

0.1986 g Sbst.: 0.5056 g AgCl. — 0.1980 g Sbst.: 0.5003 g AgCl. — 0.2305 g Sbst. (mehrfach umgefällt): 0.5634 g AgCl. — 0.1635 g Sbst. (mehrfach umgefällt): 0.4002 g AgCl.

$C_{10}H_{14}Cl_6$. Ber. Cl 60.9; Ge¹ Cl 62.9, 62.4, 60.4, 60.5.

Die Lösung des Chlorides in Chloroform zeigt unter dem Ultramikroskop noch deutlich die Brownsche Bewegung.

5. Kautschuk-Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. Fügt man zu einer Lösung von 0.1 g Kautschuk in 25 ccm Chloroform überschüssiges Brom, und fällt später mit Benzin aus, so erhält man in weiten Grenzen unabhängig von der Menge des zugesetzten Broms und der Zeitdauer der Einwirkung ein farbloses Produkt, dessen Bromgehalt dem theoretischen Werte für das Tetrabromid (70.1 % Br) entspricht. Bei unseren Versuchen, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird, schwankte die Menge des zugesetzten Broms von 0.5—4 ccm auf 0.1 g Kautschuk, die Bromierungsdauer von 1—14 Stunden. Es sei hervorgehoben, daß zu diesen Versuchen Plantagen-Heveakautschuk zur Verwendung gelangte, während die übrigen hier beschriebenen Versuche mit Parakautschuk ausgeführt wurden.

Die Chloroformlösung des Tetrabromides zeigte unter dem Ultramikroskop die Brownsche Bewegung, ein Versuch zur Ermittlung der Molekulargröße wurde nach dem Landsbergerschen Verfahren der Siedepunktsbestimmung ausgeführt. Bei Anwendung von 0.5 g Tetrabromid ließ sich nicht die geringste Erhöhung des Siedepunktes von Chloroform beobachten.

156 F. W. Hinrichsen und Richard Kempf:

Beiträge zur Chemie des Kautschuks. IV.:

Über die Einwirkung von Jod auf Kautschuk.

[Vorläufige Mitteilung a. d. Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde.]

(Eingegangen am 31. März 1913.)

Über die Einwirkung von Jod auf Kautschuk liegt in der Literatur bisher nur eine einzige ausführlichere Mitteilung, nämlich von C. O. Weber¹⁾, vor. Dieser Forscher beobachtete, daß bei 12-stündigem Stehen einer 3-prozentigen Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff mit überschüssiger konzentrierter Lösung von Jod in dem gleichen Lösungsmittel eine Verbindung sich bildete, die nach dem Ausfällen mit Alkohol eigelbe Farbe aufwies und in den gewöhnlichen Lö-

¹⁾ B. 33, 786 [1900].

ungsmitteln unlöslich war. Die Analyse stimmte annähernd auf die Formel $C_{20}H_{32}J_6$. Im Licht oder beim Erwärmen auf $80-100^\circ$ verlor der Körper etwas Jod und färbte sich dabei braun. Übrigens ließ Weber selbst noch dahingestellt, ob tatsächlich eine einheitliche chemische Verbindung von Kautschuk mit Jod vorlag oder nicht.

Die ersten Versuche über die Nachprüfung der Reaktion zwischen Kautschuk und Jod, die Herr Dr. H. Quensell im Kgl. Materialprüfungsamt ausführte, wurden in Anlehnung an die von Weber beschriebene Arbeitsweise vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde eine Schwefelkohlenstoff-Lösung von Kautschuk und Jod 14 Tage am Licht nach Zusatz von etwas rotem Phosphor als Jod-Überträger stehen gelassen. Nach der angegebenen Zeit wurde die Lösung in viel Alkohol gegossen. Hierbei schied sich allmählich auf dem Boden des Gefäßes ein pulverförmiger dunkelgrüner Körper ab, der beim Trocknen auf Tonplatten etwas heller wurde. Die Analyse der so erhaltenen olivgrün gefärbten Verbindung ergab nach dem Schmelzverfahren (Aufschluß mit Alkalicarbonat), sowie nach Carius nur sehr niedrige, zwischen 6 und 14 % liegende Werte für den Jodgehalt, während die von Weber angegebene Formel $C_{10}H_{16}J_3$ 73.7 %, ein Dijodid $C_{10}H_{16}J_2$ 65.1 % verlangen würde.

Bei der weiteren Fortführung der Versuche, Jodderivate der Kautschuksubstanz darzustellen, zeigte es sich zunächst, daß die Reaktion zwischen elementarem Jod und Kautschuk wesentlich vom Lichte beeinflusst wird. Versetzt man eine etwa 1-prozentige Lösung von Kautschuk in Chloroform mit einer kleinen Menge einer ebenfalls etwa 1-prozentigen Lösung von Jod in demselben Lösungsmittel, so verblaßt bei direkter Sonnenbestrahlung ziemlich rasch die rote Farbe des Jods, und die Lösung wird alsbald wasserhell. Fügt man nun weitere Mengen Jodlösung in kleinen Portionen hinzu, indem man jedes Mal mit dem Jodzusatz so lange wartet, bis die Lösung farblos geworden ist, so ergibt sich bei quantitativem Arbeiten, daß die Reaktion dann zum Stillstand kommt, wenn auf je 2 $C_{10}H_{16}$ -Moleküle Kautschuk 1 Atom Jod verbraucht worden ist. Es tritt dann auch bei wochenlanger Belichtung keine weitere Entfärbung ein, die Lösung wird im Gegenteil dunkelrotbraun und scheidet bräunlichgelbe Flocken aus.

