

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 233—240

Aufsatzteil

29. Juli 1919

Zum goldenen Doktorjubiläum Otto Wallachs.

Am 31. Juli dieses Jahres sind 50 Jahre verflossen seit Otto Wallach von der philosophischen Fakultät in Göttingen zum Doktor promoviert wurde. Seine zahlreichen Schüler hatten gehofft, die geplante, aber wegen der Kriegsverhältnisse nicht zur Ausführung gekommene Feier seines 70. Geburtstages bei Gelegenheit des goldenen Doktorjubiläums ihres geliebten und verehrten Lehrers nachzuholen. Wegen des Ernstes und der Schwere der Zeit hat Wallach aber gebeten, von jeder besonderen Feier dieses Tages abzusehen, den er in stiller Zurückgezogenheit zu verleben gedenkt.

Als einer seiner ersten Schüler auf dem von ihm aufgeschlossenen Gebiet der Terpenchemie kann ich es mir aber nicht versagen, die Fachgenossen auf den Jubeltag hinzuweisen und dem hochverdienten Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker die herzlichsten Glückwünsche darzubringen. Auch die Industrie der ätherischen Öle wird bei diesem Anlaß in Dankbarkeit und Verehrung ihres uneigennütigen Förderers gedenken.

Nachdem A. Hesse erst kürzlich (vgl. diese Zeitschrift 30, I, 81 [1917]) zum 70. Geburtstage des großen Forschers dessen bekannte Verdienste um die Wissenschaft und ihren befruchtenden Einfluß auf die Industrie der ätherischen Öle ausführlich gewürdigt hat, kann ich es wohl unterlassen, nochmals an dieser Stelle darauf einzugehen.

Möge es Otto Wallach vergönnt sein, seine erfolgreiche Forschertätigkeit noch lange Jahre in alter Frische und Gesundheit auszuüben, möge sein Lebensabend durchsonnt sein von der Befriedigung über sein Werk und von der trostvollen Gewißheit eines neuen Aufstieges unseres schwergeprüften Vaterlandes.

E. Gildemeister.

Beiträge zur Chemie der Kohlenwasserstoffe.

VON JENŐ TAUSZ.

(Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule, Karlsruhe.)

(Eingeg. 21./5. 1919.)

III. Nachweis der Abwesenheit von Terpenkohlenwasserstoffen in Roherdölen.

Mitbearbeitet von H. WOLF.

Die Bezeichnung Terpene war ein Sammelbegriff für eine Reihe ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die in der Natur vorkommen und hauptsächlich durch die Flora produziert werden. Aber auch im tierischen Körper kommen terpenartige Kohlenwasserstoffe vor, z. B. das Squalen¹⁾. Heute rechnen wir auch solche Kohlenwasserstoffe zu dieser Gruppe, die aus Terpenderivaten oder synthetisch darstellbar sind, und deren Eigenschaften mit den nachfolgend beschriebenen übereinstimmen. Ihrer Struktur nach sind die Terpene größtenteils cyclische Verbindungen. Es gibt aber auch offene Terpene. Diese führen den Namen olefinische Terpene. Hierher gehören beispielsweise das Hemiterpen, Isopren, das olefinische Terpen, Myrcen und die olefinischen Sesquiterpene, z. B. das leichte Sesquiterpen aus Citronenöl. Es wäre viel angebrachter, diese Kohlenwasserstoffe als aliphatische Terpene zu bezeichnen.

Die eigentlichen Terpene enthalten 10, Hemiterpene 5, Sesquiterpene 15, Diterpene 20 und Triterpene 30 Kohlenstoffatome. Terpenartige Verbindungen sind solche ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die nicht Multipla von C₅ sind, wie z. B. Cyclohexen oder Cyclohexadien. Diese werden ebenfalls als einfache Terpene aufgefaßt. Solche Verbindungen nennen die Erdölchemiker auch Naphthylene; denn sie können von den Naphthenen abgeleitet werden. Ihre Darstellung aus den Naphthenen geschieht durch Halogenieren und Abspalten von Halogenwasserstoff. Hier wäre es richtiger, den Namen terpenartige Verbindungen beizubehalten. Dieser Name ist also ein

