°	7'
Höchster Stand .....	<b>0.828°</b>	54'

Δ : 1.455°                      M = 276

Impfung .....	0.700°	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.495°	1'
Unterkühlung .....	0.350°	8'
Höchster Stand .....	<b>0.815°</b>	54'

Δ : 1.468°                      M = 274

M = **265, 276, 274.**

M berechnet = 230.

Man sieht also hier, daß sich das Molekulargewicht des Cetylalkohols, wenn auch recht ungenau, bestimmen läßt. Die Krystallisations-Geschwindigkeit und die Zeit vom Krystallisations-Anfang bis zum Unterkühlungspunkt sind nicht wesentlich verändert gegenüber der des reinen Menthols.

### 5. Bestimmung des Molekulargewichts von Cholesterin in Menthol.

Menthol-Einwage: 15.45 g, Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.5°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	2.300°	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.070°	4'
Unterkühlung .....	1.740°	10'
Höchster Stand .....	<b>1.960°</b>	72'

Impfung .....	1.900°	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.852°	4'
Unterkühlung .....	1.650°	10'
Höchster Stand .....	<b>1.962°</b>	75'

Impfung .....	1.900°	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.834°	4'
Unterkühlung .....	1.630°	10'
Höchster Stand .....	<b>1.989°</b>	75'

Im Mittel: **1.970°**

Cholesterin-Einwage I: 0.2181 g, Temperatur des Unterkühlungsbades: 40.9°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.400 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.295 <sup>0</sup>	4'
Unterkühlung .....	1.150 <sup>0</sup>	16'
Höchster Stand .....	<b>1.350<sup>0</sup></b>	108'
$\Delta = 0.620^0$	M = 282	
Impfung .....	1.300 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.201 <sup>0</sup>	4'
Unterkühlung .....	1.170 <sup>0</sup>	15'
Höchster Stand .....	<b>1.238<sup>0</sup></b>	103'
$\Delta = 0.732^0$	M = 236	
Impfung .....	1.300 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.195 <sup>0</sup>	5'
Unterkühlung .....	1.180 <sup>0</sup>	18'
Höchster Stand .....	<b>1.330<sup>0</sup></b>	103'
$\Delta = 0.640^0$	M = 274	
M = <b>282, 236, 274.</b>		
M berechnet 386.		

Cholesterin-Einwage I + II: 0.3868 g, Temperatur des Unterkühlungsbades: 40.5°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.875 <sup>0</sup>	7'
Unterkühlung .....	0.520 <sup>0</sup>	25'
Höchster Stand .....	<b>0.719<sup>0</sup></b>	94'
$\Delta = 1.251^0$	M = 249	
Impfung .....	0.700 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.685 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	0.592 <sup>0</sup>	18'
Höchster Stand .....	<b>0.800<sup>0</sup></b>	96'
$\Delta = 1.170^0$	M = 265	
Impfung .....	0.700 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.670 <sup>0</sup>	2'
Unterkühlung .....	0.540 <sup>0</sup>	19'
Höchster Stand .....	<b>0.950<sup>0</sup></b>	94'
$\Delta = 1.020^0$	M = 304	
Impfung .....	0.700 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.672 <sup>0</sup>	2'
Unterkühlung .....	0.529 <sup>0</sup>	20'
Höchster Stand .....	<b>0.865<sup>0</sup></b>	94'
$\Delta = 1.105^0$	M = 280	
M = <b>249, 265, 304, 280.</b>		
M berechnet = 386.		

Man sieht also, daß das Molekulargewicht erheblich zu niedrig gefunden wird. Das liegt daran, daß die Krystallisations-Bedingungen der Lösung andere sind, als die des reinen Menthols. Die ganze Einstellung dauert jetzt um etwa 20 Min. länger, als beim reinen Menthol. Das Unterkühlungsbad

kann also längere Zeit einwirken, infolge dessen steigt das Thermometer nicht mehr so hoch. Außerdem ist hier die Zeit, die zwischen Krystallisations-Anfang und Unterkühlungspunkt verstreicht, durchschnittlich um etwa 10 Min. größer als die beim reinen Menthol. Es fließt also hier viel mehr Krystallisations-Wärme in das Unterkühlungsbad ab.

