

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].

der Einwirkung von Benzopersäure nach Prileschajew. Das ist deswegen besonders erwünscht, weil die ursprüngliche Charakterisierung des Gelkautschuks durch die Äther-Unlöslichkeit nur für den bei der Extraktion unmittelbar hinterbleibenden Gelkautschuk gilt, nicht aber für frisch umgefällten und möglichst von den Spuren stickstoff-haltiger Verunreinigungen befreiten Gelkautschuk, der zwar zunächst trübe und langsamer quillt, aber schließlich auch in Äther hereingeht. Bei der Fraktionierung sind wir (vergl. 7. Mittel.) von Crepe, Smoked sheet, alkali-gereinigtem Latex und ebensolchem Revertex S ausgegangen und haben diese in die Sol- und Gel-Komponente getrennt. Diese 4 Paare von Sol- und Gelkautschuken bilden das Objekt der vorliegenden analytischen Untersuchung.

A. Methodik.

I. Die Wijssche Jodzahl: Die Chlorjod-Methode zur Bestimmung der Kohlenstoff-Doppelbindungen ist bei aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen sehr leistungsfähig und liefert, wenn keine Carboxyle vorhanden sind, sogar bei den Polyenen mit vielen konjugierten Doppelbindungen brauchbare Werte⁴⁾, während die Benzopersäure-Methode dort versagt. Bei cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Terpenen) hat sie sich dagegen bisher keinen Platz erobern können.

In die Untersuchung des Kautschuks ist sie von H. L. Fisher und A. E. Gray⁵⁾ eingeführt worden, die für Rohkautschuk Werte von 93.6—96.2% derjenigen Theorie fanden, die für eine C_5H_8 -Gruppe eine Doppelbindung vorsieht. Die genannten Autoren arbeiten mit Chloroform als Lösungsmittel, während A. R. Kemp⁶⁾ Schwefelkohlenstoff benützt. Chloroform hat den Vorteil, daß man nicht zu kühlen braucht und bei Zimmer-Temperatur arbeiten kann. Wir haben tagelang (bis zu 96 Stdn.) Versuche stehen lassen und keine anderen Werte als nach 4—6 Stdn. erhalten. Gewöhnlich ließen wir 6 Stdn. stehen.

Vor der Titration wird gewöhnlich die Reaktionslösung mit Jodkalium-Lösung durchgeschüttelt, um unverbrauchtes Chlorjod in Jod überzuführen. Gegen dieses Verfahren ist an sich nichts einzuwenden. Wir legten aber großen Wert nicht nur auf den Jod-Titer, sondern auch auf Messung der geringen Säure-Menge, die ein Kautschuk-Präparat bei der Reaktion entwickelt. Sie ist von den obengenannten Autoren nicht berücksichtigt worden. Man kann sie genauer feststellen, wenn man schon in der trocknen Chloroform-Lösung das unverbrauchte Chlorjod durch scharf getrocknetes, fein gepulvertes Jodkalium in Jod überführt. Schärfste Trockenhaltung des verwendeten Chloroforms und der Chlorjod-Lösung ist Voraussetzung. Das beste Chloroform Kahlbaum wird zuerst mit konz. Schwefelsäure zur Entfernung des stabilisierenden Alkohols 1 Stde. geschüttelt, dann je 3-mal mit Wasser, mit konz. Natronlauge und wieder mit Wasser durchgeschüttelt, schließlich mit wiederholt erneutem Chlorcalcium getrocknet und zuletzt von diesem in ein braunes Vorratsgefäß trocken abdestilliert. Auch die Trocknung wird bereits unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff durchgeführt, ebenso die ungefähr 0.2-n. Chlorjod-Lösung dunkel unter Stickstoff⁷⁾ aufgehoben und

4) Pummerer, Rebmann u. Reindel, B. **62**, 1411 [1929].

5) Ind. engin. Chem. **18**, 414 [1926].

6) India Rubber Journ. **1927**, 13.

7) Kohlensäure ist wegen der Säure-Bestimmung untauglich.

zur Reaktion gebracht. Ein Überschuß von Chlor über die Formel JCl wird streng vermieden. Die Chlorjod-Lösung hält sich dann 8 Tage und länger konstant. Mit ihrem Titer wird auch die durch Hydrolyse entstehende geringe Säure-Menge im Blindversuch pro 10 ccm mittels $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ermittelt⁸⁾ und später, bezogen auf das unverbrauchte Chlorjod, in Abzug gebracht. Die Fehlergrenze der Methode ist $\pm 0.3\%$. Jede in der zusammengefaßten Tabelle I (S. 2641) angeführte Zahl ist der Mittelwert aus 3 Versuchen, die in Tabelle II (S. 2642) aufgeführt sind.

II. Die Säure-Bestimmung bei der Wijsschen Methode.

Die Messung der neben der Chlorjod-Anlagerung entwickelten Säure ist häufig ohne Belang. Sie wurde bei der Untersuchung der Carotinoide⁹⁾ zwar durchgeführt, aber nicht diskutiert, weil sich die unkorrigierten Werte dort immer als die richtigen erwiesen haben, die mit den Hydrierungszahlen übereinstimmen. Auch bei Citral, einem von uns ausgeführten Modellversuch, erhält man mit Chlorjod den richtigen Wert von 2 Doppelbindungen; dabei tritt dann in der titrierten Lösung ungefähr 1 Mol. Säure auf. Bei Limonen fanden wir 2—2.2 Doppelbindungen und schwankende Säure-Werte.

