

Ural die unterirdischen Adsorptionen Prozesse darstellen, welche die Erdölbildung unaufhörlich begleiten, wobei die Adsorption als Differenzierungsfaktor der Erdöleigenschaften hier mit größerer Intensität verläuft als in Grosny. Dementsprechend finden wir an der Emba, z. B. am Makat, Erdöle, die zu den vollkommensten natürlichen Filterdestillaten gehören und deshalb vorzügliche Erdöle liefern, ohne destilliert bzw. (mit H_2SO_4) raffiniert zu werden. Ich hatte ein Rohölmuster aus Makat in Händen, welches von blutroter Farbe war, aber im Tropfen durchsichtig und eine Karbonisationskonstante aufwies = 18,5 Proz. Nach einmaliger Filtration durch Kaolin aus dem Ural (Schicht = 25 mm) wurde ein farbloses Solaröl erzielt, welches allein ohne Rußbildung brannte, und am Docht weder Kohlenanhäufung noch harte Aschenrückstände hinterließ. Eine parallele Brennprobe eines Gemisches von gut raffiniertem Solaröl mit Pflanzenöl (künstliches Baumöl) wies bedeutend schlechtere Eigenschaften auf. Es ist klar, daß wir es mit einem Rohöl zu tun haben, welches die komplizierten Reinigungsprozeduren in vollständiger Form bereits in der Natur durchgemacht hat. Es ist aber ebenfalls klar, daß diese Rohöle

ihre merkwürdigen Eigenschaften sowohl dem überaus mächtigen unterirdischen Gasdruck zu verdanken haben als auch dem amorphen Bau der Erdöl führenden Gesteine, welche letzterer für die natürlichen irreversiblen Adsorptionen eine *conditio sine qua non* bildet. Es ist ferner einleuchtend, daß ähnliche Bedingungen in jeder Erdölgegend vorhanden sind, wo man von einem industriellen Wert der Fundstätten sprechen kann. Wir können mit voller Sicherheit betonen, daß jedes Erdöl produzierende Land in seinem Erdinneren unermessliche Vorräte von natürlichen Adsorptionen (Entfärbern) enthält und somit keine besonderen Gründe hat, nach irgendwelchen anderen Adsorptionsmitteln von auswärts zu greifen.

Es erübrigen sich nur noch einige Worte über so bitumreiche natürliche Adsorbate wie das aus Uilsk (vgl. Tabelle V), die ohne Zweifel auch an anderen Orten gefunden werden. Spätere eingehende chemisch-technische Untersuchungen sollen nun die Frage entscheiden, wie der Brennwert der nach den Adsorptionsgesetzen gebundenen organischen Substanz in einem Brennstoff mit so hohem Aschengehalt auszunutzen wäre.

Ueber die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten.

II. Mitteilung.

Von F. Kirchhof (Wimpassing, Oesterreich). (Eingegangen am 18. Oktober 1921.)

A. Quantitative Untersuchung der Umwandlungsprodukte von natürlichen Kautschukarten.

Im folgenden sollen quantitative Untersuchungsergebnisse über Umwandlungsprodukte, wie solche bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf vorwiegend benzolische Lösungen von Kautschukarten erhalten wurden, sowie über einige ihrer Reaktionsprodukte mit Brom bzw. Schwefel bekannt gegeben werden¹⁾.

Plantagen-Kautschuk (Crepe hell), von dem die Analyse das folgende Ergebnis zeigte, wurde der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure unterworfen.

Azetonextrakt. (Harze, Wachse) . . .	4,1 Proz.
Asche	0,4 "
Feuchtigkeit	0,1 "
N-haltige Bestandteile (als Eiweiß) . . .	1,4 "
Rein-Kautschuk (Diff.)	94,0 "

¹⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 27, 311 (1920).

5 g dieses Kautschuks wurden in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und darauf 100 ccm konzentrierte H_2SO_4 ($D = 1,84$) durch zwei Stunden einwirken gelassen. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde in der früher beschriebenen Weise weiter behandelt. Es resultierte das gelblichweiße, bröcklig-amorphe Produkt, das sich fein pulverisieren läßt. Die Ausbeute betrug 4,75 g (95 Proz.), der S-Gehalt 0,9, die Asche 0,6 Proz., mithin waren 93,5 Proz. reines Umwandlungsprodukt erhalten worden. Letzteres wurde einer 10stündigen Azetonextraktion im Soxhlet unterworfen, wobei sich 13,3 Proz. eines rotbraunen, angenehm aromatisch riechenden Extraktes ergaben, welcher lebhaft an denjenigen von oxydiertem vulkanisierten Kautschuk erinnert²⁾.

²⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 13, 51 (1913). Auch hinsichtlich der Menge der azetonlöslichen Anteile erinnert das Ergebnis daran, indem sich auch in jenen

Die Gewichtsabnahme, die das Ausgangsmaterial erfährt, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Nichtkautschuke (Harze, Eiweißkörper) desselben durch die konzentrierte H_2SO_4 abgebaut (daher Rotfärbung der Lösungen) und bei der darauffolgenden Behandlung mit Wasser und Sodalösung weggelöst werden³⁾.

Die bei der Einwirkung gebildeten azetonlöslichen Oxydationsprodukte führen keine merkliche Gewichtsvermehrung herbei. Die Hauptmenge des Umwandlungsproduktes (ca. 87 Proz.) kann daher kein sauerstoffhaltiges Oxydationsprodukt sein.

Dieses vorläufige Ergebnis wurde durch die Elementaranalyse der azetonextrahierten Umwandlungsprodukte bestätigt.

a) Elementaranalyse der Umwandlungsprodukte von Kautschuk und Guttapercha.

Diese wurden in bekannter Weise unter Berücksichtigung des geringen S-Gehaltes der Produkte (Verwendung von $PbCrO_4$) in einem Dennstedt'schen Verbrennungssofen ausgeführt.

Das Umwandlungsprodukt von Plantagen-Para lieferte dabei folgende Werte:

0,1134 g Subst.	0,3558 g CO_2	entspr.	85,2 Proz.	C
	0,1109 g H_2O	"	10,9	H
0,1060 g "	0,1044 g H_2O	"	10,8	H
0,1082 g "	0,3450 g CO_2	"	87,1	C
	0,1076 g H_2O	"	11,1	H
0,3121 g "	0,0208 g $BaSO_4$	"	0,9	S.

Auf asche- und S-freie Substanz berechnet ergeben sich daraus 88,6 bzw. 88,7 C, 11,4 bzw. 11,3 H. Das Verhältnis von C:H ergibt sich wie 10:15 (15,2). Für zweimal umgefällten natürlichen mit Azeton extrahierten Para-Kautschuk beträgt dasselbe nach Harries: C 87,85, H 12,28, demnach 10:17. (Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, S. 7, 1919).

Es wurde ferner das analoge Umwandlungsprodukt eines afrikanischen Kautschuks (Kongo) untersucht, das nach vorheriger Azetonextraktion (ca. 10 Proz. Extrakt) die folgenden Werte ergab:

Fällen durchschnittlich 10 Proz. azetonlösliche Produkte ergaben.

³⁾ Die Färbung der Lösungen ist vermutlich in erster Linie eine Folge der Wirkung konzentrierter H_2SO_4 auf die Kautschukharze (Sterinreaktion), da sie sehr von der Art des verwendeten Kautschuks abhängig ist. So gibt Para-Kautschuk eine violettrote, Kassai eine zuerst grünbraune, später braun werdende, Kongo-Kautschuk eine blutrote, später rotbraune Färbung der Lösung.

