

Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre. I.

12. Mitteilung¹⁾.

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER, Freiburg i. Br.

(Eingeg. 15. Okt. 1928.)

Die kürzlich erschienene Abhandlung von K. H. Meyer²⁾ „Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen“ veranlaßt mich, über eine Reihe früherer Experimentalarbeiten und ihre Ergebnisse hier zusammenfassend zu berichten.

Synthetische hochpolymere Produkte als Modelle der Naturstoffe.

Bei dem komplizierten Bau der hochmolekularen Naturstoffe — des Eiweiß, der polymeren Kohlehydrate usw. — schien es mir einfacher, das Problem der hochmolekularen Stoffe nicht an diesen Naturstoffen zu erforschen, sondern an einfachen, synthetisch zugänglichen hochpolymeren Verbindungen, die als Modelle der komplizierten Naturstoffe aufgefaßt werden können. Diese Methode hat sich — wie aus dem Weiteren ersichtlich ist — für die Konstitutionsaufklärung der Naturstoffe bewährt. Dabei hat man den großen Vorteil, daß man neben der hochpolymeren Verbindung die monomere Verbindung kennt und daß man das Entstehen der hochpolymeren Verbindung aus der monomeren verfolgen und durch normale Valenzformeln wiedergeben kann.

Dadurch ist für die Konstitution des Polymeren von vornherein eine Auffassung ausgeschlossen, wie sie von Karrer³⁾, Hess⁴⁾, Bergmann⁵⁾ bei Naturkörpern vertreten wird. Die genannten Naturstoffe sind nach diesen Forschern aus kleinen Molekülen aufgebaut, die Bergmann, um sie von den gewöhnlichen isolierbaren Molekülen zu unterscheiden, Individualgruppen nennt, und diese sollen dann durch besonders starke Gitterkräfte zusammengehalten werden.

Diese Auffassung ist bei den Naturkörpern nicht direkt zu widerlegen, da man in keinem Fall einen monomeren Körper neben dem polymeren kennt und ihren Übergang nicht verfolgen kann, wie es bei den synthetischen Stoffen der Fall ist — ausgenommen beim Kautschuk. Da aber die Naturstoffe ähnliche Eigenschaften haben wie die hochpolymeren synthetischen Produkte, so wurde auch bei ersteren das gleiche Bauprinzip angenommen, nämlich, daß die Einzelmoleküle nicht durch besondere Gitterkräfte, sondern durch normale Valenzen verbunden sind⁶⁾.

Bei einfachen hochpolymeren synthetischen Produkten ist es weiter möglich, die Annahme, daß die

Einzelmoleküle durch normale Valenzkräfte verbunden sind, zu beweisen — und zwar nach denselben Methoden, nach denen man die Konstitution einfacher gebauter Stoffe erklärt. Man spaltet z. B. die Moleküle und kann aus der Größe der Spaltstücke Rückschlüsse auf die Größe und den Bau des ursprünglichen großen Moleküls ziehen. Diese Methode hatte besonders bei den Polyoxymethylenen einen durchschlagenden Erfolg.

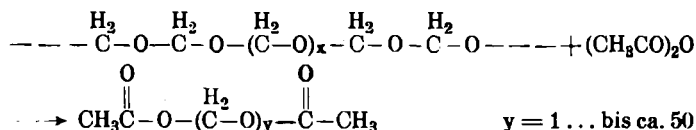
I. Teil.

Zusammenfassung früherer Experimentaluntersuchungen.

Untersuchungen über die Polyoxymethylene.

(Nach Arbeiten von M. Lüthy, H. Johnner u. R. Signer.⁷⁾)

Durch Spaltung der Polyoxymethylene mit Essigsäureanhydrid wurde ein Gemisch von Polyoxymethylen-diacetaten hergestellt, die von 1 bis weit über 20 Formaldehydgruppen im Molekül gebunden enthalten.



Von diesen Produkten konnten die Verbindungen, die bis 20 Formaldehydgruppen enthalten, isoliert und ihr Molekulargewicht einwandfrei festgestellt werden, und zwar nach der osmotischen und nach der chemischen Methode — letzteres durch Bestimmung des Acetatgehaltes. Mit zunehmender Molekülgröße ändern sich die physikalischen Eigenschaften in der erwarteten Weise: die Flüchtigkeit und Löslichkeit nimmt mit steigendem Formaldehydgehalt ab, da die Gitterkräfte mit wachsender Molekülgröße zunehmen. Das unlösliche Polyoxymethylen-diacetat muß danach eine längere Formaldehydkette als 20 Formaldehyde enthalten; wenn auch das Molekulargewicht dieses Stoffes infolge seiner Unlöslichkeit nach der osmotischen Methode nicht bestimmt werden kann, so läßt es sich chemisch, wie bei den niederen Acetaten, durch Bestimmung des Acetatgehaltes feststellen — und danach sind mindestens 30 Formaldehydgruppen im Molekül vereinigt. Bei diesem Stoff liegt aber nicht eine einheitliche Verbindung vor, wie bei den niederen Acetaten, die durch Umkristallisieren getrennt werden können, sondern ein Gemisch von Polymerisationsprodukten, so daß der gefundene Wert für das Molekulargewicht nur einen Durchschnittswert darstellt.

In gleicher Weise wurde bewiesen, daß das γ -Polyoxymethylen von Auerbach und Barschall⁸⁾ ein Gemisch von unlöslichen Polyoxymethylen-dimethyläthern ist mit etwa 50—100 Formaldehydgruppen im Molekül;

⁷⁾ Vgl. deren Dissertationen, Zürich 1923, 1927, 1927. Vgl. ferner Helv. chim. Acta VIII, 67 [1925].

⁸⁾ Arb. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 22, 607 [1905]; 27, 183 [1907].

¹⁾ 11. Mitteilung erscheint gleichzeitig in Helv. chim. Acta. 10. Mitteilung: Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

³⁾ Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925.

⁴⁾ Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2973 [1926].

⁶⁾ Vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3027 [1926]. Dort wird der Unterschied zwischen den Gitterkräften des kristallisierten monomeren Formaldehyds und den Gitterkräften des polymeren Formaldehyds erläutert, der auf einer Hauptvalenzbindung beruht. Vgl. weiter H. Staudinger u. Bruson, Liebigs Ann. 447, 110 [1926].

das α -Polyoxymethylen stellt ein entsprechendes Hydrat dar. Wahrscheinlich ist die Verknüpfung von noch mehr Formaldehydmolekülen zu einer langen Kette möglich, doch ist dann die experimentelle Bestimmung der durchschnittlichen Kettenlänge nicht mehr durchführbar.

Hier konnte man also zum erstenmal über den Bau von hochpolymeren Molekülen etwas aussagen, auch wenn dieselben nicht in isoliertem Zustand zu beobachten waren. Es konnte ihre durchschnittliche Länge bestimmt werden, und weiter wurde, wie bei anderen kettenförmigen Molekülen, bei sogenannten Fadenmolekülen, die Besetzung der Endvalenzen aufgeklärt; diese hat auf das chemische Verhalten großen Einfluß, während für die physikalischen Eigenschaften die Molekülgröße bestimmend ist. Zum Beispiel zeigen α -Polyoxymethylen und γ -Polyoxymethylen gegenüber gewissen Reagenzien große Unterschiede, während sie in physikalischer Hinsicht gleiches Verhalten zeigen, weil sie ungefähr gleiche Kettenlänge besitzen.

Solch große Moleküle, die in einem untrennbaren Gemisch vorliegen, wurden als Makromoleküle¹⁰⁾ bezeichnet, um sie von den Molekülen einfacherer Substanzen zu unterscheiden. Sie sind für den Aufbau der Hochpolymeren charakteristisch, da deren besondere Eigenschaften durch sie bedingt sind.

Es ergeben sich hier also die gleichen Verhältnisse, wie bei einfachen organischen Verbindungen. Hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe, die davon abgeleiteten Alkohole und Säuren haben ungefähr die gleichen physikalischen Eigenschaften, sei es, ob sie rein oder in Gemischen vorliegen, da diese durch die Parallellagerung und die ungefähr gleiche Länge der Ketten bedingt sind. Die chemischen Eigenschaften dagegen rühren auch hier von den reaktionsfähigen Endgruppen her und zeigen die denselben entsprechenden Unterschiede.

Schematisch könnte man das so veranschaulichen:

α -Polyoxymethylen infolge Hydroxylgruppe reaktionsfähig	HO-CH ₂ -O (CH ₂ -O) _x -CH ₂ -O-H	} pul- verig
γ -Polyoxymethylen Äther, reaktionsträge	CH ₃ O-CH ₂ -O (CH ₂ -O) _x -CH ₂ -O-CH ₃	
Kohlenwasserstoff	CH ₃ -CH ₂ -(CH ₂) _x -CH ₂ -CH ₃	} Pa- raffin- artig
Alkohol	CH ₃ -CH ₂ -(CH ₂) _x -CH ₂ -CH ₂ -OH	
Fettsäure	CH ₃ -CH ₂ -(CH ₂) _x -CH ₂ -CH ₂ -COOH	
Endgruppen	Kettenlänge bestimmt die physikalischen Eigenschaften	Endgruppen bestimmen die chemischen Eigenschaften

Röntgenographische Untersuchungen der Polyoxymethylene¹¹⁾.

Die bei den Polyoxymethylenen durch chemische Untersuchungen erhaltenen Resultate fanden durch die röntgenographischen Untersuchungen von Mie und Hengstenberg eine Bestätigung. Danach haben die niedermolekularen löslichen Polyoxymethylen-

diacetate und Polyoxymethylendimethyläther und die hochmolekularen unlöslichen Polymerisationsprodukte das gleiche Bauprinzip — nämlich parallel gelagerte Ketten von Polyoxymethylenen.

Ein Unterschied besteht zwischen den niedermolekularen einheitlichen Verbindungen und den unlöslichen hochmolekularen: bei ersteren bilden sich Kristalle, bei denen Basisflächen senkrecht zur Längsrichtung der Formaldehydketten ausgebildet sind. Aus dem Abstand dieser Basisflächen läßt sich die Länge der Moleküle bestimmen; sie wurde übereinstimmend mit den chemischen Untersuchungen gefunden. Dagegen bilden die Gemische langer Moleküle durch Parallellagerung der Ketten Kristallite, in denen man die Moleküllänge nicht mehr erkennen kann. Diese Kristallite sind in der Regel ungeordnet. Von R. Signer konnten aber unter bestimmten Bedingungen aus Formaldehyddampf Fäden von Polyoxymethylenen erhalten werden, die nach dem Röntgendiagramm wie die Cellulosefaser gebaut sind. Sie stellen die erste, aus kleinen Molekülen künstlich aufgebaute Faser dar. Bei diesen sind also Kristallite um die Faserachse parallel geordnet.

Bei allen kristallisierten Polyoxymethylenen ist die Elementarzelle kleiner als das Molekül.

Aus diesen Beobachtungen wurde der wichtige Schluß gezogen, daß man aus röntgenographischen Untersuchungen von hochpolymeren, kristallisierten Stoffen nichts über deren Molekülgröße aussagen kann, wie es Herzog¹²⁾, Ott¹³⁾ tun wollten.

Konstitution der Cellulose.

Lange Zeit nahm man infolge der physikalischen Eigenschaften der Cellulose an, daß hier Glucose in langen Ketten glucosidartig gebunden sei. Diese Auffassung wurde zuerst von Karrer¹⁴⁾, dann von einer Reihe anderer Forscher, wie Heß, Pringsheim, Bergmann und Herzog, verlassen, zugunsten der Annahme, daß kleine Moleküle, ein Glucose- oder ein Cellobioseanhydrid durch starke Gitterkräfte die Cellulose aufbaue. Diese Ansicht fand zeitweise allgemeine Anerkennung, denn sie wurde durch gewichtige Gründe gestützt. Die Bearbeitung organischer Molekülverbindungen durch die Pfeiffersche Schule zeigte, daß auch organische Moleküle Nebervalenzverbindungen geben können. Vor allem wurde aber diese Auffassung gestützt durch röntgenographische Untersuchungen, aus denen man eine kleine Elementarzelle errechnen konnte und deshalb auf ein kleines Molekül schloß. Und schließlich kamen als letzte Bestätigung dieser Auffassung die Molekulargewichtsbestimmungen von Heß¹⁵⁾ bei Cellulosederivaten.

Trotzdem hatte ich auf Grund meiner Arbeiten immer wieder betont, daß die Cellulose hochmolekular sei. Nachdem bei den Polyoxymethylenen nachgewiesen worden war, daß die röntgenographische Methode sich bei Hochpolymeren nicht zur Bestimmung der Molekulargröße eignet, und nachdem die synthetische Faser aus Formaldehyd, die der Cellulosefaser ähnlich gebaut ist, erhalten war, gewann der Schluß an

¹⁰⁾ Natürlich besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen Makromolekülen und Molekülen.

¹¹⁾ Vgl. H. Staudinger, H. Johner u. R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927]. Ferner J. Hengstenberg, Ann. Physik 24, 245 [1927].

¹²⁾ Naturwiss. 12, 955 [1924]; vgl. ferner R. O. Herzog und K. Weissenberg, Kolloid-Ztschr. 36, 23 [1925].

¹³⁾ Physikal. Ztschr. 27, 174 [1926].

¹⁴⁾ Vgl. Karrer, Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925.

¹⁵⁾ Liebigs Ann. 448, 99 [1926]. Vgl. ferner Bergmann u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. 458, 93 [1927].

Sicherheit, daß trotz aller anderen experimentellen Beobachtungen die Cellulose ein gleiches Bauprinzip wie die Polyoxymethylene habe, daß also Glucosemoleküle durch normale Valenzen zu einer langen Kette gebunden sind¹⁶⁾. Dabei machten wir keine Vorschläge für eine Formulierung, da dieselbe nur das Ergebnis chemischer Untersuchungen sein kann. Nach Analogieschluß mit den Polyoxymethylenen kann dabei eine Verkettung von 50–100 Glucoseresten für das Cellulosemolekül in Betracht kommen.

Um eine exakte Vorstellung über Größe und Begrenzung des Cellulosemoleküls zu gewinnen, wurden von K. Frey ähnliche Wege eingeschlagen wie bei den Polyoxymethylenen und ein Abbau versucht, um aus der Größe und den physikalischen Eigenschaften der Spaltstücke auf die Molekülgröße der Cellulose schließen zu können. Aber bei dem komplizierten Bau der Cellulose hatten die Versuche bisher nicht den erwünschten Erfolg.

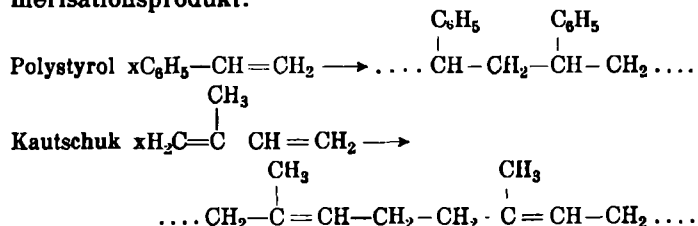
K. H. Meyer und H. Mark¹⁷⁾ nehmen ebenfalls eine Hauptvalenzbindung von Glucose- resp. Cellobiose-anhydridmolekülen an, auf Grund von röntgenometrischen Untersuchungen, also nach derselben Methode, die Mie und Hengstenberg früher bei den Polyoxymethylenen angewandt hatten. Da sie durch weitere Überlegungen auch die Bindungsart der Glucose-anhydridmoleküle feststellen konnten, ist ein großer Fortschritt in der Kenntnis des Aufbaues der Cellulose durch diese Arbeiten erreicht worden, aber wesentliche Punkte des Celluloseproblems sind dadurch noch nicht geklärt, nämlich Bestimmung der Moleküllänge und Besetzung der Endvalenzen der Cellulosemoleküle. Letzteres dürfte für die chemischen Eigenschaften von großer Bedeutung sein, ersteres für die physikalischen — nach den Erfahrungen bei den Polyoxymethylenen zu schließen.

Wenn K. H. Meyer und H. Mark nun bei der Cellulose den Ausdruck Moleküle vermeiden wollen und hier nur von Hauptvalenzketten sprechen, so hat das nur so lange eine Berechtigung, als man über den Molekülbau vorläufig nichts Weiteres aussagen kann. Die eigentliche Chemie der Cellulose ist trotz dieses Fortschritts durch diese Arbeiten nicht beendet, sondern steht in den ersten Anfängen.

Durch alle diese Untersuchungen werden allerdings die abweichenden Beobachtungen von Heß¹⁸⁾ nicht erklärt, der findet, daß sich Celluloseacetate und -äther in Eisessig niedermolekular lösen¹⁹⁾.

Polystyrole und Kautschuk.

Als Modell für die kolloidlöslichen, hochmolekularen Naturstoffe, wie z. B. den Kautschuk, wurde das Polystyrol untersucht²⁰⁾. Hier entstehen ebenso wie bei der Polymerisation des Formaldehyds lange Ketten als Polymerisationsprodukt:



¹⁶⁾ Vgl. Ztschr. physikal. Chem. 126, 434 [1927].

¹⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928].

¹⁸⁾ Liebigs Ann. 435, 81 [1927]; 448, 99 [1926].

¹⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3029 [1926].

²⁰⁾ Vgl. Dissertationen M. Brunner, Zürich 1926, und S. Wehrli, Zürich 1926.

Da die Polystyrolmoleküle gesättigt sind, so ist hier die Annahme ausgeschlossen, daß die Bildung des Kolloidteilchens auf Nebenvalenzwirkung der Äthylengruppe beruht, wie es beim Kautschuk angenommen wird.

Außer dem schon lange bekannten Polystyrol²¹⁾, das typisch kolloide, sehr hochviscose Lösungen gibt, konnten unter Veränderung der Polymerisationsbedingungen eine Reihe neuer Polystyrole gewonnen werden, deren Durchschnittsmolekulargewicht sich nach der osmotischen Methode bestimmen ließ: es liegt bei den verschiedenen Produkten zwischen 2000 und 10 000. Danach haben sich 20–100 Styrolmoleküle durch normale Valenzbindung zu großen Molekülen vereinigt. Diese Produkte zeigen noch nicht die typischen kolloidalen Eigenschaften des in der Kälte hergestellten Polystyrols; ihre Lösungen sind relativ niederviscos und werden beim Erhitzen nicht verändert; die Moleküle sind also beständig. Diese Stoffe wurden als Hemikolloide bezeichnet, da sie wie die Eukolloide aus einem Gemisch von polymerhomologen Stoffen bestehen, aber im Vergleich zu diesen relativ niedermolekular sind, infolgedessen viel beständiger sind.

Bei diesen Hemikolloiden konnte einwandfrei festgestellt werden, daß mit zunehmender Molekülgröße sich wichtige physikalische Eigenschaften in der erwarteten Weise ändern; nämlich daß die Zähigkeit der Produkte zunimmt, die Viscosität ihrer Lösungen steigt und ihre Löslichkeit abnimmt. Bei den Höchstmolekularen beobachtet man dabei schon schwaches Quellungsvermögen, während die Niedermolekularen sich normal lösen. Dies zeigt z. B. folgende kleine Tabelle²²⁾:

Eigenschaften der verschiedenen Polystyrolfraktionen:

	1100	3000	5300	7600	13 000	2600
Molekulargewicht:						
Polymerisations-Grad	11	29	51	73	125	25
Schmelzpunkt in Grad	80–100	110–140	120–150	126–160	135–170	105–150
Viscosität	60	80	102	129	193	94
Löslichkeit in Petroläther	leicht löslich		teilweise löslich		unlöslich	teilweise löslich

Damit ist bewiesen, daß wichtige physikalische Eigenschaften der Kolloide von der Kettenlänge, also der Molekülgröße abhängen. Man kann daraus folgern, daß auch bei den Eukolloiden, bei denen das Molekulargewicht nicht zu bestimmen ist, das gleiche der Fall ist, nämlich, daß auch hier die hohe Viscosität der Lösung, die Zähigkeit der festen Substanz und das Quellungsvermögen durch die Kettenlänge bedingt ist. Da die Viscosität einer Lösung des in der Kälte hergestellten Polystyrols eine sehr viel höhere ist als die der Lösung der Hemikolloide, so muß man auf besonders lange Ketten, also auf ein sehr hohes Molekulargewicht schließen; das Durchschnittsmolekulargewicht muß weit über 10 000 liegen, eventuell 50 000 und noch höher sein. Dafür ist auch der Umstand beweisend, daß solche Polystyrolösungen beim Erhitzen niederviscos werden. Dies kann nicht, wie bei den Seifen, auf einer Desaggregation von Micellen beruhen, sondern muß mit einem Zerfall der großen Moleküle zusammenhängen, denn die Viscositätsände-

²¹⁾ Früher Metastyrol genannt.

²²⁾ Vgl. M. Brunner, Diss. Zürich 1926, S. 53.

rung ist hier irreversibel und unterscheidet sich fundamental von der reversiblen Viscositätsänderung beim Erhitzen von Seifenlösungen. Da Polystyrolmoleküle vom Molekulargewicht 8—10 000 beim Erhitzen auf 200—250° noch beständig sind, so müssen die Moleküle des Eukolloids weit größer sein, damit sie schon beim Erhitzen auf 100° verkrackt werden.

Hier sind die Moleküle so groß, daß sie mit den in Lösung befindlichen Kolloidteilchen identisch sind. Auch diese Moleküle wurden Makromoleküle benannt, da sie untrennbare Gemische bilden; die betreffenden Kolloide sind die Eukolloide²³⁾. Die Beständigkeit solcher Makromoleküle ist meist auf ein enges Temperaturintervall beschränkt. Es ist anzunehmen, daß die wichtigsten Lebensprozesse, die sich an kolloiden Eiweißkörpern abspielen, Umsetzungen solch großer, äußerst labiler Makromoleküle darstellen.

Die gleiche Annahme wurde auch für den Kautschuk gemacht, trotz der Resultate Pummerers, der zu wesentlich anderen Ergebnissen kommt²⁴⁾. Aber zu diesen Arbeiten möchte ich hier nicht Stellung nehmen.

Über die Endgruppen läßt sich bei diesen Kohlenwasserstoffketten schwerer als bei den Polyoxymethy-

²³⁾ Wenn die aus Ketten- oder Fadenmolekülen aufgebauten, kristallisierten Stoffe gelöst werden, so liegen je nach der durchschnittlichen Molekülgröße Hemi- oder Eukolloide in der Lösung vor.

²⁴⁾ Pummerer, Nielsen und Gündel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2167 [1927]. Pummerer und Gündel, ebenda 61, 1591 [1928].

lenen ein Entscheid treffen. Es ist wahrscheinlich, daß bei den Polystyrolen hochmolekulare Ringe vorliegen.

Untersuchungen über andere hochpolymere Substanzen.

Die aus dem Inden gewonnenen hemikolloiden Polymerisationsprodukte²⁵⁾, bei denen 20—100 Indenmoleküle vereinigt sind, konnten wie die hemikolloiden Styrole durch Behandeln mit Lösungsmitteln in höher- und niedermolekulare Produkte zerlegt werden. Die Verkettung dieser Moleküle durch normale Valenzen ließ sich hier dadurch beweisen, daß bei der Reduktion das Durchschnittsmolekulargewicht erhalten bleibt. Dies spricht gegen die Auffassung, daß hier assoziierte Produkte vorhanden sind, und zeigt, daß man diese Gemische von hochmolekularen Substanzen in gleicher Weise zu betrachten hat wie Gemische von niedermolekularen Substanzen, also daß man hier den Begriff Durchschnittsmolekulargewicht anwenden muß.

Gleiche Erfahrungen wurden auch beim Polyvinylacetat gemacht²⁶⁾. Schließlich wurde so bewiesen, daß Kautschuk aus einem Gemisch von ungesättigten, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen besteht²⁷⁾. Er läßt sich zum Hydrokautschuk reduzieren, einem Gemisch von hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen. Dabei tritt allerdings ein gewisser Abbau ein; der Hydrokautschuk ist ein Hemikolloid. (Teil II im nächsten Heft.) [A. 202.]

²⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3033 [1926].

²⁶⁾ H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1782 [1927].

²⁷⁾ H. Staudinger und J. Fritsch, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922]. Über eine entgegengesetzte Anschauung von Pummerer und Burkhardt vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3458 [1922]. Ferner Pummerer u. Koch, Liebigs Ann. 438, 294 [1924].

Über die Ausführung katalytischer Übungspräparate im organischen Unterricht

Von Prof. Dr. STEFAN GOLDSCHMIDT und Dr. LUDWIG ORTHNER

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingeg. 20. September 1928.)

Der Wunsch, diskontinuierliche Verfahren durch kontinuierliche zu ersetzen, hat der Anwendung von katalytischen Prozessen in der präparativen industriellen Methodik schnell große Arbeitsgebiete erobert. Es erscheint daher durchaus erforderlich, daß die jungen Studierenden auch im Hochschulunterricht mit der einfachsten Methodik zur Darstellung katalytischer Präparate vertraut gemacht werden. Der wichtigste Unterschied gegenüber den üblichen Verfahren präparativer Methodik ist der, daß das Übungspräparat nicht sofort nach einer gegebenen Vorschrift ausgeführt wird, sondern, daß im kontinuierlichen Versuche die optimalen Bedingungen der Darstellung in Abhängigkeit von Katalysator, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur ermittelt werden. Voraussetzung ist, daß analytische Verfahren zur Verfügung stehen, die gestatten, die Ausbeute bei den einzelnen Versuchen jeweils zu kontrollieren. Die präparative Durchführung der Versuche erfolgt erst auf Grund der gewonnenen Ergebnisse. Die Herstellungsdauer eines solchen katalytischen Präparats überschreitet dann nicht die eines mittelschweren Literaturpräparates, an dessen Stelle das katalytische Präparat treten kann.

1. Apparat.

a) Elektrischer Ofen. Er besitzt eine Länge von etwa 50—60 cm. Die Wicklung besteht aus Chromnickeldraht oder -band und kann vom Praktikanten selbst

hergestellt werden. Für Versuche bis zu 500° genügt ein Eisenrohr, das die Wicklung trägt. Für höhere Temperaturen verwendet man zweckmäßig ein Rohr aus Pythagorasmasse. Die lichte Weite der Rohre beträgt etwa 2,5 cm. Die Wicklungen sind so angeordnet, daß bis zu Temperaturen von etwa 500° bei voller Belastung 3—4, bei Temperaturen von 500—800° etwa 6—8 Ampere Strom bei einer Spannung von 110 Volt durch den Ofen gehen. Bei diesen geringen Stromstärken dauert die Anheizung zwar etwas länger, der Betrieb der Ofen ist aber sehr billig. Alles übrige bezüglich der Schaltung ist aus der beigefügten Abbildung zu ersehen¹⁾.

b) Katalysatorraum. Als solcher wird in den Ofen ein Glasrohr oder auch ein Eisenrohr von etwa 20 mm lichter Weite eingeführt, dessen Enden durch Gummi- oder Korkstopfen verschlossen sind²⁾. Der im Ofen liegende Teil des Rohres wird mit dem Katalysator (K) in der gewünschten (oder zu ermittelnden) Schichtlänge gefüllt. Inmitten des durch einen Glas-

¹⁾ Ofen der hier beschriebenen Art baut Herr Kirchbauer, techn. Sekr. des phys.-chem. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe, zum Preise von etwa 70,— M. (mit Röhren aus Pythagorasmasse etwa 90,— M.); Thermoelemente (Nickel-Chromnickel) 4,— bis 5,— M.

²⁾ Bei Anwendung eines Eisenrohres ist es zweckmäßig, die aus dem Ofen hervorragenden Rohrenden zur Schonung der Stopfen mit wasserdurchflossenen Bleischlangen zu umwickeln.