Sammelbegriff. Er hat sowohl für die verschiedenen olefinisch-cyclischen Kohlenwasserstoffe, wozu die Terpene gehören, als auch für diejenigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe die leicht in cyclische übergehen können, Gültigkeit. Ausgehend von diesen Erwägungen wäre das Dimethylbutadien als aliphatischer terpenartiger Kohlenwasserstoff aufzufassen. Die aliphatischen Terpene und terpenartigen Kohlenwasserstoffe sind Diolefine. Die cyclischen Terpene können sowohl zu den Olefinen als auch zu den Diolefinen gehören.

Alle diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch ihre große Reaktionsfähigkeit aus, die den meisten olefinischen Kohlenwasserstoffen gemein ist. Die Methoden, mit deren Hilfe man bis heute diese Verbindungen bei der Erdölanalyse aufzufinden und zu identifizieren suchte, sind nicht erschöpfend. Dadurch, daß unter Terpenen so vielerlei Kohlenwasserstoffe verstanden werden, ist es erklärlich, daß wir kein allgemeines Reagens dafür besitzen können.

Einer von uns beiden nahm Studien über das Verhalten von Terpenkohlenwasserstoffen gegenüber Quecksilberacetat auf. Hierüber lagen schon einige Versuche von B a l b i a n o²⁾ vor, die nur teilweise bestätigt werden könnten.

Eine von B a l b i a n o auf diesem Gebiete aufgestellte allgemeine Regel konnte auch nicht bestätigt werden. Ebenso konnte im Gegensatz zu S a n d³⁾ von dem Hemiterpen Isopren mittels Mercurisalz eine Quecksilberverbindung hergestellt werden. Das Verhalten der einzelnen ungesättigten Kohlenwasserstoffe gegenüber wässrigem Quecksilberacetat ist viel komplizierter, als es im ersten Augenblick den Anschein hat. Da die diesbezüglichen Versuche nicht abgeschlossen sind, soll hier nur eine für analytische Zwecke dienende Einteilung folgen. Bei den hier besprochenen Versuchen wird teilweise nicht mit wässriger, sondern mit methylalkoholischer Quecksilberacetatlösung gearbeitet, da hiermit der Bereich der mit Quecksilberacetat reagierenden Kohlenwasserstoffe erweitert wird⁴⁾. Nach diesen Untersuchungen werden die Kohlenwasserstoffe in vier Gruppen eingeteilt.

In die erste Gruppe gehören diejenigen Kohlenwasserstoffe, die mit alkoholischem Quecksilberacetat bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **111**, 56—59; nach Chem. Zentralbl. **1917**, II, 153, 572; Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**, 889 [1916]; nach Chem. Zentralbl. **1918**, I, 638.

²⁾ Ber. **42**, 1502 [1909].

³⁾ Liebigs Ann. **329**, 135 [1903].

⁴⁾ Petroleum **13**, 649 [1918].

Quecksilbersalze geben. Diese Kohlenwasserstoffe müssen unbedingt ein aktives Wasserstoffatom an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome enthalten. Sie bilden ihre Quecksilberverbindungen durch Substitution und Addition von Quecksilbersalz und Alkohol.

Die Kohlenwasserstoffe der zweiten Gruppe werden bei Einwirkung von Quecksilberacetat nur oxydiert.

Zur dritten Gruppe gehören die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die noch ein freies Wasserstoffatom im Kern enthalten. Diese bilden ihre Quecksilbersalze nur durch Substitution ohne Additionsreaktion, und diese Reaktion verläuft praktisch nur über 100°.

Die vierte Gruppe umfaßt solche ungesättigte Verbindungen, welche weder Quecksilbersalze bilden, noch durch Mercuriverbindungen oxydiert werden.

