

252. F. Kirchhof und O. Matulke: Über die Verbrennungswärme von Roh-Kautschuk und von Schwefelsäure-Kautschuk.

(Eingegangen am 11. Juni 1924.)

Die Verbrennungswärme von reinem Roh-Kautschuk ist unseres Wissens bis jetzt nur von C. O. Weber¹⁾ bestimmt worden. Zumindest ist hierüber auch in der neuen Auflage von Landolt-Börnstein keine Angabe enthalten. Die vorliegende Untersuchung hatte den Zweck, die thermochemische Seite der Umwandlung von Roh-Kautschuk durch konz. Schwefelsäure, worüber der eine von uns²⁾ (Kirchhof) an anderer Stelle berichtete, zu studieren. Zu diesem Behufe war es notwendig, auch die Verbrennungswärme von Roh-Kautschuk neuerdings zu bestimmen.

A. Verbrennungswärme von Roh-Kautschuk (Crepe hell).

Es wurde reinstes prima heller Plantagen-Crepe einer 12-stdg. Aceton-Extraktion im Soxhlet-Apparat unterworfen, hierauf im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einer Berthelot-Mahler-Kröcker-Bombe unter 20 Atm. Sauerstoffdruck zur Verbrennung gebracht. Gesamtwasserwert des Calorimeters war (Wasser 2200 g, Wasserwert der Apparatur 420 g) 2620. Es wurden hierbei folgende Werte erhalten:

Substanzmenge g	1. 0.4399	2. 0.4212	3. 0.4043	4. 0.4325	5. 0.4854
Temp.-Erhöhung °	1.785	1.700	1.640	1.750	1.965
Verbrennungswärme g-cal	10.630	10.580	10.610	10.620	10.630

Die Analyse der Verbrennungsprodukte des Bombeninhaltes durch entsprechende Absorption ergab bei den Versuchen 4 und 5 folgende Werte für CO_2 und H_2O :

4. Gef. 1.3888 g CO_2 , 0.4538 g H_2O , entspr. C 87.54, H 11.74. — 5. Gef. 1.5539 g CO_2 , 0.5082 g H_2O , entspr. C 87.35, H 11.71. — $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Ber. C 88.23, H 11.76.

Wir können demnach als Mittelwert für die V.-W. unseres Produktes, wenn man von dem niedrigsten Wert (II) absieht, rd. 10.620 Cal ansehen. C. O. Weber (l.c.) hatte hierfür als Mittel von 5 Bestimmungen von sorgfältig gereinigtem Natur-Para den Wert 10.669 Cal gefunden. Da unser Produkt auf 100 noch eine Differenz von 0.8% im Mittel aufweist (Asche, N + O), so erhält man unter deren Berücksichtigung für den chemisch reinen Kohlenwasserstoff 10.700 cal entsprechend einer molaren V.-W. von 1456.6 Cal, demnach einen etwas höheren Wert als Weber (1450 Cal)³⁾. Die Elementaranalyse des reinen Kautschuk-Kohlenwasserstoffs, die unseres Wissens noch niemals mit so großen Substanzmengen durchgeführt wurde, bestätigt neuerdings die empirische Formel des ersteren mit $[\text{C}_5\text{H}_8]_x$ ⁴⁾. Die früheren diesbezüglichen Spekulationen des einen von uns⁵⁾ (Kirchhof), die z. T. auf die Analysen von C. Harries⁶⁾ gegründet waren, welcher für wiederholt gereinigten Para als Mittelwert für C 87.85%, für H 12.28% gefunden hatte, was zu einem Verhältnis von C : H = 10 : 16.8 führen würde, sind damit hinfällig geworden.

1) The Chemistry of India Rubber, London 1906, S. 107.

2) Koll.-Ztschr. 27, 311 [1920], 30, 176 [1922].

3) Unter der Annahme, daß die von C. O. Weber hier verwendete Substanz von der gleichen Reinheit war wie sein Produkt l. c. S. 8, nämlich 99.77-prozentig, erhält man für deren Verbrennungswärme ebenfalls 10.700 cal.

4) R. Pummerer und P. A. Burkard, B. 55, 3458 [1922].

5) Koll.-chem. Bhfte. 16, 47 [1922].

6) Untersuchungen über die nat. u. künstl. Kautschukarten, Berlin 1919, S. 7.