Die Säure kann für die Jodzahl-Bestimmung nur dann als Abzugsposten in Frage kommen, wenn sie durch Substitution entstanden ist. Dann ist pro Mol. HlgH ein Mol. J_2 abzuziehen. Prinzipiell das gleiche gilt bei Rückbildung einer Doppelbindung aus einem Dihalogenid und neuerlicher Chlorjod-Addition. Hydrolyse, Cyclisierung zu Ringsystemen, die beständig gegen Chlorjod sind, berühren die Jodzahl dagegen nicht, können aber für die Charakterisierung des untersuchten Stoffes Interesse haben.

Beim Kautschuk ist das gerade der Fall, da Solkautschuk in der trocknen Chloroform-Lösung gar keinen Halogenwasserstoff entwickelt, Gelkautschuk dagegen wohl und außerdem beide Halogenid-Lösungen bei Wasser-Zutritt noch Halogenwasserstoff bilden. Zur Messung dieser verschiedenen Anteile waren keine genügenden Methoden vorhanden.

a) Die Mc Ilhiney-Methode¹⁰⁾ wird gewöhnlich benützt und in den Handbüchern der Analyse aufgeführt¹¹⁾. Man schüttelt die titrierte Reaktionslösung mit einer Lösung von Jodat durch. Die Säure macht dann Jod frei, da Jodid zugegen ist, und man findet mehr Jod, als wenn man nur mit Jodid durchschüttelt, und kann daraus die Säure berechnen. Dieses Verfahren, das auch von Staudinger und Bondy zur Untersuchung von Kautschuk, Guttapercha und ihren Cycloprodukten benützt worden ist¹²⁾, bringt immerhin schon Wasser an den halogenierten Kautschuk heran und liefert deshalb etwas höhere Werte als unsere Trockenmethode. Andererseits erhalten wir bei wiederholtem Durchschütteln mit Wasser (Naßmethode) höhere Säure-Werte als nach Mc Ilhiney. Wir benützten deshalb eine Methode, die völlig trocken arbeitet, und eine andere, die längere Zeit mit Wasser in Berührung läßt.

⁸⁾ Diese Menge ist anfangs bei guten Proben 0, später häufig z. B. 0.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entsprechend.

⁹⁾ Pummerer, Rebmann, Reindel, a. a. O.

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **21**, 1087 [1899].

¹¹⁾ H. Meyer, Analyse u. Konstitutions-Ermittlung organ. Stoffe, 960.

¹²⁾ A. **468**, 34 [1929]. Über die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurde bereits am 20. 12. 28 kurz berichtet, vergl. Ztschr. angew. Chem. **42**, 79 [1929].

b) Trockenmethode: Ein Parallelversuch zur eigentlichen Titration wird unter Stickstoff in einem nur durch Glasschliffe verschlossenen Claisen-Kolben angesetzt, nach der eigentlichen Reaktion das unverbrauchte Chlorjod mit Silberpulver entfernt und nun mit Capillare bei ca. 70 mm und 20° $\frac{1}{3}$ des Chloroforms mit der gebildeten Halogenwasserstoffsäure in eine Vorlage (2 Péligot-Rohre) überdestilliert, die eine bekannte Menge $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge enthält. Durch Rücktitration erfährt man den trocken gebildeten Halogenwasserstoff, der von Substitution oder von Cyclisierung herrühren kann. Die im Kolben hinterbleibende Chloroform-Lösung enthält keinen freien Halogenwasserstoff mehr.

c) Naßmethode: Nach der Titration mit Thiosulfat setzt man der über dem Chloroform stehenden Lösung einige Tropfen Phenol-phthalein-Lösung zu und läßt tropfenweise 0.1-n. Natronlauge zufließen, bis selbst nach minutenlangem Schütteln die rosa Farbe bestehen bleibt. Dieses einfache Verfahren liefert dasselbe Ergebnis, als wenn man die Chloroform-Schicht etwa 6-mal mit Wasser extrahiert und dann die vereinigten Extrakte auf Säure titriert. Auch nach 24-stdg. Stehen der feuchten Chloroform-Lösung ist nicht mehr Säure entstanden.

III. Variation der äußeren Bedingungen.

Es ist gleichgültig, ob man die Untersuchung der Kautschuke in der Chloroform-Lösung bei 0° oder bei Raum-Temperatur vornimmt, ob man 6 oder 96 Stdn. stehen läßt, ob man eine 0.7- oder 0.2-proz. Lösung von Kautschuk umsetzt. Man kommt wirklich zu einem zuverlässigen Endpunkt.

Das Pipettieren von Kautschuk-Lösungen mit Nachspülen, wie es Fisher und Gray machten, haben wir vermieden. Man erhält bessere Übereinstimmung, wenn man die fein zerschnittene Kautschuk-Probe von 0.2—0.3 g direkt in den Schliff-Erlenmeyer-Kolben einwägt, in dem man dann die Umsetzung unter Stickstoff vornimmt. Die Kautschuk-Lösung in Chloroform muß vollkommen homogen geworden sein, bis man die $\frac{1}{5}$ -n. ClJ-Lösung aus einer Bürette zulaufen läßt. Bei Solkautschuk ist das nach 1—2 Tagen der Fall, bei umgefälltem Gelkautschuk kann es 1—3 Wochen dauern. Wenn man ungelöste Kautschuk-Stückchen direkt mit Chlorjod-Lösung umsetzt, so dauert die Reaktion 3 Tage, aber der Endwert ist derselbe, wie wenn man vorher die Lösung abwartet. (Bei der Reaktion mit Tetranitro-methan treten unter solchen Umständen Störungen auf.)

