

Falle ist die Bildung latenter Schichtungen das primäre, die verschleiende Wirkung auf das Bromsilber das sekundäre.

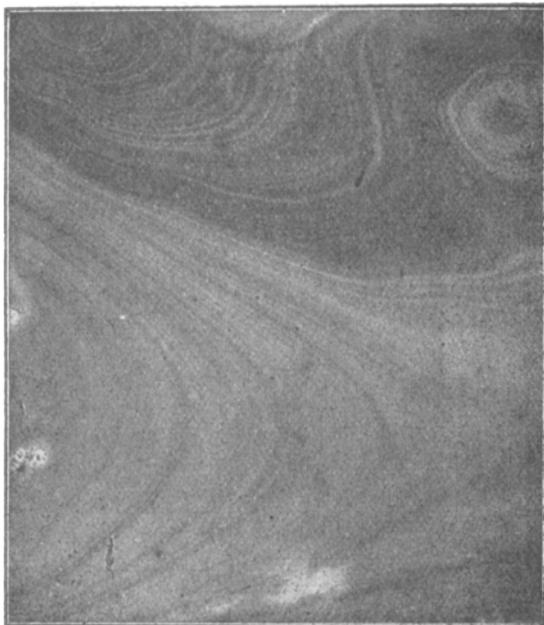


Fig. 2

Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß wir es hier mit den von Liesegang beschriebenen Trocknungs-Diffusionen<sup>2)</sup> zu tun haben. Mit großer Regelmäßigkeit treten die Schichtungen auf, wenn man das Oxalat der flüssigen Emulsion einverleibt. In diesem Falle beobachtet man nebenbei auch noch, daß die äußeren Ränder mehrere Millimeter breit klar bleiben, weil beim Trocknen das Salz vom Rande ganz fortgediffundiert. B. Homolka<sup>3)</sup> hat diese Diffusionserscheinung als die Ursache des Randschleiers alter Trockenplatten nachgewiesen.

Es ist wohl wahrscheinlich, daß auch die praktisch vorkommenden allerdings natürlich viel schwächeren Trockenränder ähnlicher Form auf das Vorhandensein diffusibler Substanzen zurückzuführen sind.

Besonders schöne Diffusionsschichtungen zeigt Fig. 2. Die Platte wurde mit fünfprozentiger Lösung von Chlornatrium eingetrocknet und dann entwickelt. Wahrscheinlich haben hier irgendwelche Unregelmäßigkeiten bei der Benetzung der Platte mit der Imprägnierungsflüssigkeit den Anlaß gegeben, daß sich mehrere Ringsysteme nebeneinander ausbilden konnten.

<sup>2)</sup> E. Liesegang, Geolog. Diffusionen (Dresden 1913), 92.

<sup>3)</sup> B. Homolka, Phot. Korr. 1905, 550.

## Zur Kenntnis der Additionsreaktionen des Kautschuks.

### Ein Beitrag zu dessen Konstitutionsaufklärung sowie Versuch einer Theorie der Vulkanisation.

Von F. Kirchhof (Steyr, Ob.-Oest.). (Eingegangen am 9. November 1913)

Den Anstoß zur vorliegenden Untersuchung gab die Beobachtung, daß sich vulkanisierter Kautschuk bei der Oxydation an der Luft oder in Sauerstoff anders verhielt als Rohkautschuk. Abgesehen von der Verschiedenheit der Oxydationsgeschwindigkeit von Rohgummi und Vulkanisat, verhielt sich letzteres so, als ob pro Molekül  $C_{10}H_{16}$  nur eine Doppelbindung vorhanden wäre<sup>1)</sup>. Nun zeigte es sich, daß auch nicht vulkanisierter Kautschuk gewissen gasförmigen Stoffen, wie Brom oder Chlorschwefel gegenüber sich ähnlich verhält, wie vulkanisierter, d. h. nach Absättigung von scheinbar einer Doppelbindung keine weitere Anlagerung von Halogen resp. Chlorschwefel mehr erfolgt. Bei der Heiß-Vulkanisation muß also der Schwefel auf den

Kautschuk eine ähnliche Wirkung ausüben, wie die anderen Agenzien bei gewöhnlicher Temperatur.

#### Experimentelles.

Zur Verfolgung der Additionsvorgänge wurde extrahierter Kautschuk in Form dünner Films (Dicke ca. 0,01 mm), welche durch Verdunstlassen von Tetrachlorkohlenstofflösungen des ersteren auf der Innenseite eines Kolbens erzeugt wurden, mit den zu addierenden Stoffen in gasförmigem Zustande zur Reaktion gebracht. Die Idee dieser Versuchsform rührt von St. J. Peachey<sup>2)</sup>. Der Fortschritt der Reaktionen wurde nach bestimmten Zeiten durch die Ermittlung der Gewichtszunahme der Films (Kolben) festgestellt.

<sup>1)</sup> Ueber die Oxydation von Kautschuk, Koll.-Zeitschr. 13, 49 (1913).

<sup>2)</sup> St. J. Peachey, Ueber die Wirkung von gasförmigem Sauerstoff auf K., Journ. Soc. Chem. Ind. 31, 1103 (1912).

