

amalgam), Lipp und Popp 68—68.5⁰ 24) (aus Myricylalkohol und Jodwasserstoffsäure).

Ein von Frl. E. Frühwald im hiesigen Institut dargestelltes Hentriakontan (über Palmiton nach Clemmensen bereitet) zeigte den Schmp. 68⁰, die Mischprobe mit dem durch Hydrierung gewonnenen gab keine Depression. 0.006 g Sbst. in 0.0782 g Campher: $\Delta = 6.8^{\circ}$, was einer Molekülgröße von 453.3 entspricht. Für $C_{32}H_{64}$ berechnet sich 436.5, für $C_{30}H_{62}$ 422.5.

416. Rudolf Pummerer, Albrecht Andriessen und Wolfgang Gündel: Über kryoskopische Messungen an Kautschuk-Lösungen und über die Abscheidung von Mischphasen aus Benzol-Lösungen von Kautschuk. (9. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 18. September 1929.)

Bei einer großen Zahl von hochmolekularen Naturstoffen, wie Eiweiß, Cellulose, Stärke, Inulin, Kautschuk und Guttapercha, ist die Molekülgröße noch strittig, weil es an geeigneten Methoden zu deren Feststellung fehlt, und weil sich die von verschiedenen Autoren erhaltenen Ergebnisse widersprechen. Von den meisten Autoren ist auch die kryoskopische Methode benutzt worden, sei es, daß sie der Analyse von Naturstoffen oder der von hochmolekularen synthetischen Modellen gedient hat.

Beim Kautschuk und bei der Guttapercha haben Staudinger, Asano, Bondy und Signer²⁾ unsere früheren, in Campher- und Menthol-Lösung erhaltenen Ergebnisse nachgeprüft und glauben, sie auf andere Weise erklären zu können. In den ersten beiden Abschnitten dieser Arbeit widerlegen wir diese Erklärungsversuche, wobei für die Menthol-Messungen ein mit Dewar-Mantel umgebenes Beckmann-Gefäß benutzt wurde. Im dritten werden Beobachtungen an Benzol-Lösungen von Kautschuk mitgeteilt, die für die kryoskopische Untersuchung hochmolekularer Stoffe von allgemeinerem Interesse sind, vielleicht manche Widersprüche erklären und die Verwendbarkeit dieser Methode für kolloide Systeme einschränken.

I. Versuche in Campher nach Rast

(bearbeitet von Dr. A. Andriessen und Dr. W. Gündel).

Gegen die Beweiskraft unserer an Kautschuk und Guttapercha nach Rast durchgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen, die mit der Staudingerschen Auffassung der Makro-moleküle in Widerspruch stehen, wurden von Staudinger der Reihe nach drei Einwände erhoben:

a) Bei 180⁰ würde Kautschuk bereits verkrackt. Widerlegt durch unseren Nachweis, daß die erhaltenen Werte von 5—60 Min. Schmelzzeit dieselben bleiben, eine Feststellung, die Staudinger (a. a. O.) neuerdings bis zu einer Schmelzzeit von 20 Stdn. bestätigt hat. Die Verkrackung müßte also nach 5 Min. bereits perfekt sein, was höchst unwahrscheinlich ist.

²⁴⁾ Dissertat., München, Techn. Hochsch. 1916.

¹⁾ 7. Mitteil. B. **61**, 1583 [1928]; 8. Mitteil. ebenda 1591; s. auch die Vorträge vom 20. 12. 28, Ztschr. angew. Chem. **42**, 79 [1929] und vom 13. 5. 29, Kautschuk **5**, 129.

²⁾ B. **61**, 2575 [1928].

b) Es sei eine spezifische Eigentümlichkeit der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, wie Kautschuk und Guttapercha, daß sie schmelzenden Campher „katalytisch“ zersetzen. Widerlegt durch unsere Versuche bei wechselnden Konzentrationen, wo sowohl Kautschuk wie Guttapercha stets ungefähr dieselben Werte geben, wie es stöchiometrisch zu erwarten ist.

