

des Vereins geführt, und sich besonders bei den schwierigen Verhandlungen über den Anschluß des Vereins an die Universität, die größten Verdienste erworben hat, den Dank des Vereins dadurch zum Ausdruck zu bringen, daß er, wie schon die Alten ihre Götter ehrten, seinen Namen Leo in Verbindung mit dem der Göttin Isis als „Leonis“ dem jüngsten Planeten für alle Zeiten angeheftet hat.

Daß der Physikalische Verein seiner Gönner und Förderer nicht nur, sondern auch derer stets dankbar gedacht hat, die in Wissenschaft und Technik Großes und Vorbildliches geleistet haben, das beweisen die Listen, in denen seine Ehrenmitglieder und seine Ewigen Mitglieder verzeichnet sind.

Unter diesen wollen wir noch eines Mannes gedenken, dessen Name heute in der ganzen Welt mit Ehrfurcht und Begeisterung genannt wird.

Freudig erinnern wir uns des jubelnden Empfangs, der dem Grafen Zeppelin und seinem Luftschiffe in der „Ila“ bereitet wurde, wo Hartmann, hoch zu Roß, dem Ehrenmitgliede des Vereins einen großen Lorbeerkranz überreichte.

In jenen drang- und mühevollen Jahren stand der Graf mit Frankfurt in steter Verbindung, denn ein glücklicher Zufall wollte es, daß ihm damals der bei der Griesheimer Elektrolyse nutzlos entweichende Wasserstoff in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt werden konnte. Heute dürfen wir mit Stolz auf das neueste Meisterwerk deutscher Technik blicken, das mit seiner Ozeanfahrt eine neue Ära des Weltverkehrs eröffnet hat.

Nicht geringere Lorbeeren wurden, seit jenen bescheidenen „Ila“-Versuchen, auf dem Gebiete des deutschen Flugzeugwesens geerntet. Was man nie für möglich gehalten, gelang der zähen Begeisterung unserer Jugend, die in stundenlangen motorlosen Segelflügen die Bewunderung aller Nationen erregte, ein Erfolg, an dem die hilfreiche Förderung K. K o t z e n b e r g s, unseres hochverehrten Herrn Präsidenten, einen wesentlichen Anteil hat, dessen große und mannigfache Verdienste um Kunst und Wissenschaft die Hochschulen von Frankfurt und Darmstadt sich nicht nehmen ließen, durch die Verleihung ihrer höchsten akademischen Ehren anzuerkennen.

So hat sich vor unserm geistigen Auge ein mächtiger Bau aufgerichtet, in dem die jetzigen Dozenten wetteifern, die hundertjährigen Traditionen des Vereins aufrechtzuhalten und fortzuführen.

Dieser Bau aber bildet zugleich einen festen Pfeiler in dem Gefüge der Frankfurter Hochschule. Und wenn einst der Oberbürgermeister A d i c k e s geäußert hat, daß er ohne diesen Pfeiler an ihre Errichtung nicht hätte denken können, so dürfen wir den Gründungstag des Physikalischen Vereins, heute vor hundert Jahren, auch als einen solchen der Frankfurter Universität feiern.

Am Ausgange des ersten Jahrhunderts gezielte es sich, einen Blick in den Spiegel der Vergangenheit zu werfen, damit uns das Bild der Männer nicht abhanden komme, auf deren Schultern wir stehen, die durch ihre Liebe zur Wissenschaft so Herrliches, so Ruhmreiches geschaffen haben.

An der Schwelle des zweiten Jahrhunderts aber, dürfen wir vertrauensvoll in die Zukunft blicken, eingedenk des Goethischen Wortes:

„Liegt dir gestern klar und offen,
Wirkst du heute kräftig frei,
Kannst auch auf ein Morgen hoffen,
Das nicht minder glücklich sei.“

[A. 244.]

Über die Konstitution des Kautschuks und einen neuen Kautschuk^{1) 2)}.

Von H. STAUDINGER, Zürich.

(Eingeg. 22./1. 1925.)