## 1. Chlorschwefeladdition (siehe Fig. 1).

Gut getrocknete Luft wurde durch reinen Chlorschwefel geleitet und hierdurch mit dessen Dämpfen beladen in die zur Gewichtskonstanz

gebrachten Kolben geleitet, an deren Innenwandungen sich die Kautschukfilms befanden. Nach bestimmter Dauer der Einwirkung wurde die Chlorschwefelluft wieder durch reine getrocknete Luft rasch verdrängt. Die durchschnittliche Chlorschwefelkonzentration der Luft in dem Kolben betrug 0,045 bis 0,05 g  $S_2Cl_2$  pro 1 Liter.

In der Tabelle I sind die relativen Gewichtszunahmen, die nach bestimmter Einwirkungs-dauer festgestellt wurden, sowie die Gesamtzunahmen vom Beginn der Einwirkung gerechnet in Prozenten auf Originalsubstanz = 100 angeführt.

Wie aus den Kurven in Fig. 1 zu ersehen ist, war scheinbar in keinem Falle die der

Weber'schen Verbindung  $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$  mit 99,8 Proz. addiertem  $S_2Cl_2$  entsprechende Zusammensetzung erreicht worden, während die einer Verbindung  $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$  (W. Hinrichsen und E. Kindscher) entsprechende überschritten war. Erstere Erscheinung konnte dadurch verursacht worden sein, daß Chlorwasserstoffabspaltung stattgefunden haben konnte, was sich auch bestätigte. Zur Kontrolle wurde der gebundene Schwefel nach vorhergehender Behandlung der Verbindungen mit alkoholischem Alkali (zur Entfernung von event. durch Zersetzung des Chlorschwefels gebildetem amorphen Schwefel) nach bekannter Art bestimmt. Die so erhaltenen Werte sprechen für die primäre Bildung der Weber'schen Verbindung. Bei andauernder Behandlung mit alkoholischem Alkali gehen die Werte für gebundenen Schwefel allerdings bedeutend zurück (s. Tab. II).

## 2. Bromaddition bei 18° C (Fig. 2).

Trockene Bromluft wurde in einer durchschnittlichen Konzentration von 0,0216 g Brom pro 1 Liter Luft durch die Kolben geleitet. Bei Nr. 1 wurde Stickstoff verwendet.

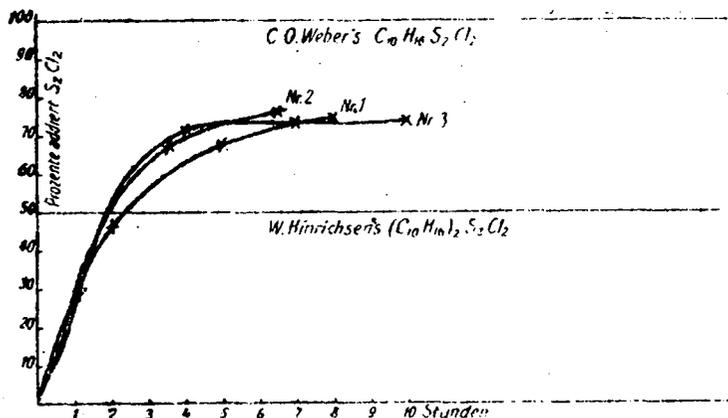


Fig. 1

Tabelle I

Nr. der Probe sowie Sorte u. Gewicht der Films in g	Dauer der Einwirkung in Stunden	Gewichtszunahmen der Films in g	Gesamtzunahmen in Proz. Orig-Subst. 100%/0
1. Plantagen-Para 0,2269	1	0,0665	29,3
	1	0,0400	46,9
	3	0,0495	68,7
	3	0,0130	74,5
	8	0,1690	
2. Para fine 0,1845	0,35	0,0260	14,0
	3,00	0,0980	67,1
	3,00	0,0180	76,8
	6,35	0,1420	
3. Aruwimi 0,2245	1	0,0633	28,2
	3	0,0937	71,1
	3	0,0060	73,7
	3	0,0015	74,4
	10	0,1645	
4. Peruvian 0,2165	1	0,0535	24,8
	3	0,0530	49,5
	3	0,0140	55,8
	3	0,0110	60,9
	10	0,1315	

Tabelle II

Nr. der vorigen Proben	Dauer der Alkalibehandlung in Stunden	Gefundenes $BaSO_4$ in g	Entsprechend Proz. geb. S ( $C_{10}H_{16} = 100$ )	Theoret. S-Werte ( $C_{10}H_{16} = 100$ )
1	1	0,7592	46,0	für $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$
2	1	0,6129	45,6	47,4
3	4	0,6624	38,8	für $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$
4	4	0,5800	36,8	23,7

Tabelle III

Dauer der Einwirkung in Minuten	Gewichtszunahmen in g	Gesamtzunahmen Orig.-Subst. = 100%	Theoret. Br-Wert ( $C_{10}H_{16} = 100$ )
1. Plantagen-Para 0,1720 g			
5	0,0250	14,5	für $C_{10}H_{16}Br_2$ 118,0
5	0,0270	30,2	
10	0,0260	45,7	
10	0,0220	58,5	
30	0,0220	71,3	
75	0,0440	96,9	
2. Para fine 0,2000 g			
10	0,0320	16,0	
120	0,1800	90,0	
120	0,2180	109,0	