c) Nach der letzten Arbeit der genannten Autoren sollen sauerstoffhaltige Verunreinigungen des Kautschuks, die sich gleich anfangs in der Campher-Schmelze zersetzen, die Ursache der Depression sein. Diese Erklärung wird mit Sublimationsversuchen gestützt, die bei 0.1 mm und 100⁰ den nach der Schmelze erstarrten Campher in einen auf -70⁰ gekühlten Gefäßteil übertreiben. Dabei sollen niedrigmolekulare Zersetzungsprodukte mit übergehen, die sich am gedrückten Schmelzpunkt des sublimierten Camphers erkennen lassen. Die größte, an diesem nachgewiesene Schmelzpunkts-Erniedrigung beträgt aber nur 1.4⁰, während man bei den Molekulargewichts-Bestimmungen mit Leichtigkeit Depressionen von 5-10⁰ erhalten kann. Tatsächlich sind aber nicht einmal die obigen, von Staudinger angegebenen Depressionen von 1.4⁰ mit reinem Kautschuk reproduzierbar, wie ich mit den HHrn. A. Andriessen und W. Gündel in zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Kautschuk-Präparaten festgestellt habe. Die Namen der Beobachter sind bei den einzelnen Versuchen mit den Anfangsbuchstaben vermerkt. Es wurde genau nach Staudingers Vorschrift im T-Rohr gearbeitet, zuerst nach unserem Verfahren in dem Rohr durch Verdampfen der Lösung eine Kautschuk-Haut erzeugt³⁾, diese im Hochvakuum 6-48 Stdn. bei 30-40⁰ getrocknet, dann die 10-fache Campher-Menge durch einen langen Trichter aufs vorsichtigste eingefüllt, damit kein Campher an die Schmelzstelle kommt, und nun auf 0.02 mm ausgepumpt und abgeschmolzen. Nun wird im Ölbad bei 185⁰ gewöhnlich in 5-10 Min. der Kautschuk im Campher gelöst (in einigen Fällen wurde 1 Stde. geschmolzen, da Staudinger keine Schmelzdauer angibt). Nachher wurde der Campher bei 100⁰ durch einen Wasserdampf-Strom, den man gegen das Gefäß richtete, absublimiert, 1-2 Stdn. lang, obwohl schon nach 10 Min. fast alles übergegangen ist. 99.5% des Camphers wurden wiedergewonnen. Aus der herausgenommenen Schmelze wurden meist 5-8 Stichproben genommen und neben dem Röhrchen mit dem Ausgangs-Campher oder einer für sich sublimierten Campher-Probe im Schmelzpunkts-Apparat geprüft. In dieser Weise wurden Alkali-Latex-Sol Fraktion II, Crepe-Sol Fraktion II, alkali-gereinigter Totalkautschuk und Guttapercha geprüft. Nur bei einem älteren Totalkautschuk wurde bei zwei Stichproben eine Depression des sublimierten Camphers von 0.2⁰ (!) festgestellt. Das maßgebende Mittel der Stichproben lag auch hier unverändert. Nicht selten schmolz der sublimierte Campher 0.1⁰ über dem Ausgangs-Campher. Es wurde auch ein alkali-gereinigter Totalkautschuk untersucht, der in Leverkusen nach meinem Verfahren hergestellt worden war und für dessen Überlassung ich Hrn. Prof. Lecher auch hier herzlich danke. Das verwendete Thermometer war in 1/5 Grade geteilt:

³⁾ Bei Totalkautschuk wurden kleine Stückchen eingeworfen, mit wenig Äther über Nacht quellen gelassen und dann abgedunstet.

Angewandtes Präparat, Beobachter ()	Campher in g	Substanz in g	0/0-Gehalt der Campher- Lösung	Schmp. d.		Schmelzzeit in Min.	
				Camphers	subli- miert. Camphers		
1) Alkali-Latex-Sol							
Frakt. 2 (A)	0.0755	0.0068	8.9	179.6 ⁰	179.6 ⁰	5	
(A)	0.1632	0.0137	8.4	179.7 ⁰	179.7 ⁰	16	
2) Crepe-Sol							
Frakt. 2 (G)	0.1184	0.0103	8.7	179.6 ⁰	179.6 ⁰	7	
(G)	0.109	0.0097	9	179.6 ⁰	179.6 ⁰	60	
(A)	0.1293	0.0150	11.6	179.6 ⁰	179.6 ⁰	5	
3) Alkali-Totalkautschuk							
alt (G)	0.1248	0.0107	8.6	179.6 ⁰	179.6 ⁰	9	
(G)	0.1162	0.0104	9	179.6 ⁰	179.6 ⁰	60	
4) Guttapercha	(A)	0.1515	0.0147	9.7	179.6 ⁰	179.6 ⁰	5
5) Alkali-Totalkautschuk	(A)	1.5134	0.1522	10	176.9 ⁰	176.9 ⁰	5
Leverkusen		1.5261	0.1505	9.9	176.9 ⁰	176.9 ⁰ *)	16