Da Gelkautschuk noch Spuren von stickstoff-haltigen Verunreinigungen enthält (das beste Präparat noch 0.04% N), haben wir auch Solkautschuk mit Zusatz von etwas N-haltiger Substanz (Pyridin) der Chlorjod-Titration unterworfen. Der Zusatz hatte auf den Titer nicht den geringsten Einfluß.

IV. Die Sauerstoffzahl nach Prileschajew.

Die Benzopersäure-Lösung wurde nach Lévy und Lagrave¹³⁾ hergestellt und in einer 0.25—0.3-n. Chloroform-Lösung bei 0° aufbewahrt. Sie ist dann so haltbar, daß eine Korrektur wegen Eigenzerfall häufig nicht nötig ist. Die Umsetzung mit Kautschuk wurde so vorgenommen wie es in der 1. Mitteilung beschrieben ist¹⁴⁾. Sie ist nach 48 Stdn. vollzogen.

¹³⁾ C. 1926, I 1977; Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1597 [1925].

¹⁴⁾ Pummerer u. Burkard, B. 55, 3458 [1922].

B. Jod-Zahlen und Sauerstoff-Zahlen der Kautschuk-Fraktionen.

Solkautschuk aus Latex oder Revertex gibt fast die theoretischen Jodzahlen, die für eine (C_5H_8) -Gruppe ein Mol Jod vorsehen, und die wir mit 100% bezeichnen wollen. Dabei tritt in der Chloroform-Lösung keine Spur Halogenwasserstoff auf. Solkautschuk aus Crepe oder Smoked-sheet-Sorten liegt meist um $1\frac{1}{2}$ % tiefer, nämlich bei 97.6 bzw. 98.3%. In der unten folgenden Tabelle sind die Jod- und Sauerstoff-Zahlen in Prozenten der obigen Theorie eingetragen. Die Sauerstoff-Zahlen liegen 5–6% niedriger als die Jod-Zahlen, auch hier verbrauchen die Solkautschuke aus Crepe und Smoked sheet etwas weniger Reagens als die aus Latex und Revertex. Der Räucherprozeß macht den Smoked sheet einheitlicher, in dem wahrscheinlich der Gelkautschuk weitgehend im Sol gelöst wird. Denn die Fraktionierung mit Äther liefert hier Präparate von Sol- und Gelkautschuk, die sich in der Jod-Zahl und Sauerstoff-Zahl viel weniger (nur um 3–4%) unterscheiden und auch in der Löslichkeit näher stehen als die Fraktionspaare aus den anderen Kautschuk-Arten.

Die Jod-Zahlen der drei anderen Gelkautschuke liegen übereinstimmend bei 108.6–110.3% d. Th., also 8–12% höher als die der zugehörigen Solkautschuke; ihre Sauerstoff-Zahlen liegen bei 98.25–100.5% d. Th., also 3–7% höher als die der Solkautschuke. Die Gelkautschuke unterscheiden sich dadurch grundsätzlich von den Solkautschuken, daß sie schon im indifferenten Lösungsmittel Halogenwasserstoff entwickeln. Wir wollen zunächst annehmen, der Halogenwasserstoff sei durch Substitution gebildet. Dann müssen wir die gefundene Jod-Zahl von z. B. 110 bei Crepe-Gel in dem Sinn korrigieren, daß wir auf 1 HlgH 1 Mol J_2 abziehen. Tun wir das, so kommen wir genau auf 100%, d. h. die wirklich vorhandene Zahl der Doppelbindungen wäre die gleiche wie im Solkautschuk. Die trockne Säure-Zahl des Gelkautschuks umfaßt ca. 5% des angelagerten Halogens in Form von Halogenwasserstoff. Die des Solkautschuks ist 0.

Obwohl wir nach dieser Berechnungsweise sehr gut auf 100% stimmende Werte bekommen, kann dies reiner Zufall sein; denn ihre Zulässigkeit ist keineswegs sichergestellt. Der im Chloroform auftretende Halogenwasserstoff kann auch von Cyclisierung herrühren und berechtigt uns in diesem Fall nicht zu einer Korrektur der Jod-Zahl.

Auf dieses Dilemma haben bereits Staudinger und Bondy aufmerksam gemacht, die Rohkautschuk und Reinkautschuk (aus alkali-gereinigtem Latex) mit Chlorjod nach Mc Ilhiney titriert haben. Ihre Werte liegen 1–2% unter den unsrigen. Sie geben zwei Jod-Zahlen an, von denen die eine (HlgH als Cyclisierung gerechnet) unkorrigiert, die andere (HlgH als Substitution gerechnet) korrigiert ist. In unserer Tabelle I sind die unkorrigierte Jod-Zahl und die korrigierte Jod-Zahl (HlgH nach der Trockenmethode bestimmt) aufgeführt.

Außerdem haben wir noch die Säure-Zahl nach dem Naßverfahren ermittelt, die zwar nicht der Korrektur der Jod-Zahl dient, aber eine ganz merkwürdige Zurückführung der höheren Jod-Zahl auf die Sauerstoff-Zahl erlaubt. Wenn wir auf 2 Mol HlgH (Naßmethode) ein Mol Jod von der Jod-Zahl abziehen, dann kommen wir nämlich bei allen 4 Paaren von Sol- und Gelkautschuken fast genau zu den Sauerstoff-Zahlen, die nach der Prileschajewschen Methode erhalten werden. Diese „gekürzte Jod-Zahl“, die sicher als Jod-Zahl unrichtig, weil zu niedrig, ist, haben wir auch noch in die Tabelle aufgenommen, um die oft verblüffende Übereinstimmung zu zeigen.