0,1000 g Substanz	0,3178 g CO_2	entspr.	86,7	C
	0,1018 g H_2O	"	11,3	H
0,1066 g "	0,3381 g CO_2	"	86,8	C
	0,1055 g H_2O	"	11,0	H
0,1094 g "	0,0036 g $BaSO_4$	"	0,45	S
			1,10	Asche.

Auf asche- und S-freie Substanz berechnet ergeben sich hieraus 88,7 C, 11,4 H. Verhältnis von C:H = 10:15 (15,3).

Die Analyse zeigt demnach für Substanzen wie die vorliegenden, die man nicht durch Lösen und Fällen reinigen kann (sie sind in den bekannten Kautschuklösungsmitteln fast vollständig unlöslich, quellen nur darin schwach), ziemlich befriedigende Uebereinstimmung. Sie läßt jedenfalls den Schluß zu, daß die Hauptmenge der Umwandlungsprodukte von natürlichen Kautschuken durch konzentrierte H_2SO_4 einen Kohlenwasserstoff darstellt, der auf die empirische Formel $C_{10}H_{15}$ hindeutende Werte ergibt. Die Umwandlungsprodukte sind mithin wasserstoffärmer als die entsprechende Kautschuke⁴⁾.

Es erscheint auch nicht ausgeschlossen, daß das vorliegende Verfahren unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen eine neue brauchbare Methode der quantitativen Kautschukbestimmung in Rohgummi und unvulkanisierten Kautschukmischungen eröffnet.

Analyse des Guttapercha-Umwandlungsproduktes.

Das bereits in der vorliegenden Mitteilung beschriebene Umwandlungsprodukt der Guttapercha wurde nach 10 stündiger Azetonextraktion, bei welcher sich 16,9 Proz. eines gelbbraunen Extraktes ergaben, der Elementaranalyse unterworfen, wobei die folgenden Zahlen erhalten wurden:

1. 0,0810 g Subst.	0,2516 g CO_2	entspr.	84,7	Proz. C
	0,0880 g H_2O	"	12,0	" H
2. 0,0824 g "	0,2618 g CO_2	"	86,9	" C
	0,0882 g H_2O	"	11,9	" H

Das Verhältnis von C:H berechnet sich aus 2. wie 10:16,4.

Da das Verhältnis von C:H bei der reinen Guttapercha nach Tschirch wie 10:16 (16,2) bei Guinea-Guttapercha, nach Arends eben-

⁴⁾ Wie an anderen Orten gezeigt werden soll, stimmt die empirische Zusammensetzung der verschiedenen Natur-Kautschuke keineswegs miteinander überein. So stimmt diejenige von sorgfältig gereinigtem Para-Kautschuk auf $C_{10}H_{17}$, während die afrikanischen Kongosorten die Formel $C_{10}H_{16}$ besitzen. Auch der synthetische Kautschuk (Wärmepolymerisat) stimmt auf letztere Formel.

falls wie 10 : 16 (16,3) sich berechnet, so scheint die empirische Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs durch die Wirkung der konzentrierten H_2SO_4 keine so starke Aenderung zu erfahren wie die der Kautschukarten⁵⁾.

Hiermit hängt möglicherweise auch die Löslichkeit des Guttapercha-Umwandlungsproduktes in Chloroform sowie dessen Schmelzbarkeit (Schmelzpunkt ca. 95°) im Gegensatz zum entsprechenden Kautschuk-Umwandlungsprodukt zusammen.

Auf diesem unterschiedlichen Verhalten dürfte sich eine Trennungsmethode von Kautschuk und Guttapercha in unvulkanisierten Mischungen in analytischer Hinsicht aufbauen lassen.

In struktureller Hinsicht hat das Guttaperchamolekül eine analoge Veränderung wie der Kautschuk erfahren, was durch das verminderte Br-Additionsvermögen bewiesen wird.

Wir haben demnach in den unlöslichen, amorphen Umwandlungsprodukten von konzentrierter H_2SO_4 auf Kautschuklösungen einen physikalisch und chemisch veränderten Kautschuk-Kohlenwasserstoff und nicht ein bloßes Polymerisationsprodukt des gewöhnlichen Kautschuks, wie Harries seinerzeit vermutete, zu erblicken⁶⁾.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, worin, außer der Aenderung der empirischen Zusammensetzung, die chemische Veränderung des Kautschukmoleküls noch zu suchen sei, um daraus wieder Rückschlüsse auf die Struktur der neuen Körper ziehen zu können.

Zu diesem Zweck wurde ihr Verhalten bei der Bromierung sowie das der Bromide bei

⁵⁾ A. Tschirch und seine Schüler: „Die Harze und die Harzbehälter“. O. Arends, Chem.-Ztg. 1900, 897. Aus den Ozoniden der Guttapercha und α -Iso-Gutta berechnet sich dagegen (nach Harries) ein Verhältnis von C:H wie 20:33, so daß dem Guttaperchamolekül wahrscheinlich die Formel $C_{40}H_{64}$ mit nur einer Doppelbindung, wofür das Bromid desselben spricht. Beim Kautschuk-Umwandlungsprodukt $(C_{20}H_{30})_n$ ist n natürlich viel größer als 2, daher dieses Produkt unlöslich ist.

⁶⁾ C. Harries, Untersuchungen, loc. cit. S. 6.

Im Falle daß Polymerisationsprodukte vorliegen würden, müßten dieselben durch Behandlung in der Wärme besonders mit gewissen Flüssigkeiten wieder in normale Kautschuke zurückverwandelt werden, was aber bei den vorliegenden Produkten nicht der Fall ist. (Siehe vorläufige Mitteilung.) Vgl. auch H. Pohle, Beiträge zur Kenntnis der Kautschuke, Kolloidchem. Beih. 13 (1920).

der thermischen Zersetzung, ferner ihr Bindungsvermögen für Schwefel untersucht.

b) Bromierung der Umwandlungsprodukte.

Die mit Azeton extrahierten Umwandlungsprodukte wurden in CCl_4 gequollen und mit einer Bromlösung (2 g Br in 150 ccm CCl_4) 2 Stunden lang in Berührung belassen. Das zuerst aufschwimmende Umwandlungsprodukt hatte sich nach dieser Zeit als dunkelbraunes Pulver zu Boden gesetzt. Nach dem Waschen mit Azeton nahm es gelbbraune Farbe an. 1,065 g Ausgangsmaterial lieferte 1,447 g unlösliches Bromid (A). Aus der CCl_4 -Azetonlösung fielen bei weiterem Azetonzusatz noch 0,1316 g aus (B). Die nach Abscheidung des Anteils B verbleibende Flüssigkeit scheidet beim Eindampfen noch 0,0814 g einer schwarzbraunen, glänzenden, Br-haltigen Substanz (C) ab, die jedenfalls ein höheres Br-Substitutionsprodukt darstellt⁷⁾.

Es waren also insgesamt ca. 45 Proz. Br gebunden worden, wovon sich ca. 38 Proz. in A und B befinden mußten.

Die Bromide A und B wurden auf ihren Br-Gehalt geprüft, wobei sich folgende Zahlen ergaben⁸⁾:

0,0902 g Subst. A, 0,0775 g AgBr entspr. 36,6 Proz. Br
0,1216 g Subst. B, 0,1057 g AgBr entspr. 37,0 Proz. Br

Die beiden Körper besitzen demnach die gleiche Zusammensetzung. Nimmt man an, daß die Br-Anlagerung nur an Doppelbindungen stattgefunden hat (HBr-Entwicklung findet nur in geringem Maße statt), so kommt man für die Bromide zur einfachsten Formel $C_{20}H_{30}Br_2$, da an eine „Doppelbindung“ 2 Br-Atome gebunden werden und mindestens eine solche pro Molekel anzunehmen ist. Der berechnete Br-Gehalt für eine Verbindung der obigen Formel ergibt sich zu 37,0 Br, stimmt also gut mit der Analyse überein⁹⁾.

