

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

Theorie der hierbei sich abspielenden Vorgänge sind die Anschauungen noch nicht vollkommen geklärt.

Unsere Versuche erstreckten sich zunächst auf die Theorie der sogenannten Kaltvulkanisation, bei welcher der Kautschuk mit gelöstem Schwefelchlorür — gewöhnlich dient in der Technik Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel — bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird. Aus unseren Versuchen ¹⁾ ging hervor, daß bei der Kaltvulkanisation sowohl mit rein physikalischer Adsorption wie auch mit einer chemischen Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür gerechnet werden muß. Man kann sich den Verlauf der Kaltvulkanisation etwa in folgender Weise vorstellen: beim Hineinbringen von festem Kautschuk in die Lösung von Schwefelchlorür tritt wie bei allen Kolloiden Adsorption des gelösten Schwefelchlorürs ein. Nach Versuchen von Bysow ²⁾ entspricht dieser Teil der Reaktion einer typischen Adsorptionskurve für die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge des Schwefelchlorürs von der Konzentration der

Lösung nach dem bekannten Adsorptionsgesetze $\frac{x}{a} = k \cdot c^{\frac{1}{p}}$.

Als zweite Reaktionsstufe tritt dann im Laufe der Zeit die chemische Umsetzung zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür ein. Die chemische Reaktion verläuft mit verhältnismäßig geringer Reaktionsgeschwindigkeit, während sich das Adsorptionsgleichgewicht praktisch momentan einstellt. Das Verhältnis von absorbiertem und chemisch gebundenem Schwefelchlorür wird sich daher mit der Zeit zugunsten des chemisch gebundenen Anteils verschieben (Nachvulkanisation).

Als Endprodukt der chemischen Einwirkung konnten wir eine bestimmte Verbindung von Kautschuk und Schwefelchlorür von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_2 S_2 Cl_2$ sehr wahrscheinlich machen. Da die Verbindung sich unter dem Einflusse von Feuchtigkeit zersetzt, gingen wir in der Weise vor, daß wir abgemessene Mengen einer Lösung von Kautschuk in trockenem Benzol mit wechselndem Überschuß einer Schwefelchlorür-Lösung in Benzol in verschlossenen Gefäßen längere Zeit stehen ließen. Hierbei schieden sich weißliche feinpulverige Niederschläge ab. Nach dem Absitzen wurden abgemessene Mengen der überstehenden klaren Flüssigkeiten analysiert und aus dem in Lösung noch vorhandenen Schwefelchlorür die Menge des chemisch gebundenen Schwefelchlorürs berechnet. Es zeigte sich, daß von der gleichen Menge Kautschuk, unabhängig von der Größe des angewandten Schwefelchlorür-Überschusses, stets die gleiche Menge Schwefelchlorür aufgenommen wurde, die der oben angegebenen Formel

¹⁾ Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **6**, 202 [1910].

²⁾ ibid. **6**, 281 [1910].

recht genau entsprach. Neuerdings ist die von uns angegebene Formel durch direkte Analyse des erhaltenen Niederschlages unter Abschluß von Feuchtigkeit durch Bernstein¹⁾ bestätigt und sichergestellt worden.

Beim Erhitzen der Schwefelchlorür-Verbindung mit alkoholischer Natronlauge tritt Chlorwasserstoffabspaltung ein. Als Endprodukt erhält man einen chlorfreien Körper, dessen Schwefelgehalt annähernd der Formel $(C_{10}H_{15})_2S_2$ entspricht. Mit der näheren Untersuchung der beiden genannten Verbindungen sind wir zurzeit noch beschäftigt.

Für die Theorie der Heißvulkanisation, bei der Kautschuk mit feinpulverigem Schwefel gemischt und dann auf höhere Temperatur, z. B. 140°, erhitzt wird, lassen sich ähnliche Betrachtungen anstellen wie für die Kaltvulkanisation. Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Schwefel auf Kautschuk empfiehlt sich auch hier, in Lösung zu arbeiten, um eindeutige und leicht wieder herstellbare Bedingungen zu erhalten. Die ersten vorläufigen Versuche nach dieser Richtung wurden im Kgl. Materialprüfungsamte von E. Stern²⁾ angestellt, welcher Naphthalin als Lösungsmittel verwandte.