Die gekürzte Jod-Zahl weicht von der Sauerstoff-Zahl nie mehr als 1% ab, häufig ist sie innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Wenn wir durch die Thiosulfat-Lösung zur Solkautschuk-Jod-Lösung Wasser hinzugebracht haben und die Chloroform-Lösung noch wiederholt mit Wasser durchschütteln, zeigt sich auch bei der Titration der Solkautschuke, daß 6—7% des angelagerten Halogens in Form von Halogenwasserstoff austreten¹⁵⁾. Dieser stammt aber sicher nicht von einem Substitutionsvorgang — wir führen das unverbrauchte Chlorjod schon in der Chloroform-Lösung mit trockenem Jodkalium in freies Jod über —, sondern kann nur von Hydrolyse oder von Cyclisierung herrühren. Welche dieser beiden Erklärungen zutrifft, soll noch durch Gesamtanalyse des Reaktionsproduktes entschieden werden. In beiden Fällen ist keine Korrektur der gefundenen Jod-Zahl nötig. Man wird bei der Wirkung des Wassers in erster Linie an Hydrolyse eines Teils des angelagerten Halogens denken. Demgegenüber möchten wir aber doch schon hier auf den Modellversuch mit Hentriakonten¹⁶⁾ verweisen, dessen Dibromid schon bei Berührung mit Alkohol Bromwasserstoff abspaltet, ohne daß Äthoxyl an den Kohlenstoff tritt. Deswegen liegt auch eine Cyclisierung durch Wasser in dem Bereich der Möglichkeit.

Wir haben gehört, daß bei der Chlorjod-Reaktion des Gelkautschuks schon in Chloroform Halogenwasserstoff entsteht, und zwar ca. 4—5% des angelagerten Halogens. Ungefähr dieselbe Menge wird nochmals frei, wenn wir die Reaktionslösung nach der Titration mit Wasser durchschütteln. Die Gesamtmenge des entwickelten Halogenwasserstoffs ist also bei Gelkautschuk größer als bei Solkautschuk, nämlich 8—12% des angelagerten Halogens, von denen ungefähr die Hälfte schon trocken, die andere Hälfte erst naß entbunden wird. So kommt es, daß die „korrigierte“ und die „gekürzte“ Jod-Zahl fast gleich sind.

Zusammengefaßte Tabelle I.

(Nach den Tabellen II und III.)

Kautschuk	Jod-Zahl			Sauerstoff-Zahl
	unkorr.	korr.	gekürzt	
Alkali-Latex-Sol-Kautschuk	100.3	100.3	93.6	94.6
„ „ Gel-Kautschuk	108.6	99.9, 100.1	99.8	100.5
„ „ Total-Kautschuk	101.5	—	—	—
Alkali-Revertex-Sol-Kautschuk	100.2	—	94.0	94.2
„ „ Gel-Kautschuk	110.2	—	98.4	98.5
„ „ Total-Kautschuk	101.9	—	—	—
Smoked-sheet-Sol-Kautschuk	98.3	—	91.3	91.9
„ „ Gel-Kautschuk	102.5	—	94.5	95.0
Crepe-Sol-Kautschuk	97.6	—	91.2	91.2
„ „ Gel-Kautschuk	110.3	—	98.2	98.2
„ „ Total-Kautschuk	100.4	—	—	—

¹⁵⁾ 24-stdg. Stehenlassen mit Wasser vermehrt den Säure-Wert kaum um einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Die Hauptmasse des addierten Halogens ist also relativ fest gebunden. Die McIlhiney-Methode liefert bereits etwas höhere Säure-Zahlen als unsere Trockenmethode.

¹⁶⁾ R. Pummerer u. Herbert Kranz, S. 2620 ff. im gleichen Heft der „Berichte“.

Tabelle II. Jod-Zahlen.

Kautschuk- Art		angew. g Kaut- schuk	ber. g Jod	a) Jodzahl gef.		b) gekürzte Jodzahl nach Säure-Abzug gef. (2 HlgH:J ₂)	
				g Jod	%	g Jod	%
Alkali-gereinigt.	1	0.2426	0.9062	0.9088	100.3	0.8500	93.8
Latex-Sol-	2	0.2264	0.8456	0.8508	100.6	0.7923	93.7
Kautschuk	3	0.2286	0.8537	0.8544	100.1	0.7972	93.4
Alkali-gereinigt.	4	0.2338	0.8732	0.9465	108.4	0.8714	99.8
Latex-Gel-	5	0.2456	0.9173	0.9970	108.7	0.9173	100.0
Kautschuk	6	0.2416	0.9024	0.9808	108.7	0.8988	99.6
Alkali-gereinigt.	7	0.2242	0.8374	0.8390	100.2	0.7854	93.8
Revertex-	8	0.2368	0.8843	0.8878	100.4	0.8322	94.1
S-Sol	9	0.2230	0.8330	0.8337	100.1	0.7847	94.2
Alkali-gereinigt.	10	0.2462	0.9196	1.0140	110.3	0.9068	98.6
Revertex-	11	0.2511	0.9380	1.0330	110.1	0.9222	98.3
S-Gel	12	0.2352	0.8786	0.9700	110.4	0.8646	98.6
Smoked-sheet	13	0.2214	0.8270	0.8145	98.5	0.7542	91.2
Sol	14	0.2532	0.9454	0.9286	98.2	0.8614	91.1
	15	0.2476	0.9250	0.9093	98.3	0.8472	91.6
Smoked-sheet	16	0.2565	0.9580	0.9790	102.2	0.9072	94.7
Gel	17	0.2008	0.7500	0.7710	102.8	0.7096	94.6
	18	0.2146	0.8015	0.8208	102.4	0.7567	94.4
Crepe-Sol	19	0.2318	0.8658	0.8448	97.6	0.7905	91.3
	20	0.2441	0.9118	0.8872	97.3	0.8333	91.4
	21	0.2386	0.8912	0.8726	97.9	0.8110	91.0
Crepe-Gel	22	0.2415	0.9020	0.9968	110.5	0.8838	98.0
	23	0.2056	0.7680	0.8456	110.1	0.7535	98.1
	24	0.2018	0.7538	0.8324	110.4	0.7418	98.4