Die folgenden Kohlenwasserstoffe, wie das aliphatische Hemiterpen Isopren, das aliphatische Terpen Myreen, die aliphatisch terpenartige Verbindung Methylisopren, die eigentlichen Terpene Pinen, Dipenten, Limonen, Sabinen, Camphen⁵⁾, das Sesquiterpen Cubeben, sowie die cyclisch terpenartigen Verbindungen Dihydrobenzol, Tetrahydrobenzol, Methyltetrahydrobenzol gehören zu der ersten Gruppe dieser Kohlenwasserstoffe und werden nach der von uns ausgearbeiteten Methode bestimmt.

Terpene, die keine Quecksilberverbindung gaben, enthielten meistens in variierender Menge solche Bestandteile, die reagieren. Die Einheitlichkeit dieser Stoffe ist bei dem vorliegenden Versuchsmaterial zu bezweifeln, was bei der leichten Umlagerungsfähigkeit dieser Verbindungen nicht Wunder nehmen kann. Bei dem Menthen, das aus zwei Isomeren besteht, enthielt das selbstbereitete⁶⁾ nur sehr wenig, das von Poulenc freres bezogene schon mehr, das von Schimmel & Co. gelieferte deutliche Mengen mit Quecksilberacetat Verbindung gebende Bestandteile. Hier ist also ein Weg, diese Kohlenwasserstoffe zu reinigen. Bis die Versuche, deren Ausführung zurzeit unmöglich ist, weitergeführt werden können, sollen die jetzigen Daten nur als vorläufige Mitteilung dienen. Dabei ist zu erwähnen, daß die Quecksilberverbindungen, die hierbei entstehen, in ihrer Konstitution verschiedener Natur sind.

Alle bisher von einem von uns untersuchten Terpene werden durch überschüssige Mercuriacetatlösung oxydiert, somit gehören sie entweder zu der ersten oder zweiten Gruppe.

Über das Vorkommen terpenartiger Kohlenwasserstoffe im Erdöl finden sich in der Literatur zahlreiche, aber sich widersprechende Angaben, die sich freilich weniger auf exakte Versuche, als vielmehr auf Vermutungen stützen. Die kritische Betrachtung dieser Resultate zeigt, daß die Frage noch unentschieden war, ob überhaupt Terpene im Roherdöl vorhanden sind. Wir verweisen diesbezüglich auf die Dissertation H. Wolf, Karlsruhe 1919.

Nachdem es einem von uns in Gemeinschaft mit E. Sch n a b e l und K. J o c h u m⁷⁾ gelungen war, den exakten Nachweis zu bringen, daß Äthylen im Erdölgas von Pechelbrunn vorkommt, war bewiesen, daß das erste Glied der Olefine im Erdöl vorhanden ist. Von den zwei nächstfolgenden Homologen des Äthylens, welche noch gasförmig sind, dem Propylen und Butylen, konnten jedoch nicht einmal die geringsten Spuren gefunden werden. Das Ziel unserer Arbeit war es, die ungesättigten flüssigen Kohlenwasserstoffe im Erdöl aufzusuchen. Die Schwierigkeiten solcher Untersuchungen steigern sich aber mit steigendem Siedepunkt; denn das Roherdöl enthält leicht veränderliche organische Stoffe. Wir untersuchten Destillate, die im Gaedevakuum noch bei 100° Badtemperatur destillieren, also bei gewöhnlichem Druck bis 250° siedende Bestandteile der Roherdöle. Selbst bei dieser Vorsichtsmaßnahme erlitt das Erdöl eine Veränderung⁸⁾. Allerdings war dieselbe nicht groß, doch konnte sie durch die Bestimmung des Mercurierungsgrades festgestellt werden, da diese Methode sehr empfindlich ist.

Die bisher benutzten Methoden erlaubten es, wie gesagt, nicht zu entscheiden, ob Terpene in Roherdölen vorhanden sind. Es war nötig, eine neue Methode zum Nachweis terpenartiger Verbindungen in Mineralölen zu finden und auszuarbeiten. Unsere neue Methode bedient sich der Quecksilbersalze, die, wie z. B. Mercurichlorid oder Mercuriacetat bei gewöhnlicher Temperatur auf Olefine und Terpene einwirken, nicht aber auf andere Kohlenwasserstoffe. Während eine Methode zum Nachweis von Olefinen in Mineralölen mittels Quecksilberacetat von einem von uns bereits ausgearbeitet war⁹⁾,

mußte eine solche für Terpenkohlenwasserstoffe noch ausgearbeitet werden.