Tabelle IV

Dauer der Einwirkung in Minuten	Gewichtszunahmen in g	Gesamtzunahmen Orig.-Subst. = 100%
1. Plantagen-Para 0,2035 g		
10	0,0225	11,1
20	0,0285	25,1
30	0,0060	28,1
60	0,0036	30,0
120	0,0606	
2. Para fine 0,1940 g		
20	0,0525	27,0
40	0,0130	33,8
60	0,0145	40,2
45	0,0035	43,0
165	0,0835	

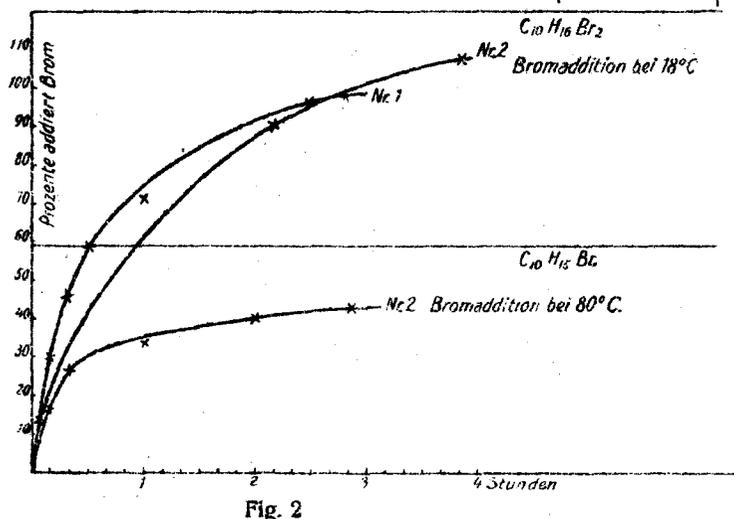


Fig. 2

## 3. Bromaddition bei 80° C (Fig. 2).

Um den Einfluß der Temperatur auf die Additionsreaktionen zu studieren, wurde bei höherer Temperatur gearbeitet. Der Kolben befand sich hierzu im Dampf-raume eines Wasserbades. Die Temperatur im Kolben betrug ca. 80° C. Um den Einfluß des Luftsauerstoffes zu eliminieren, wurde im Stickstoffstrom gearbeitet. Hierbei zeigte sich, daß nicht, wie zu erwarten war, höhere Bromide sich bildeten, sondern daß unter Bromwasserstoffabspaltung Rotbraunfärbung der Films eintrat und eine dem Monobromid unge-fähr entsprechende Zusammensetzung erreicht wurde. Auch die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Bromadditions-

produkte von gelblichweißer Farbe, deren Zusammensetzung einem Dibromid entsprach, lieferten beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Verlust von Bromwasserstoff analoge Produkte. So gab das unter Nr. 1 erhaltene Bromid nach vorstehender Art behandelt 0,075 g resp. 55,4 Proz. bleibend gebundenes Brom, was ziemlich gut einem Monobromid  $C_{10}H_{15}Br$  (59,2 Proz.  $Br C_{10}H_{16} = 100$ ) entspricht.

## 4. Oxydation mittels Sauerstoff bei 70—75° C (Fig. 3).

Die Oxydation fand durch reinen getrockneten Sauerstoff statt. Die Kolben befanden sich hierbei

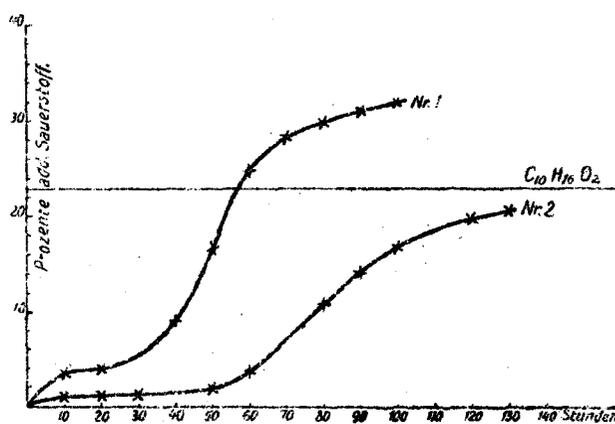


Fig. 3

im Dampfraum eines Wasserbades. Die Temperatur im Kolbeninnern betrug durchschnittlich 70—75° C. Bei höheren Temperaturen wurden schlechte Erfahrungen gemacht, indem bei diesen bereits teilweise Zersetzung und Verpflüchtigung der Oxydationsprodukte eintrat.

Tabelle V

Dauer der Einwirkung in Stunden	Gewichtszunahmen in g	Gesamtzunahmen Orig.-Subst. = 100%
1. Para fine 0,2100 g		
10	0,0090	3,8
10	0,0010	4,1
10	0,000	—
10	0,001	9,5
10	0,0260	17,0
10	0,0165	25,0
10	0,0065	28,0
10	0,0045	30,1
10	0,0020	31,1
10	0,0010	32,1
100	0,0675	—
2. Aruwimi 0,2235 g		
10	0,0025	1,1
10	0,0005	1,3
10	0,0005	1,5
24	0,0010	2,0
10	0,0040	3,8
24	0,0175	11,7
10	0,0060	14,4
20	0,0085	17,3
10	0,0055	19,3
10	0,0020	20,5
138	0,0460	—

Wie die Tabelle V zeigt, verhielten sich die beiden Kautschuksorten sowohl hinsichtlich ihrer Oxydationsgeschwindigkeiten, als auch der maximalen Sauerstoffaufnahme verschieden. Während im Fall 1 die höchste Oxydationsstufe mit 47 Proz. addiertem Sauerstoff nicht erreicht wurde, näherte sich in 2 die Verbindung einer Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O_2$  mit 23,5 Proz. Sauerstoff ( $C_{10}H_{18} = 100$ ).