⁷⁾ Hierdurch wird auch das Auftreten von HBr bei der Bromierung erklärt.

⁸⁾ Zu diesem Zweck wurden ca. 0,1 g Bromid mit 2 g Na_2O_2 und 5 g Na_2CO_3 (beide halogenfrei) verrührt, was zufolge der feinpulverigen Beschaffenheit des Produktes leicht gelingt. Die mit einer Sodaschicht bedeckte Mischung wurde vorsichtig erwärmt und schließlich zum Schmelzen erhitzt. Das aus der filtrierten Lösung mit $AgNO_3$ und Ansäuern mit HNO_3 ausgefällte AgBr wurde in bekannter Weise weiter behandelt.

⁹⁾ In der vorliegenden Mitteilung wurde ein Br-Gehalt von ca. 50 Proz. angegeben. Es stellte sich später heraus, daß das zum Aufschließen verwendete Na_2CO_3 stark Cl-haltig war, wodurch der höhere

Es ergibt sich hieraus die weitere interessante Tatsache, daß durch die Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf Kautschuk in Lösung ein Verschwinden von 3 „Doppelbindungen“ auf das Molekül $C_{20}H_{32}$ bzw. $C_{20}H_{34}$ eingetreten ist¹⁰⁾. Gleichzeitig damit ist der typische Kautschukcharakter verloren gegangen¹¹⁾.

Es wurde nun das Verhalten der Bromide bei der thermischen Behandlung geprüft, wozu Bromid A im Thermostaten bei 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurde, was nach ca. 12 Stunden erreicht war.

0,7228 g Substanz ergaben:

	Gew.-Verl.	Ges.-Verl.
nach 3 stündig. Erhitzen	0,1300 g	18,0 Proz.
„ 6 „ „ weitere	0,0100 g	19,0 „
„ 9 „ „ „	0,0040 g	19,1 „
„ 12 „ „ „	0,0010 g	19,4 „
insgesamt 0,1450 g		

Das resultierende Produkt, das braunrote Farbe angenommen hatte, wurde auf seinen Br-Gehalt geprüft:

0,1054 g Substanz ergaben 0,0569 g Ag Br entspr. 22,9 Proz. Br,

was mit dem berechneten Br-Gehalt eines Bromids der Formel $C_{20}H_{29}Br$ (22,9 Proz. Br) gut übereinstimmt.

Bei der thermischen Dissoziation wird demnach die Hälfte des zuerst angelagerten Broms in Form von HBr abgespalten¹²⁾.

Br-Gehalt vorgetauscht wurde. Eine spätere Untersuchung des gleichen Bromids ergab nur 35,8 Proz. Br.

¹⁰⁾ C. Harries (Untersuchungen, loc. cit. S. 19) fand, daß α - und β -Iso-Kautschuk (Regenerat I und II) bedeutend weniger Halogenwasserstoff addierten als der unveränderte Kautschuk, was Harries auf eine Verschiebung von Doppelbindungen zurückführte.

¹¹⁾ Die elastischen und typisch kolloiden Eigenschaften des Kautschuks sind anscheinend an eine ganz bestimmte Konfiguration der das Kautschukmolekül aufbauenden Atomgruppen gebunden, mit deren Veränderung auch erstere Eigenschaften weitgehend verschwinden.

¹²⁾ Dieses Ergebnis erinnert lebhaft an die von Harries (loc. cit. S. 18) gemachten Beobachtungen bei der thermischen Dissoziation der Kautschukhydrohalogenide, sowie an diejenigen des Verfassers anlässlich seiner Versuche zur Regeneration des Kautschuks aus seinem Tetrabromid (Koll.-Zeitschr. 15, 128, 1914) u. ff. Auch in jenen Fällen zeigte sich die eine Hälfte des angelagerten Br leichter abspaltbar als die restliche. Das schließlich erhaltene bromarme Produkt (4,5 Proz.) hatte ebenfalls alle typischen Kautschukeigenschaften eingebüßt. Es dürfte ein Strukturisomeres zu den hier beschriebenen Umwandlungsprodukten darstellen.

Verhalten des Dibromids beim stärkeren Erhitzen.

- 180° Beginn einer Dunkelfärbung,
- 210° starke Dunkelfärbung und beginnende Zersetzung,
- 240° starke Zersetzung ohne zu schmelzen.

Das Dibromid liefert ferner bei der Weber-schen Reaktion eine braun-violette Schmelze, welche das Monobromid nicht gibt.

Das durch thermische Dissoziation erhaltene Bromid wurde neuerlich einer Bromierung unterworfen, um zu sehen, ob bei der HBr-Abspaltung neue „Doppelbindungen“ entstanden sind.

0,3 g des braunen Pulvers wurden mit einer Br-Lösung (0,5 g Br in 100 ccm CCl_4) 2 Stunden unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, hierauf die doppelte Menge Azeton zugesetzt und vom abgesetzten Bromid abgegossen; letzteres wurde mit Azeton gewaschen und bei 60° getrocknet. Es resultierte wieder ein ockergelbes Pulver, das auf seinen Br-Gehalt geprüft wurde.

0,0974 g Substanz ergaben 0,0886 g Ag Br entspr. 38,7 Proz. Br.

Es hatte sich demnach ein dem ursprünglichen empirisch ähnlich zusammengesetztes Bromid gebildet. Die beiden Körper sind indessen nicht identisch, was aus dem Aussehen und der verschiedenen Löslichkeit derselben hervorgeht.

0,5 g beider Bromide wurden mit je 50 ccm CCl_4 durch 3 Stunden bei 60° in Berührung gelassen. Gleiche Volumen der abfiltrierten Lösungen wurden eingedampft und der Rückstand gewogen. Vom ursprünglichen Dibromid waren 0,0066 g (1,22 Proz.), vom neuen dagegen nur 0,0033 g (0,57 Proz.) in Lösung gegangen. Das ursprüngliche Bromid ist daher ungefähr doppelt so stark löslich als das zuletzt erhaltene. Die Löslichkeit beider ist indessen zu gering, um zu einer Molekulargewichtsbestimmung benutzt zu werden.

Das Bromierungsprodukt der umgewandelten Guttapercha stellt nach zwölfstündiger Einwirkung, Waschen mit Azeton und Trocknen ein chamottegelbes Pulver dar, von welchem die Br-Bestimmung den folgenden Wert lieferte:

0,1464 g Substanz, 0,0820 g Ag Br entspr. 23,8 Proz. Br.

Dieser Br-Gehalt entspricht aber dem eines Bromides $C_{20}H_{32}Br$, bzw. der Formel $C_{40}H_{64}Br_2$. Das Umwandlungsprodukt der Guttapercha enthält also auf das gleiche Molekül um eine

Doppelbindung weniger als dasjenige des Kautschuks.

c) Verhalten der Kautschuk-Umwandlungsprodukte beim Erhitzen mit Schwefel.

1 g des azetonextrahierten Produktes von Plantagen-Para wurde mit 0,5 g Schwefel und 0,1 g Thiokarbanilid zur Beschleunigung der Reaktion fein verrieben und im geschlossenen Glasrohr im Paraffinbad auf 180° C erhitzt. Es ergab sich nach einstündigem Erhitzen ein schokoladebraunes Pulver, welches nach vierstündiger Extraktion mit Azeton auf seinen S-Gehalt untersucht wurde. Im Rohr war nur ein schwacher H₂S-Geruch wahrzunehmen.

