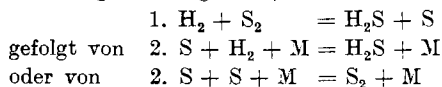
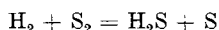


Das macht die Scheidung in die $H_2 + S_2$ und $H_2 + S_6$ unsicher. Es würde natürlich gar keine Schwierigkeiten bieten, für sie eine vernünftige Reaktionsfolge anzugeben, etwa

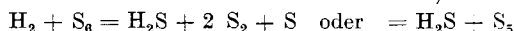


und etwa ähnliches für $H_2 + S_6$.

Aber es ist natürlich unmöglich, dass eine Reaktion mit einer „Aktivierungswärme“ von 52 000 cal bei 450—500° mit so grosser Geschwindigkeit verläuft, Stosszahl \times sterischer Faktor müsste $10^{14,4}$ sein, während allenfalls $10^{11,4}$ möglich wäre. Die Reaktion müsste also eine Kettenreaktion sein — und dann ist nicht einzusehen, warum ein nach



entstandenes S-Atom keine Ketten liefern soll, ein nach



gebildeten S oder S_5 das tun soll.

Nach alledem ist vielleicht anzunehmen, dass zunächst an der Wand eine Reaktion statthat, die, bei 450° beginnend, bei steigender Temperatur zu einer sich mehr und mehr verzweigenden Kette ausartet. Das irgendwie näher zu analysieren, dazu reicht freilich das Material nicht aus, doch dürfte dies die wahrscheinlichste Deutung der Beobachtungen sein.

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen für die ausgezeichneten Ratschläge, die er mir stets in liebenswürdigster Weise erteilte.

St. Aubin, Neuchâtel.

92. Les propriétés de polymères supérieurs en solution. III.

Action de la lumière ultra-violette sur le caoutchouc dissous

par Kurt H. Meyer et Cesare Ferri.

(16. V. 36.)

L'action des radiations ultra-violettes sur le caoutchouc a fait l'objet de toute une série de recherches. D'après A. van Rossem¹⁾, le caoutchouc se dépolymériserait sous l'action de la lumière. Asano²⁾, par contre, pense que, selon sa longueur d'onde, la lumière ultra-violette peut provoquer tantôt une polymérisation, tantôt une dépolymérisation. Plus récemment, Dogatkin et Pantschenkow³⁾ ont

¹⁾ India Rubber J. 48, 172 (1914).

²⁾ India Rubber J. 70, 307 (1925).

³⁾ Koll. Z. 65, 350 (1933).

fait des expériences dans une atmosphère d'azote, au cours desquelles ils ont constaté une forte diminution de la viscosité. Ils en tirent la conclusion que l'action de la lumière peut provoquer une dépolymérisation et une dégradation micellaire.

Nous avons repris l'étude de l'action de la lumière ultra-violette sur le caoutchouc pour vérifier si les doubles liaisons cis du caoutchouc subissent une transposition en trans, car nombreux sont les cas où la lumière produit ces transpositions cis-trans. Dans le cas du caoutchouc, on devrait obtenir alors, ou bien un hydrocarbure dans le genre de la gutta-percha, ou bien, si la lumière provoque l'établissement d'une espèce d'équilibre cis-trans, un hydrocarbure à doubles liaisons cis et trans réparties irrégulièrement.

Dans nos expériences, nous avons travaillé rigoureusement à l'abri de l'oxygène, puisque, il y a quelques années déjà, *V. Henri*¹⁾ a constaté que la lumière ultra-violette active fortement l'oxydation du caoutchouc. On sait d'autre part que l'oxydation provoque une diminution de la longueur des chaînes, ce qui peut modifier considérablement les propriétés physiques, par exemple la viscosité, et ce qui pourrait voiler l'effet produit par la lumière.