B. Verbrennungswärme von Schwefelsäure-Kautschuk.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure hoher Konzentration ($D = 1.71 - 1.84$, entspr. $60 - 66^\circ$ Bé.) auf 5—10-proz. Quellungen von Kautschuk in Benzol oder anderen indifferenten Quellungsmitteln entstehen bekanntlich gelblichweiße, amorphe Umwandlungsprodukte des ersteren (Harries 1910), welche bei ähnlicher empirischen Zusammensetzung ganz andere physikalische und chemische Eigenschaften als dieser aufweisen und daher jedenfalls (innere) Polymere des Kautschuks darstellen (Koll.-Ztschr., l. c.). Es sollte nun festgestellt werden, ob diese Umwandlungsprodukte auch in ihrer Verbrennungswärme von Kautschuk abweichen, ähnlich wie dieser hinsichtlich jener Konstanten von den empirisch gleich zusammengesetzten Terpenen, Pinen und Citren, abweicht (C. O. Weber, l. c.).

Es wurden die Umwandlungsprodukte von mit Aceton entharztem Plantagen-Para (smoked sheet), sowie von prima Kongo-Kautschuk, welche nach sorgfältiger Reinigung (Waschen bis zum Verschwinden der SO_4 -Reaktion, Extraktion mit siedendem Aceton zur Entfernung von Oxydationsprodukten, Trocknen im Vakuum bei 70°) erhalten worden waren, der Verbrennung bzw. der Analyse unterworfen.

Die Bestimmung des Schwefels erfolgte in der für vulkanisierten Kautschuk üblichen Form (vergl. Hinrichsen und Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung, Leipzig 1910, S. 140 ff.).

a) Umwandlungsprodukt von smoked-sheet-Para, aus 5-proz. CCl_4 -Lösung mit H_2SO_4 ($D. = 1.84$) erhalten; unlöslich amorph.

Substanz	1. 0.4026	2. 0.4335	3. 0.4067	Mittel aus 1. u. 3.
Temp.-Erhöhung $^\circ$	1.30	1.39	1.31	
Verbr.-Wärme g-cal	8461	8401	8459	8460

Auf $G + H = 100$ berechnet sich die V.-W. zu 9840 cal, die mol. V.-W. zu 1339 Cal. Die Analyse der Substanz, die analog wie beim Rohgummi erfolgte, ergab die folgenden Werte:

Substanz: 1. 0.4335 g, gef. 1.200 g CO_2 , 0.4036 g H_2O , entspr. C 75.52, H 10.42. — 2. 0.4067 g, gef. 1.1330 g CO_2 , 0.3745 g H_2O , entspr. C 76.04, H 10.31. — Verh. von C:H = 1. 10:16.4, 2. 10:16.1. — Gesamt-S: 0.2560 g, gef. $BaSO_4$ 0.101 g, entspr. S 5.42 bzw. SO_3 13.5.

Da ein Teil des Gesamt-Schwefels als wasserlösliches Sulfat vorliegt, so bleibt für den übrigen Teil nur die Annahme einer Bindung als SO_2 übrig.

Das Verhältnis von C:H im Para-Kautschuk-Umwandlungsprodukt ist das gleiche wie im Roh-Kautschuk, nämlich 10:16. Durch die Schwefelsäure-Umwandlung unter den angeführten Bedingungen findet demnach keine Änderung dieses Verhältnisses statt, wie der eine von uns (Kirchhof) früher annehmen zu müssen glaubte (vergl. Koll.-Ztschr. 30, l. c.). Es wird vielmehr die seinerzeitige Vermutung Harries', daß die empirische Zusammensetzung des Kautschuks im allgemeinen unverändert bleibt, bestätigt gefunden.

b) Umwandlungsprodukt von Kongo-Kautschuk, aus 5-proz. CCl_4 -Lösung mit H_2SO_4 ($D. = 1.84$) dargestellt; unlöslich amorph.