5. Viskositätsänderungen bei den Additionsreaktionen in Lösungsmitteln.

a) Viskositätsänderungen bei der Chlorschwefeladdition.

15 ccm einer ca. dreiprozentigen Lösung von hellem extrahierten Plantagen-Para wurden einerseits mit 5 ccm Benzin andererseits mit der gleichen Menge von Chlorschwefellösung in Benzin (0,8 g  $S_2Cl_2$  in 50 ccm Benzin) versetzt und die Messung sofort nach dem Zusammengeben der Lösungen mittels eines von L. Ubbelohde modifizierten Ostwald-Viskosimeters vorgenommen.

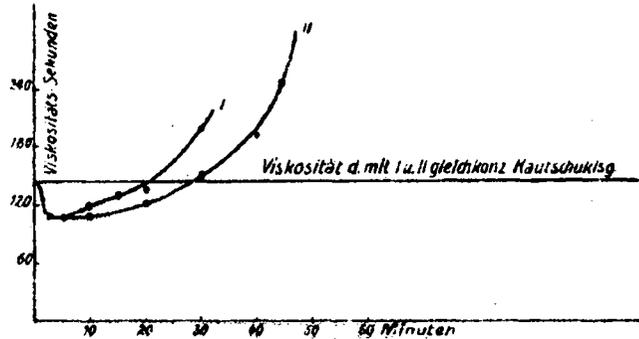


Fig. 4

Tabelle VI (Fig. 4)

Viskosität der Stammlösung (Benzin)	der Lösung: 15 ccm Stammlösung + 15 ccm Benzin	nach Minuten	Viskositätsänderungen	
			Lösung I: 15 ccm Stammlösung + 5 ccm $S_2Cl_2$ -Lösung	Lösung II: 15 ccm Stammlösung + 4 ccm Benzin + 1 ccm $S_2Cl_2$ -Lösung
5' 59"	2' 24"	0	1' 51"	1' 51"
—	—	5	1' 50"	—
—	—	10	1' 59"	1' 47"
—	—	15	2' 06"	1' 53"
—	—	20	2' 14"	2' 03"
—	—	25	2' 26"	2' 12"
—	—	30	3' 20"	2' 27"
—	—	40	gelatiniert	2' 40"
—	—	45	—	3' 12"
—	—	50	—	4' 11"
—	—	—	—	gelatiniert

Auf die anfängliche Viskositätsverminderung scheint die Konzentration der  $S_2Cl_2$ -Lösung

keinen Einfluß zu haben, wohl aber auf die Geschwindigkeit der Gelatinierung.

Im folgenden wurde der Einfluß gleicher Chlorschwefelmengen auf die Viskosität gleichkonzentrierter Kautschuklösungen untersucht.

Je 10 ccm der Benzollösungen der extrahierten Kautschukproben wurden einerseits mit 5 ccm Benzin versetzt und hierdurch eine einprozentige Lösung erhalten. Im andern Falle wurden 5 ccm einer einprozentigen  $S_2Cl_2$ -Lösung in Benzin zugesetzt und in beiden Fällen die Viskositäten gemessen.

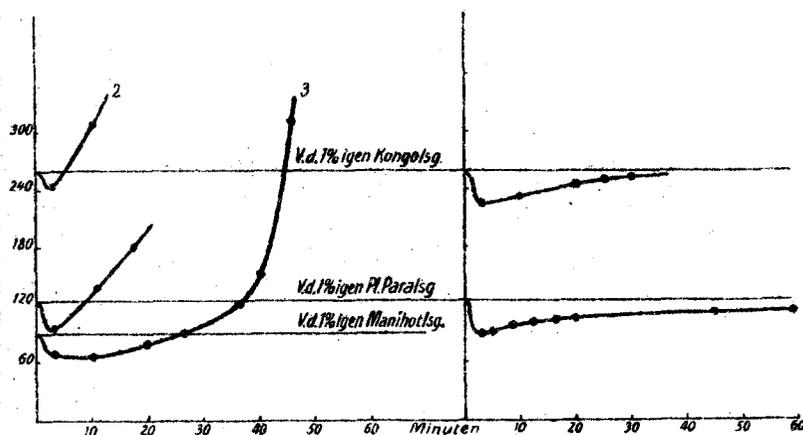


Fig. 5

Tabelle VIII (Fig. 5)

Tabelle VII (Fig. 5)

Viskositäten der einprozentigen Lösungen (Benzol)	Zeiten vom Moment des $S_2Cl_2$ -Zusatzes in Minuten	Viskositäten
1. Plantagen-Para		
2' 05"	—	1' 35"
—	12' 20"	2' 20"
—	18	3' 02"
—	20	gelatinieri
2. Ober-Konge		
4' 20"	—	4' 08"
—	11	5' 11"
—	16	gelatinieri
3. Manihot		
1' 30"	—	1' 15"
—	7	—
—	12	1' 13"
—	20	1' 21"
—	26	1' 29"
—	33	1' 47"
—	37	2' 01"
—	40	2' 30"
—	45	4' 12"
—	52	gelatinieri

Weiter wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Gelatinierung untersucht. Es zeigte sich, daß erstere in Benzin oder Benzin-Benzol weit rascher vor sich geht, als in Benzol allein. Zur Verwendung gelangten die vorhin besprochenen Rohgummilösungen, welche nun mit Benzin, resp. benzolischen  $S_2Cl_2$ -Lösungen auf einprozentige Kautschuklösungen gebracht worden waren.