Zunächst wurden zur Ausarbeitung der Methode Versuche mit reinen Terpenkohlenwasserstoffen angestellt, über welche wir an anderer Stelle noch besonders berichten werden. Dann wurden künstliche Mischungen aus Terpenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht, um die Brauchbarkeit der Methode darzutun. Schließlich wurde sie auf ein Roherdöl und auf Vakuumdestillate von Roherdölen angewendet. Als diese Untersuchungen insofern negativ ausfielen, als keine Terpene in diesen Ölen nachweisbar waren, wurden Terpene zugesetzt, und das Vorhandensein von absichtlich geringen Mengen (1%) exakt nachgewiesen.

Die Untersuchung auf Terpene wurde auf folgende Weise in einem Scheidetrichter von 3 l Inhalt vorgenommen:

7 g Quecksilberacetat wurde in 75 ccm Methylalkohol gelöst, zu dem zu untersuchenden Destillat in den Scheidetrichter gegeben und 10 Minuten geschüttelt, 3 g Kaliumbromid im Wasser gelöst zugefügt und nochmals 10 Minuten geschüttelt. Im Scheidetrichter waren zwei Schichten vorhanden. Die obere bestand aus dem Vakuumdestillat, die untere war Methylalkohol und Wasser und mußte die Terpenquecksilberverbindungen enthalten, falls solche vorhanden waren. Die Wasser-Methylalkoholschicht wurde abgelassen, die obere Schicht mit Methylalkohol ausgewaschen, der Methylalkohol wieder abgelassen und mit dem vorigen vereinigt. Die vereinigten Produkte wurden im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand war bis auf kleine Verunreinigungen im Wasser löslich. Die obere Schicht im Scheidetrichter wurde im Gaedevakuum destilliert und ging ohne Rückstand über. Wir untersuchten jeweils ca. 1 l Vakuumdestillat und führten zwei gleiche Bestimmungen aus. Um die Methode zu kontrollieren, wurde 1 l des untersuchten Gaedevakuumdestillates mit 0,5 oder 1 ccm Pinen oder Dipenten versetzt. Dies entspricht einem Gehalt von 0,05—0,1% Terpene. Von diesem zugemischten Terpen konnte je nach der zugegebenen Menge 0,6 oder 1,3 g Quecksilberverbindung erhalten werden. Somit liegt die Grenze der Verwendbarkeit dieser Methode bei 0,008%.

Es wurden sechs Roherdöle auf ihren Gehalt an ungesättigten Stoffen, die in der Kälte mit alkoholischem Quecksilberacetat reagieren, untersucht. Die Isolierung dieser Verbindungen stößt nicht nur wegen der sehr geringen Menge, die wir ja durch die bei der Quecksilbersalzbildung entstandenen Essigsäure gemessen haben, auf Schwierigkeiten, sondern schon deshalb, weil die entstandenen Verbindungen sehr labil sind. Die geringe Menge der in Reaktion tretenden Verbindungen hätte durch Anwendung von sehr großen Mengen Rohöl behoben werden können. Die Schwierigkeit, die entstandene Quecksilberverbindung isolieren zu können, wäre jedoch dadurch noch größer geworden. Bei einem Versuch, bei welchem wir 10 l rumänisches Erdöl verwandten und daraus mit alkoholischem Quecksilberacetat die Quecksilberverbindung isolieren wollten, entwickelte sich in der wässrigen alkoholischen Lösung schweflige Säure, ebenso trat allmählich ein Geruch auf, der uns an Diolefine erinnerte. Eine weitere Untersuchung hielten wir deshalb nicht für angebracht, weil wir ja nur Produkte isolieren wollten, von denen wir mit Bestimmtheit behaupten konnten, daß sie in dem Roherdöl wirklich vorhanden sind. Somit ist eine direkte Behandlung von Roherdölen selbst mit der Quecksilberacetatmethode nicht möglich, und wir müssen deshalb zu der Destillation greifen. Um die größtmögliche Schonung des Rohöls bei der Destillation zu erreichen, destillierten wir im Kathodenraumvakuum, dabei wird der Destillierkolben nur bis 100° erhitzt.