Substanz g	1. 0.4035	2. 0.4017	Ber. auf C + H = 100
Temp.-Erhöhung $^\circ$	1.41	1.40	
Verbr.-Wärme g-cal	9156	9181	9892
Mol. V.-W. Cal für $C_{10}H_{16}$	—	—	1346

Elementaranalyse der Substanz: 1. 0.4035 g, gef. 1.2082 g CO_2 , 0.3940 g H_2O , entspr. C 81.63, H 11.02. — 2. 0.4017 g, gef. 1.1942 g CO_2 , 0.3941 g H_2O , entspr. C 81.04, H 11.11. Verh. von C:H = 1. 10:16.1, 2. 10:16.3. — Gesamt-S: 2.75, wasserlös. Sulfat-S 0.67,

daher org. geb. S 2,08%. — Gesamt-Asche: 2,8, Aschen-S als SO_4 1,50, daher Rein-Asche (SiO_2 , Fe_2O_3) 1,35%.

Daher proz. Zusammensetzung der Original-Substanz: C 81,34, H 11,07, SO_4 (wasserlöslich) 2,0, Asche 1,35, S (org. geb.) 2,08, O (Diff.) 2,15.

Auf asche- und SO_4 -freie Substanz berechnen sich daher: C 84,16, H 11,45, S 2,15, O 2,24.

Dies entspricht sehr angenähert einer empirischen Formel $[\text{C}_{100}\text{H}_{160}]_n\text{SO}_2$.

c) Umwandlungsprodukt von Kongo-Kautschuk, aus einer 10-proz. Quellung in Dichlor-äthylen erhalten mit H_2SO_4 (D. = 1,74). Dieses Produkt ist, obgleich ebenfalls vollkommen amorph, in Benzol u. dergl. Solvenzien noch stark quellbar, bzw. teilweise löslich.

Substanz	1. 0.4985	2. 0.4303	3. 5222	Mittel aus 1. u. 3.
Temp.-Erhöhung °	1.74	1.52	1.82	C + H = 100
Verbr.-Wärme g-cal	9145	9249	9131	9138 (10.075)
Mol. V.-W. Cal für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	—	—	—	1371

Die Analyse der Substanz ergab: Substanz: 1. 0,4935 g, gef. 1,4585 g CO_2 , 0,4711 g H_2O , entspr. C 79,83, H 10,64. — 2. 0,4303 g, gef. 1,2644 g CO_2 , 0,4114 g H_2O , entspr. C 80,25, H 10,70. — Verh. von C : H = 1. 10 : 16,0, 2. 10 : 16,0. — Gesamt-Asche: 5,0, Aschen-S als SO_4 ber. 1,89, Rein-Asche daher 3,1. — Gesamt-S: 2,1, wasserlös. Sulfate als S 2,0.

Daher proz. Zusammensetzung der Original-Substanz: C 80,01, H 10,67, Asche (unlös.) 3,1, SO_4 (wasserlös.) 2,0, S (org. geb.) 2,1, O (Diff.) 2,1.

Diejenige der asche- und SO_4 -freien Substanz berechnet sich daher zu: C + H 95,50, S 2,25, O 2,25.

Diese Zusammensetzung entspricht wieder in großer Annäherung der empirischen Formel $[\text{C}_{100}\text{H}_{160}]_n\text{SO}_2$.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von H. Staudinger und J. Fritsch⁷⁾, wonach wir es beim Kautschuk-Molekül mit einer langen offenen Kette zu tun haben dürften, stellen die obigen Umwandlungsprodukte, wenn wir von der Annahme einer adsorptiven Bindung des sich als SO_2 berechnenden gebundenen Schwefels absehen, ein durch diese Gruppe chemisch verändertes Kautschuk-Molekül dar, analog wie eine derartige Veränderung z. B. durch Chlorschwefel stattfindet⁸⁾. Diese Veränderung ist indessen beim Schwefelsäure-Kautschuk infolge gleichzeitiger Bindungs-Umlagerungen (innere Polymerisation), die sich durch eine beträchtliche Verminderung des Bromadditionsvermögens usw. (l. c.) kundgibt, eine viel tiefer greifende als z. B. die bei der Vulkanisation stattfindende.

C. Thermochemische Vorgänge bei der Umwandlung von Rohgummi in Lösung mittels konz. Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Rohgummi-Quellungen in (gegen H_2SO_4) indifferenten Solvenzien findet Steigerung der Temperatur statt, während gleichzeitig Entwicklung von Schwefeldioxyd zu beobachten ist. Zur Erzielung quantitativer Werte wurde acetone-extrahierter Roh-Kautschuk in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit wechselnden Mengen konz. Schwefelsäure von gleicher Temperatur unter Rühren zusammengebracht. Die Lösung befand sich dabei im Innern eines zylindrischen doppel-

⁷⁾ Ref. Chem. techn. Übersicht d. Ch. Z. 48, 116 [1923]; ferner J. Fritsch, Über die Konstitution des Kautschuks, Dissertat., Zürich 1923.