Viskositäten der einprozentigen Lösungen	Zeiten vom Moment des $S_2Cl_2$ -Zusatzes in Minuten	Viskositäten
1. Plantagen-Para (Benzol)		
2' 02"	—	1' 25"
—	5	1' 35"
—	8	1' 38"
—	12	1' 40"
—	16	1' 45"
—	20	1' 47"
—	35	—
—	45	1' 49"
—	60	1' 60"
—	nach 40 Stunden	gelatinieri
2. Ober-Konge		
4' 20"	5	3' 52"
—	10	3' 54"
—	15	3' 57"
—	20	4' 05"
—	25	4' 10"
—	30	4' 10"
—	nach 40 Stunden	4' 10"

#### b) Viskosität und Oxydation.

Eine zirka dreiprozentige Benzollösung von nicht extrahiertem Para (P. fine hard) wurde im Schliffkölbchen auf einem Wasserbad bei ca. 70° C erwärmt und nach bestimmter Zeit die durch Wärmedepolymerisation verursachte Viskositätsverminderung festgestellt. Durch einen anderen Teil der gleichen Lösung wurde gleichzeitig Sauerstoff geleitet. Die durch Verdunstung resp. Konvektion entfernten Benzolmengen wurden vor jeder Messung ersetzt, nachdem das Gewicht der Kölbchen samt Einleitungsrohr

nach jeder Viskositätsmessung festgestellt worden war.

Ein analoger Versuch wurde mit extrahiertem Plantagen-Parag gemacht.

Die folgende Tabelle gibt die beobachteten Werte wieder.

Die Sauerstoffeinwirkung hatte also im Gegensatz zu der des Chlorschwefels keine meßbare Viskositätsänderung bewirkt. Die vorliegende Abnahme der Viskosität ist bloß auf die Wärmedepolymerisation zurückzuführen.

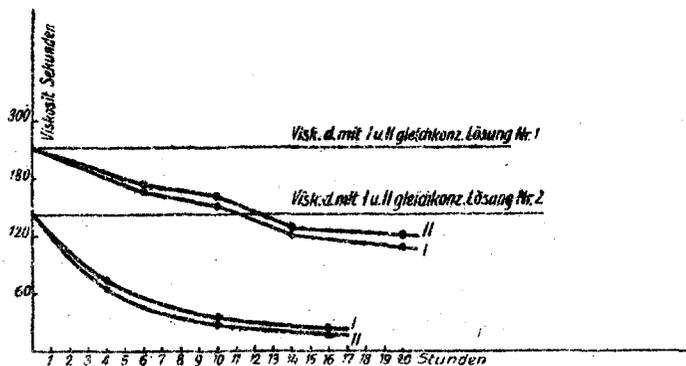


Fig. 6

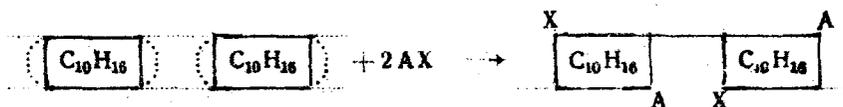
Tabelle IX (Fig. 6)

Viskositäten		Nach Stunden
Lösung I erwärmt	Lösung II erwärmt und mit O <sub>2</sub> behandelt	
1. Para fine nicht extrahiert		
Viskosität der Original-Lösung 3' 50"		
2' 47"	2' 50"	6
2' 34"	2' 43"	4
2' 02"	2' 05"	4
1' 54"	2' 00"	6
		20
2. Plantagen-Para extrahiert		
Viskosität der Original-Lösung 2' 18"		
1' 14"	1' 05"	4
35"	29"	6
20"	21"	6
		16

#### Folgerungen.

Im folgenden soll die Entwicklung, welche die Erklärung der vorliegenden Experimente genommen hat, möglichst chronologisch wiedergegeben werden.

Wie die Versuche zeigen, verlaufen die Additionsreaktionen beim festen Kautschuk nach



A X bedeutet ein zweiatomiges System, wobei X = A sein kann. Es handelte sich nun darum, festzustellen, zwischen welchen Gruppen die feste Verkettung der Einzelmolekel stattfindet. Darüber gab das Verhalten der Additionsverbindungen bei höherer Temperatur Aufschluß. So liefert das gelblichweiße Dibromid beim Erwärmen auf 80° C unter Bromwasserstoff-

dem bereits eingangs angedeuteten Typus, nämlich so, als ob pro Molekül C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> bloß eine Doppelbindung vorhanden wäre.

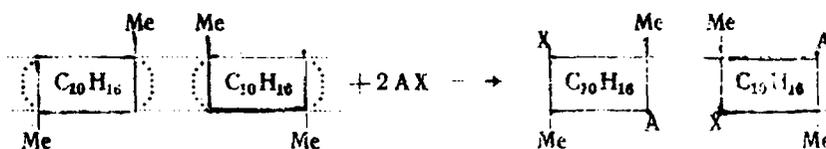
Vom rein chemischen Standpunkt aus blieben zur Erklärung dieser Erscheinung folgende Möglichkeiten offen:

1. Man schreibt den beiden Doppelbindungen im Oktadienring ungleiche Affinität zu.

2. Man nimmt an, daß durch die Absättigung der einen Doppelbindung die Affinität der zweiten außerordentlich geschwächt wird. Beide Annahmen haben geringe Wahrscheinlichkeit für sich.