*) Hier wurde ein anderes Thermometer verwendet.

II. Bestimmungen in Menthol (bearbeitet von Dr. W. Gündel).

Die Molekulargewichts-Bestimmungen von Staudinger und Bondy in Menthol zeigen Krystallisations-Verzögerungen, wie wir sie nie beobachtet haben. Diese Autoren haben auch unsere Versuche unter Verwendung eines anderen Materials (Totalkautschuk) nachgearbeitet. Wir hatten nur Solkautschuk oder umgefällten Gelkautschuk benutzt, also relativ leicht lösliche Produkte. Staudinger und Bondy geben nicht an, wieviel Stickstoff⁴⁾ und wieviel Asche ihr Totalkautschuk noch enthalten hat. Dieses Material ist nicht sehr geeignet für Präzisionsversuche. Die von ihnen angegebenen Vorsichtsmaßregeln, besonders die genaue Einstellung des Kühlbades 0.2⁰ unter dem Gefrierpunkt der Lösung, das Impfen usw. hatten wir seinerzeit genau so geübt und es Hrn. Staudinger auch persönlich mitgeteilt. Nur umgeben wir das Kühlbad noch mit einem isolierenden Asbestmantel, der ein Doppelfenster zur Durchsicht hat, und rühren nicht mit Luft, sondern mittels eines Propellers. Die Bad-Temperatur muß auf 0.1⁰ konstant sein.

Die genannten Autoren glauben, daß die Krystallisations-Verzögerung des Menthols durch den aufgelösten Kautschuk die Ergebnisse weitgehend fälscht und wertlos macht. Sie haben allerdings einmal einen Molekulargewichtswert von 130 (!) bei einer 0.45-proz. Lösung erhalten, der ganz herausfällt. Uns ist so etwas nicht vorgekommen; wir erwähnten aber schon früher ausdrücklich, daß die Methode bei 0.5% zu ungenau wird und sehr schwankende Werte liefert⁵⁾. Die übrigen Versuche von Staudinger und Bondy beweisen keineswegs, daß der Einfluß der Krystallisations-Verzögerung so bedeutsam ist, wie sie glauben. Bei Versuch I (1.5-proz. Lösung) werden trotz eines Unterschiedes von 7 Min. bei den Einstellungen I, 2 und I, 3 dieselben Werte (750) gefunden, bei einer dazwischen liegenden

⁴⁾ Die C,H-Bestimmung ohne reduzierte Kupferspirale beweist nichts für die Reinheit; s. B. 61, 1584 [1928].

⁵⁾ B. 60, 2174 Anm. 17 [1927]. Dies wird von Staudinger nicht erwähnt.

Verzögerung der Wert 950. Bei den Versuchen II (3,5-proz. Lösung) und IV (3,9-proz. Lösung) werden die Werte 980 und 1110 erhalten, obwohl im ersten Falle im Mittel 25 Min., im zweiten 60 Min. Krystallisations-Verzögerung gegen den Blindversuch vorhanden sind. Staudingers bester Versuch zeigt eine Verzögerung von 21 Min. Wenn man die verdünntesten Lösungen (unter 1,5 %) ausschaltet, stimmen die Messungen von Staudinger und Bondy mit den unsrigen befriedigend überein.