Wir haben die Versuche in folgender Weise fortgesetzt: Lösungen von Kautschuk und Schwefel in Cumol wurden in einem kreisförmigen Thermostaten für höhere Temperaturen, der mit Thermoregulator und Rührvorrichtung versehen und mit Öl gefüllt war, erhitzt. Als Reaktionsgefäße dienten Glaskölbchen von etwa 200 ccm Inhalt, in die je 100 ccm der Reaktionsgemische gegeben wurden. Die Vorrichtung erlaubte, 4 Kölbchen gleichzeitig zu erhitzen. Die Kölbchen waren mit Aufsätzen, ähnlich wie bei Waschflaschen, versehen. Beim Hindurchleiten von Kohlensäure durch das eine Rohr wurde bewirkt, daß der Inhalt der Kölbchen gut durchgerührt wurde, während durch Umschalten des Kohlensäurestromes, d. h. beim Durchleiten durch das andere Rohr, ein Teil der Flüssigkeit für die Analyse herausgedrückt werden konnte.

Die Versuche wurden mit Plantagen-Heveakautschuk in der Weise angestellt, daß zunächst stets die gleiche Menge Kautschuk mit wachsenden Schwefelmengen bei konstanter Temperatur erhitzt wurde. Nach gleichen Zeiten wurden Proben aus den verschiedenen Mischungen entnommen und analysiert. Die bisher durchgeführten Versuche sind bei 170° vorgenommen worden.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

¹⁾ Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 11, 185 [1912].

²⁾ Ch. Z. 33, 757 [1909].

Tabelle I.
Angewandte Kautschukmenge je 2 g. Versuchsdauer: 4 Stdn.

Nr. des Versuchs	Angewandete Menge Schwefel g	Sulfid-Einwage für die Analyse g	Gefundene Menge BaSO ₄ g	Gefundene Menge Schwefel %	S in % im Mittel
1	3	0.2190 0.2340	0.4294 0.4584	26.91 26.90	26.90
2	4	0.2463	0.5014	27.95	27.95
3	5	0.1886 0.2274	0.3891 0.4715	28.33 28.46	28.40
4	6	0.2247 0.2007	0.4700 0.4211	28.72 28.81	28.77
5	7	0.2671 0.2508	0.6052 0.5683	31.11 31.11	31.11
6	8	0.2416 0.2035	0.5502 0.4625	31.27 31.21	31.24
7	9	0.3151 0.2462	0.7288 0.5685	31.75 31.71	31.73
8	10	0.2220 0.2599	0.5162 0.6041	31.93 31.91	31.92

Tabelle II.
Angewandte Kautschukmenge je 2 g. Versuchsdauer: 8 Stdn.

Nr. des Versuchs	Angewandte Schwefelmenge g	Sulfid-einwage für die Analyse g	Gefundene Menge BaSO ₄ g	Gefundene S-Menge %	S-Menge im Mittel
1	2	0.2002 0.2502	0.3798 0.4748	26.05 26.06	26.06
2	3	0.2000 0.2500	0.4073 0.5090	27.96 27.96	27.96
3	4	0.2000 0.2000	0.4110 0.4118	28.22 28.27	28.25
4	5	0.2000 0.2000	0.4202 0.4221	28.85 28.98	28.92
5	6	0.2000 0.2000	0.4384 0.4410	30.10 30.28	30.19
6	7	0.2000 0.2000	0.4460 0.4472	30.62 30.70	30.66
7	8	0.2000 0.1645	0.4590 0.3811	31.51 31.81	31.66

Aus den vorstehend angeführten Zahlen folgt, daß mit zunehmendem Schwefelgehalt und wachsender Reaktionsdauer der Schwefelgehalt der entstehenden Produkte zunimmt, und zwar nähern sich die Zahlen asymptotisch dem Werte 32 %, welcher dem Schwefelgehalte einer Verbindung C₁₀H₁₆S₂ entsprechen würde. Die gleiche Zusammen-

setzung ist von Weber¹⁾ für das Endprodukt der Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefel auf Grund unmittelbarer Vulkanisationsversuche angegeben und neuerdings in gleicher Weise unter verbesserten Versuchsbedingungen von Spence und Young²⁾ ebenfalls durch unmittelbare Vulkanisation bestätigt worden.

