

wurde das überschüssige Permanganat mit Methylalkohol zerstört, der Braunstein abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer wurden mit verd. Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion abgestumpft und auf 30 ccm eingeengt. Das ausgefallene Kaliumsulfat wurde abgesaugt und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und aus 50 ccm heißem Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen tafelförmigen Krystalle von α -Chlor-nicotinsäure schmolzen bei raschem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Capillare bei 192° und änderten ihren Schmp. bei weiterem Umkristallisieren nicht. Ausbeute 1.07 g (= 60 % d. Th.).

**57. Rudolf Pummerer und Hermann Stärk: Über die
A. R. Kempsche Methode der Jodzahl-Bestimmung bei Kautschuk
(XVI. Mitteil. über Kautschuk)¹⁾.**

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

(Eingegangen am 16. Januar 1934.)

R. Pummerer und F. Mann haben im Jahre 1929 über die Jodzahl-Bestimmung des Kautschuks mit Hilfe von Chlorjod in Chloroform-Lösung berichtet²⁾. Sie bezeichnen dort H. L. Fisher und A. E. Gray irrtümlich als die Urheber dieser Methode, weil von diesen die erste zugängliche Publikation über den Gegenstand herröhrt³⁾. Dabei haben sie aber übersehen, daß diese Autoren in einer Fußnote mitteilen, daß diese Methode nicht von ihnen, sondern von A. R. Kemp, New York City, Bell Telephone Laboratories, stamme. Wir sind Hrn. Kemp sehr zu Dank verpflichtet, daß er uns auf den Irrtum, der sich auch in unserer XIV. Mitteilung findet, aufmerksam gemacht hat. Die erste Originalmitteilung von Kemp darüber ist ein Jahr später⁴⁾ erschienen und enthält die genauen Angaben. Er arbeitet mit einer Eisessig-Lösung von Chlorjod und einer Schwefelkohlenstoff-Lösung von Kautschuk bei 0° und hat schon 1927 gezeigt, daß ein nach Weber, Caspari und Feuchter⁵⁾ mit Petroläther (Sdp. 35–60°) aus Crepe extrahierter und dann mit Alkohol gefällter Kautschuk recht gute Jodzahlen (99.43–99.76 % d. Th.) liefert. Bei 15–20° tritt störende Substitution auf.

Wir haben in unserer XIV. Mitteilung⁶⁾ eine Abänderung unserer früheren Methode (X. Mitteil.) beschrieben, die darin besteht, daß man das Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff, den Kautschuk dagegen in Chloroform auflöst und keinen größeren Chlorjod-Überschuß als 20 % verwendet. Dann findet keine merkliche Substitution des Kautschuks, auch nicht bei Zimmer-Temperatur, statt. Manchmal tritt überhaupt keine Halogenwasserstoffsäure auf, meist findet man einige Prozente des angelagerten Jods durch Hydrolyse als Säure, ohne daß die Jodzahl durch Substitution gefälscht wäre.

Wir haben jetzt die Kempsche Methode der Jodzahl-Bestimmung nachgeprüft und sie als ebenfalls ausgezeichnet brauchbar befunden. Sie

¹⁾ XV. Mitteil.: B. 66, 1107 [1933]. ²⁾ B. 62, 2636 [1929].

³⁾ Ind. engin. Chem. 18, 414 [1926]; s. besonders Fußnote 14.

⁴⁾ Ind. engin. Chem. 19, 531 [1927].

⁵⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 19, 215 [1900], 32, 1041 [1913]; Kolloidchem. Beih. 20, 434 [1925]. ⁶⁾ B. 64, 825 [1931].

hat den Vorteil, daß dort bei 0° noch größere Überschüsse von Chlorjod — wenn auch nicht beliebig große — ohne Substitution ertragen werden. Allerdings läßt sich wegen der großen Eisessig-Menge die etwa abgespaltene Halogenwasserstoffsäure nicht erfassen, was bei zurückgewonnenen oder veränderten Kautschuk-Präparaten wünschenswert sein kann. Eine Schwierigkeit bestand anfänglich für uns im Auftreten von haltbaren Emulsionen nach dem Zugeben von Wasser, bei der Titration, die Kemp niemals begegnet sind. Sie waren besonders stark, als wir nur wiederholt ausgefrorenen, also selbst gereinigten Eisessig verwendeten. Mit dem „Eisessig für die Wijssche Jodzahl“ von Merck treten sie weniger, aber doch in der Mehrzahl der Fälle auf. Als Schwefelkohlenstoff verwendeten wir den reinsten von Kahlbaum. Mit der Emulsion zu titrieren, ist keinesfalls ratsam, da durch besondere Grenzflächen-Reaktionen wieder Jod frei wird und man so den Augenblick des Höchstwertes an angelagertem Jod verpassen kann. Wir haben bei längerem Zuwarten unter wiederholtem Durchschütteln bis 20 % zu niedrige Werte bekommen. Man erhält aber richtige Werte und kann die Emulsions-Bildung vermeiden, wenn man 20—30 ccm reinen Alkohol vor der Rücktitration mit Thiosulfat zusetzt. Wir können uns den von Kemp abweichenden Befund über die Emulsionen nur durch eine Verschiedenheit in der Qualität der dort und hier verwendeten Lösungsmittel oder der Vorbehandlung des Kautschuks erklären.

Bei unserem Verfahren sind uns bei frischen Kautschuk-Proben nie Emulsionen begegnet, wohl dagegen bei belichteten und erhitzten Präparaten. Wenn man freilich etwa auch den Kautschuk in Tetrachlorkohlenstoff auflösen sollte, oder der Anteil von diesem Lösungsmittel in der Reaktionsmischung 25 % übersteigen sollte, dann kann das Chlorjod-Additionsprodukt vorzeitig ausfallen⁷⁾.