Bestimmung des abgespaltenen Halogenwasserstoffs nach der Trockenmethode.

Zunächst wurde bei dem fraglichen Präparat von Gelkautschuk die unkorrigierte Jod-Zahl in 3 Parallelversuchen bestimmt. Ein umgefällter Gelkautschuk aus alkali-gereinigtem Latex ergab im Mittel 108.9. Nun wurden in mehreren Claisen-Kolben mit je 3 Glasschliffen die eingewogenen Substanzproben im Dunklen und unter (öfter erneuertem) reinem Stickstoff zur Lösung in Chloroform angesetzt. Nach einigen Wochen, wenn die Lösung völlig homogen war, wurde mit Chlorjod-Lösung aus der Bürette versetzt und nach 6 Stdn. Reaktionszeit mit Silberpulver vom unverbrauchten Reagens befreit, dann bei 70 mm $\frac{1}{3}$ des Chloroforms mit dem Halogenwasserstoff in vorgelegte $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge abdestilliert. Zwei Proben von jedesmal 0.2258 g Substanz lieferten eine Säure-Menge, die 3.0 bzw. 2.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entsprach. Korrektur: 0.0757 bzw. 0.0737 g J₂, die von der im Parallelversuch ermittelten Jod-Menge von 0.9184 g abzuziehen sind. Die korrigierten Jod-Werte von 0.8427 und 0.8447 ergeben die korrigierten Jod-Zahlen 99.9 und 100.1. Ein weiterer Versuch ergab 99.8.

Tabelle III. Sauerstoff-Zahlen.

Kautschuk-Art		angew. g Kautsch.	ber. g O	gef. g O	%	Be-merkungen
Alkali-gereinigt.	1	0.2122	0.0499	0.0472	94.5	a) Mittelwert 94.6
Latex-Sol-Kautschuk	2	0.2341	0.0551	0.0522	94.7	b) } Mittelwert der entsprech. gekürzten Jodzahl 98.6
	3	0.2296	0.0540	0.0510	94.5	
Alkali-gereinigt.	4	0.2452	0.0577	0.0579	100.4	a) 100.5
Gel-Kautschuk	5	0.2284	0.0537	0.0540	100.6	b) 99.8
	6	0.2438	0.0574	0.0576	100.4	
Alkali-gereinigt.	7	0.2375	0.0559	0.0526	94.1	a) 94.2
Revertex-Sol-Kautschuk	8	0.2246	0.0528	0.0497	94.1	b) 94.00
	9	0.2391	0.0563	0.0531	94.3	
Revertex-S-Gel-Kautschuk	10	0.2456	0.0578	0.0569	98.5	a) 98.55
	11	0.2567	0.0604	0.0596	98.7	b) 98.45
	12	0.2438	0.0574	0.0565	98.4	
Smoked-sheet-Sol	13	0.2213	0.0521	0.0480	92.1	a) 91.9
	14	0.2546	0.0599	0.0552	91.7	b) 91.35
	15	0.2487	0.0585	0.0538	92.0	
Smoked-sheet-Gel	16	0.2217	0.0522	0.0497	95.2	a) 95.05
	17	0.2362	0.0556	0.0529	95.2	b) 94.55
	18	0.2349	0.0553	0.0525	94.9	
Crepe-Sol	19	0.2409	0.0567	0.0517	91.2	a) 91.2
	20	0.2528	0.0595	0.0542	91.1	b) 91.2
	21	0.2257	0.0531	0.0485	91.3	
Crepe-Gel	22	0.2172	0.0511	0.0502	98.2	a) 98.25
	23	0.2053	0.0483	0.0475	98.4	b) 98.20
	24	0.2014	0.0474	0.0465	98.1	

Drei Versuche mit Solkautschuk lieferten wie der Blindversuch keine Spur von Halogenwasserstoff in trockenem Chloroform.

Zeitversuch mit Alkali-Latex-Sol-Kautschuk.

Eine Serie von 6 Versuchen gab folgende unkorrigierte Jod-Zahlen in 0.7-proz. Lösung mit $n/5$ -Chlorjod-Lösung in 50-proz. Überschuß:

0.2341, 0.2196, 0.2308, 0.2261, 0.2334, 0.2356 g Kautschuk verbrauchten in $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4 Stdn. 0.8471, 0.7960, 0.8412, 0.8378, 0.8692, 0.8818 g Jod, entsprechend einer Jodzahl von 96.9, 97.0, 97.6, 99.2, 99.7, 100.2%. Der letzte Wert erhöhte sich bei längerer Versuchsdauer nicht weiter.