Die Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$, die bei unseren in Lösung angestellten Versuchen in nahezu chemisch reinem Zustande isoliert werden konnte, bildet ein braunes hartes Pulver. Daß tatsächlich eine chemische Verbindung vorliegt, geht daraus hervor, daß der Körper im Gegensatz zu rohem Kautschuk Bromlösung nicht mehr zu entfärben vermag. Das Ausbleiben der Reaktion mit Brom spricht deutlich dafür, daß die Substanz nicht mehr ungesättigt ist, d. h. daß die Doppelbindungen durch Schwefel abgesättigt sind.

Besonders bemerkenswert erscheint, daß ein Sulfid der angegebenen Zusammensetzung nur erhalten werden konnte, wenn die Reinigung der erhaltenen, zunächst noch durch überschüssigen Schwefel verunreinigten Reaktionsprodukte durch Ausziehen mit Aceton vorgenommen wurde (siehe experimentellen Teil). Verwendet man dagegen zur Entfernung des beigemengten Schwefels alkoholische Natronlauge, so ist der Schwefelgehalt im Endprodukte stets niedriger. Dies geht aus den folgenden Zahlen hervor:

Tabelle 3.
Angewandte Kautschukmenge je 2 g. Versuchsdauer: 4 Stunden.

Angewandte Schwefelmenge	Angewandte Sulfidmenge	Gefundene Menge $BaSO_4$	Gefundene Menge Schwefel	Mittel
g	g	g	%	%
1	0.3500	0.4972	19.96	19.89
	0.3000	0.4230	19.81	
2	0.4007	0.6761	23.17	23.10
	0.5005	0.8394	23.03	
3	0.3000	0.5256	24.06	24.25
	0.3500	0.6228	24.43	
4	0.3002	0.5414	24.76	24.66
	0.2003	0.3582	24.55	
5	0.3500	0.6521	25.58	25.45
	0.2002	0.3692	25.32	
6	0.2500	0.4662	25.60	25.49
	0.2003	0.3701	25.37	
7	0.2004	0.3780	25.90	25.83
	0.2503	0.4696	25.76	
8	0.3002	0.5612	25.67	25.85
	0.2003	0.3796	26.02	

¹⁾ Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1, 33, 65 [1906]. ²⁾ ibid. 11, 28 [1912].

Es liegt nahe, zur Erklärung dieser Tatsache anzunehmen, daß der in der vorstehenden Tabelle erhaltene Grenzwert von etwa 26% einer anderen chemischen Verbindung zwischen Kautschuk und Schwefel entsprechen könnte, die alkoholischer Natronlauge gegenüber unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen größere Beständigkeit besitzt als das Disulfid. Hierauf deutet auch die Tatsache hin, daß bei der schaubildlichen Wiedergabe der Ergebnisse von Tabelle 1 und 2 die beiden für die Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von der angewandten Schwefelmenge erhältlichen Schaulinien an derselben Stelle einen Knickpunkt zeigen. Jedoch erscheinen uns die bisherigen Ergebnisse noch nicht ausreichend, um schon jetzt näher auf diese Frage einzugehen.

Mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens sollen die Versuche über die Gleichgewichte zwischen Kautschuk und Schwefel vor allem nach der Richtung hin fortgesetzt werden, daß einerseits etwa auftretende chemische Verbindungen festgestellt und isoliert werden, andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und der etwaige katalytische Einfluß verschiedener Stoffe auf die Reaktionsgeschwindigkeit zahlenmäßig bestimmt wird.

Experimentelles.

Betreffs der Versuche über Einwirkung von Schwefelchlorür auf Kautschuk sei auf unsere an anderer Stelle erfolgte Veröffentlichung verwiesen¹⁾.