0,1490 g Substanz wurden nach der HNO₃-Aufschlußmethode untersucht. Es ergaben sich 0,2686 g BaSO₄, entsprechend 24,75 Proz. S. 0,0918 g wurden ferner nach der Na₂O₂-Na₂CO₃-Schmelzmethode aufgeschlossen, wobei 0,1628 g BaSO₄, entsprechend 24,3 Proz. S erhalten wurden. Die beiden Methoden liefern demnach genügend übereinstimmende Zahlen. Dieselben sind aber im Vergleich zu den Bromzahlen bedeutend zu hoch.

Das Schwefeladditionsprodukt wurde daher noch weitere 4 Stunden mit CS₂ im Soxhlet behandelt. Die folgenden S-Bestimmungen lieferten in der Tat erheblich niedrigere Werte: 0,1450 g Subst. gaben 0,1010 g BaSO₄ entspr. 9,6 Proz. S. 0,1560 g " " 0,1108 g " " 9,7 " S.

Für eine Verbindung C₂₀H₃₀S berechnen sich 10,6 Proz. S, was in befriedigender Weise mit dem Bromid C₂₀H₃₀Br₂ übereinstimmt.

d) Untersuchung des Umwandlungsproduktes von konzentrierter H₂SO₄ auf ungelösten Kautschuk.

Das in der vorläufigen Mitteilung beschriebene Umwandlungsprodukt von ungelöstem Kautschuk (Plantagen-Para) durch konzentrierte H₂SO₄, das nach mehrwöchentlicher Einwirkung der letzteren erhalten wurde, ergab nach dem Auskochen der zerkleinerten, harten, dunkelbraunen Stückchen mit Wasser bis zum Ausbleiben der SO₄-Reaktion und nachherigem Trocknen und Zerreißen ein erd-braunes Pulver, das in seinem Aussehen lebhaft an die azeton- und alkalilöslichen Oxydationsprodukte von vulkanisiertem Kautschuk erinnerte. Es wurde 10 Stunden mit siedendem Azeton extrahiert, wobei sich 7,5 Proz. einer dunkelbraunen, aromatisch riechenden Substanz herauslösten. Das zurückbleibende unlösliche

Produkt wurde der Elementaranalyse unterworfen.

		Proz.
0,1094 g Subst.	0,3050 g CO ₂	entspr. 76,1 C
	0,0870 g H ₂ O	" 8,9 H
0,1090 g "	0,3010 g CO ₂	" 75,3 C
	0,0862 g H ₂ O	" 8,8 H
0,2104 g "	0,0330 g BaSO ₄	" 2,1 S
0,5400 g "	0,0100 g Asche (C ₂ O ₃)	" 1,8

Das Verhältnis von C:H berechnet sich hieraus wie 10:14. Auf asche- und S-freie Substanz umgerechnet ergeben sich folgende Werte: C 79,3, H 9,3, O 11,4, welche auf eine empirische Formel C₁₀H₁₄O, bzw. in Analogie zu den früheren Untersuchungen auf C₂₀H₂₈O₂ stimmen, deren berechnete Werte C 88,0, H 9,3, O 10,7 betragen.

Wir haben es demnach in diesem Produkt mit einem ausgesprochenen Oxydationsprodukt des umgewandelten Kautschuks zu tun, das in seiner Zusammensetzung und seinen sonstigen Eigenschaften mit dem die Hauptmenge von oxydiertem vulkanisiertem Kautschuk darstellenden Anteil übereinstimmt (vgl. Koll.-Zeitschr. 13, 59, Tabelle XII A).

Die Oxydation von vulkanisiertem Kautschuk führt daher zu den gleichen Endprodukten wie die Einwirkung von konzentrierter H₂SO₄ auf Rohgummi in ungelöstem Zustand.

e) Untersuchung der azeton- und alkalilöslichen Anteile der Umwandlungsprodukte von Para-Kautschuk.

Bei der Einwirkung der konzentrierten H₂SO₄ auf Kautschuklösungen entstehen auch azeton- und alkalilösliche Produkte, welche sauren bzw. säurebildenden Charakter aufweisen. Sie erinnern, worauf bereits in der I. Mitteilung hingewiesen wurde, an die analogen Produkte, die bei der Oxydation von vulkanisiertem Kautschuk an der Luft auftreten. Sie liefern wie diese dunkelbraune, alkohol-lösliche Alkaliverbindungen und reduzieren Fehling'sche Lösung beim Kochen, was auf Aldehydgruppen in ihnen hindeutet.

Die Oxydationsprodukte von Para-Kautschuk (Plantagen-Para), die sich bei längerer Einwirkung von konzentrierter H₂SO₄ auf eine benzolische Lösung gebildet hatten, wurden eingehender untersucht.

4,442 g des Umwandlungsproduktes lieferten bei 16 stündiger Azetonextraktion 2,107 g (47,4 Proz.) eines rotbraunen, intensiv aromatisch riechenden Extraktes.

Eine vorläufige Analyse dieses bei 90° getrockneten Extraktes ergab folgende Zahlen:

0,1268 g Substanz	0,3526 g C O ₂	entspr. 75,8	Proz. C
	0,1097 g H ₂ O	" 9,58	" H
0,1200 g "	0,3334 g C O ₂	" 76,0	" C
	0,1040 g H ₂ O	" 9,6	" H

Verhältnis von C : H wie 10 : 15 (15,2). Die Analyse liefert also auf eine Formel C₂₀H₃₀O₃ hindeutende Werte (C 75,5, H 9,4, O 15,1 berechnet).

Durch längeres Trocknen bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur wird ein Teil der Substanz in Azeton und alkoholischer KOH unlöslich, was wahrscheinlich auf eine Anhydridbildung zurückzuführen ist.

Der Azetonextrakt wurde nun zum Zwecke der Reinabscheidung der obigen Verbindung in alkoholischer Kalilauge in der Wärme gelöst und mit Petroläther ausgeschüttelt, wodurch ein kleiner, nicht an Alkali gebundener Anteil in Lösung ging.

Die alkoholische Lösung wurde nun mit verdünnter H₂SO₄ bis zum Auftreten saurer Reaktion versetzt, wodurch ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, schwach getrocknet und in Azeton gelöst, um von einem evtl. unlöslichen Anteil zu trennen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine rotbraune, stark glänzende, an Schellack erinnernde Substanz zurück, die beim Zerreiben ein gelbbraunes Pulver lieferte.

Die Elementaranalyse desselben gab folgende Werte:

0,1072 g Substanz	0,2950 g CO ₂	entspr. 75,06	Proz. C
	0,0894 g H ₂ O	" 9,27	" H
0,1370 g "	0,3770 g CO ₂	" 75,05	" C
	0,1150 g H ₂ O	" 9,32	" H

Verhältnis von C : H ergibt sich wie 10 : 15 (14,85). Die Zahlen stimmen wieder auf die frühere Formel C₂₀H₃₀O₃. Diese Formel wird auch durch das Molekulargewicht sowie die Verseifungszahl der Substanz gestützt.

Molekulargewicht der azetonlöslichen Verbindung in Azeton, Schmelzpunkt 56,5° nach Landsberger-Rieber ergab folgende Werte: 0,360 g Substanz in 14,06 g Azeton gelöst, Erhöhung 0,145°, Molekulargewicht ber. 318, gef. 320.

Verseifungszahl der Substanz C₂₀H₃₀O₃.