3. Die beiden vorigen Erklärungsversuche berücksichtigen gar nicht den kolloiden Zustand des Kautschuks, der durch die Verkettung der Einzelmolekel durch sog. Partialvalenzen bedingt sein soll. Da nun durch die Addition der kolloide Zustand weitgehend verschwindet, so war es naheliegend, den Partialvalenzen die Ursache für das eigenartige Verhalten bei den Additionen zuzuschreiben. Nach dieser Auffassung besteht nun der Additionsvorgang darin, daß die zwischen den einzelnen Oktadienringen wirkenden Partialvalenzen in vollwertige Bindungen übergehen unter gleichzeitiger Addition von Halogen usw., schematisch folgendermaßen ausgedrückt.

abspaltung ein dunkelrotbraunes Monobromid, was sich einfach so erklären läßt, daß zwischen einem Bromatom an einer CH-Gruppe und einem Wasserstoffatom einer zweiten solchen Gruppe Reaktion unter gleichzeitiger Verkettung dieser Gruppe eintritt. Die bei der Addition auftretende feste Verkettung der Oktadienringe erfolgt also zwischen den C-CH<sub>3</sub>-Gruppen:



In diesen Formelbildern bedeutet Me die  $\text{CH}_3$ -Gruppe, AX hat die frühere Bedeutung.

Die angedeutete Art der Verkettung der Oktadienringe ist, wenn auch nur lose, bereits im Rohkautschuk vorliegend anzunehmen.

Bei höherer Temperatur verhalten sich die Halogen-, usw. Additionsverbindungen analog



Es mußte auffallen, daß der Kautschuk, der in Lösungsmitteln Verbindungen gibt, welche unzweifelhaft auf die Anwesenheit zweier Doppelbindungen im Molekel schließen lassen, sich im festen Zustand mehr oder weniger passiv verhielt. Besonders auffallend trat dieses Verhalten dem Sauerstoff gegenüber, auch bei Temperaturen von  $70-80^\circ$  in Erscheinung. Ganz ähnliche Beobachtungen machte auch Peachey (l. c.). Eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit im festen Zustand gegenüber der Lösung konnte nicht die Ursache für das eigenartige Verhalten sein, dagegen sprach das plötzliche Ansteigen der Oxydationskurve nach einer bestimmten Dauer der Einwirkung des Sauerstoffs auf den Kautschukfilm. Sie mußte vielmehr im festen Zustand, d. h. dem der höchsten Polymerisation begründet sein, der bisher bei den Additionsvorgängen nicht genügend gewürdigt worden war.

Aus dem Verhalten bei der Oxydation war daher zu schließen, daß der feste Kautschuk anfangs wenigstens als eine vollständig gesättigte Verbindung zu betrachten ist, welcher Zustand im Laufe der Einwirkung mehr oder weniger rasch verschwindet. Immerhin blieb noch zu entscheiden, warum sich der Kautschuk anderen Reagenzien gegenüber nicht so passiv verhielt, als gerade dem Sauerstoff gegenüber. Das Studium der Viskosität bei den Additionsvorgängen in Lösung gab hierüber Aufschluß.

G. Bernstein<sup>5)</sup> scheint als erster darauf hingewiesen zu haben, daß schon relativ geringe Mengen von Brom oder Chlorschwefel die Visko-

den Peroxyden, indem die Hälfte der einen Komponente (bei Addition von Elementen) oder die eine Komponente (bei Verbindungen z. B.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) mit dem Wasserstoff der  $\text{CH}$ -Gruppe unter Abspaltung der entsprechenden Wasserstoffverbindung reagiert:

sität von Kautschuklösungen bedeutend herabsetzen. Die diesbezüglich angestellten Versuche bestätigten diese Angabe vollständig. Wie aus den Kurven Fig. 4 und 5 zu ersehen ist, sinken die Viskositätswerte nach Zugabe auch geringer Mengen von Chlorschwefel sofort, um allmählich wieder anzusteigen und schließlich im Momente der Gelatinierung praktisch den Wert „unendlich“ zu erreichen. Die Zeit, die bis zum Eintritt dieses Zustandes verstreicht, ist sowohl von der Viskosität der ursprünglichen Kautschuklösung (bei gleicher Kautschukkonzentration) als auch vom Lösungsmittel und von der Chlorschwefelkonzentration abhängig. So tritt die Gelatinierung in Benzin bedeutend rascher als in Benzol ein, unter sonst gleichen Verhältnissen.

Der rasche Absturz der Viskosität nach dem Hinzufügen eines reaktionsfähigen Stoffes ist nun in Analogie zur gleichen Erscheinung, die beim Erhitzen von Kautschuklösungen eintritt, auf eine Depolymerisation des Kautschuks zurückzuführen<sup>6)</sup>. Erst nach erfolgter Depolymerisation ist der Kautschuk zu Additionsreaktionen befähigt und in Lösungen verhält er sich dann wie ein Molekel mit zwei Doppelbindungen, da hier die Depolymerisation quantitativ verläuft.