### 6. Bestimmung des Molekulargewichts von Cyclo-kautschuk<sup>38)</sup> in Menthol.

Menthol-Einwage: 17.20 g (für Bestimmung I), Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.5°

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.400 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.207 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.160 <sup>0</sup>	9'
Höchster Stand .....	<b>1.420<sup>0</sup></b>	54'
Impfung .....	1.380 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.208 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.200 <sup>0</sup>	9'
Höchster Stand .....	<b>1.429<sup>0</sup></b>	54'
Impfung .....	1.400 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.209 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.150 <sup>0</sup>	9'
Höchster Stand .....	<b>1.422<sup>0</sup></b>	57'
Im Mittel:		<b>1.423<sup>0</sup></b>

Cyclokautschuk-Einwage: 0.2330 g (für Bestimmung I).

Nach einigen Vorversuchen wurde hier als die beste Temperatur des Unterkühlungsbades 40.5° gefunden.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	0.700 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.589 <sup>0</sup>	5'
Unterkühlung .....	0.130 <sup>0</sup>	65'
Höchster Stand .....	<b>0.514<sup>0</sup></b>	108'
$\Delta = 0.909^0$ $M = 184$		

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	0.700 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.640 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	0.188 <sup>0</sup>	40'
Höchster Stand .....	<b>0.410<sup>0</sup></b>	106'
$\Delta = 1.013^0$ $M = 166$		

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	0.500 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.321 <sup>0</sup>	2'
Unterkühlung .....	0.100 <sup>0</sup>	47'
Höchster Stand .....	<b>0.510<sup>0</sup></b>	124'
$\Delta = 0.913^0$ $M = 180$		

$M = 180, 166, 184.$

M best. in Benzol = 8500, 8100, 8100.

M best. in Campher = 1800, 1900.

<sup>38)</sup> Siehe Dissertation F. Bondy, Freiburg 1928. — Dieser Cyclo-kautschuk sintert etwa bei 115° und schmilzt bei 143°. Als Analysenwerte wurden gefunden: 88.07 % C, 11.56 % H. Ber. 88.15 % C, 11.85 % H.

Menthol-Einwage für Bestimmung II: 17.77 g, Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.5°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.200 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.150 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.106 <sup>0</sup>	8'
Höchster Stand .....	<b>1.145<sup>0</sup></b>	61'
Impfung .....	1.200 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.164 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	0.962 <sup>0</sup>	10'
Höchster Stand .....	<b>1.190<sup>0</sup></b>	56'
Impfung .....	1.200'	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.132 <sup>0</sup>	3'
Unterkühlung .....	0.950 <sup>0</sup>	10'
Höchster Stand .....	<b>1.080<sup>0</sup></b>	56'
Impfung .....	1.130 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.084 <sup>0</sup>	2'
Unterkühlung .....	0.940 <sup>0</sup>	10'
Höchster Stand .....	<b>1.122<sup>0</sup></b>	62'
Im Mittel: <b>1.142<sup>0</sup></b>		

Cyclo-kautschuk-Einwage für Bestimmung II: 0.2690 g, Temperatur des Unterkühlungsbades: 40.7°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	0.520 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.340 <sup>0</sup>	5'
Unterkühlung .....	0.020 <sup>0</sup>	26'
Höchster Stand .....	<b>0.516<sup>0</sup></b>	120'
$\Delta = 0.626^0$	$M = 300$	
Impfung .....	0.500 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.412 <sup>0</sup>	3'
Unterkühlung .....	0.306 <sup>0</sup>	54'
Höchster Stand .....	<b>0.526<sup>0</sup></b>	142'
$\Delta = 0.616^0$	$M = 304$	
Impfung .....	0.500 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.402 <sup>0</sup>	3'
Unterkühlung .....	0.148 <sup>0</sup>	25'
Höchster Stand .....	<b>0.589<sup>0</sup></b>	120'
$\Delta = 0.553^0$	$M = 338$	
$M = 300, 304, 338.$		
$M$ best. in Benzol = 6500.		
$M$ best. in Campher = 1500.		