0,3546 g Substanz verbrauchen beim einständigen Erwärmen mit alkoholischem KOH

im Ueberschuß 61,7 mg KOH, entsprechend einer Verseifungszahl von 174.

0,1108 g in Aether gelöster Substanz (Anhydrid?) verbrauchen 20 mg KOH, entsprechend Verseifungszahl 181¹³⁾.

Für eine Verbindung C₂₀H₃₀O₃ mit einer Karboxylgruppe berechnet sich eine Verseifungszahl von 176. Die Uebereinstimmung ist daher sehr gut¹⁴⁾.

Da die Verbindung C₂₀H₃₀O₃ Fehling'sche Lösung reduziert, scheint sie auch eine Aldehydgruppe zu enthalten. Dies wird auch durch ihr Verhalten zu Phenylhydrazin bekräftigt. Sie liefert in schwach saurer Lösung ein rotbraunes Phenylhydrazon, das in äußerst feinen anscheinend sphärischen Kristallen von ca. 2 μ Durchmesser, die sich sehr langsam absetzen, kristallisiert¹⁵⁾. Dieses Phenylhydrazon löst sich in Alkohol, Azeton, Benzol und Schwefelkohlenstoff, mit gelber, in alkoholischem Alkali mit rotbrauner Farbe, was als Beweis des gleichzeitigen Vorhandenseins einer Karboxyl- neben einer Aldehydgruppe anzusehen ist. Das Phenylhydrazon sintert bei ca. 90° und schmilzt zwischen 120 und 124° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Die Verbindung C₂₀H₃₀O₃ schmilzt bei 95—96° C.

Sie stellt anscheinend eine offene (Spiral-)kette dar, die an einem Ende eine Aldehyd-, am anderen eine Karboxylgruppe trägt, mithin eine Aldehydsäure ist. Die ehemaligen „Doppelbindungen“ sind analog wie bei den Umwandlungsprodukten verschwunden. Für die Verbindung soll die Bezeichnung „T. Kautschuksäure“ vorgeschlagen werden, da in ihr noch das wenig abgebaute Kautschukmolekül vorhanden zu sein scheint, allerdings mit der Einschränkung, daß die „Doppelbindungen“, mithin die Struktur dieses Molekels, eine Veränderung erfahren hat. (Vgl. später.)

¹³⁾ Die in Azeton durch stärkeres Trocknen unlöslich gewordenen Anteile des Extraktes sind noch größtenteils in Aether löslich.

¹⁴⁾ Die azetonlöslichen Anteile von oxydiertem vulkanischem Kautschuk lieferten folgende Werte (loc. cit. S. 58, Tabelle XII): C 70,0, H 8,2, S 2,5, O 19,2, was auf eine Verbindung der Formel C₂₀H₂₈O₄ stimmt. Letztere Verbindung scheint aus C₂₀H₃₀O₃ durch Oxydation und Wasserabspaltung hervorgegangen zu sein: C₂₀H₃₀O₃ + O₂ → C₂₀H₂₈O₄ + H₂O. Die seinerzeit gegebene Konstitutionsformel ist nicht mehr aufrecht zu erhalten.

¹⁵⁾ Die Substanz C₂₀H₃₀O₂ · N · NHC₆H₅ stellt anscheinend die erste bekannt gewordene, deutlich kristallisierende Verbindung des relativ noch wenig abgebauten Kautschukmoleküls dar.

f) Physikalisches Verhalten der Umwandlungsprodukte.

Die physikalische Veränderung, welche der Kautschuk-Kohlenwasserstoff durch die Wirkung der konzentrierten H_2SO_4 erfährt, ist bedingt durch die chemische Veränderung, die dessen Konstitution erleidet. Letztere beruht 1. auf der Verminderung von 3 „Doppelbindungen“ auf das Molekel $C_{20}H_{32}$ bzw. $C_{20}H_{34}$, 2. auf der Wegoxydation von H-Atomen.

α) Spezifisches Gewicht.

Diese Veränderung der Konstitution kommt auch im spezifischen Gewicht zum Ausdruck. Während Rohgummi bei 20° ein spezifisches Gewicht von rund 0,920 aufweist, beträgt das des Kautschuk-Umwandlungsproduktes 1,093 bis 1,096, ist also bedeutend höher als ersteres. Sehr interessant wird diese Erhöhung, wenn man sie im Zusammenhang mit dem Verschwinden der Doppelbindungen betrachtet.

Isopren besitzt nach Harries das spezifische Gewicht 0,680 — 0,686 bei $18^\circ C$.

Durch die Kondensation zum Kautschuk-Kohlenwasserstoff, dessen einfachstes Molekel wir zu $C_{20}H_{32}$ annehmen wollen, verschwinden 4 Doppelbindungen, während das spezifische Gewicht auf rund 0,920 steigt. Für eine verschwindende Doppelbindung erhöht sich das spezifische Gewicht um 0,059 Einheiten. Bei der Umwandlung mit konzentrierter H_2SO_4 verschwinden abermals 3 Doppelbindungen auf das Molekül $C_{20}H_{32}$ bezogen. Liegt hier eine Gesetzmäßigkeit vor, so muß das spezifische Gewicht des Umwandlungsproduktes um $3 \times 0,059 = 0,177$ Einheiten ansteigen, was zu einem spezifischen Gewicht von 1,097 führt, während 1,096 gefunden wurde. Die Uebereinstimmung ist demnach bestechend.

β) Quellbarkeit und Löslichkeit.

Interessant ist ferner das Verhalten der verschiedenen Umwandlungsprodukte gegenüber den Kautschuk-Quellungs- bzw. Lösungsmitteln, was nachfolgende Zusammenstellung zeigen soll.

Umwandlungsprodukt von	in $CHCl_3$	CCl_4	CS_2	C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$
Para-Kautschuk	quillt	quillt wenig	quillt wenig	quillt wenig	quillt nicht
afrikanischer Kautschuk (Kongo)	„	„	„	„	„
Guttapercha	löst	löst	löst teilweise	löst teilweise	„
Synthetischer Kautschuk „H“	„	„	löst	löst	quillt

Hiernach unterscheiden sich die natürlichen Kautschuksorten sowohl von Guttapercha als auch von synthetischem Kautschuk.

B. Theoretische Folgerungen.

Die vorliegenden Untersuchungen haben zweierlei ergeben: 1. Durch die Elementaranalyse der Umwandlungsprodukte wurde gezeigt, daß die oxydierende Wirkung der konzentrierten H_2SO_4 auf Kautschuk eine Abnahme der H-Atome bewirkt; 2. die Verminderung des Brom- bzw. Schwefel- und Sauerstoff-Additionsvermögens deutet auf ein Verschwinden bzw. eine Verschiebung der früheren „Doppelbindungen“ des Kautschukmoleküls hin.

Durch die Untersuchungen von Harries über die Abbauprodukte der Kautschuk-Ozonidspaltung wurde unsere anfängliche Vorstellung vom Bau des Kautschukmoleküls erweitert. Harries hielt danach einen 16- bzw. 20-Kohlenstoffring für das einfache Kautschukmolekel am wahrscheinlichsten. Will man indessen die gleichzeitige Entstehung von Diazeptylpropan und das Tetraketons $C_{15}H_{24}O_4$ plau-

sibel machen, so muß man sogar die Existenz eines 24-Kohlenstoffringes ($C_{20}H_{48}$) in Erwägung ziehen [loc. cit. S. 69]¹⁶⁾.