Bei den Reaktionen im festen Zustand kommt es zur Bildung eines Gleichgewichtes, welches durch die Tendenz der Verkettung der einzelnen Oktadienringe herbeigeführt, resp. nach der Seite der Repolymerisation verschoben wird. Da hierbei mehrere Faktoren, wie z. B. ursprünglicher Grad der Polymerisation, Stärke des depolymeri-

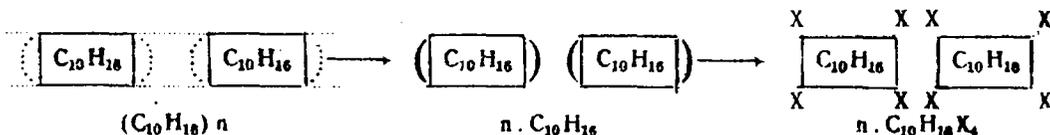
<sup>5)</sup> G. Bernstein, Studien über die Vulk. d. Kautsch., II; Koll.-Zeitschr. 12, 273 (1913).

<sup>6)</sup> Ders., Koll.-Zeitschr. 12, 193 (1913).

sierenden Agens, Temperatur usw., in Frage kommen, so ist es klar, daß es hier zur Bildung von Verbindungen kommen kann, welche keine einfachen stöchiometrischen Verhältnisse mehr

aufweisen. Derartige Reaktionen wurden oft als „Adsorptionsvorgänge“ bezeichnet.

Die Additionsvorgänge in Lösung ließen sich schematisch in folgender Form ausdrücken:



Auf Grund des eigenartigen Verhaltens des Kautschuks bei der Oxydation war zu erwarten, daß der Sauerstoff weit langsamer depolymerisierend wirken müsse, als Brom oder Chlorschwefel. Wie die Kurven in Fig. 6 zeigen, wird die durch Wärmedepolymerisation verursachte Viskositätsverminderung durch die gleichzeitige Einwirkung des Sauerstoffes (wenigstens für die Dauer der Beobachtung von 20 Stunden) nicht oder nur unbedeutend erhöht. Der Grund hierfür dürfte der sein, daß die früher genannten Agenzien in den Lösungsmitteln des Kautschuks als auch in diesem weitaus löslicher sind, als der Sauerstoff. Für die Addition des letzteren kommen daher in erster Linie die Wärme- resp. Lichtdepolymerisation des Kautschuks in Betracht.

Die in der Arbeit „Ueber die Oxydation des Kautschuks“ (l. c.) vertretene Ansicht, daß die Bildung der Peroxyde zur Depolymerisation des hochpolymerisierten  $(C_{10}H_{16})$ -Molekels führe, ist dahin zu berichtigen, daß der Peroxydbildung unbedingt eine Depolymerisation vorausgehen muß. Dies gibt auch die Erklärung dafür, daß ein durch Sauerstoff „leimig“ gewordener Kautschuk

keine oder nur unbedeutende Gewichtszunahme aufweisen kann.

Auf Grund des viel aktiveren Verhaltens von vulkanisiertem Kautschuk bei der Oxydation [die verschiedenen Vulkanisationsgrade ordnen sich demgemäß betreffs Oxydationsgeschwindigkeit vollständig zwischen Rohgummi und hochvulkanisiertem Kautschuk ein<sup>5)</sup>] wäre bei diesem auf einen gewissen Depolymerisationsgrad zu schließen. Dem widerspricht aber außer dem physikalischen Verhalten noch der Verlauf der Oxydationskurve. Diese zeigt, wie bereits eingangs erwähnt wurde, nach Erreichung der Monoxydstufe  $C_{10}H_{14}O$  praktisch horizontalen Verlauf<sup>6)</sup>. Die Entstehung der höheren Oxydationsstufe  $C_{10}H_{14}O_2$  ist auf eine tiefergreifende Depolymerisation zurückzuführen.

Zufolge dieser Erscheinungen ist anzunehmen, daß bei der Vulkanisation ein Uebergang des durch weniger feste Bindungen bedingten Zustandes der Polymerisation in stabile kondensierte Systeme stattfindet, analog wie dies durch andere Stoffe, z. B. Chlorschwefel, bewirkt wird. Schematisch kann der Vorgang wie folgt dargestellt werden.



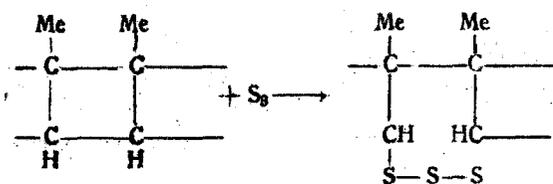
Strukturchemisch gesprochen kommt es also hierbei zur Bildung von Tetramethylenringen, welche unbedingt stabilere Systeme als die Doppelbindungen darstellen. Immerhin kommt dem Tetramethylenring noch eine relativ hohe Reaktionsfähigkeit zu, was ja bei der Vulkanisation selbst, ferner bei der Oxydation und Ozonisation von vulkanisiertem Kautschuk zum Ausdruck kommt. Gemäß dieser Reaktionsfähigkeit wird ja bei der Vulkanisation ein Teil des Schwefels chemisch gebunden. Inwieweit diese beiden Vorgänge, Kondensation zum Tetramethylenring und Bindung des Schwefels, voneinander abhängen, bleibt fernerer Untersuchungen überlassen. Tatsache ist nur, daß von einem gewissen Grad der Schwefelung an der Kautschuk ein

Optimum der physikalischen Eigenschaften erreicht hat. Eine weitere Schwefelbindung ist unbedingt als Reaktion mit dem Tetramethylenring aufzufassen.