Versuch mit ungelöst eingeworfenem Kautschuk (Revertex-Gel).

Nach	24	bzw. 48	72	96 Stdn.
reagierten	0.2275	0.2352	0.2328	0.2466 g Kautschuk
mit	0.8210	0.8978	0.9600	0.9583 g Jod, entspr.
Jodzahl	96.6	102.02	110.4	110.2% nach Säure-Abzug
gekürzte Jodzahl	85.9	90.4	98.7	98.5%

Hier wird erst nach 3 Tagen der normale Wert von 110 erreicht.

Versuch in Gegenwart von Pyridin.

In 99.3 ccm Chloroform wurden 0.7 ccm reinstes Pyridin gelöst und davon 0.3 ccm der Lösung von stickstoff-freiem Revertex-Sol zugesetzt, so daß der Kautschuksubstanz ein Stickstoff-Gehalt von etwa 0.16% „verliehen“ wurde, wie ihn manche Gelkautschuke haben. Die nach einem Blindversuch mit Pyridin kontrollierte und korrigierte Titration des Solkautschuks ergab die normale Jod-Zahl von 100%.

0.2439 bzw.	0.2287 bzw.	0.2246 g Kautschuk	verbrauchten
0.9090 „	0.8584 „	0.8382 g Jod,	entspr. einer Jodzahl von
99.8 „	100.5 „	99.9%.	

Versuche bei verschiedener Kautschuk-Konzentration (Crepe-Sol).

a) In 0.22-proz. Lösung, d. h. der Konzentration, die gewöhnlich bei Gelkautschuken benützt wurde, da 0.7-proz. wie bei den Solkautschuken kalt nicht herzustellen sind.

0.2458 bzw.	0.2274 bzw.	0.2494 g Kautschuk	verbrauchten
0.8978 „	0.8288 „	0.9074 g Jod,	entspr. Jodzahl:
97.8 „	97.6 „	97.5% oder gekürzte	Jodzahl:
91.3 „	91.2 „	91.2%.	

b) In 0.73-proz. Lösung verbrauchten 0.2441 g Kautschuk 0.8872 g Jod, entspr. Jodzahl 97.3%; gekürzte Jodzahl 91.4%.

C. Diskussion der Ergebnisse.

1. Der Vergleich von Total-Reinkautschuk (101.5—101.9%) und Crepe-Kautschuk (100.4%) (beide acetone-extrahiert) zeigt zunächst, daß bei der Alkali-Reinigung die Zahl der Doppelbindungen nicht verändert wird. Der etwas höhere Wert beim Reinkautschuk ist durch die Beseitigung stickstoff-haltiger Verunreinigungen begründlich. Die Gelkautschuke von Revertex (110.2) und Crepe (110.3) stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein, auch der von Latex (108.6) liegt sehr nahe dabei. Daß Gel aus Smoked sheet (102.5) abweicht, ist jedenfalls auf die weitgehende Homogenisierung beim Ränchern zurückzuführen, indem Sol das Gel auflöst und so die Trennbarkeit und die Unterschiede der Fraktionen vermindert werden. Die Solkautschuke sind nicht ganz streng vergleichbar, obgleich immer die zweite Fraktion genommen wurde, die in der Qualität am gleichmäßigsten ist. Die 1. Fraktion ist bei alkali-gereinigtem Kautschuk nämlich viel größer als bei Smoked sheet oder Crepe (vergl. die Kurventafel in der 7. Mitteil.); deswegen enthält die 2. Fraktion Crepe noch Anteile, die in die 1. Fraktion des Reinkautschuks schon hereingegangen sind und einen etwas niedrigeren Titer haben. Die verschiedenen Solkautschuk-Fraktionen steigen von 97% bis etwa auf 100% an. Auch bei einem Crepe-Sol sind einmal 100% vorgekommen.

2. Der Umstand, daß roher Gelkautschuk, sowie 1- oder 2-mal umgefällter denselben Titer haben, zeigt, daß der Gelkautschuk relativ einheitlich ist, nicht als Individuum, aber doch vielleicht als Kohlenwasserstoff-Typus. Denn beim Umlösen von Gelkautschuk aus Benzol bleibt fast die Hälfte ungelöst. Dadurch, daß Solkautschuk trocken gar keinen Halogenwasserstoff entwickelt, geht auch hervor, daß er kaum Gelkautschuk gelöst enthält; jedenfalls hat die Fraktionierung also etwas geleistet.

Durch die Entwicklung von Halogenwasserstoff schon im indifferenten Medium erinnert Gelkautschuk an Guttapercha und an die Cyclo-kautschuke,

ohne daß man Gelkautschuk wegen seiner hohen Sauerstoff-Zahl als cyclisierten Solkautschuk bezeichnen könnte. Er müßte dann schon cyclisierter und dehydrierter Solkautschuk sein.

3. Die Absorption im Ultraviolett ließ uns darauf schließen, daß im Kautschuk kein endständiges konjugiertes System von Kohlenstoff-Doppelbindungen, wie es bei einer offenen Kette sein müßte, vorliegt. Es könnte höchstens erst auf 1000 Isopenten-Gruppen eine wirkliche Isopren-Gruppe mit 2 Doppelbindungen treffen. Das Verhalten gegen Chlorjod bestätigt diesen Schluß, denn die Reaktion des Kautschuks ist in 4 Stdn. zu Ende (die der Guttapercha bereits in 3 Stdn.), während konjugierte Systeme länger brauchen, wie erst kürzlich Pummerer und Reindel¹⁷⁾ am Isopren gezeigt haben.