⁸⁾ Bekanntlich verbindet sich Isopren mit SO_2 zu einer festen, weißen Masse, welche beim Erhitzen sich wieder zersetzt (vergl. Harries, l. c., S. 163). Ob hier eine analoge Verbindung vorliegt, konnte nicht entschieden werden.

wandigen Glasgefäßes von ca. 150 ccm Fassungsraum eingeschlossen. Die Schwefelsäure, die sich in einem kleinen Glasgefäß im Innern befand, wurde nach dem Eintritt konstanter Temperatur durch den durch eine enge Öffnung des Stopfens gehenden Glasrührer entleert und mit der Kautschuklösung in innige Berührung gebracht. Der Temperaturanstieg im Innern wurde bis zum Eintritt konstanter Temperatur verfolgt. Der ganze Apparat befand sich in einem Luftthermostaten bei einer Temperatur von ca. 20°.

a) Smoked-sheet-Para, aceton-extrahiert. 1. 1 g in 60 ccm CCl_4 gelöst + 5 ccm konz. H_2SO_4 (D. = 1.84), maximale Temperaturerhöhung 1.6° nach 60 Min. — 2. 2 g in 100 ccm CCl_4 gelöst + 10 ccm konz. H_2SO_4 , maximale Temperaturerhöhung 4.0° nach 120 Min. — 3. 5 g in 120 ccm CCl_4 + 10 ccm konz. H_2SO_4 , maximale Temperaturerhöhung 7.1° nach 75 Min.

b) Kongo-Kautschuk, aceton-extrahiert. 1. 1 g in 60 ccm CCl_4 gelöst + 5 ccm konz. H_2SO_4 (D. = 1.84), maximale Temperaturerhöhung 1.6° (2.0°) nach 60 (75) Min. — 2. 2 g in 100 ccm CCl_4 gelöst + 10 ccm konz. H_2SO_4 , maximale Temperaturerhöhung 4.2° nach 120 Min. — 3. 5 g in 100 ccm CCl_4 gelöst + 100 ccm konz. H_2SO_4 , maximale Temperaturerhöhung 8.1° nach 70 Min.

Man ersieht hieraus, daß die Temperatursteigerung nahezu proportional mit der Menge des gelösten Kautschuks anwächst, ferner daß sie für Kongo-Kautschuk bei gleicher Konzentration etwas höher als für Para ist. Als Ursache der bedeutenden Reaktionswärme ist wahrscheinlich der teilweise Abbau des hochkolloiden Kautschuk-Moleküls, sicherlich aber die in weiterer Folge auftretende Oxydation der stark depolymerisierten Anteile unter Reduktion der Schwefelsäure zu SO_2 anzusehen (vergl. Koll.-Ztschr., l. c.).

Da indessen die Verbrennungswärme der Schwefelsäure-Umwandlungsprodukte, auch auf chemisch reine Substanz bezogen, wesentlich hinter derjenigen von Rein-Kautschuk zurückbleibt, so muß diese Umwandlung (innere Polymerisation) unter Wärmeabsorption verlaufen, wie dies die folgende Tabelle I zur Anschauung bringt.

Tabelle I.

Substanz	Calor. gef. V.-W. g-cal	Mittel aus Best.	Mol. V.-W. ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ Cal	Desgl. ber. f. 10 C, CO_2 , 16 H, H_2O	Bildungswärme Cal	Autor
Natur-Para, gereinigt	10.669	5	1450	1529	79	C. O. Weber
Ia hell. Pl.-Para, aceton-extr. 99.2%	10.620	4	1446	1529	83	O. Matulke
Desgl. auf chem. reine Subst. ber.	10.700	—	1456.6	1529	72,4	hof
H_2SO_4 -Kautsch. aus smoked-sh.-Para	9.840 ⁹⁾	3	1339	—	—	»
Desgl. aus Kongo-Kautschuk	9.892 ⁹⁾	2	1346	1463 ¹⁰⁾	117	»
Desgl. mit H_2SO_4 (D. = 1.74) erh.	10.075 ⁹⁾	2	1371	1463 ¹⁰⁾	92	»

Die Bildungswärme scheint demnach in dem Maße anzusteigen, als die innere Polymerisation fortschreitet. In diesem Zusammenhang dürfte auch ein Vergleich zwischen der Zahl der ungesättigten Bindungen, der Verbrennungs- bzw. der Bildungswärme sowie der Dichte der in Rede stehenden

⁹⁾ Auf chemisch reine Substanz berechnet.