Der Ort der chemischen Bindung des Schwefels ist analog der bei anderen Additionen. Durch die Anlagerung wird der Neigung des Tetramethylenringes nach Erweiterung Rechnung getragen. Sie erfolgt also als  $S_2$ - oder, wie in meiner bereits zitierten Arbeit wahrscheinlich gemacht wurde, als  $S_R$ -Molekel in folgender Art:

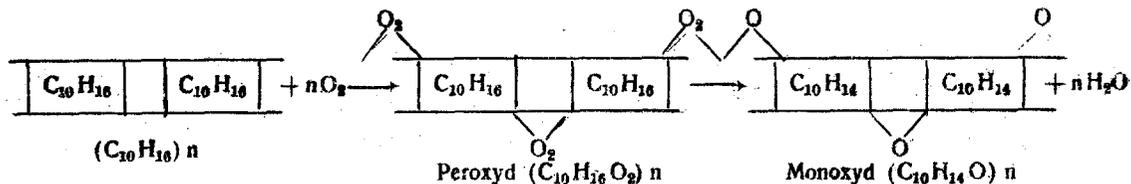
<sup>5)</sup> Siehe Koll.-Zeitschr. 13, 54 (1913), Fig. 2.

<sup>6)</sup> Auch in reinem Sauerstoff findet keine weitere Gewichtszunahme mehr statt.



Der isozyklische Tetramethylenring geht also durch die chemische Schwefelbindung in einen heterozyklischen Sechs- resp. Siebenring über.

Die Oxydation des vulkanisierten Kautschuks wäre dann, ohne Berücksichtigung des Schwefels, in der Hauptphase durch folgende Formeln auszudrücken:



Auf die Erscheinung, daß die mechanische Vorbehandlung des Kautschuks auf den Grad der Vulkanisation von Einfluß ist, hat zuerst S. Axelrod<sup>7)</sup> aufmerksam gemacht. Er nahm als Ursache für die intensivere Schwefelbindung des mechanisch stark beanspruchten Kautschuks eine durch die Bearbeitung bewirkte Depolymerisation an. Diese Behauptung wurde durch D. Spence<sup>8)</sup> bestritten.

Neuerdings hat Bernstein (l. c.) auf die Depolymerisation, welche der Vulkanisation vorausgeht, hingewiesen. Nach dessen und den eigenen Beobachtungen stellt sich letztere in der Hauptsache folgend dar:

Die durch die Vulkanisationswärme bewirkte Depolymerisation wird die Ursache für die größere Reaktionsfähigkeit des Kolloids. In diesem Zustande wirkt nun der gleichfalls reaktionsfähiger gewordene Schwefel (resp. das Thiozon) kondensierend auf die Oktadienkomplexe. Gleichzeitig findet Bindung eines Teiles des Schwefels statt. Letztere ist eher als eine notwendige Begleiterscheinung, als die eigentliche Ursache des Zustandes „vulkanisiert“ aufzufassen. Als diese kommt vielmehr die kondensierende (katalytische) Wirkung des Schwefels (Thiozons) in Betracht.

Schließlich könnte man die Frage noch vom dispersoidologischen Standpunkt aus betrachten. Im festen Zustand besitzt der Kautschuk wie alle übrigen Stoffe die geringste Dispersität. Durch mechanische Beanspruchung sowie durch Wärme oder Licht wird eine Vergrößerung des Dispersi-

tätsgrades bewirkt. Ganz analog wirken nun auch gewisse chemische Elemente und Verbindungen. Die mit der Erhöhung des Dispersitätsgrades Hand in Hand gehende Steigerung der Reaktionsfähigkeit führt schließlich zu den Additionen resp. Kondensationen und hierdurch wieder zur Verringerung der Dispersität. Dispersoidologisch ließen sich die Vulkanisation sowie die Additionsreaktionen folgendermaßen darstellen:

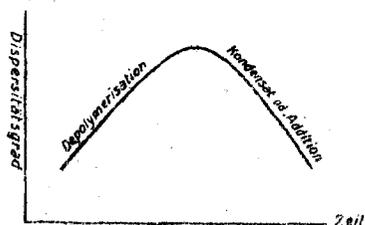


Fig. 6

Rein phänomenologisch aufgefaßt stellt die Heißvulkanisation einen Uebergang des (durch die in verschiedenen Richtungen wirkenden Molekularkräfte bedingten) Kolloidzustandes des Rohkautschuks in einen mehr vektorialen Zustand dar<sup>9)</sup>. Die Gegenwart der molekulardispersen Elemente oder Verbindungen wirkt also gleichsam richtend oder „magnetisierend“ auf die regellos gerichteten Kräfte des Kolloids.

Diese Anschauungsweisen sind vielleicht geeignet, einen Mittelweg zwischen der rein chemischen und der rein physikalischen Auffassung der Vulkanisation und anderer Kolloidreaktionen anzubahnen.

<sup>7)</sup> S. Axelrod, Gummi-Ztg. 24, 352 (1909).

<sup>8)</sup> Koll.-Zeitschr. 11, 274 (1912).

<sup>9)</sup> P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911).