Die Vorstellung eines derart großen „Ringes“ stößt allerdings auf manche theoretische

¹⁶⁾ Auch frühere Untersuchungen von C. Spiller (Journ. Chem. Soc. 1865, 44), Miller (Journ. Chem. Soc. [2] 3, 373) und E. Herbst (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 523) deuten auf die Existenz derartig großer Komplexe hin. So läßt sich das „Spiller'sche Harz“ am besten durch die Formel $C_{30}H_{46}O_{10}$, die von Herbst erhaltenen Verbindungen gut durch $C_{20}H_{32}O_3$ bzw. $C_{30}H_{44}O_9$ ausdrücken. Auch Verf. kam auf Grund von Abbauprodukten des Kautschuks mit starker H_2SO_4 zu Ergebnissen, die derzeit aus praktischen Gründen noch nicht veröffentlicht werden können, welche die Existenz von Komplexen C_{20} bzw. C_{30} am wahrscheinlichsten machen. Harries schloß bekanntlich besonders aus dem Molekulargewicht des Kautschuk-Ozonids (580) auf die Existenz des C_{20} -Ringes ($C_{25}H_{40}$). Nach dem vorstehenden scheint dieser Komplex selbst nicht wirklich zu existieren, sondern bloß einen Mittelwert aus $C_{20}H_{32}$ bzw. $C_{30}H_{48}$ -Molekülen, die im Verhältnis von ungefähr 7:3 im Kautschuk vorkommen, darzustellen, wofür auch manche physikalischen Eigenschaften des Kautschuks sprechen (leichter und schwerer löslicher Anteil, usw.)

Schwierigkeit. Schon F. E. Barrows hatte vor Harries der Anschauung Ausdruck verliehen, daß die 8-Ringformel des Kautschuks zu eng sei und einer Erweiterung bedürfe¹⁷⁾. Er schlug eine Spiralformel vor, bei welcher sich die freien Endglieder miteinander vereinigen konnten. Dieser Spiralformel lag der Kohlenstoff-6-Ring zugrunde; sie sollte den leichten Uebergang zu den pyrogenen Kautschukterpenen (Mircen usw.) dartun.

Viel wahrscheinlicher ist es aber, im Para-Kautschukmolekül einen (offenen) Spiral-8-Ring anzunehmen, derart, daß die entsprechenden „Doppelbindungen“ räumlich übereinander gelagert erscheinen¹⁸⁾:

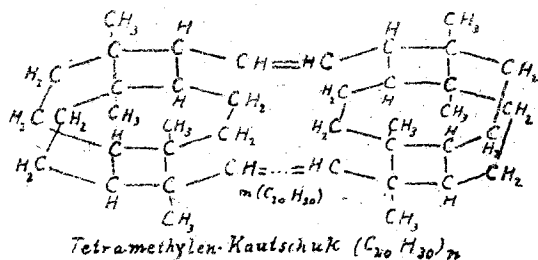


Fig. 1

In Rohkautschuk sind zufolge des hohen Molekulargewichtes (über 3000 nach Hinrichsen) mehrere solcher einfacher Molekül durch Molekularkräfte (Kolloid-Nebervalenzen nach Harries) verbunden anzunehmen.

Durch die Wirkung der konzentrierten H_2SO_4 kommen nun die Doppelbindungen zum Verschwinden. Verf. stellt sich dies so vor, daß sich je zwei übereinander befindliche „Doppelbindungen“ gegenseitig absättigen, wodurch es zur Bildung von Tetramethylengruppen kommt.

Durch die oxydierende Wirkung der H_2SO_4 auf die H-reichsten Gruppen (CH_3 und CH_2) bilden sich anscheinend neue ungesättigte Bindungen aus, wodurch zwei oder mehrere Einzelmoleküle miteinander in Verbindung treten,

¹⁷⁾ A Study of structure and molecular weight of India Rubber. (The Armour Engineer, May 1913; 167, 178; Ref. Koll.-Zeitschr. 15, 43, 1914).

¹⁸⁾ Die afrikanischen Kautschuksorten (Kongorarten) stellen auf Grund ihrer Analyse und auch ihres sonstigen Verhaltens (schwierige Ueberführung in Oxozonide) höchstwahrscheinlich geschlossene Spiralinge der allgemeinen Formel $(C_{20}H_{30})_n$ bzw. $(C_{20}H_{32})_n$ dar. Gladstone u. Hibbert (Journ. Chem. Soc. 1886, 1006; 1888, 679) waren auf Grund optischer Untersuchungen zur Anschauung gelangt, daß Kautschuk eine offene Kette mit drei Doppelbindungen darstellt.

welche Komplexbildung die Unlöslichkeit der Kautschuk-Umwandlungsprodukte zu bewirken scheint¹⁹⁾:

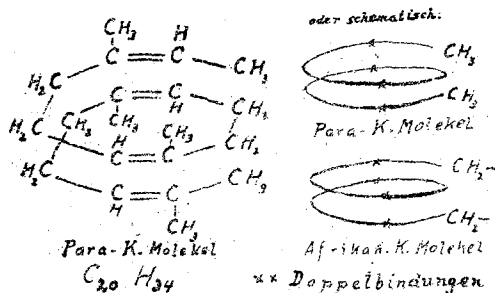
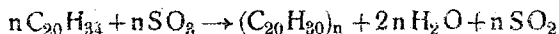


Fig. 2

Mit dem Verschwinden der primären „Doppelbindungen“ bzw. der Ausbildung der Tetramethylengruppen verschwinden die typischen Kautschukeigenschaften, insbesondere die Elastizität und Plastizität vollständig, während das spezifische Gewicht ansteigt; wir erhalten die amorphen, bröckligen Umwandlungsprodukte, für die Verf. die Bezeichnung „Tetramethylen-Kautschuk“ bzw. Tetramethylen-Gutta-percha vorschlagen möchte²⁰⁾.

Da die Tetramethylengruppen stabilere Systeme als die Doppelbindungen darstellen, so ist es klar, daß der natürliche Kautschuk auch bei Einwirkung von Spuren von konzentrierter H_2SO_4 diesem „stabileren“ Zustand zustreben wird. Da besonders beim vulkanisierten Kautschuk, zumal bei Einwirkung von Luft und Licht, die Möglichkeit der Bildung von konzentrierter H_2SO_4 durch Oxydation des Vulkanisations-Schwefels gegeben ist, so haben wir in jener Umwandlung die langgesuchte Ursache des Hart- und Brüchigwerdens von vulkanisiertem Kautschuk, lange

¹⁹⁾ Diese Reaktion erklärt auch das Auftreten des starken SO_2 -Geruches bei der Einwirkung der konzentrierten H_2SO_4 .

²⁰⁾ Die reinen Kolloidchemiker werden diese Anschauung vielleicht belächeln. Verf. ist indessen tief davon überzeugt, daß die typisch elastische Eigenschaft des Kautschuks durch die Molekular-Spiralen begründet ist, die durch die Valenzkräfte der „Doppelbindungen“ aufrecht erhalten werden. Durch Erwärmen, Lösen usw. erfahren diese Spiralinge eine physikalische Störung, durch welche die elastischen Eigenschaften auf die Dauer dieser Störung aufgehoben erscheinen.

bevor noch merkliche Gewichtszunahme durch Oxydation eintritt, zu erblicken.

C. Neue Interpretation der Oxydationsvorgänge an vulkanisiertem Kautschuk.

Bei der Untersuchung der Oxydation von vulkanisiertem Kautschuk an der Luft wurden seinerzeit Ergebnisse erhalten, deren Interpretation durch die vorliegende Untersuchung eine Modifizierung erfährt. [Koll.-Zeitschr. 13, 49 (1913)] u. ff.

Es wurde damals gefunden, daß die Oxydation des vulkanisierten Kautschuks in der Hauptsache ein Autoxydationsvorgang ist, den ein sekundärer Prozeß der Wasserabspaltung begleitet.