¹⁰⁾ Berechnet nach der Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_{10}, \text{SO}_2$. SO_2 verbrannt zu $\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$.

Substanzen unter sich bzw. mit Isopren nicht uninteressant sein (vergl. l. c., Anm. 2).

Tabelle II.

Substanz	20 Mol. Isopren [C ₅ H ₈] ₂₀	Vermutl. ein- fachstes Kaut- schuk-Molekül C ₁₀₀ H ₁₆₀	H ₂ SO ₄ -Kautsch. (Kongo) ¹⁾ quell- bar, amorph	H ₂ SO ₄ -Kautsch. (Kongo) ¹⁾ unlösl. amorph
Zahl der unges. Bindungen .	40	20	6.5	5
Mol. Verbr.- Wärme Cal .	unbekannt	1456	1371	1346
Bildungswärme Cal	„ .	72	92	117
Dichte bei 20° .	0.680—0.686	0.920	1.066	1.096

D. Zusammenfassung.

1. Die Verbrennungswärme von chemisch reinem Kultur-Para (Crepe hell) berechnet sich zu rund 10,700 Cal pro g, die mol. V.-W. daher zu 1456 Cal.

2. Die empirische Formel des Para-Kautschuks ist [C₅H₈]_x, demnach identisch mit derjenigen von Kongo-Kautschuk und synthetischem Isopren-Kautschuk (Bestätigung der Untersuchungen R. Pummerers).

3. Die Verbrennungswärme von Schwefelsäure-Kautschuk ist, auch auf chemisch reine Substanz berechnet, wesentlich geringer als diejenige von Roh-Kautschuk und hängt von dem Grade der Umwandlung (inneren Polymerisation) ab.

4. Das Verhältnis von C:H im Schwefelsäure-Kautschuk ist das nämliche wie im Rohgummi (10:16), wodurch die seinerzeitige Vermutung Harries' endgültig bestätigt erscheint. Die empirische Zusammensetzung der untersuchten Umwandlungsprodukte entspricht auf asche- und sulfat-freie Substanz berechnet, sehr angenähert einer Formel [C₁₀₀H₁₆₀]_xSO₂.

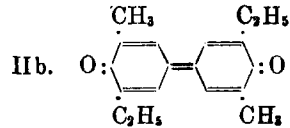
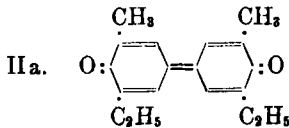
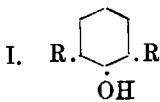
5. Die Schwefelsäure-Einwirkung auf entharzten Rohgummi in Lösung von indifferenten Solvenzien (CCl₄ usw.) verläuft unter positiver Wärmetönung, die dem Gehalt von ungelöstem Kautschuk angenähert proportional ist unter teilweiser Depolymerisation und Oxydation desselben.

6. Der Umwandlungsprozeß selbst (innere Polymerisation) scheint indessen mit einer Wärmeabsorption (Erhöhung der Bildungswärme) verbunden zu sein.

253. K. v. Auwers und G. Wittig: Über Diphenochinone.

(Eingegangen am 12. Juni 1924.)

Nur wenige einkernige Phenole konnten bisher durch Oxydation unmittelbar in Diphenochinone übergeführt werden, nämlich die *symm.* Dialkyläther des Pyrogallols und das *vic. m*-Xylenol¹⁾, d. h. Verbindungen vom Typus I. Dagegen ist für die Umwandlung von *p, p'*-Dioxydiphenylen in Diphenochinone, wie Willstätter und Kalb²⁾ zeigten, die Anwesenheit zweier *ortho*-Substituenten nicht erforderlich.



¹⁾ [C₁₀₀H₁₆₀]_xSO₂.

¹⁾ Auwers und Markovits, B. 38, 226 [1905], 41, 2332 [1908]; s. dort auch Literatur über das Coerulignon.

²⁾ B. 38, 1232 [1905].