Gießt man die völlig entfärbte und zweckmäßig im Vakuum etwas eingedampfte Reaktionsflüssigkeit, die im Gegensatz zu Kautschuklösungen leicht filtrierbar ist, durch ein Papierfilter unter Umrühren in viel Benzin ein, so fällt eine nahezu weiße, pulverige Substanz aus, die nach der Analyse außer Jod auch anscheinend noch viel Sauer-

stoff enthält¹⁾. Die Elementaranalysen und Halogenbestimmungen würden auf eine Verbindung von etwa folgender Zusammensetzung schließen lassen: $C_{20}H_{27}O_7J$, entsprechend dem bei der Darstellung gemachten Befunde, daß auf 2 Moleküle Kautschuk (als $C_{10}H_{16}$ berechnet) 1 Atom Jod verschwand. Eine Diskussion dieser Formel möge wegen ihrer Unsicherheit vorläufig noch unterbleiben.

Die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der Entfärbung des Reaktionsgemisches, ist von der Temperatur ziemlich unabhängig, entsprechend dem geringen Temperaturkoeffizienten der meisten photochemischen Vorgänge²⁾. Eine katalytische Beschleunigung der Reaktion durch die Erwärmung bei der Sonnenbestrahlung kommt daher nicht in Frage, wie auch Lichtversuche in einem doppelwandigen, mit fließendem Wasser gekühlten Kolben und andererseits Dunkelversuche in der Wärme bewiesen. Ferner zeigte sich die Reaktionsgeschwindigkeit auch nicht merklich abhängig von der Glasart der Gefäße, in denen die Jodierung vorgenommen wurde: Die Entfärbung verlief nicht merklich schneller in Uviol- oder Quarzglasröhren als in gleich starken Reagierzylindern aus gewöhnlichem Glase. Eine spezifische Wirkung der sehr kurzwelligen Strahlen war also nicht festzustellen.

Dagegen hing die Reaktionsgeschwindigkeit sehr auffällig von der Größe des Luftraumes über der Reaktionsflüssigkeit ab: Je mehr Flüssigkeit bei einem Reihenversuch in den lose bedeckten Reagensgläsern sich befand, um so langsamer vollzog sich die Entfärbung. Der Grund für diese Erscheinung liegt möglicherweise in der Mitwirkung des Luftsauerstoffs bei der Reaktion, oder aber in der verhältnismäßig größeren Bestrahlungsfläche des Reaktionsgemisches bei Verteilung auf viele kleine Portionen. Es zeigte sich, daß man die Darstellung des Jodkörpers am besten in zugedickten Erlenmeyer-Kolben vornimmt, deren Böden nur wenige Zentimeter hoch mit dem Gemisch beschickt worden sind.

Die mehrfach umgefällte Jodverbindung stellt eine nahezu rein weiße, leicht zersetzliche Substanz dar, die sich sehr leicht und mit gelblicher Farbe in Chloroform und — namentlich in der Wärme — auch in Alkohol löst, dagegen zum Unterschied von Kautschuk, wie

¹⁾ Es ist besonders zu beachten, daß man fast stets ein schmieriges, an den Glaswandungen festklebendes Produkt von rötlichgelber Farbe erhält, wenn man beim Fällen umgekehrt wie angegeben verfährt und das Benzin zur Chloroformlösung gießt. Auch wenn die Chloroformlösung allzu konzentriert ist, fällt die Substanz klebrig aus.

²⁾ Vergl. z. B.: J. Plotnikow, Ph. Ch. 78, 573 [1912]; L. Bruner und J. Kozack, Z. El. Ch. 17, 357 [1911].

sämtliche Halogenderivate des Kautschuks, in Benzin ganz unlöslich ist. Die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur geht unter Gelbfärbung und Abgabe von Jod — besonders rasch im Licht — vor sich. Im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure neben einer Silbermünze im Dunkeln aufbewahrt, färbte die Substanz (etwa 0.5 g) das Silber bereits in 24 Stunden eben wahrnehmbar gelblich; die Gewichtsabnahme der organischen Substanz betrug dabei allerdings nur einige Zehntel Milligramm. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz heftig und mit einem Male durch die ganze Masse auch bei allmählicher Temperatursteigerung unter Bildung einer rotbraunen Flüssigkeit und unter Abgabe von Joddampf.

Aus der Bildungsweise der Verbindung konnte man schließen, daß die Substanz in einer Jod-Atmosphäre bei Sonnenlicht dauernd beständig sein müsse. Um diese Frage zu prüfen, wurde die Substanz neben eine Schale mit Jod in einen Exsiccator gestellt und dieser evakuiert. Es zeigte sich, daß die organische Verbindung sofort dunkelbraun wurde und den Joddampf kräftig absorbierte, solange sie vor Licht geschützt war.