Vor einigen Jahren³⁾ sprach ich die Ansicht aus, in einer großen Reihe organischer Kolloide, in den Eu-Kolloiden, seien die Kolloidteilchen mit den Molekülen identisch. Sie stellen danach sehr hochpolymerisierte, beziehungsweise kondensierte Produkte dar, bei denen die einzelnen Grundkörper durch normale Valenzen verbunden sind. Diese Auffassung steht im Gegensatz zu der zahlreicher Forscher, die annehmen, in den Kolloiden seien relativ kleine Moleküle durch Nebervalenzen zu den Kolloidteilchen assoziiert⁴⁾.

Nach der ersten Ansicht liegt also im Kautschuk eine sehr hochmolekulare Verbindung vor, bei der mindestens 100 Isoprenmoleküle sich gleichartig in 1,4-Stellung gebunden haben. Der Kautschuk ist also ein hochmolekularer Äthylen-Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit etwas verschiedenem Molekulargewicht. Es ist nun die Aufgabe, zu untersuchen, wie weit man diese Ansicht experimentell stützen kann, wie weit man also durch dieselbe Methode, die zur Aufklärung der gewöhnlichen niedermolekularen organischen Verbindungen geführt hat, auch in den Bau der Kolloidmoleküle, der Makromoleküle, eindringen kann.

Deshalb wurde der Kautschuk einer Reduktion unterworfen^{5a)}. Nach der Ansicht von Harries⁶⁾ sollte der gesättigte Grundkörper infolge des Fehlens der Äthylenbindung nicht mehr assoziieren, also relativ niedermolekular und eventuell im Vakuum destillierbar sein. Tatsächlich ist aber der durch Reduktion erhaltene Hydrokautschuk ein Kolloid mit den Eigenschaften eines Paraffinkohlenwasserstoffs. Er ist beständig gegen Oxydationsmittel, wie z. B. Salpetersäure, Kaliumpermanganat, addiert kein Brom; beim pyrogenen Zerfall bilden sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung und als einfachstes Spaltstück das asymmetrische Methyläthyläthylen C_6H_{10} , das also gewissermaßen der Grundkörper des Hydrokautschuks $(C_6H_{10})_x$ ist. Als höchstmolekulares Spaltstück wurde ein Kohlenwasserstoff $(C_6H_{10})_{10}$ erhalten; ein Zeichen, daß Hydrokautschuk sehr hochmolekular sein muß.

Die Reduktion wurde mit Platin oder Nickel als Katalysator bei 270° und 80–100 Atm. Wasserstoffdruck vorgenommen. Kurze Zeit nachher beschrieben P u m m e r e r und B u r k h a r d⁶⁾ die Reduktion des Kautschuks bei gewöhnlicher Temperatur in sehr verdünnter Lösung; der so erhaltene Hydrokautschuk, der nach den ersten Angaben ein anderes Verhalten zu zeigen schien, als der bei hoher Temperatur hergestellte, ist aber identisch mit dem obigen Produkt⁷⁾.

H a r r i e s⁸⁾ machte gegen unsere Untersuchung den Einwand, daß bei der hohen Temperatur eine Hydrierung nicht von Kautschuk, sondern von pyrogenen Zersetzungsprodukten desselben stattgefunden habe. Diese im übrigen

¹⁾ Referat eines Vortrages auf der Versammlung südwestdeutscher Chemiker in Stuttgart, Dezember 1924.

²⁾ Über Isopren und Kautschuk, 8. Mitt. Helv. 7, 842 [1924].

³⁾ Vgl. B. 53, 1082 [1920].

⁴⁾ Vgl. z. B. die Anschauungen von Abderhalden über das Eiweiß und die von Karrer über die Polysaccharide.

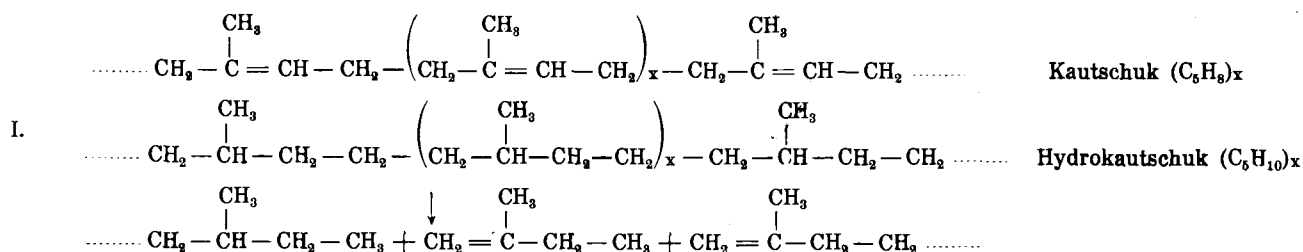
^{5a)} Vgl. Staudinger und J. Fritsch, Helv. Chim. Acta 5, 785 [1922].

⁵⁾ Vgl. Harries, Untersuchungen über Kautschukarten, Berlin 1919, S. 48.

⁶⁾ Vgl. Pummerer und Burkhard, B. 55, 3458 [1922].

⁷⁾ Vgl. H. Staudinger, B. 57, 1203 [1924].

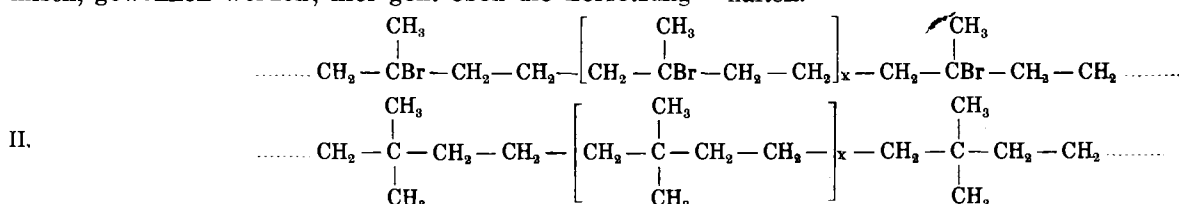
⁸⁾ Vgl. Harries, B. 56, 1051 [1923].



nicht experimentell begründete Vermutung ist nicht richtig, denn die pyrogenen Zersetzungsprodukte des Kautschuks sind teilweise niedermolekular, und so sollten dann auch die Reduktionsprodukte des Kautschuks sein, da bei einer Hydrierung eher eine Entpolymerisation als eine Polymerisation erfolgt. Solche niedermolekularen Produkte werden bei der Hydrierung des Dimethylbutadiens⁹⁾ erhalten, und zwar konnten Kohlenwasserstoffe von der ungefähren Zusammensetzung $(C_6H_{12})_2$, $(C_6H_{12})_3$, $(C_6H_{12})_{10}$, — $(C_6H_{12})_{12}$, letztere natürlich als Gemisch, gewonnen werden; hier geht eben die Zersetzung

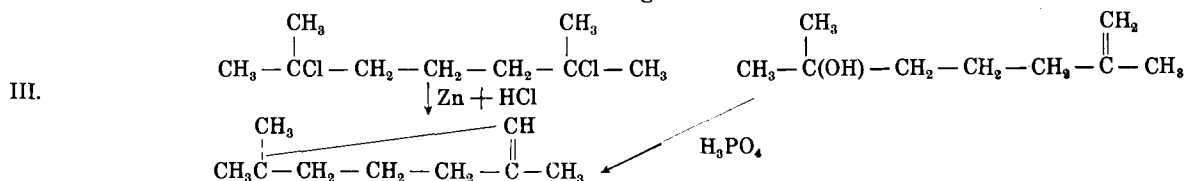
rascher vor sich als die Reduktion, so daß erst die Zersetzungsprodukte hydriert werden.

Da nach Angaben von Pummerer und Burkhard Hydrokautschuk nur in geringer Quantität erhalten werden kann, so suchten wir andere Wege, um bei tiefer Temperatur zu Derivaten des Hydrokautschuks zu kommen. Es wurde deshalb Kautschukhydrobromid mit Zinkdimethyl und Zinkdiäthyl umgesetzt ¹⁰⁾ und so ein Methyl- oder Äthylhydrokautschuk gewonnen, Kohlenwasserstoffe, die sich ebenfalls wie Paraffinkohlenwasserstoffe verhalten.