4. Durch das Auftreten von Jod-Zahlen über 100% entsteht die Frage, ob beim Gelkautschuk wirklich „Überschuß-Doppelbindungen“ da sind, die auf ein ungesättigteres Endglied und weiter auf die Kettenlänge schließen lassen. Wir glauben diese Frage aus folgenden Gründen nicht bejahen zu können:

a) Wenn man an der Harriesschen Vorstellung festhält, daß der Kautschuk nur aus Isopenten-Gruppen $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$ aufgebaut ist, dann können keine weiteren Doppelbindungen (etwa durch Dehydrierung) in dem System entstehen, ohne daß eine Konjugation auftritt. Eine solche ist nach 3) abzulehnen. Eine Überschuß-Doppelbindung wäre höchstens dann ohne Konjugation unterzubringen, wenn der Gelkautschuk auch eine unverzweigte Komponente enthielte.

b) Die Differenz, die man nach der Jod-Zahl in den Doppelbindungen annehmen müßte, beträgt ca. 10%. Eine solche sollte sich schon durch die Lage der Punkte der Extinktionen auf der Absorptionskurve irgendwie andeuten. Sie liegen bei Sol und Gel aber identisch. Außerdem konnte man bei der Refraktion von Sol- und Gelkautschuk, die in dünnen Häuten im Abbe'schen Apparat untersucht wurden, keinen Unterschied finden; sie entspricht der berechneten Größe. So bliebe höchstens noch die Möglichkeit, daß eine Doppelbindung oder ein konjugiertes System dimolekular etwa unter Vier-ring-Bildung reagiert, also maskiert ist, aber von Chlorjod doch aufgespalten wird, während Benzopersäure hierzu nicht in der Lage ist. Die Anlagerung von Dirhodan nach der Methode von H. P. Kaufmann, die der eine von uns mit Hrn. H. Stärk untersucht hat, liefert keine nennenswerten Unterschiede zwischen Sol und Gel, die Werte liegen bei Sol wie die Jod-Zahlen etwas unter 100%, bei Gel unscharf um 100%¹⁸⁾. Auch Nitroso-benzol zeigt, woran nochmals erinnert sei, keinen stöchiometrischen Unterschied in der Reaktionsweise gegenüber Sol und Gel.

c) Auf die Annahme der gleichen Zahl von Doppelbindungen in Sol und Gel führt vor allem unsere Feststellung, daß man beim Gel durch trockne Messung des schon in Chloroform entwickelten Halogenwasserstoffs und entsprechende Korrektur unter Annahme von Substitution die Jod-Zahl

¹⁷⁾ B. 62, 1411 [1929].

¹⁸⁾ Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß Bruson an Isopren nur 1 Mol. Dirhodan anlagern konnte, so daß man nicht erwarten darf, eine verkappte Konjugation mit Rhodan aufzudecken. H. A. Bruson und W. A. Calvert. Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1735 [1928].

genau auf 100% senken kann. Die gleiche Zahl (98.2—100.5) wird mit Benzopersäure direkt erhalten, was die Berechtigung unserer Korrektur stützen mag. Unbefriedigend bleibt dabei aber, daß die Benzopersäure-Methode beim Solkautschuk sicher um ca. 6% zu niedrige Werte liefert, während sie nun beim Gelkautschuk zur Entscheidung und Bestätigung angerufen wird. Die Elementaranalyse des Gelkautschuk-oxyds, die noch aussteht, wird vielleicht hier Klarheit bringen.

Keinesfalls kann es als Norm gelten, daß der „trocken“ abgespaltene Halogenwasserstoff immer aus Substitution entstanden ist. Bei einem analysenreinen Präparat von Guttapercha, das aus Edel-Guttapercha von Rost & Co., Harburg, bereitet war, haben wir ebenfalls mit Chlorjod starke Abspaltung von Halogenwasserstoff beobachtet. Die Jod-Zahl lag bei verschiedenen und verschieden alten Präparaten, die in Chloroform gemessen wurden, bei 105, 107, 110%, in Tetrachlorkohlenstoff bei 103%. Die trocken entwickelte Säure-Menge wurde von Hrn. Reindel gemessen und der naß entwickelten gleich befunden. Sie war sehr bedeutend und lag bei 0.26 bis 0.3 Mol pro C_5H_8 -Gruppe, das sind 13—15% der angelagerten Gesamtmenge des Halogens²⁰⁾. Wollten wir sie nach der Substitutions-Annahme abziehen, so käme für Guttapercha eine Jod-Zahl von ca. 80% heraus, die weder mit der Sauerstoff-Zahl von 95—96%, noch mit der Intensität der Absorption zu vereinbaren ist. Hier muß also der Hauptteil des Halogens durch Cyclisierung entstanden sein. Die trockne und die nasse Abspaltungs-Reaktion des Halogenwasserstoffs lauchen also keineswegs immer nach einem verschiedenen Reaktions-Mechanismus zu erfolgen. In diesem Zusammenhang ist auch der Modellversuch des Hentriakonten-dibromids zu erwähnen, das schon durch Alkohol einen Teil seines Bromwasserstoffs verliert, ohne daß dabei die Entstehung einer Doppelbindung oder der Eintritt von Äthoxyl nachzuweisen ist²¹⁾.

5. Die merkwürdige Übereinstimmung unserer „gekürzten“ Jod-Zahl, wo auf 2 Mol abgespaltenen Halogenwasserstoffs ein Mol J_2 abgezogen ist, mit der Sauerstoff-Zahl erfordert noch eine Erklärung, umsomehr als sie ähnlich, wenn auch weniger genau, bei Carotin zutrifft. Wenn man keine rein zufällige Übereinstimmung annehmen will, muß man sich wohl vorstellen, daß an irgendeiner Stelle des Moleküls, die mit Benzopersäure nicht zu reagieren vermag, zwar Chlorjod angelagert wird, daß aber das angelagerte Halogen da auch sehr locker sitzt und bei Zutritt von Feuchtigkeit oder manchmal — je nach dem Solvens — schon vorher in Form von Halogenwasserstoff wieder abgespalten wird. Dabei können natürlich auch Katalysatoren der Cyclisierung mitspielen. Daß Verunreinigungen des Gelkautschuks nicht in dem Sinn wirken, folgt aus der geringen Säure-Zahl des Totalkautschuks, die sich additiv aus der von Sol- und Gelkautschuk zusammensetzt. Auch geringe basische Zusätze, wie Pyridin, veränderten die Säure-Zahl des Solkautschuks nicht.

Welche Stelle des Moleküls für die Abspaltung des Halogenwasserstoffs in Frage kommen kann, darüber kann man höchstens Vermutungen äußern.

¹⁹⁾ Pummerer, Rebmann, Reindel, a. a. O.

²⁰⁾ Hier weichen unsere Ergebnisse von den Jodzahlen, die Staudinger und Bondy an einer anderen Guttapercha erhielten, ab, besonders stark hinsichtlich der entwickelten Säure-Menge.

²¹⁾ Pummerer u. Kranz, S. 2620 ff. in diesem Berichte-Heft.

Es kann eine Doppelbindung (Dreiring, Vierring) sein, die in einem endständigen Ringsystem steht, wenn wir im Kautschuk (Guttapercha, Carotin) eine Kette mit endständigem Ringsystem annehmen wollen. Es könnte aber auch ein Bruchteil der Doppelbindungen des Kautschuks räumlich eine andere Konfiguration (z. B. *trans*-Besetzung durch die Kettenglieder) aufweisen als die Hauptmenge der Doppelbindungen. Diese letztere Deutung wäre bei beiden, von uns zur Diskussion gestellten Kautschuk-Formeln²²⁾ möglich, sowohl bei der Kette mit endständigem Ring, wie beim ganz großen, in sich geschlossenen Ringsystem. Nach ihr wären auch Änderungen der Jodzahl beim Erwärmen oder bei wechselnden Ausgangsmaterialien verständlich. Unsere Versuche nach dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen. Verschiedene Solkautschuke zeigten beim längeren Erwärmen auf 60° eine Erhöhung der Jodzahl.

Den HHrn. Dr. Andriessen und Dr. Gündel danken wir für die mühevollte Herstellung der Präparate von Sol- und Gelkautschuk, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die verständnisvolle Förderung unserer Forschungsarbeiten.

418. W. Fuchs und O. Horn: Über acetyliertes Salzsäure-Lignin¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 4. September 1929.)

Durch Acetylierung von Fichten-Lignin (Salzsäure-Lignin nach Willstätter) mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin gewannen H. Pringsheim und Magnus²⁾ ein Acetat des Lignins mit 14.2% Acetyl. Später haben E. Heuser und W. Ackermann³⁾ die Acetylierung des Salzsäure-Lignins nach fünf verschiedenen Methoden studiert; ihr acetyl-reichstes Präparat war nach der auch von Pringsheim und Magnus angewendeten Methode gewonnen worden. Es enthielt 23.6% Acetyl⁴⁾.

Bei der Acetylierung des Fichten-⁵⁾ und des Buchen-Holzes⁶⁾ hat sich die Methode bewährt, angefeuchtetes Material mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure als Katalysator zu behandeln⁷⁾. Als wir Lignin (Salzsäure-Lignin aus Fichten-Holz) in gleicher Weise acetylierten, erhielten wir in praktisch quantitativer Ausbeute ein Acetyl-lignin mit 19.2% Acetyl.

Aus der Elementaranalyse, den Acetyl- und Methoxyl-Bestimmungen ergibt sich, daß von je 5 Sauerstoffatomen, die im Molekül enthalten sind, 2 in Form der Acetoxy-, 1 in Form der Methoxygruppe vorhanden ist. Carbonyl- und Carbonsäuregruppen sind in üblicher Weise nicht festzustellen. Für die restlichen Sauerstoffatome kommen demnach folgende Bindungsformen in Frage: sterisch behinderte oder cyclische Carbonylgruppen, Äther- oder heterocyclischer Sauerstoff, evtl. auch Lactongruppen.

²²⁾ Pummerer, Nielsen, Gündel, B. **60**, 2171 [1927]; Kautschuk **3**, 236 [1927].

¹⁾ 12. Abhandlung zur Lignin-Chemie; vergl. B. **62**, 2125 [1929].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **105**, 179 [1919]. ³⁾ Cellulose-Chemie **5**, 13 [1924].

⁴⁾ In den erwähnten Arbeiten sind die Analysen-Daten in % Essigsäure angegeben.

⁵⁾ W. Fuchs, B. **61**, 950 [1928]. ⁶⁾ O. Horn, B. **61**, 2542 [1928].

⁷⁾ Es mag ein Zufall sein, daß gerade diese Methode sich nicht unter den fünf von Heuser und Ackermann studierten befand.