Ständig im Dunkeln gehalten, nahm der Jodkörper in 3 Wochen um etwa 170% an Gewicht zu. Diese (in der angegebenen Zeit noch nicht ganz zum Stillstand gelangte) Gewichtszunahme entspräche für eine Verbindung $C_{20}H_{27}O_7J$ (siehe oben) der Anlagerung von etwa 7 Atomen Jod (berechnet 175.7%), d. h. der Aufnahme von 4 Atomen Jod auf ein Molekül $C_{10}H_{16}$.

Sobald jedoch diese neue Verbindung im Exsiccator dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, gab sie sehr schnell wieder Jod ab: Nach 3-stündiger Bestrahlung hatten 1.43 g der Substanz bereits 0.19 g an Gewicht verloren. Das Sonnenlicht scheint also bis zur Aufnahme von 1 Atom Jod auf 2 Moleküle Kautschuk ein positiver, alsdann ein negativer Katalysator zu sein.

Experimentelles.

Darstellung des Reaktionsproduktes zwischen Jod und Kautschuk.

Zur Verwendung gelangte mit Aceton erschöpfend extrahierter Plantagen-Heveakautschuk, der noch 0.34% anorganische Bestandteile und etwa 1.30% Eiweiß, also an reiner Kautschuksubstanz etwa 98.4% enthielt.

8 Erlenmeyer-Kolben von je 200 ccm Inhalt wurden mit je 25 ccm einer Lösung von 1.784 g Kautschuk (berechnet als reine Kautschuksubstanz) in 200 ccm Chloroform beschickt. Zu jeder Portion wurde 1 ccm einer Lösung von 14.49 g Jod in einem Liter Chloroform gefügt, die Mischung dann der direkten Sonne ausgesetzt und, sobald Entfärbung eingetreten war, von neuem

je 1 ccm Jodlösung zu den einzelnen Portionen gefügt. Die ersten Mengen Jod wurden jedes Mal nach einer Belichtungsdauer von 16 Minuten verbraucht, später vollzog sich der Prozeß sehr viel langsamer. Als die Entfärbung nahezu zum Stillstand gekommen war, wurde die Jodlösung nur noch in Mengen von 0.5 ccm hinzugegeben. Der Gesamtverbrauch an Jodlösung betrug am Schluß für alle 8 Kolben 56 ccm = 0.81 g Jod. Einem Atom Jod, berechnet auf zwei Moleküle $C_{10}H_{16}$, entsprächen 57 ccm der Jodlösung = 0.83 g Jod.

Die schwach gelbliche, von einigen bräunlichen Flocken abfiltrierte und durch Destillation an der Wasserstrahlpumpe etwa bis zur Hälfte eingedampfte Lösung wurde unter Umrühren in ca. 1 l Benzin gegossen und die flockige, fast weiße Fällung abgesaugt. Das Filtrat war von etwas Jod schwach rosa gefärbt. Nach nochmaligem Umfällen aus Chloroform mittels Benzins lagen 1.39 g einer nahezu rein weißen Substanz vor, die nach weiterem 5-maligen Umfällen analysiert wurde.

0.2457 g Subst.: 0.3962 g CO_2 , 0.1215 g H_2O . — 0.2673 g Subst.: 0.4644 g CO_2 , 0.1266 g H_2O . — 0.2078 g Subst.: 0.1062 g AgJ (Aufschluß mit CaO). — 0.1879 g Subst.: 0.0819 g AgJ. (Nach Carius.)

$C_{20}H_{37}O_7J$. Ber. C 47.43, H 5.33, J 25.10.

Gef. » 42.98, 47.38, » 5.54, 5.31, » 27.62, 23.56.

Verhalten des Jodkörpers in einer Jod-Atmosphäre.

0.53 g Subst. in gewogener Krystallisierschale wurde im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure neben einer Schale mit gepulvertem Jod im Dunkeln unter zeitweiligem Evakuieren aufbewahrt und von Zeit zu Zeit gewogen. Die Substanz färbte sich allmählich dunkler, schließlich glänzend schwarz. Die Gewichtszunahme betrug:

in der 1. Woche 0.61 g

» » 2. » 0.22 »

» » 3. » 0.07 »

Gesamte Gewichtszunahme 0.90 g = 170% des Ausgangsmaterials.

Die Reaktion war in der angegebenen Zeit noch nicht ganz beendet.

$C_{20}H_{37}O_7J_2$ aus $C_{20}H_{37}O_7J$: Ber. 175.7% Gewichtszunahme.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

157. F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Beiträge zur Chemie des Kautschuks. V. Über die Umsetzung des Kautschuks mit Schwefelchlorür und Schwefel.

[Aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde.]

(Eingegangen am 31. März 1913.)

Die Reaktionen, die der Kautschuk mit Schwefelchlorür und mit Schwefel eingeht, spielen technisch eine besonders wichtige Rolle, denn auf ihnen beruht die Vulkanisation des Kautschuks. Über die