Man erhält hier in beiden Bestimmungen für die Cyclo-kautschuke Werte, die nicht richtig sein können. Die Werte sind sowohl von der Bestimmung in Benzol, als auch von der Bestimmung in Campher verschieden. Die in Benzol gefundenen Werte halten wir für die richtigen, da sie mit den Eigenschaften der Körper übereinstimmen. Das gefundene Molekulargewicht ist also viel zu niedrig. Das hat dieselben Gründe wie bei der Cholesterin-Bestimmung.

7. Bestimmung des Molekulargewichts von Kautschuk<sup>39)</sup> in Menthol.

Menthol-Einwage für Bestimmung I: 17.67 g; Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.5°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	2.050 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.012 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.800 <sup>0</sup>	8'
Höchster Stand .....	<b>2.405<sup>0</sup></b>	56'
Impfung .....	2.220 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.215 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.980 <sup>0</sup>	9'
Höchster Stand .....	<b>2.468<sup>0</sup></b>	51'

Zwei weitere Werte wurden nach derselben Zeit erhalten:

Höchster Stand .....	<b>2.409<sup>0</sup></b>
Höchster Stand .....	<b>2.369<sup>0</sup></b>
Im Mittel:	<b>2.412<sup>0</sup></b>

Kautschuk-Einwage I: 0.2708<sup>39)</sup> g (4 Tage bei 50° sind zur Lösung nötig); Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.5°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	2.200 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.020 <sup>0</sup>	5'
Unterkühlung .....	1.875 <sup>0</sup>	19'
Höchster Stand .....	<b>2.221<sup>0</sup></b>	82'
$\Delta = 0.191^0$	M = 995	
Impfung .....	2.200 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.125 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.940 <sup>0</sup>	24'
Höchster Stand .....	<b>2.159<sup>0</sup></b>	82'
$\Delta = 0.253^0$	M = 750	
Impfung .....	2.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	2.110 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.765 <sup>0</sup>	17'
Höchster Stand .....	<b>2.160<sup>0</sup></b>	80'
$\Delta = 0.252^0$	M = 755	
	<b>M = 995, 750, 755.</b>	

Kautschuk-Einwage I + II: 0.3883 g (in 4 Tagen bei 50° gelöst); Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.3°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	2.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.940 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.840 <sup>0</sup>	11'
Höchster Stand .....	<b>2.135<sup>0</sup></b>	78'
$\Delta = 0.277^0$	M = 975	

<sup>39)</sup> Der Kautschuk wurde nach den Angaben von Pummerer und Pahl, B. 60, 2152 [1927], gereinigt. Er gab folgende Analysenwerte: 88.21% C, 12.00% H. Ber. 88.15% C, 11.85% H.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	2.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.930 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.770 <sup>0</sup>	12'
Höchster Stand .....	<b>2.122<sup>0</sup></b>	73'
$\Delta = 0.290^0$	$M = 935$	

Impfung .....	2.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.930 <sup>0</sup>	1'
Unterkühlung .....	1.773 <sup>0</sup>	13'
Höchster Stand .....	<b>2.139<sup>0</sup></b>	80'
$\Delta = 0.273^0$	$M = 994$	
	$M = 975, 935, 994.$	

Menthol-Einwaage für Kautschuk-Bestimmung III: 18.03 g. Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.5<sup>0</sup>.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.140 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	1.041 <sup>0</sup>	4'
Unterkühlung .....	1.012 <sup>0</sup>	11'
Höchster Stand .....	<b>1.200<sup>0</sup></b>	59'

Bei derselben Einstellungsdauer wurden noch folgende Werte gefunden:

Höchster Stand .....	<b>1.200<sup>0</sup></b>
Höchster Stand .....	<b>1.060<sup>0</sup></b>
Höchster Stand .....	<b>1.170<sup>0</sup></b>
	Im Mittel: <b>1.158<sup>0</sup></b>

Kautschuk-Einwaage I: 0.0817 g; Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.5<sup>0</sup> (gelöst in 2 Tagen bei 50<sup>0</sup>).