Es wurden die Vakuumdestillate folgender Roherdöle untersucht: Rohöl von Bitkow, Kolomaa, Rumänien, Balachany, Alaska und Gogor (Java).

Wir konnten jedoch keine Quecksilbersalze von ungesättigten Kohlenwasserstoffen isolieren.

Um Untersuchungen auf die Terpene der zweiten Gruppe durchzuführen, ließen wir die untersuchten Öle mit wässrigem Quecksilberacetat zwei Wochen unter häufigem Umschütteln stehen. Es entstanden nur unbedeutende Mengen Mercuroacetat, woraus wir schließen dürfen, daß, wenn Terpene und terpenartige Verbindungen der zweiten Gruppe vorhanden sind, es nur äußerst geringe Mengen sein können. Auf Grund der vorliegenden experimentellen Tatsachen sind wir zu der Ansicht gelangt, daß im Gegensatz zu den vielen Literaturangaben in den Roherdölen einfache Terpene und terpenartige Kohlenwasserstoffe in den Fraktionen bis Sp. 250° nicht vorkommen. Es steht in völligem Einklang mit unserer Kenntnis der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, daß solche Verbindungen,

⁵⁾ Von letzterem hat schon B a l b i a n o mit wässrigem Quecksilberacetat ein Quecksilbersalz dargestellt.

⁶⁾ M. Konowalof, C. 1900 I, 1101.

⁷⁾ Angew. Chem. 32, I, 252 [1919].

⁸⁾ A. a. O.

⁹⁾ Petroleum 13, 649 [1918].

wie sie in den einfachen Terpenen vorliegen, wenn sie auch einmal im Roherdöl vorhanden waren, nicht unverändert erhalten bleiben können, da sie sich durch ihre große Reaktionsfähigkeit und durch ihre leichte Polymerisierbarkeit auszeichnen. [A. 86.]

Über einige neuere Verfahren zur Bestimmung des Kautschuks.

Von Oberstabsapotheker Utz, München.

Mitteilung aus dem chemischen Untersuchungsamt der bayer. militärärztlichen Akademie, München.

(Eingeg. 21./5. 1919.)

Pontio (Revue générale de Chimie pur. et appl. **16**, 400—401. [1913]; Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. **33**, 334 [1917]) empfiehlt, den Rohkautschuk in einem geeigneten Benzolhomologen heiß zu lösen, die Lösung heiß zu filtrieren, das Filtrat erforderlichenfalls im Vakuum zur Sirupkonsistenz einzudampfen und den Sirup langsam in absoluten Alkohol oder Aceton einzugießen und auf diese Weise das Gummi auszufällen.

Das Verfahren, aus Kautschuklösungen den Reinkautschuk durch Alkohol auszufällen, ist nicht neu. G. Fendler (Ber. d. Deutsch. Pharm. Gesellsch. **14**, 208 u. ff. [1904]) hat bereits dieses Verfahren angegeben. Er ließ den zu untersuchenden Rohkautschuk usw. in Petroläther lösen, die Lösung durch ein entsprechend vorbereitetes Allihn'sches Röhrchen filtrieren, wodurch die unlöslichen Verunreinigungen abgeschieden und ermittelt werden konnten, und dann den Reinkautschuk durch Hinzufügen von absolutem Alkohol zur Kautschuklösung ausfällen.