Im folgenden geben wir nochmals kurz unsere Ausführung der Kampschen Arbeitsweise und einige vergleichbare Resultate an, die wir mit der Kampschen Methode und mit unserer⁸⁾ erhalten haben. Beide stellen Varianten der Wijsschen Jodzahl-Bestimmung für den besonderen Zweck dar.

0.1 g Kautschuk werden in 75 ccm reinstem Kahlbaumschen Schwefelkohlenstoff unter sauerstoff-freiem Stickstoff gelöst. Dazu wird eine etwa $n/5$ -Chlorjod-Lösung in Merckschem Eisessig für Wijssche Lösung zugegeben. Sie enthält einen kleinen Jod-Überschuß, um die Bildung von Jodtrichlorid zurückzudrängen. Man kann einen Überschuß von 70 % Ch'orjod, berechnet auf die Doppelbindung, bei normaler Arbeitsweise anwenden. Die Kautschuk-Lösung steht vor und nach der Zugabe des Chlorjods in Eiswasser und ist in einem mit breitem Normalschliff versehenen Erlenmeyer-Kolben untergebracht, dessen Stopfen noch durch eine übergezogene Gummikappe fest eingesetzt bleibt⁹⁾. Nach etwa 2—4 Stdn. werden 45 ccm einer 10-proz. wäßrigen Kaliumjodid-Lösung und 30 ccm reiner absol. Alkohol zugefügt, gut durchgeschüttelt und mit Thiosulfat das unverbrauchte Jod zurücktitriert. Kemp gibt für die praktische Kautschuk-Untersuchung die Reaktionszeit von 2 Stdn. an, die auch genügt.

⁷⁾ Auf solche Fällungen hat schon Kemp, a. a. O., aufmerksam gemacht. Sie scheinen bei der Prüfung von Roh-kautschuk, den wir nicht untersucht haben, viel störender zu sein. Auch Kemp teilt schon einen Versuch mit Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff mit.

⁸⁾ Beschrieben in der XIV. Mitteil. a. a. O.

⁹⁾ Kemp empfiehlt statt dessen den Schliff mit einem Tropfen Jodkalium-Lösung zu benetzen.

Kohlenwasser-stoff	Ein-waage	Chlorjod-Über-schuß in % d. Th.	Verbrauch in ccm $n/5\text{-ClJ}$ -Lösg.	Chlorjod-Zahl in % d. Th.	Reaktions-zeit
Crepe-Sol-Kautschuk,					
Frakt. III nach Kemp . .	0.1000	70	14.7	99.8	5
	0.1011	100	14.8	99.6	5
	0.1028	150	15.1	99.7	5
nach Pummerer u. Stärk	0.1046	20	15.3	99.6	7
	0.1047	20	15.4	99.8	7
Crepe-Sol-Kautschuk,					
Frakt. II nach Kemp . .	0.1010	70	14.9	100.1	8
	0.1006	70	14.8	100.1	$2\frac{1}{4}$
	0.1021	70	15.2	101.0	24
	0.1049	70	15.6	100.9	24
	0.1000	230	15.2	103.3	3
	0.1018	230	15.9	106.4	20
Alkalisch gereinigt. Latex, kalt fraktioniert, Frakt. II					
nach Pummerer u. Stärk	0.1017	20	59.1	99.0	5
	0.1038	20	60.4	98.9	5
nach Kemp	0.1009	70	58.8	99.1	5
	0.1034	70	60.4	99.3	5
	0.1039	70	60.6	99.2	5
Alkalisch gereinigt. Latex, kalt fraktioniert, Frakt. III					
nach Pummerer u. Stärk	0.1001	20	58.5	99.4	6
	0.1026	20	59.9	99.2	6
nach Kemp	0.1006	70	58.8	99.4	7
	0.1011	70	59.1	99.4	7
	0.1053	70	61.7	99.6	7
Trimethyl-äthylen					
nach Kemp	0.1439	70	20.6	100.1	4
	0.0954	70	13.7	100.3	4
	0.0981	140	14.05	100.2	4
3-Äthyl-penten-(2),					
nach Kemp	0.1400	70	14.6	102.0	5
	0.1599	70	19.2	117.5	7
	0.0976	70	10.9	109.2	5
nach Pummerer u. Stärk	0.0830	20	8.57	106.0	4
	0.1070	20	11.1	101.4	4
	0.1224	20	12.5	100.3	3

Wie in der XIV. Mitteilung bereits mitgeteilt, verhält sich Trimethyl-äthylen gegenüber Chlorjod in Chloroform genau so wie Kautschuk, d. h. es wird erst bei Überschüssen über 20% merklich substituiert in der Versuchszeit von 4–6 Stdn. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, lässt es sich nach Kemp genau so titrieren und verträgt hier wie der Kautschuk wesentlich größere Überschüsse. Dagegen verhält sich merkwürdigerweise das zum Vergleich aus Diäthylketon, Äthyl-magnesiumbromid und folgender Wasser-Abspaltung dargestellte 3-Äthyl-penten-(2)¹⁰⁾ völlig anders. Es lässt sich, wie die erhaltenen Zahlen zeigen, nach keiner der beiden Arbeitsweisen ohne Substitution titrieren, ähnelt also darin den Terpenen.

¹⁰⁾ Mich. Saytzeff jr., Journ. prakt. Chem. [2] 57, 38 [1898]; vergl. auch C. 1929, I 1320 u. II 279. Spuren von Keton, die der Verbindung noch beigemengt waren, wurden durch 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin entfernt.