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.970 <sup>0</sup>	3'
Unterkühlung .....	0.901 <sup>0</sup>	21'
Höchster Stand .....	<b>1.003<sup>0</sup></b>	114'
$\Delta = 0.155^0$	$M = 363$	
Impfung .....	1.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.965 <sup>0</sup>	3'
Unterkühlung .....	0.950 <sup>0</sup>	22'
Höchster Stand .....	<b>1.031<sup>0</sup></b>	117'
$\Delta = 0.127^0$	$M = 435$	
	$M = 363, 435.$	

Nachdem die Lösung weitere 4 Tage bei 50<sup>0</sup> gestanden hatte, wurde nochmals der Schmelzpunkt bestimmt.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.879 <sup>0</sup>	3'
Unterkühlung .....	0.604 <sup>0</sup>	28'
Höchster Stand .....	<b>0.657<sup>0</sup></b>	125'
$\Delta = 0.501^0$	$M = 112$	

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	1.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.882 <sup>0</sup>	4'
Unterkühlung .....	0.838 <sup>0</sup>	46'
Höchster Stand .....	<b>0.872<sup>0</sup></b>	122'
$\Delta = 0.286^0$	$M = 193$	

Impfung .....	1.000 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.835 <sup>0</sup>	5'
Unterkühlung .....	0.566 <sup>0</sup>	29'
Höchster Stand .....	<b>0.765<sup>0</sup></b>	120'
$\Delta = 0.393^0$	$M = 141$	
$M = 112, 193, 141.$		

Kautschuk-Einwage I + II: 0.7369 g (das Lösen erfolgte innerhalb 8 Tagen bei 50°);  
Temperatur des Unterkühlungsbades: 41.1°.

	Thermometer-Stand	Zeit
Impfung .....	0.670 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.651 <sup>0</sup>	4'
Unterkühlung .....	0.620 <sup>0</sup>	27'
Höchster Stand .....	<b>0.700<sup>0</sup></b>	104'
$\Delta = 0.458^0$	$M = 1110$	

Impfung .....	0.690 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.672 <sup>0</sup>	4'
Unterkühlung .....	0.589 <sup>0</sup>	25'
Höchster Stand .....	<b>0.721<sup>0</sup></b>	99'
$\Delta = 0.437^0$	$M = 1160$	

Impfung .....	0.700 <sup>0</sup>	0'
Krystallisat.-Anfang .....	0.695 <sup>0</sup>	4'
Unterkühlung .....	0.644 <sup>0</sup>	30'
Höchster Stand .....	<b>0.702<sup>0</sup></b>	94'
$\Delta = 0.456^0$	$M = 1110$	
$M = 1110, 1160, 1110.$		

Wie man sieht, bekommt man je nach Konzentration und Dauer des Erhitzens ganz verschiedene Werte für denselben Kautschuk. In allen Fällen ist, wie beim Cholesterin und beim Cyclo-kautschuk, die Krystallisations-Geschwindigkeit stark verzögert gegenüber der des reinen Menthol. Die Einstellung dauert viel länger, so daß das Unterkühlungsbad viel größeren Einfluß hat. Außerdem geht bei den Kautschuk-Lösungen ein großer Teil der Krystallisationswärme verloren, da das Zeit-Interwall zwischen Krystallisations-Anfang und Unterkühlungspunkt viel größer ist als beim reinen Menthol.

II. M. Asano, H. F. Bondy und R. Signer: Über die Bestimmung von Molekulargewichten polymerer Substanzen in Campher.

Ausführung der Molekulargewichts-Bestimmungen: 100 mg Campher und 5–20 mg Substanz werden ca. 5 Min. in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180° erwärmt. Niedermolekulare Stoffe, wie Paraffin usw., können

dabei in Pulverform eingefüllt werden, während hochpolymere Substanzen als Filme in den Röhren abgeschieden werden müssen.

Für die Molekulargewichts-Bestimmungen wurde von dem Kahlbaumschen natürlichen Campher eine durch Destillation gewonnene Mittelfraktion verwendet. Aus den Röhren wurde von der zusammengeschmolzenen Masse etwas in ca. 5 kleine Schmelzpunkts-Röhrchen eingefüllt, diese zugeschmolzen und der Schmelzpunkt in einem Paraffinbad an einem in Zehntelgrade eingeteilten Thermometer abgelesen. Zwischen dem beginnenden Schmelzen und dem Verschwinden der letzten Krystalle, welcher Punkt am genauesten abzulesen war und als eigentlicher Schmelzpunkt angegeben wurde, lag ein Intervall von ca.  $0.3^{\circ}$ . Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Geschwindigkeit des Temperatur-Anstiegs. Diese wurde bei allen Bestimmungen konstant gehalten und betrug  $1-1.5^{\circ}$  pro Min. So unterschieden sich die einzelnen bestimmten Schmelzpunkte um höchstens  $0.6^{\circ}$ . Aus den ca. 5 Bestimmungen wurde das Mittel genommen, das dem richtigen Schmelzpunkt auf  $0.2^{\circ}$  nahe kommt.