Die quantitativen Verhältnisse für die Sauerstoffaufnahme bzw. Wasserabspaltung wurden durch die folgenden Werte illustriert:

Dauer der Oxydation bei 100°C in Stunden	auf Originalsubstanz vermindert, um den Vulkanisat. S (3,9 Proz.) ber.	
	aufgenommene O-Menge in Gew.-Proz.	abgespaltete H ₂ O-Menge in Gew.-Proz.
10	1,2	0,8
30	3,4	2,5
60	7,0	7,0
100	10,8	13,6*
200	13,0	17,8
300	15,2	20,9**

*) Berechnet nach der Gleichung I, 13,2 Proz.

***) Berechnet nach der Gleichung I und III, 19,8 Proz.

Graphisch finden wir diese Werte in Fig. 3 dargestellt.

Dieses Ergebnis wird sehr zufriedenstellend durch die folgende Formulierung der Oxydationsvorgänge interpretiert:

- I. $n \text{ C}_{20} \text{ H}_{32} + n \text{ O}_2 \rightarrow (\text{C}_{20} \text{ H}_{30})_n + 2n \text{ H}_2 \text{ O}$ (13,2 Proz.).
Tetramethylen-Kautschuk
- II. $(\text{C}_{20} \text{ H}_{30})_n + n \text{ O}_2 \rightarrow (\text{C}_{20} \text{ H}_{30} \text{ O}_2)_n \rightarrow (\text{C}_{20} \text{ H}_{28} \text{ O})_n + n \text{ H}_2 \text{ O}$
Tetramethylen-Kautschuk-Peroxyd Tetramethylen-Kautschuk-Monoxyd.
- III. $(\text{C}_{20} \text{ H}_{28} \text{ O})_n + n \text{ O}_2 \rightarrow (\text{C}_{20} \text{ H}_{28} \text{ O}_2)_n$ (10,7 Proz. O)
Tetramethylen-Kautschuk-Dioxyd.
- IV. $(\text{C}_{20} \text{ H}_{30})_2 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ C}_{20} \text{ H}_{30} \text{ O}_3$ (15,3 Proz. O)
Tetramethylen-Kautschuk-Säure.
- V. $\text{C}_{20} \text{ H}_{30} \text{ O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_{20} \text{ H}_{28} \text{ O}_4 + \text{H}_2 \text{ O}$ (19,2 Proz. O)
Tetramethylen-Kautschuk-Säureoxyd.

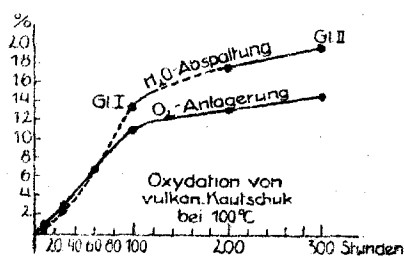


Fig. 3

Gleichung I stellt den durch die katalytische Wirkung der konzentrierten H₂SO₄, die bei der Oxydation des Vulkanisationsschwefels gebildet wird, bewirkten Uebergang der elastischen Vulkanisate in die harten brüchigen Umwandlungsprodukte (Tetramethylenkautschuk) dar. Dieser Vorgang ist bei den gewählten Versuchsbedingungen (100°C) nach ungefähr 100 Stunden beendet. Sein quantitativer Verlauf stützt sehr die durch Elementaranalyse ge-

wonnene empirische Formel des Para-Kautschuks C₂₀H₃₄ im Gegensatz zur bisher angenommenen C₂₀H₃₂.

In dem Maße als sich Tetramethylenkautschuk bildet, setzt die Bildung des sehr unbeständigen Peroxydes (C₂₀H₃₀O₂)_n unter neuerlicher H₂O-Abspaltung ein (Gleichung II). Dieser Prozeß verläuft bedeutend langsamer als jener der Umwandlung. Da durch die H₂O-Abspaltung nach Gleichung III wieder ungesättigte Bindungen auftreten (analog wie bei der HBr-Abspaltung aus dem Dibromid C₂₀H₃₀Br₂), so kommt es durch weitere O₂-Anlagerung zur Bildung des Dioxyds (C₂₀H₂₈O₂)_n Gleichung III. Letzteres Oxydationsprodukt ist identisch mit demjenigen, welches bei der andauernden Einwirkung von konzentrierter H₂SO₄ auf Kautschuk in fester Form entsteht. Nach ungefähr 300 Stunden Oxydationsdauer sind ca. 80 Proz. des ursprünglichen Vulkanisats in letztere Verbindung verwandelt, während die

restlichen 20 Proz. höhere Oxydationsprodukte wie $C_{20}H_{30}O_3$ bzw. $C_{20}H_{28}O_4$ darstellen. Alle nach obigen 5 Gleichungen skizzierten Prozesse überlagern sich teilweise, so daß das Maximum der H_2O -Abspaltung nach 300 Stunden (Gleichung II) erst mit der Bildung der höheren Oxydationsstufen (Gleichung IV und V zusammenfällt).

Welchen Einfluß der Vulkanisations-Koeffizient (Gehalt an gebundenem S) auf die Geschwindigkeit der Umwandlung: Vulkanisat — Tetramethylen-Kautschuk besitzt, wird durch Fig. 4 gezeigt. Bei der untervulkanisierten

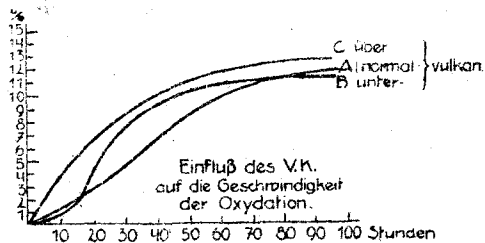


Fig. 4

Probe (Vulkanisations-Koeffizient 2,4) tritt erst nach zehnstündiger Oxydation eine merkliche Gewichtszunahme ein, während die übervulkanisierte nach der gleichen Zeit bereits 4 Proz. Sauerstoff addiert hat. Die normal vulkanisierte nimmt eine Mittelstellung ein. Diese früher unerklärliche Erscheinung findet nun ebenfalls ihre Lösung. Die Geschwindigkeit der obigen Umwandlung hängt natürlich auch von der Menge der gebildeten H_2SO_4 ab, die im Falle der übervulkanisierten Probe größer sein wird als in dem der untervulkanisierten (extrahierten), bei gleicher Dauer der Oxydation.

Erst die Umwandlungsprodukte lagern rasch Sauerstoff in merklicher Menge an, während Rohgummi dies erst nach bedeutend längerer Zeit und nach vorhergegangener Depolymerisation (Leimigwerden) tut²¹⁾.

Daß die Sauerstoffanlagerung in erster Linie den Tetramethylen-Kautschuk betrifft, wird ja auch durch die Form der Oxydationskurve (Fig. 3) bewiesen, indem mit dem Erreichen der Oxydationsstufe $C_{20}H_{28}O_2$ die Hauptphase der O_2 -Anlagerung beendet ist (daher Auftreten eines Knicks), während die sekundären Reaktionen (Bildung von Aldehyd- und Carboxylgruppen) bedeutend langsamer verlaufen.

²¹⁾ Bei gänzlich leimig gewordenen Kautschuk ist oft noch keine merkliche Gewichtszunahme zu konstatieren.

Die erste Phase der Oxydation (mit Gewichtszunahme) ist ein rascher Additions-, die zweite ein langsamer Substitutionsvorgang.