Wir haben es trotzdem für nötig gehalten, den Einfluß der Krystallisations-Verzögerung in einer geeigneteren Apparatur zu prüfen, und zu dem Zweck das Molekulargewichts-Gefäß nach einem freundlichen Vorschlag von Hrn. Günther Scheibe mit einem Dewar-Mantel umgeben⁶⁾. Dadurch wird der Wärme-Abfluß in das Schmelzbad außerordentlich verringert. Die Heizung und Kühlung der Menthol-Schmelze erfolgte durch einen vergoldeten Tauchkühler aus Silber, der durch den Gummistopfen eingeführt war und zur Heizung mit Wasser von 50°, zur Kühlung mit solchem von 40° gespeist wurde. Es wurde nur so lange gekühlt, bis die Krystallisations-Temperatur erreicht war, dann hochgezogen. Außerdem wurde das Dewar-Gefäß in ein Heizbad von der Krystallisations-Temperatur der Menthol-Lösung gestellt. Es fließt durch Platinrührer und Thermometer noch etwas Wärme nach oben ab.

Mit dieser Apparatur wurden für Azobenzol bei Krystallisations-Zeiten von etwa 2 Stdn. Werte von 155—170 (ber. 182) erhalten. Bei Kautschuk war es möglich, die Krystallisations-Zeiten der Kautschuk-Menthol-Lösung zwischen die Krystallisations-Zeiten von Blindversuchen ohne Kautschuk zu legen oder damit zur Deckung zu bringen. Solkautschuk verzögert die Krystallisation des Menthols nicht wesentlich; die Krystallisations-Zeit der Kautschuk-Lösung betrug 85—110 Min. Es wurden je 2 Messungen an 1-proz. Kautschuk-Lösungen durchgeführt; die eine (Menthol von Schimmel & Co.) ergab die Werte 1170 und 1295, die andere (Menthol von Riedel) die Werte von 820 und 1080. Das sind höhere Werte, als wir sie früher bei 1-proz. Lösungen gefunden haben, und ungefähr die gleichen Werte, die Staudinger und wir übereinstimmend bei den etwas höher konz. Lösungen festgestellt hatten. Die noch niedrigeren Werte von 5—600, die wir früher bei der 1-proz. Lösung fanden, und die auf 8 Isopren-Reste hindeuteten, treten also unter den veränderten Versuchs-Bedingungen jetzt nicht mehr auf. Vielmehr sind die jetzt in Menthol erhaltenen Werte von sehr ähnlicher Größe wie die in Campher und die bei Hydro-kautschuk beobachteten, die auf 16—24 Isopren-Gruppen hindeuten. Mit Cholesterin haben auch wir zu niedrige Werte (326, 277) gefunden, ohne daß aber eine Krystallisations-Verzögerung zu beobachten gewesen wäre. Die Unsicherheit und die starken Schwankungen der Werte müssen andere Ursachen haben. Uns ist die sehr verschiedene Menge des auskrystallisierenden Menthols aufgefallen. Vielleicht spielt auch hier Solvat-Bildung mit (s. bei Benzol, III). Durch einen besonderen Versuch haben wir uns auch hier überzeugt, daß das aus der Schmelze im Vakuum absublimierte Menthol genau den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Es ist weiter zu bedenken, daß die Menthol-Methode auch als Schmelzmethode nach Rast geübt werden kann, wobei die Krystallisations-Geschwindigkeit keine Rolle spielt. In dem Falle muß man allerdings

⁶⁾ Das Gefäß wurde von R. Goetze, Leipzig, angefertigt, der Tauchkühler von Heraeus, Hanau.

konzentriertere Lösungen machen und erhält Werte von 1500–2300⁷⁾. Hier ist also die Konzentration von Einfluß auf die gefundene Teilchengröße. Daraus, daß in anderen Solvenzien (Campher, Benzol) keine solche Abhängigkeit beobachtet wird, schließt Staudinger darauf, daß die Assoziation keine Rolle spiele. Dieser Schluß ist nicht zwingend: Benzoesäure ist in Benzol auch bei größten, kryoskopisch noch brauchbaren Verdünnungen dimolekular gelöst, und Tetrachlorkohlenstoff zeigt in Aceton das vierfache Molekulargewicht⁸⁾, ein weiterer Beweis für das Auftreten von Assoziation auch bei ganz einfachen Systemen. Hier ist auch darauf hinzuweisen, daß nach Karrer und Widmer Perhydro-lycopin in Campher oder Bromoform zu hohe Molekulargewichte (830) gibt, also trotz seines gesättigten Charakters assoziiert ist, während es in Benzol den Wert 525 (ber. 536) liefert⁹⁾.

a) Bestimmung des Molekulargewichts von Solkautschuk (Crepe, Frakt. 2) in Menthol.