Versuche, das Kautschukhydrochlorid zu reduzieren, liegen von Harries und Evers¹¹⁾ vor; nach deren Angabe wird bei Reduktion mit Zink und Salzsäure in Äthylenchloridlösung nur ein ganz partiell hydrierter Kautschuk, der α -Hydrokautschuk erhalten, der nach den Autoren die Zusammensetzung $C_{35}H_{82}$ oder $C_{40}H_{70}$ hat. Nach unseren Untersuchungen¹²⁾ verläuft die Reaktion ganz anders, statt einer Reduktion erfolgt vielmehr eine innere Kondensation. Man erhält so durch Behandeln von Kautschukhydrochlorid mit Zink und Salzsäure in Toluollösung ein Reaktionsprodukt, das die gleiche Zusammensetzung wie Kautschuk hat. Es ist ein lockeres, weißes, nicht elastisches Pulver, das in Benzol und zum Teil in Äther löslich ist; die leichter löslichen Anteile haben ein Molekulargewicht von 3—4000, die schwerer löslichen sind Kolloide. Vom Kautschuk unterscheidet sich das Produkt durch seine chemischen Eigen-

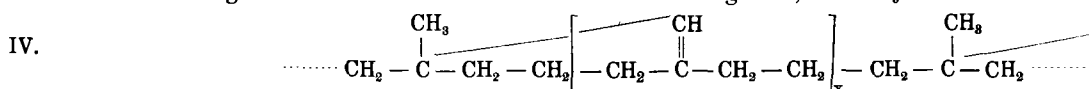
schaften, es besitzt auf 3—4 Isoprenmoleküle nur eine Doppelbindung. Bei der pyrogenen Zersetzung erhält man, wie beim Kautschuk, ein Gemisch von hoch- und tief-siedenden Kohlenwasserstoffen. Die bei 165—180° siedende Fraktion enthält zum Unterschied von der gleichen Fraktion aus zersetztem Kautschuk kein Dipenten; hieraus, wie auch aus der Oxydation, ließ sich kein Schluß auf die Konstitution ziehen. Über die bei der vermeintlichen Reduktion vor sich gehenden Veränderungen erhält man Aufschluß, wenn man einen ganz analog gebauten Körper, das 2,6-Dimethyl-2,6-dichlorheptan — gewissermaßen ein Bruchstück des Kautschukhydrochlorids — der gleichen Behandlung mit Zink und Salzsäure in Benzol unterwirft; dann entsteht Cyclogeraniolen C_8H_{16} , also derselbe Kohlenwasserstoff, den man auch aus 2,6-Dimethylheptenol durch Wasserabspaltung erhalten hat¹³⁾.



Erfolgte die Ringbildung beim Kautschukhydrochlorid in gleicher Weise, dann sollte die Hälfte der Doppelbindungen noch vorhanden sein. Tatsächlich sind aber noch mehr verschwunden, es muß also noch eine weitere Kondensation erfolgt sein, die bis jetzt unbekannt ist. Daß solche weiteren Kondensationen möglich sind, zeigt das Verhalten des Dipentendihydrochlorids gegen Zink und Salzsäure, wobei ein Diterpen von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$ mit drei Doppelbindungen resultiert, dessen Konstitution nicht aufgeklärt ist.

Für den neuen Kautschuk schlagen wir den Namen *Cyclo*kautschuk vor und nehmen primär folgende Bindungen an, die durch weitere Kondensation verändert sein können.

Diese Untersuchung konnte dazu beitragen, die beim Erhitzen und bei der pyrogenen Zersetzung des Kautschuks sich abspielenden Vorgänge aufzuklären¹⁴⁾. Über die Temperatur, bei der Kautschuk erweicht und schmilzt, finden sich die verschiedensten Angaben, da sie je nach der Sorte des Kautschuks schwankt



a) Nach Untersuchungen von Dipl.-Fachlehrer Brunner. Methylkautschuk verdanken wir dem Entgegenkommen der Elberfelder Farbenfabriken.

¹⁰⁾ Vgl. H. Staudinger und W. Widmer, *Helv.* **7**, 842 [1924].

¹¹⁾ Vgl. Harries und Evers, C. 1921, III, 1358.

¹²⁾ Nach Untersuchungen von Dipl.-Chemiker W. W i d m e r.

¹³⁾ Vgl. C. Harries und R. Weil, B. **37**, 848 [1904].

¹⁴⁾ Die folgenden Untersuchungen wurden von Dipl.-Chemiker Geiger ausgeführt.

und von Verunreinigungen abhängt. Ganz wesentlich ist aber der Einfluß von Sauerstoff; so schmilzt beim Erhitzen an der Luft Parakautschuk zwischen 120–150° zu einer klebrigen Masse zusammen, indem er teilweise autoxydiert wird und diese Autoxydationsprodukte den Schmelzpunkt herabdrücken. Beim Erhitzen unter Sauerstoffausschluß, z. B. im Vakuum, ist Kautschuk weit beständiger, so kann Parakautschuk 6–8 Std. auf 200° erhitzt werden, ohne seine elastischen Eigenschaften zu verlieren; er enthält noch etwa 90% der Doppelbindungen, ist also kaum verändert.

Bei höherem Erhitzen auf 270° schmilzt Kautschuk zu einer klebrigen Substanz zusammen, und daraus kann mit Alkohol und Äther eine pulvrige Masse erhalten werden, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften dem leichtlöslichen Cyclokautschuk ähnelt. Eine genauere Identifizierung ist bei amorphen Substanzen nicht möglich, da „Mischproben“ nicht auszuführen sind. Eine Isomerisierung des Kautschuks findet auch bei längerem Erhitzen in Äther bei etwa 200° statt; sie kann mit dem Übergang von aliphatischen in monocyclische oder bicyclische Terpene verglichen werden.

Erhitzt man Kautschuk auf höhere Temperatur, etwa 300°, so tritt einmal ein pyrogener Zerfall ein^{14a)}, dann Umlagerung zu Cyclokautschuk; dieser ist beständiger als der Kautschuk und beginnt erst bei etwa 350° zu zerfallen. Man kann so die pyrogene Zersetzung des Kautschuks in zwei Stufen vornehmen: in der ersten, bei etwa 300–310°, erhält man nur die pyrogenen Spaltprodukte des Kautschuks selbst und zwar etwa 20% flüssige Destillationsprodukte, die zu etwa 60% aus fast reinem Dipenten bestehen. Beim Arbeiten im Vakuum werden bis 50% flüchtige Destillationsprodukte erhalten, aus denen wieder reines Dipenten und dann Isopren und ein Gemisch von Polyterpenen isoliert werden konnten. Der im Kolben verbleibende Rückstand ist nicht mehr Kautschuk, sondern zum Teil Cyclokautschuk, der dann bei 350–400° flüchtige Zerfallsprodukte liefert.

Wenn man also Kautschuk rasch auf höhere Temperatur erhitzt, wie es früher geschah, so kann man 95% überdestillieren. Diese Destillate bestehen aber aus einem Gemisch von Zerfallsprodukten des Kautschuks, Isokautschuk und andern Produkten, die von einer tiefer greifenden Zersetzung herrühren, da noch beträchtliche Mengen von Gasen (Methan, Propylen) entstehen.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann man nun die erste Frage, die Reduktion des Kautschuks zu Hydrokautschuk bei 270°, näher aufklären. Bei rascher Reduktion, also bei Anwendung von viel und wirksamen Katalysatoren, wird der Kautschuk völlig in Hydrokautschuk übergeführt, weil die Reduktion dann rascher als die Zersetzung und Isomerisierung verläuft. Der Hydrokautschuk ist als Paraffinkohlenwasserstoff viel beständiger als der Kautschuk, er zerfällt erst über 350°, wird also, wenn er bei 270° gebildet ist, nicht weiter zersetzt; reduziert man dagegen zu langsam, so erhält man ein unreines Produkt, weil teilweise Isomerisierung zu dem nicht hydrierbaren Cyclokautschuk erfolgt ist.

Auffallend ist, daß Kautschuk gerade bis auf seinen Zersetzungspunkt, auf 270°, erhitzt werden muß, damit die Reduktion einsetzt. Ob hier eine Depolymerisation der Sekundärteilchen erfolgt, ähnlich wie sie eventuell bei starker Verdünnung der Lösung nach P u m m e r e r und

Burkhard stattfindet, muß noch weiter untersucht werden.

Die Reduktion des Kautschuks ist schon früher von Berthelot¹⁵⁾ mit Jodwasserstoff bei 270° durchgeführt worden; das so erhaltene Reduktionsprodukt ist aber nicht Hydrokautschuk, sondern hat ungefähr die Zusammensetzung $C_{20}H_{38}$ und ein Molekulargewicht zwischen 1200–1500. Die pyrogenen Zersetzungsprodukte sind auch andere als die des Hydrokautschuks; hier ist primär wohl teilweise eine Isomerisierung durch die Säure erfolgt, und dann hat erst die Reduktion eingesetzt, so daß stark reduzierter Cyclokautschuk vorliegt¹⁶⁾.

Auffallend ist weiter, daß ein Hauptprodukt der pyrogenen Zersetzung des Kautschuks Dipenten ist; danach könnte man vermuten, daß entsprechend der frühern Angabe von Harries der Kautschuk sich von einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ ableitet. Dies ist aber, wie erwähnt, nicht zutreffend, wie weiter folgende Versuche zeigen. Kautschuk kann im Gegensatz zu den Resultaten von Harries¹⁷⁾ mit Kaliumpermanganat leicht oxydiert werden, dabei erhält man Bernsteinsäure, Lävulinsäure und weiter ein Gemisch höhermolekularer Säuren, eventuell Oxy Säuren, das nicht zu trennen ist. Zu solch hochmolekularen Säuren kommt man auch, wenn man Kautschuk partiell hydriert und dann oxydiert; daraus läßt sich auch auf eine hohe Molekülgröße des Kautschuks schließen.

Für die auffallende Tatsache, daß beim Zerfall von Kolloiden häufig dimolekulare Reaktionsprodukte entstehen, finden sich auch andere Beispiele; so werden bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Polyoxymethylen, das nachgewiesenermaßen als hochpolymer anzusehen ist¹⁸⁾, Dioxymethylenderivate erhalten; weiter entstehen aus Stärke und Cellulose bekanntlich Biosen. Vielleicht sind also in den Makromolekülen bestimmte Untergruppierungen anzunehmen, und es liegt die schwierige Aufgabe vor, in die feinere Struktur dieser großen Moleküle einzudringen. [A. 16.]

Über die Trennung des Hafniums von Zirkon.

Von G. v. HEVESY und E. MADSEN.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Kopenhagen.

(Eingeg. 2./2. 1925.)

Es ist zurzeit wenig Hoffnung vorhanden, das Hafnium vom Zirkon durch eine einzige Operation¹⁾ zu trennen; man ist daher gezwungen, die Trennung durch die Wiederholung von Fällungs- oder von Kristallisationsvorgängen durchzuführen. Obzwar die fraktionierte Fällung der Phosphate, wie schon kurz nach der Entdeckung des Hafniums erkannt wurde, zu einer recht beträchtlichen Trennung führt, ziehen wir es vor, die Trennung der beiden Elemente statt durch einer Reihe wiederholter Fällungsvorgänge — sei es der Phosphate, sei es anderer Verbindungen — durch fraktionierte Kristallisation aus-

¹⁵⁾ Vgl. Bulletin II, 11, 33 [1869].

¹⁶⁾ Nach Untersuchungen von J. K. Senior.

¹⁷⁾ Vgl. Harries, Untersuchungen über Kautschukarten, 1919, S. 75.

¹⁸⁾ Vgl. M. Lüthy, Dissertation, Zürich 1923, und Staudinger und Lüthy, Helv. Ch. Acta 8, 41 [1925].

^{14a)} Dieser Zerfall in Isopren oder Limonen wird durch die Doppelbindung begünstigt und steht mit der Labilität der Allylderivate in Zusammenhang. Vgl. H. Staudinger und A. Rheiner, Helv. Ch. Acta 7, 26 [1924].

¹⁾ Infolge der sehr nahe aneinanderliegenden Siedepunkte korrespondierender Hafnium- und Zirkonverbindungen scheitert die Trennung durch einen einzigen Destillationsvorgang, wozu sich noch die Schwierigkeit gesellt, daß die in erster Linie in Betracht kommenden Tetrahalogenide nur unter einem Druck von mehreren Atmosphären geschmolzen werden können.