Nous avons soumis à une exposition prolongée à la lumière une solution diluée de caoutchouc faiblement malaxé, dans du cyclohexane. La solution s'est transformée en une gelée élastique que nous n'avons pas pu redissoudre par addition ni de cyclohexane, ni d'autres dissolvants. Cette gelée se comporte à peu près comme le produit obtenu par réaction de petites quantités de chlorure de soufre sur une solution diluée de caoutchouc.

La gelée obtenue par l'exposition à la lumière ressemble à s'y méprendre au « gel de caoutchouc »²⁾ présent dans le caoutchouc naturel. Mais elle s'en distingue par son comportement vis-à-vis de dissolvants, car le gel de caoutchouc est facilement soluble dans un mélange de toluène avec un peu d'alcool butylique.

Si les deux gels présentent de l'imbibition limitée, la cause doit en être cherchée dans des phénomènes différents pour ces deux corps. Nous pensons que le « gel de caoutchouc » est formé de longues chaînes avec, par place, des points d'oxydation. Dans un dissolvant apolaire, ces points polaires s'accrochent les uns aux autres, tout comme les fonctions carboxyle d'acides gras supérieurs dans des dissolvants apolaires. Il en résulte un réseau tridimensionnel lâche bâti par l'intervention de ces *liaisons entre dipôles* (hydroxyl-bond) de *Bernal*³⁾. Ces liaisons peuvent être rompues par addition de

¹⁾ Caoutchouc et Guttapercha 7, 4371 (1910).

²⁾ « Gel-Kautschuk » de *Pummerer*, obtenu à partir du caoutchouc brut par extraction par l'éther de la partie soluble (« Sol-Kautschuk »). B. 61, 1584 (1928). Des gelées analogues s'obtiennent également par extraction benzénique.

³⁾ Proc. Royal Soc. [A] 151, 314 (1935).

molécules hydroxylées; il s'établit alors des liaisons entre les points oxygénés du caoutchouc et les hydroxyles du dissolvant.

Par ailleurs, le comportement de notre produit impose la conclusion que, dans cette gelée, les chaînes primitives se trouvent groupées en un réseau tridimensionnel, par l'établissement de *liaisons chimiques* transversales entre les chaînes. *La lumière a provoqué une espèce de « vulcanisation » par polymérisation irrégulière.* Nous supposons que ces liaisons transversales interviennent entre les doubles liaisons primitives. Nous n'avons pu constater aucun indice d'une transposition cis-trans. Au contraire, la gelée desséchée, qui a les propriétés mécaniques d'un caoutchouc faiblement vulcanisé, donne, lorsqu'on l'étire, nettement les interférences du caoutchouc primitif. Il en résulte qu'il n'y a même pas eu transposition partielle des doubles liaisons puisque, dans ce cas, on aurait observé des irrégularités dans le réseau.

Dans une autre expérience, au cours de laquelle la présence de l'oxygène n'était pas rigoureusement exclue, nous avons observé une forte diminution de la viscosité. Après une longue exposition à la lumière, nous avons obtenu, par évaporation du cyclohexane, un produit gluant, visqueux, qui n'avait plus rien du caoutchouc. Ce produit contenait environ 7% d'oxygène. Étendu sur du verre, et exposé quelque temps à l'air, le produit se recouvre d'un film solide, insoluble dans tous les dissolvants. Ce phénomène est absolument comparable à celui de la dessiccation de l'huile de lin.

Les résultats de nos expériences rendent, selon nous, assez probable que la diminution de la viscosité observée par *Dogatkin* et *Pantschenkow* après une exposition de courte durée provenait d'une dégradation due à la présence de traces d'oxygène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Comme matière première, nous avons employé un caoutchouc que *M. A. van Rossem* a eu la grande obligeance de nous remettre. Ce caoutchouc avait été obtenu par coagulation de latex lavé et centrifugé trois fois; il avait été malaxé. L'analyse centésimale a donné les chiffres calculés pour C_5H_8 . En solution dans le cyclohexane à la concentration de 1 gr. par 100 cm³, la viscosité relative de ce caoutchouc était de $\eta_{rel} = 6,3$; à la concentration 2,5 gr. par 100 cm³; $\eta_{rel} = 51,3$ (20°).