Beispiel: 0.1383 g Campher; 0.00110 g Cyclo-kautschuk.

Schmp.  $176.4^{\circ}$ ,  $176.2^{\circ}$ ,  $176.5^{\circ}$ ,  $176.2^{\circ}$ ,  $176.3^{\circ}$ ,  $176.2^{\circ}$ ,  $176.3^{\circ}$ ,  $176.3^{\circ}$ .

## Resultate der Bestimmungen.

### A. Einheitliche Paraffin-Kohlenwasserstoffe.

	Campher Substanz		Gehalt in % ca.	$\Delta_1-\Delta_2$	Mol.-Gew.	
	in g	in g			ber.	gef.
Dicetyl <sup>39a)</sup> .....	0.2001	0.0156	8	6.6	<b>450</b>	<b>472</b>
Pentatriakontan <sup>39a)</sup> .....	0.1193	0.0065	5	4.4	<b>492</b>	<b>490</b>
Hexakontan <sup>40)</sup> .....	0.1954	0.0248	10	6.4	<b>842</b>	<b>790</b>

### B. Paraffin-Gemische.

Aus einem Hartparaffin wurden durch fraktionierte Hochvakuum-Destillation 5 Substanzen erhalten, deren Schmelzpunkt und ebullioskopisches Molekulargewicht in Benzol bestimmt wurden<sup>41)</sup>. Von zweien dieser Fraktionen wurde das Mol.-Gew. in Campher untersucht.

	Campher Substanz		Gehalt in %	$\Delta_1-\Delta_2$ in Campher	Mol.-Gew.	Mol.-Gew.
	in g	in g			in Benzol	
Paraffin, Schmp. $48-51^{\circ}$ ....	0.1838	0.0152	12	10.1	<b>330</b>	<b>335</b>
Paraffin, Schmp. $75-78^{\circ}$ ....	0.1638	0.0250	15	8.2	<b>740</b>	<b>742</b>

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Rastsche Molekulargewichts-Bestimmung bei gesättigten Paraffin-Kohlenwasserstoffen richtige Werte ergibt.

### C. Kautschuk und Guttapercha.

Reiner Kautschuk und reine Guttapercha, im Hochvakuum auf Gewichtskonstanz getrocknet, wurden der Molekulargewichts-Bestimmung unterworfen.

<sup>39a)</sup> Dieses Präparat verdanken wir Hrn. Prof. A. Grün, Grenzach.

<sup>40)</sup> Eine Probe dieses Präparats hat uns die Direktion der I.-G. Farbenindustrie Ludwigshafen zur Verfügung gestellt, der wir dafür bestens danken möchten.

<sup>41)</sup> Unveröffentlichte Arbeit von R. Nodzu.

	Campher in g	Sbst. in g	Gehalt in %	$\Delta_1 - \Delta_2$	Mol.-Gew. in Campher
Kautschuk .....	0.1808	0.0099	5	1.0	<b>2200</b>
	0.1414	0.0141	10	1.8	<b>2200</b>
Guttapercha .....	0.1261	0.0058	5	2.0	<b>900</b>
	0.2063	0.0183	10	3.1	<b>1100</b>
	0.1409	0.0141	10	3.9	<b>1050</b>
	0.1475	0.0158	10	3.7	<b>1150</b>
	0.2930	0.0292	10	3.0	<b>1350</b>
	0.1341	0.0261	20	7.0	<b>1100</b>

Wir können hier die Beobachtungen Pummerers bestätigen. Beim langen Zusammenschmelzen mit Campher ergeben sich im wesentlichen dieselben Werte. Dies beweist, daß hier kein allmähliches Verkracken der Moleküle stattfindet.