Die Versuche über die Umsetzung zwischen Kautschuk und Schwefel wurden in folgender Weise vorgenommen:

In dem eigens zu diesem Zweck gebauten, im vorhergehenden Teil beschriebenen Ölthermostaten wurden 4 Kölbchen gleichzeitig erhitzt. Die Temperatur wurde auf 170° konstant gehalten. Die Abweichungen von dieser Temperatur betrugen höchstens 2°.

In jedem Kölbchen befanden sich 100 ccm einer Lösung von harzhaltigem Ceylon-Plantagenkautschuk (Hevea) in käuflichem Cumol. In 100 ccm waren 2 g des harzhaltigen Kautschuks enthalten. Hierzu wurden die in den Tabellen 1—2 angegebenen Mengen Schwefel (krystallisiert Kahlbaum) in fein gepulvertem und getrocknetem Zustande hinzugefügt.

Die ursprünglich recht zähflüssige Lösung wurde während des Erhitzens dünnflüssig und nahm hierbei schwarzbraune Färbung an.

Nach Beendigung des Erhitzens wurden die Kolben aus dem Thermostaten herausgenommen und 24 Stunden zur Abscheidung des auskrystallisierenden überschüssigen Schwefels stehen gelassen. Hierauf wurde durch ein Faltenfilter abfiltriert und das dunkel gefärbte Filtrat tropfenweise unter Umrühren in die 3—4-fache Menge Aceton gegeben. Sodann wurde die

¹⁾ Hinrichsen und Kindscher, Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 6, 202 [1910].

Flüssigkeit wieder über Nacht stehen gelassen, wobei sich der entstandene Niederschlag absetzte. Nach vollständiger Klärung der überstehenden Lösung wurde die Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Dekantieren getrennt.

Der zurückbleibende Niederschlag wurde grob zerkleinert, mit frischem Aceton überschichtet und wiederum über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde die Flüssigkeit abgesaugt, der Rückstand mit heißem Aceton ausgewaschen, getrocknet und im Mörser fein gepulvert. Hierauf wurde das braune Pulver von neuem auf die Nutsche gebracht und mit heißem Aceton behandelt. Schließlich wurde die Substanz getrocknet, nochmals fein gepulvert und im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Aceton ausgezogen. Da die Masse in der Soxhlet-Hülse mit der Zeit sich am Boden zusammenpreßt, wurde von Zeit zu Zeit die Extraktion unterbrochen und die Substanz von neuem im Mörser zerrieben.

In dem schließlich erhaltenen, bei 60° getrockneten Körper wurde der Schwefelgehalt nach Rothe¹⁾ durch Behandlung mit Salpetersäure und Magnesiumnitrat im Glaskolben bestimmt.

Bei den Versuchen der Tabelle 3, bei denen zur Entfernung des überschüssigen Schwefels alkoholische Natronlauge zur Verwendung gelangte, wurde die Reaktionsmasse zunächst in gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben, behandelt. An Stelle des Ausziehens mit Aceton im Soxhlet-Apparat wurde jedoch der Rückstand mit etwa 50 ccm $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Die Lauge wurde nach etwa 2—3-stündiger Einwirkung erneuert und diese Operationen so oft wiederholt, bis die Lauge keine Schwefelreaktion mehr aufwies. Sodann wurde der im Kölbchen zurückbleibende braune Niederschlag zunächst mit schwach essigsaurem, dann mit reinem Wasser, schließlich mit Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und analysiert.

158. C. Paal und Hermann Oehme: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. IX. Die Hydrogenisation des El-Lecithins.

[Mitteilung aus dem Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 31. März 1913.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit C. Roth über die Hydrogenisation einer Anzahl von Fetten²⁾ tierischen und pflanzlichen Ursprungs berichtet. Die Reduktion geschah mittels gasförmigen Wasserstoffs in Gegenwart von kolloidalem Palladium³⁾ als Wasserstoffüberträger und vollzog sich rasch und glatt.

¹⁾ Hinrichsen und Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung, Leipzig, Verlag S. Hirzel 1910, S. 140.

²⁾ B. 41, 2282 [1908]; 42, 1541 [1909].

³⁾ B. 37, 132 [1904]; 38, 1401 [1905].