Pour caractériser des produits de poids moléculaire très élevé à l'aide de la viscosité, nous considérons la viscosité dite propre (« *Eigenviskosität* ») comme beaucoup plus indiquée que la viscosité relative; cette viscosité « propre » a été introduite par *Fikentscher* et est employée par exemple par l'*I. G. Farbenindustrie A. G.* pour caractériser les dérivés cellulosiques et les produits de polymérisa-

tion qu'elle prépare¹). En effet, la viscosité relative varie passablement en fonction de la concentration, tandis que la viscosité propre est pour ainsi dire constante. Cette viscosité propre est tirée de l'équation empirique:

$$\log z = \left(\frac{75 k^2}{1 + 1,5 k \cdot C} + k \right) C$$

où z = viscosité relative, C = concentration en gr. par 100 cm³ de solution, k = viscosité propre.

En général, on indique la viscosité propre multipliée par 1000, c'est-à-dire $k \times 10^3$. Pour notre produit il résulte des deux valeurs indiquées pour η_{rel} une valeur de $k \times 10^3 = 103$.

Le dissolvant, cyclohexane, a été débarrassé de toute trace de benzène par agitation avec un mélange sulfonitrique; il a été lavé soigneusement avec de l'eau et distillé dans un courant d'azote privé d'oxygène. Une fois distillé, le dissolvant était conservé rigoureusement à l'abri de l'air; la dissolution du caoutchouc se faisait dans une atmosphère d'azote.

Comme vase-laboratoire, nous avons employé un erlenmeyer en quartz, de 220 cm³. Il était fermé par un bouchon muni de 3 trous; dans deux de ces trous était fixé un réfrigérant interne sous forme d'une spirale de verre parcourue par un courant d'eau froide. La troisième ouverture portait un tube aboutissant à un tube en U, rempli d'eau. Dans la branche extérieure du tube en U, on faisait barboter un courant ininterrompu d'azote.

Ce dispositif permet au contenu du flacon de changer de volume lors des variations de température. Le bouchon avait été purgé d'air par un séjour dans le vide, dans la paraffine liquide, jusqu'à cessation complète de tout dégagement gazeux. Enfin, il était encore enduit de collodion.

Pour les essais, le récipient était entièrement rempli de la solution à 5% dans une atmosphère d'azote et exposé d'une façon ininterrompue, pendant 10 jours, à 5 cm. de distance, au rayonnement d'une lampe à mercure en quartz de 300 watts. Après ce laps de temps, le liquide visqueux primitif s'était transformé en une gelée homogène, insoluble dans tous les dissolvants ou mélanges dissolvants. Cette gelée se liquéfiait par contre après un repos de plusieurs jours sous du chloroforme à la lumière; nous considérons cette transformation comme résultant d'une dégradation secondaire.

Par évaporation, nous avons débarrassé cette gelée du dissolvant; le produit obtenu avait tout à fait l'aspect du produit primitif. Étiré et examiné avec des rayons X, il présente des interférences et le diagramme obtenu est également identique au diagramme primitif.

Deux expériences avec des solutions de 5 gr. par 100 cm³, dans lesquelles l'oxygène n'était pas rigoureusement éliminé, ont donné un résultat très différent: la viscosité a diminué très rapidement. A la fin de l'expérience, la viscosité relative d'une solution de 2,5 gr. par 100 cm³ dans le cyclohexane n'était plus que de 1,46, ce qui correspond à une viscosité propre de $k \times 10^3 = 25$. Par évaporation, on a obtenu une pâte gluante; à l'analyse centésimale, on a trouvé 81,9% C et 11% H. Elle contenait donc 7,1% d'oxygène. Exposée à l'air, elle s'est recouverte en quelques jours d'une pellicule solide insoluble.

Genève, Laboratoire de Chimie inorganique
et organique.

¹) Cellulosechemie **13**, 58 (1932); voir aussi « Die Messung der Viskosität solvatisierter Sole », Selbstverlag der I. G.