	Campher in g	Sbst. in g	Gehalt in %	Zeit des Schmelzens	$\Delta_1 - \Delta_2$	Mol.-Gew.
Guttapercha .....	0.2930	0.0292	10	10 Min.	3.0	1300
				1 Stde.	3.2	1250
				5 Stdn.	4.4	900
				10 „	4.0	1000
Kautschuk .....	0.1414	0.0141	10	10 Min.	1.8	2200
				1 Stde.	2.8	1620
				5 Stdn.	3.9	1200
				20 „	2.1	2100
				20 „	2.4	1700

Die zu kleinen Molekulargewichte beruhen hier auf niedermolekularen Beimengungen, die schon in sehr geringer Konzentration den Schmelzpunkt um  $1-2^0$  herunterdrücken. Wenn Kautschuk oder Guttapercha durch Stehen an der Luft wenig oxydiert sind, geben sie bei  $150^0$  im Hochvakuum schon erhebliche Mengen flüchtiger Bestandteile ab, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist.

	Ungefähre Gewichtsabnahme in % der Gesamtmenge bei 10-tägigem Evakuieren auf 0.1 mm		
	Sauerstoff-Gehalt	bei $40^0$	bei $150^0$
Kautschuk, rein .....	0 %	0.0	0.2
Kautschuk, oxydiert .....	ca. 1 %	0.0	5.0
Balata, oxydiert .....	ca. 5 %	0.0	20

Niedermolekulare Substanz könnte sich eventuell auch durch katalytische Zersetzung des Camphers bilden.

#### Nachweis der niedermolekularen Substanz:

Daß bei der Campher-Bestimmung von Kautschuk und Guttapercha niedermolekulare Stoffe entstehen, die ein zu kleines Molekulargewicht vor-täuschen, konnte auf folgendem Wege nachgewiesen werden: In den einen Schenkel eines T-Rohres mit 2 zugeschmolzenen Enden wurde Campher und hochmolekulare Substanz gegeben, die Röhre hoch evakuiert und zugeschmolzen. Durch Eintauchen in ein Paraffinbad von  $180^0$  wurde die Sub-

stanz im Campher aufgelöst. Hierauf wurde der leere Schenkel auf  $-80^{\circ}$  gekühlt, der die Schmelze enthaltende auf  $100^{\circ}$  erwärmt, wodurch der Campher in wenigen Minuten herübersublimierte. In diesem Schenkel wurde der Schmelzpunkt des Camphers bestimmt. Er lag  $1-1.5^{\circ}$  tiefer als der von nicht sublimiertem und von bei Abwesenheit von hochmolekularer Substanz sublimiertem Campher.

	Campher in g	Sbst. in g	Sbst. in %	Schmp.		Depression
				des Camphers	des sublimiert. Camphers	
Guttapercha .....	0.0820	0.0080	10	179.9	179.2	0.7
	0.0755	0.0083	11	179.9	178.8	1.1
	0.0510	0.0064	12	179.9	178.6	1.3
	0.0523	0.0065	12	179.9	179.2	0.7
Kautschuk .....	0.0582	0.0062	11	179.9	179.0	0.9
	0.1032	0.0114	11	179.9	178.5	1.4
	0.0700	0.0084	12	179.9	178.8	1.1
	0.0985	0.0104	10	179.9	179.0	0.9

#### D. Abbauprodukte von Guttapercha und Kautschuk.

An verschiedenen Cyclo-kautschuken und Cyclo-guttaperchen<sup>42)</sup>, deren Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol bestimmt wurde, ergaben sich folgende Molekulargewichte in Campher:

	Campher in g	Sbst. in g	Gehalt in %	$\Delta_1-\Delta_2$	Mol.-Gew. in Campher	Mol.-Gew. in Benzol
Cyclo-guttapercha aus Xylol (unfr.)	0.2092	0.0094	5	1.5	<b>1200</b>	<b>3500</b>
	0.2009	0.0250	12	3.2	<b>1550</b>	<b>3500</b>
	0.1071	0.0273	25	6.0	<b>1700</b>	<b>3500</b>
Cyclo-kautschuk aus Xylol (unfr.)	0.1321	0.0051	4	0.9	<b>1700</b>	<b>8500</b>
	0.1683	0.0125	7	1.3	<b>2200</b>	<b>8500</b>
	0.1769	0.0146	8	1.7	<b>1950</b>	<b>8500</b>
Cyclo-kautschuk aus Xylol, in Äther unlösl.	0.1723	0.0099	6	1.0	<b>2250</b>	<b>12000</b>
	0.1383	0.0110	8	1.6	<b>2000</b>	<b>12000</b>
	0.1282	0.0107	8	1.4	<b>2400</b>	<b>12000</b>
	0.1728	0.0150	9	1.4	<b>2400</b>	<b>12000</b>
Cyclo-kautschuk aus Benzol, in Äther unlösl.	0.2518	0.0140	6	0.9	<b>2500</b>	unendl.
	0.1955	0.0203	10	1.7	<b>2450</b>	unendl.

Auch bei diesen Produkten ergeben sich, wie bei Kautschuk und Guttapercha, zu kleine Mol.-Gew. in Campher. Es ließ sich auch hier niedermolekulare Substanz durch Sublimation des Camphers als Grund der großen Schmelzpunkts-Depressionen nachweisen.

	Campher g	Sbst. g	Menge in %	Schmp.		Depression
				des Camphers	des sublimiert. Camphers	
Cyclo-kautschuk, Mol.-Gew. 12000	0.0628	0.0072	12	179.9	178.8	1.1
	0.0687	0.0083	12	179.9	178.9	1.0

<sup>42)</sup> H. Staudinger und W. Widmer, Helv. chim. Acta **9**, 529 [1926].

Es wurden von zwei Cyclo-kautschuken je 2 g mit 20 g Campher bis zur vollständigen Auflösung geschmolzen. Mit Methylalkohol wurde der Campher nachher entfernt, die Produkte zur Reinigung aus Benzol mit Methylalkohol ausgefällt und danach das Molekulargewicht in Benzol und Campher von neuem bestimmt.

Cyclo-kautschuke vor und nach dem Schmelzen in Campher.

			vor	nach
Cyclo-kautschuk, in Äther unlösl.	Zusammensetzung.....	% C	88.01	87.96
		% H	11.94	12.00
	Mol.-Gew. in Benzol ...		12500	12000
	Mol.-Gew. in Campher .		2400	2500
	Viscosität in Benzol ... (Ausflußzeit in Sek.).	1-molar	122	120
		1/2-molar	72	71
1/4-molar		56	55	
Cyclo-kautschuk, in Äther lösl.	Zusammensetzung.....	% C	87.98	87.93
		% H	12.05	12.92
	Mol.-Gew. in Benzol ...		4800	4100
	Mol.-Gew. in Campher .		1400	1400
	Viscosität in Benzol ... (Ausflußzeit in Sek.).	1-molar	73	74
		1/2-molar	55	55
1/4-molar		49	49	

Danach haben die zwei verschiedenen Cyclo-kautschuke nach dem Lösen in geschmolzenem Campher und dem Umfällen aus Benzol-Lösung ihr Durchschnitts-Molekulargewicht nicht verändert. Merkwürdigerweise beobachtet man auch dann noch die niederen Werte in Campher. Aber auch hier nehmen wir an, daß Spuren autoxydierten Cyclo-kautschuks beim Lösen in geschmolzenem Campher zu niedermolekularen Bestandteilen abgebaut werden. Diese Abbauprodukte bleiben beim Umfällen gelöst und machen sich deshalb bei den Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol nicht bemerkbar. Schwach autoxydierter Cyclo-kautschuk kann bei 40–50° auf Gewichtskonstanz getrocknet werden. Beim Erhitzen auf 150° im Vakuum nimmt er aber an Gewicht ab, und zwar 5–8%.

Schließlich wurden noch Molekulargewichts-Bestimmungen von Gutta-percha und Cyclo-kautschuken derart durchgeführt, daß die Schmelzpunkts-Röhrchen mit CO<sub>2</sub> resp. mit Stickstoff gefüllt wurden, um Autoxydation zu vermeiden. Aber die geringe, in den Schmelzpunkts-Röhrchen befindliche Menge Luft hat keinen bemerkbaren Einfluß.