Außenbad 43.2⁰; Menthol-Einwage: 29.24 g.

	Thermometerstand	Zeit
Impfung	3.020 ⁰	0'
Unterkühlung	2.410 ⁰	70'
höchster Stand	2.570⁰	120'
Impfung	3.020 ⁰	0'
Unterkühlung	2.310 ⁰	35'
höchster Stand	2.580⁰	70'
Impfung	3.020 ⁰	0'
Unterkühlung	2.350 ⁰	85'
höchster Stand	2.580⁰	130'

Kautschuk-Einwage: 0.3002 g; nach 18-stdg. Auflösung bei 50⁰:

Impfung	2.800 ⁰	0'
Unterkühlung	2.292 ⁰	45'
höchster Stand	2.472 ⁰	90'

Depr.: 0.108⁰; M = **1170**

nach 50-stdg. Auflösung bei 50⁰:

Impfung	2.900 ⁰	0'
Unterkühlung	2.232 ⁰	40'
höchster Stand	2.482 ⁰	85'

Depr.: 0.098⁰; M = **1295**

b) Bestimmung des Molekulargewichts von Solkautschuk (Crepe, Frakt. 2) in Menthol.

Außenbad 42.8⁰; Menthol-Einwage: 29.47 g.

	Thermometerstand	Zeit
Impfung	3.020 ⁰	0'
Unterkühlung	2.02 ⁰	45'
höchster Stand	2.580⁰	90'

⁷⁾ B. **60**, 2173 [1927]; vergl. auch Hock u. Fromandi, Kolloidchem. Beih. **27**, 189 [1928].

⁸⁾ E. Felger, Dissertat., Erlangen 1926, S. 59 (G. Scheibe).

⁹⁾ Helv. chim. Acta **11**, 151 [1928].

Impfung	3.020 ⁰	0'
Unterkühlung	2.22 ⁰	55'
höchster Stand	2.572⁰	115'

Impfung	3.020 ⁰	0'
Unterkühlung	2.27 ⁰	55'
höchster Stand	2.580⁰	110'

Kautschuk-Einwage: 0.3029 g; nach
12-stdg. Auflösung bei 50⁰:

Impfung	3.000 ⁰	0'
Unterkühlung	2.180 ⁰	55'
höchster Stand	2.425 ⁰	90'

Depr.: 0.155⁰; M = 820

nach 38-stdg. Auflösung bei 50⁰:

Impfung	3.000 ⁰	0'
Unterkühlung	2.211 ⁰	55'
höchster Stand	2.460 ⁰	110'

Depr.: 0.118⁰; M = 1080

III. Bestimmungen in Benzol (bearbeitet von Dr. A. Andriessen).

Wir haben neuerdings auch an Benzol-Lösungen von 3 verschiedenen Solkautschuken kryoskopische Messungen vorgenommen und gefunden, daß auch hier Depressionen auftreten. Ihre Größe schwankt stark, so daß wir die Einzelversuche nicht mitteilen wollen: sie liegt zwischen den Grenzen 1500 und 8000 des Molekulargewichts. Man braucht also Kautschuk nicht 14 Tage in Xylol zu kochen, wie es Staudinger und Bondy taten, um meßbare Depressionen zu finden.

Bei unseren Bestimmungen fiel uns auf, daß das ausfrierende Benzol sehr verschiedenen Habitus haben kann; manchmal sind es die üblichen Aggregate von Sechsecken nach Wabenart, manchmal aber federförmig verästelte Krystallgebilde. Im Fall der Abscheidung der letzteren¹⁰⁾ kam es wiederholt vor, daß sich überhaupt keine Unterkühlung mit nachherigem höchsten Haltepunkt einstellte, sondern daß die Temperatur ganz langsam absank, ohne daß sich ein Punkt besonders heraushob. Diese Erscheinung wechselte mit einer normalen Einstellung ab. Da zudem die aus den Depressionen errechneten Molekulargewichte mit den Messungen der Steighöhe in Widerspruch standen, die Teilchengrößen von 200000 errechnen ließen, haben wir kontrolliert, was eigentlich aus den Benzol-Lösungen ausfriert. Dabei stellte sich heraus, daß es kein reines Benzol ist, sondern eine Mischphase aus Benzol und Kautschuk, die häufig fast denselben Kautschuk-Gehalt zeigt, wie die Ausgangslösung. Da sich die Krystalle an der Wand des durch Platinrührer gerührten Gefäßes festhaftend abschieden, war es möglich, die Mutterlauge abzugießen. Es ist nicht anzunehmen, daß dabei eine so beträchtliche Kautschuk-Menge durch Adhäsion von Mutterlauge bei den Krystallen bleibt. Dazu ist der Konzentrations-Unterschied zwischen Krystallen und Mutterlauge viel zu gering.