Bei den beiden Verfahren — nach Fendler und nach Pontio — ballt sich der ausgeschiedene Reinkautschuk meistens zu einem Klumpen zusammen, der sich nur schwer auswaschen läßt, selbst wenn man ihn mit einem passenden Glasstab knetet. Noch unangenehmer ist es, wenn sich der ausgeschiedene Reinkautschuk an den Wandungen des Gefäßes festsetzt. Von dort ist er quantitativ nur mit großer Mühe und unter erheblichem Zeitverlust zu entfernen. Was aber das Unangenehmste bei diesen Arbeitsweisen ist, die Ergebnisse zwischen verschiedenen vergleichenden Bestimmungen schwanken infolge dieser Umstände, ferner weil der Kautschukklumpen vielfach noch Flüssigkeit eingeschlossen enthält, ganz beträchtlich untereinander. Ich habe bei meinen in dieser Richtung angestellten Versuchen bei demselben Muster von Kautschuk Zahlen erhalten, die zwischen 78,0 und 104,3 % Reinkautschuk schwankten. Auf Grund dieser Tatsachen glaube ich, das Verfahren nach Pontio nicht empfehlen zu dürfen.

R. Marquis und F. Heim (Ann. Chim. anal. **19**, 1519, [1914]; Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **32**, 547, [1916]) hat dann ein Verfahren bekannt gemacht, das auf der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Kautschuk beruht. Hierüber hatten die Verfasser bis dahin nur eine einzige Angabe von Dittmar (Ber. **37**, 2432 [1904]) gefunden, nach der beim Schütteln einer Lösung von Kautschuk in Chloroform mit einem Tropfen Schwefelsäure eine blutrote Färbung unter Bildung von schwefliger Säure erfolgen soll. Bei den von Marquis und Heim angestellten Versuchen bildete sich keine schweflige Säure. Das erhaltene Erzeugnis bildet ein amorphes, weißes, in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lösliches, dagegen in Alkohol, Aceton und Essigsäure unlösliches Pulver, dessen Elementarzusammensetzung einen etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt (87,21%) aufweist, als der Formel $C_{10}H_{16}$ (= 88,23%) entspricht. Vermehrt man die Menge Schwefelsäure, und schüttelt man zu lange, so verwandelt sich der Kautschuk in einen in Chloroform unlöslichen Körper. Die Verfasser (Bll. Soc. Chim. Franc. [4] **33**, 862—866 [1913]; Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **33**, 334 [1917]) arbeiten folgendermaßen. Setzt man zu einer Lösung von 1,0 g Kautschuk in 100 ccm Chloroform 8 g reine Schwefelsäure, schüttelt kräftig 3—5 Minuten lang und gießt dann die Flüssigkeit in 200 ccm Alkohol, so bildet sich ein weißer, flockiger Niederschlag, der nach dem Absaugen der Flüssigkeit, Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° ein Pulver von der oben angegebenen Beschaffenheit darstellt. Die mit Kautschuk, der durch Auflösen in Äther, Ausfällen mit Alkohol und Trocknen an der Luft über Schwefelsäure gereinigt war, angestellten Versuche ergaben, daß der in Chloroform lösliche Körper genau das Gewicht des angewandten reinen Kautschuks besaß. Da dieser Körper sich sehr leicht durch Absaugen im Siebtiegel filtrieren und

auswaschen läßt, so ist hiermit ein vorzügliches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Reinkautschuk gegeben. Bei mehreren Analysen betrug der Verlust nur 0,25—0,56% vom angewandten Kautschuk. Bei harzhaltigem Kautschuk ist die Menge der Schwefelsäure auf das Zehnfache vom Gewicht des Kautschuks zu bemessen. Da in diesem Falle die Filtration langsamer vonstatten geht, so ist es vorteilhafter, den Kautschuk vorher durch Ausziehen mit Aceton vom Harz zu befreien.

Zu dem vorstehenden Verfahren von Marquis und Heim äußert sich M. Pontio (Gummi-Ztg. **28**, 563 [1914]) folgendermaßen: Das Verfahren von Marquis und Heim beruht auf der Beobachtung, daß reiner Kautschuk in Chloroformlösung durch konzentrierte Schwefelsäure so beeinflusst wird, daß er durch Alkohol als amorphe, leicht filtrierbare Substanz gefällt wird. Die Alkohol-fällung soll das gleiche Gewicht wie der angewandte reine Kautschuk haben. Pontio glaubt nicht, daß dieses Verfahren auch an Rohkautschuk ausprobiert ist, da älterer Kautschuk von den üblichen Lösungsmitteln nur noch unvollkommen gelöst wird. Nach seinen Beobachtungen eignen sich als Kautschuklösungsmittel am besten die Homologen des Benzols, und zwar wird um so mehr gelöst, je mehr der Siedepunkt des Lösungsmittels sich dem Schmelzpunkte des Kautschuks nähert. Man erhält dann in der Wärme leicht filtrierbare Lösungen. Es genügt dann, die Lösung bis zur Sirupkonsistenz, erforderlichenfalls im Vakuum, einzudampfen und dann mit absolutem Alkohol oder Aceton zu fällen, indem man die Kautschuklösung in den Alkohol oder in das Aceton einfließen läßt, aber nicht das Ausfällungsmittel in die Kautschuklösung.