Die durch die Gleichung I dargestellte Umwandlung stellt höchstwahrscheinlich auch nicht die allererste Phase dar, als welche die Umlagerung: gewöhnlicher Kautschuk (Vulkanisat) → Tetramethylen-Kautschuk ($C_{20}H_{34}$)_n aufzufassen sein dürfte. Erst der Tetramethylen-Kautschuk ($C_{20}H_{34}$)_n geht durch weitere Einwirkung der konzentrierten H_2SO_4 in Tetramethylen-Kautschuk ($C_{20}H_{30}$)_n über.

D. Zusammenfassung.

Mit vorliegender Untersuchung sollte folgendes gezeigt werden:

1. Die Wirkung der konzentrierten H_2SO_4 auf Kautschuk in organischen Lösungsmitteln (C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 usw.) ist vorwiegend eine chemische, indem der Kautschuk-Kohlenwasserstoff durch sie sowohl eine Änderung seiner empirischen Zusammensetzung als auch eine solche seiner Struktur erfährt. Erstere wurde auf Grund der Elementaranalyse, letztere durch Feststellung des verminderten Additionsvermögens (Br, S, O) ermittelt.

2. Parallel mit der chemischen Umwandlung läuft eine grundlegende Veränderung der physikalischen Kautschuk-Eigenschaften, vor allem der Elastizität und Plastizität, der Quellbarkeit und Löslichkeit sowie des spezifischen Gewichtes. Dies führte zu dem Schluß, daß diese Eigenschaften an eine ganz bestimmte Struktur des Kautschukmoleküls gebunden sein müßten, für welche der räumliche Spiral-8-Ring als die wahrscheinlichste angesehen wurde. Für Para-Kautschuk scheint ein 2- bzw. 3-facher offener Spiral-8-Ring, dem die Formeln $C_{20}H_{34}$ bzw. $C_{30}H_{50}$ entsprechen, in Betracht zu kommen, für die afrikanischen Kautschuk-sorten ein geschlossener, der aus Molekülen $C_{20}H_{32}$ bzw. $C_{30}H_{48}$ aufgebaut erscheint. Gutta-percha nimmt anscheinend eine Mittelstellung zwischen den beiden ein.

3. Als notwendige Folge der vorliegenden Untersuchung ergab sich schließlich eine neue Interpretation der Oxydationsvorgänge an vulkanisiertem Kautschuk. Das Hart- und Brüchigwerden der Vulkanisate ergibt sich in erster Linie als ein Umwandlungsprozeß des gewöhnlichen Kautschuks in Tetramethylen-Kautschuk bzw. in weiterer Folge in Oxydationsprodukte des letzteren, analog wie diese Produkte bei

der Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf unvulkanisierten Kautschuk entstehen.

4. Der quantitative Verlauf der H_2O -Abspaltung beim erwähnten Umwandlungsprozeß stützt endlich die vom Verf. auf Grund von Analysenberechnungen neu gefundene empirische Formel $(C_{10}H_{17})_n$ im Gegensatz zur bis-

her allgemein für Kautschuk angenommenen $(C_{10}H_{16})_n$ für Para-Kautschuk.

5. Das chemische Verhalten des Kautschuk-Umwandlungsproduktes (Tetramethylen-Kautschuk) hat einen interessanten Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht und ungesättigten Bindungen ergeben.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüpko-Cramer.

(Eingegangen am 31. Dezember 1921.)

(Wissenschaftliches Laboratorium der Trockenplattentabrik Kranseder & Cie. Aktiengesellschaft in München.)

LV. Zur Theorie der Entwicklungsbeschleunigung durch Jodsatz.

Die lange bekannte Beschleunigung der Entwicklung durch Spuren von löslichen Jodiden wurde zuerst vom Verfasser eingehender untersucht¹⁾. Auf Grund einer ganzen Reihe von Versuchen erklärte ich diese Reaktion dadurch, daß bei der Ueberführung des Bromsilbers in Jodsilber und der damit verbundenen Strukturänderung des Kornes auch solche Keime bloßgelegt werden, die zu fest eingeschlossen sind, um, besonders bei einer ausgesprochenen Kornoberflächenentwicklung, aktiv mit eingreifen zu können.

Während F. F. Renwick²⁾ diese meine Theorie der entwicklungsbeschleunigenden Wirkung der Jodide für zutreffend erklärt, meinen S. E. Sheppard und G. Meyer³⁾, daß diese Auffassung „immer sehr künstlich und gezwungen erschienen sei“ („has always appeared very artificial and forced“). Die genannten Autoren nehmen an, daß sich bei der Entwicklung ein Komplex zwischen dem Silberhaloid und dem Entwickler bilde und daß diese instabile Zwischenverbindung eine Zersetzung zu kolloidem Silber erleidet. Die starke Wirkung einer teilweisen Ueberführung des Bromsilbers in Jodsilber auf den Entwicklungsvorgang bringen sie alsdann in Parallele mit der besonders stark reizenden Wirkung des Jodsilbers für Farbstoffe.

Es ist wohl nicht uninteressant, darauf hinzuweisen, daß auch Lüpko-Cramer, und zwar unabhängig von Sheppard und Meyer, die Anfärbung der verschiedenen Silberhaloide durch Farbstoffe untersuchte, die starke An-

färbung gerade des Jodsilbers aber darauf zurückführte, daß das Jodsilber im allgemeinen einen höheren inneren Dispersitätsgrad besitzt, als die andern Silberhaloide⁴⁾. Dieser physikalische Zustand des Jodsilbers erreicht einen besonders hohen Grad, wenn man Chlor- oder Bromsilber mit verdünnter Jodsalzlösung behandelt: die Wirkung auf die Farbstoffe läuft dann der auf die Entwicklung vollständig parallel. Ein Zusammenhang zwischen der Anfärbbarkeit und der Disposition zur Entwicklung wird also sowohl von Sheppard und Meyer, wie von dem Verfasser angenommen. Sheppard und Meyer übersehen aber anscheinend vollständig, daß meine Theorie der Keimbloßlegung nicht allein durch bestimmte Entwicklungsphänomene begründet wurde, sondern daß noch eine ganz andere Reaktion existiert, die jene meine Theorie schlagend beweist, so daß man sich gar nicht in bloßen Meinungsverschiedenheiten über mehr oder weniger „künstliche und gezwungene“ Hypothesen zu ergehen braucht.

In einer Arbeit: „Der Einfluß der Keimbloßlegung auf die Zerstörbarkeit der Photohaloide und des latenten Bildes“⁵⁾ zeigte ich nämlich, daß die fest eingeschlossenen und daher durch Salpetersäure usw. nicht zerstörbaren Silberkeime sowohl in den synthetisch hergestellten Photohaloiden wie im latenten oder auch direkt sichtbaren Bilde auf Chlor- und Bromsilber nach einer kurzen Behandlung mit Jodkaliumlösung durch Oxydationsmittel leicht zerstört werden können. Alle Versuche, die Entwicklungsbeschleunigung durch Jodsatz zu erklären, sind daher meines Erachtens unzureichend, wenn sie nicht auch jene Reaktion mit berücksichtigen.

¹⁾ Lüpko-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, II. Aufl. (Dresden 1921), 63; dort frühere Literatur.

²⁾ F. F. Renwick, Brit. Journ. of Phot. 67, 451 (1920).

³⁾ S. E. Sheppard und G. Meyer, Journ. of the Amer. Chem. Society 42, 689 (1920).

⁴⁾ Lüpko-Cramer, Die Anfärbung als Oberflächenreagens. Koll.-Zeitschr. 28, 90 (1921); Kolloidchemie und Photographie, II. Aufl. (Dresden 1921), 75

⁵⁾ Phot. Korr. 1912, 355.