¹⁰⁾ Solche werden gelegentlich auch in reinem Benzol beobachtet.

Folgende Versuche wurden durchgeführt:

a) 0.2700 g Kautschuk in 27.9847 g Benzol 0.955-proz. gelöst.

Abgeschiedene Krystalle: 2.6185 g, darin 0.0209 g Kautschuk, also als Lösung betrachtet 0.80-proz.

Von den Krystallen abgegossene Mutterlauge 23.6124 g, darin 0.2403 g Kautschuk, also Mutterlauge 1.02-proz.

b) 0.8152 g Kautschuk in 81.6819 g Benzol 0.99-proz. gelöst.

Abgeschiedene Krystalle 29.4814 g, darin 0.2505 g Kautschuk, also als Lösung betrachtet 0.85-proz.

Abgegossene Mutterlauge 49.5848 g, darin Kautschuk 0.5537 g, also Mutterlauge 1.15-proz. Hier würde also 1 Tl. Kautschuk über 100 Tle. Benzol im Solvat festhalten. An eine stöchiometrische Beziehung denken wir dabei nicht.

c) 0.5347 g Kautschuk (alkali-gereinigter Latex, Frakt. 2) in 48.2304 g Benzol 1.09-proz. gelöst.

Abgeschiedene Krystalle 15.6660 g, darin 0.1696 g Kautschuk, also 1.08-proz. Lösung.

d)	Ausgangslösung	0.5-proz.,	Krystalle	0.7-proz. ¹¹⁾
e)	„	1.0-proz.	„	1.03-proz.
f)	„	1.64-proz.,	„	1.68-proz.
g)	„	0.51-proz.	„	0.48-proz.

Die Krystalle, die sich aus Kautschuk-Benzol-Lösungen abscheiden, zeigen also vielfach fast denselben Kautschuk-Gehalt wie die Stamm-Lösung, wenn auch gelegentlich Schwankungen nach oben oder unten auftreten. Für die Auswertung der Depressionen als Molekulargewichts-Bestimmungen ist Voraussetzung, daß reines Lösungsmittel auskrystallisiert. Da dies hier nicht der Fall ist, können wir die Auswertung an diesen Lösungen nicht vornehmen, ohne Fehler zu begehen. Die Bedenken werden vielleicht etwas gemildert durch die Tatsache, daß Krystalle und Mutterlauge häufig fast dieselbe Zusammensetzung haben, also der Kautschuk vielleicht dank der starken Solvation keine Möglichkeit hat, aus dem krystallisierenden Bereich der Lösung herauszudiffundieren. Auch ist bemerkenswert, daß bei Roh- und Totalkautschuk überhaupt keine Depressionen gemessen wurden^{11a)}.

Wenn die Depressionen wirklich von gelösten Teilchen der Größe 2—8000 herrühren, so sollten sie sich auch in der Steighöhe dieser Lösungen manifestieren, was nicht der Fall ist. Auch bei den Menthol-Lösungen des Kautschuks sind, wie parallel geführte Versuche in der I.-G. Farbenindustrie Ludwigshafen (Fikentscher) und in unserem Laboratorium (H. Kropelin) ergeben haben, keine Steighöhen zu beobachten, die auf die kryoskopisch gemessenen Teilchengrößen von 1200 führen würden, sondern viel geringere.

Die Feststellung, daß Mischphasen aus Kautschuk und Lösungsmitteln auskrystallisieren können, bietet eine Erklärungs-Möglichkeit für diese Widersprüche und ist, wie uns scheint, nicht nur für das Kautschuk-Gebiet, sondern auch für manche andere Forschungs-Gebiete im Bereich der hochmolekularen Stoffe, wie Eiweiß, Cellulose, Inulin u. dgl.,

¹¹⁾ Dies ist der einzige Versuch, bei dem die Kautschuk-Konzentration in den Krystallen die der Ausgangslösung erheblich übertrifft. Der Kontrollversuch g verlief anders. Die Versuche a, b sind mit Crepe-Sol, die c—g mit Latex-Sol durchgeführt.

^{11a)} vgl. z. B. Staudinger und Bondy, A. 468, 36 [1929].

von einiger Bedeutung. Man wird gewiß nicht auf Grund einiger Messungen an Solkautschuk alle kryoskopischen Ergebnisse für Täuschungen halten. Aber nach dem vorstehenden werden kryoskopische Messungen an kolloidalen Systemen höchstens dann als Molekulargewichts-Bestimmungen auszuwerten sein, wenn man nachweist, daß reines Lösungsmittel auskristallisiert, oder wenn man die obige Fehlerquelle besser durchschaut als es heute möglich ist. Diesem Punkt hat man bisher zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Wir müssen jedenfalls Kurt H. Meyer und H. Mark¹²⁾ nach obigem recht geben, wenn sie der Anwendung der kryoskopischen Methode in kolloiden Systemen mißtrauisch gegenüber stehen.

Die Begründung ihrer Ablehnung der kryoskopischen Methode, „weil einerseits stärkere Verzögerung des Gefrierens das Resultat beeinflußt und andererseits schon geringe Mengen niedrigmolekularer Stoffe das Resultat fälschen können“, trifft allerdings im Fall des Kautschuks mehr Nebenmomente. Der Hauptpunkt ist die ebenfalls von diesen Autoren erwähnte Solvatation. Die Verzögerung des Gefrierens, die auch Staudinger besonders betont, konnten wir durch die Benützung unserer kryoskopischen Dewar-Apparatur bei Solkautschuk als unwesentlich erweisen, womit nicht gesagt sein soll, daß sie nicht bei anderen Objekten (Cyclokautschuk¹³⁾) vielleicht eine größere Rolle spielt. Was die Verunreinigungen betrifft, so ist man bei einem Kohlenwasserstoff wie Kautschuk in einer besseren Lage als bei Kohlehydraten oder Eiweißstoffen. Denn um bei einer Substanz von unendlichem Molgewicht ein Molgewicht von ca. 1000 vorzutauschen, müßte die Verunreinigung in bedeutender Menge vorhanden sein. Es müßte nämlich auf 1000 g Kautschuk ein Grammoll der Verunreinigung treffen oder in Prozenten $\frac{1}{10}$ Grammoll z. B. 1.8% Wasser, 7.4% Äther, 6.8% Isopren, 13.6% Limonen, 27.2% eines Diterpens usw. Das läßt sich analytisch mit Leichtigkeit ausschließen. Erst bei gefundenen Teilchengrößen von 4—5000 kann man die Depression als vielleicht durch Verunreinigungen des Kautschuks bedingt betrachten.

In dem weiteren Punkt stimmen wir aber mit Meyer und Mark durchaus überein, daß die Solvatation der Kautschuk-Moleküle eine sehr starke ist. Deshalb ist die frei verfügbare Lösungsmittel-Menge geringer als es nach der Einwage erscheint. Die kryoskopisch gefundenen Teilchengrößen müssen deshalb zu niedrig erscheinen. Wie groß der Fehler ist, und ob er korrigiert werden kann, ist noch unklar.

¹²⁾ B. 61, 1946 [1928].

¹³⁾ Staudinger hat bei Cyclokautschuk, der in Benzol Werte von 8500 gab, mit Menthol solche von 150 gefunden, die natürlich durch irgendeinen Fehler der Methode (Krystallisations-Verzögerung oder Abscheidung von Mischphasen) bedingt sind. Er hält den Benzol-Wert von 8500 für richtig, „da der Verflüssigungspunkt, die Löslichkeit und die Viscosität der Lösung auf dieses Durchschnitts-Molekulargewicht hinweisen“. Der Cyclokautschuk ist ein höchst kompliziertes Gemisch, und es ist bekannt, daß alle drei aufgeführten Eigenschaften von Verunreinigungen sehr stark beeinflußt werden, so daß ein solcher Schluß kaum möglich erscheint. Es kommt hinzu, daß auch hier die Abscheidung von Mischphasen im Bereich der Möglichkeit liegt. Wir haben Cyclokautschuk nicht untersucht.

Zusammenfassung.

Wir halten die Abscheidung von Mischphasen bei der kryoskopischen Untersuchung kolloider Systeme und auch bei der von Kautschuk-Lösungen für eine gefährliche Fehlerquelle. Deswegen legen wir auf die stark schwankenden Depressionen, die Solkautschuk in Benzol liefert, kein Gewicht. Die Menthol-Werte schwanken weniger, aber immerhin mehr als gebräuchlich; die Depressionen der Campher-Schmelzen verlaufen streng stöchiometrisch und liefern fast dieselben Werte (ca. 1200), wie die kryoskopischen Menthol-Messungen. In den beiden letzteren Fällen wurde die kristallisierte Phase noch nicht auf ihre Zusammensetzung (evtl. Kautschuk-Gehalt) untersucht, da die experimentellen Schwierigkeiten der Abtrennung der Krystalle aus der zähflüssigen Schmelze noch nicht überwunden sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die wirkungsvolle Förderung unserer Arbeiten den aufrichtigsten Dank aus. Diese Arbeit, wie auch die der 7. und 8. Mitteilung sind mit ihrer Unterstützung ausgeführt worden.

—

**417. Rudolf Pummerer und Franz Josef Mann:
Über die Jodzahlen und Sauerstoffzahlen von Sol- und Gelkautschuk. (10. Mittel.).**

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

(Eingegangen am 18. September 1929.)

Die in der 4. und 7. Mitteilung¹⁾ beschriebene Reinigungs- und Fraktionierarbeit am Kautschuk mußte irgendwie analytisch kontrolliert werden. Sie war bereits zur optischen Konstanz bei einer Solkautschuk-Fraktion durchgeführt, und neuerdings ist auch eine Gelkautschuk-Fraktion von nur 0.04% N-Gehalt optisch als fast identisch mit Solkautschuk befunden worden²⁾. Sol- und Gelkautschuk sind keine chemischen Individuen, sondern beide wahrscheinlich noch Stoffgemische, an denen Krystallisations-Versuche zu machen sind. Alle Arbeit, die nicht an krystallisierten Stoffen von einheitlichem Schmelzpunkt geleistet wird, kann nur informatorisch sein und soll eben zur Auffindung möglichst reiner Teilfraktionen führen, die dann bessere Aussichten für die Krystallisation bieten.

Es war wünschenswert, Sol und Gel auch chemisch auf etwaige Unterschiede, z. B. in der Zahl der Doppelbindungen, in den Spaltprodukten mit Ozon usw., zu prüfen. Mit Nitroso-benzol hatte sich kein Unterschied ergeben³⁾, ebensowenig hat sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff ein solcher finden lassen. Diese beiden Reaktionen — besonders die letztere — verlaufen aber analytisch nicht so scharf, daß sie geeignet wären, feine Unterschiede der Konstitution herauszuarbeiten.

In der Einwirkung von Chlorjod in Chloroform-Lösung (Wijssche Methode) haben wir eine Additionsreaktion, die zunächst rein empirisch die Unterscheidung von Sol- und Gel-Kautschuk gestattet, ebenso in

¹⁾ B. 60, 2152 [1927], bzw. B. 61, 1583 [1928].

²⁾ G. Scheibe und E. Lederle stellten fest, daß sich die Kurven in der Hauptsache völlig decken. Erst die tiefsten Punkte ($\log k < 1$) weichen beim Gelkautschuk etwas nach längeren Wellen ab. So ist für $\lambda = 232 \text{ m}\mu$ (Sol) und $\lambda = 239 \text{ m}\mu$ (Gel) $\log K = 0.66$. Für $\lambda = 293 \text{ m}\mu$ (Gel) $\log K = 0.36$. Hierzu vergl. 5. Mittel. B. 60, 2164 [1928].

³⁾ 8. Mittel. B. 61, 1591 [1928].