Meine eigenen Versuche mit dem Verfahren von Marquis und Heim haben folgendes ergeben. Ich hatte aus der Zeit vor dem Kriege noch eine größere Reihe von Proben — sowohl von Rohkautschuk als auch von reinem Kautschuk — vorrätig und untersuchte nunmehr, ob die Angaben von Pontio hinsichtlich der Löslichkeit richtig wären. Dabei ergab es sich, daß keine einzige der vielen, nunmehr über 5 Jahre im Laboratorium lagernden Proben schwer oder gar nicht mehr löslich geworden wäre. Hält man sich genau an die von Marquis und Heim gegebenen Vorschriften, so fällt der Reinkautschuk in einer feinpulverigen Form aus, die sich leicht und rasch absetzt und ebenso leicht im Goochtiiegel abfiltrieren und auswaschen läßt. Das Schütteln habe ich stets im Schüttelapparat vorgenommen. Bildung von schwefliger Säure wurde bei der Behandlung der Kautschuklösung in Chloroform mit konzentrierter Schwefelsäure niemals wahrgenommen. Das Trocknen des abfiltrierten Niederschlages geht verhältnismäßig rasch vor sich. Bei harzreichen Kautschuksorten habe ich aus den von den Verfassern angegebenen Gründen stets die zu untersuchende Probe vorher mit Aceton extrahiert. Man kann überhaupt in einer einzigen Probe Wasser (Trocknen über Schwefelsäure), Harze, die unlöslichen Verunreinigungen (Filtrieren der Chloroformlösung durch einen gewogenen Goochtiiegel) und den Gehalt an Reinkautschuk bestimmen.

Was die erhaltenen Zahlen anbelangt, so stimmten vergleichende Untersuchungen bei einem und demselben Kautschuk sehr gut miteinander überein. Zum Vergleich wurde ferner der Gehalt an Reinkautschuk nach dem Tetrabromidverfahren bestimmt. Auch hier zeigten die erhaltenen Ergebnisse gute Übereinstimmung. Die Werte sind weiter unten angeführt.

Auf Grund der günstigen Erfahrungen und der guten Ergebnisse stehe ich nicht an, das Verfahren von Marquis und Heim zur Bestimmung des Kautschuks als empfehlenswert für die Praxis zu bezeichnen. Hat man erst einmal die Lösung des zu untersuchenden Kautschuks fertig zur Hand, geht die weitere Arbeit rasch und ohne besondere Schwierigkeiten vonstatten.

Ein drittes Verfahren zur Bestimmung des Kautschuks ist von W. Vauvel (Gummi-Ztg. **26**, 1879—1880 [1911/12]) angegeben worden. Es wird in folgender Weise ausgeführt. 2 g Kautschuk werden in der üblichen Weise in 100 ccm Chloroform gelöst und von der Lösung 20 ccm in einen mit Glasstopfen versehenen Kolben pipettiert. Nach Zusatz von 5 g Bromkalium und 20 ccm verdünnter Salzsäure (1:10) werden 40 ccm 2% starke Kaliumbromatlösung zugegeben, und der Bromüberschuß nach Hinzufügen eines Körnchens Jodkalium mit Sulfidlösung zurücktitriert. Auf 1 Molekül Kautschuk, $C_{10}H_{16}$, werden hierbei rund 6 Atome Brom verbraucht gemäß der Gleichung:

