getrocknet und alsdann der Wirkung des Ammoniaks ausgesetzt. Es erschienen beim Eintauchen in konzentrierte Ammoniaklösung deutliche Bilder. Auch über Ammoniakdampf erschienen die Skalen sehr deutlich, wenn hierbei auch keineswegs auch nur annähernd so große Bildkontraste auftraten wie auf den nicht bromierten Schichten. Diese Unterschiede möchte ich indessen durchaus nicht ohne weiteres auf Rechnung der Zerstörung des chemischen Bildes schieben, sondern die relativ schwache Ausbildung der differenzierten Reifungerscheinungen auf den mit Brom behandelten Platten hat offensichtlich wenigstens ihre hauptsächlichste Ursache in der starken Diffusionsbehinderung infolge der Gelatineergerbung durch das Brom. Man beobachtet dies besonders deutlich bei der Einwirkung des dampfförmigen Ammoniaks auf die mit Brom be-

handelten Platten. Nach etwa einer halben Stunde sieht man in der Aufsicht sowohl wie in der Durchsicht das Bild sehr deutlich, nach längerer Einwirkung wird das Bild aber wieder schwächer und verschwindet ganz unter einer dünnen, trocken abreibbaren Schicht von Bromsilber, das offenbar aus der Gelatine herausgewandert ist¹⁷⁾. Nach dem Abreiben dieses Bromsilberstaubes trat das Reifungsbild wieder deutlich hervor.

¹⁷⁾ Diese Herauswanderung des Bromsilbers aus der Gelatine und die damit verbundene Formung der Gelatine beschrieb ich schon früher (Koll.-Zeitschr. 9, 241 (1911)). R. Ed. Liesegang machte mich bei der Besichtigung meiner Präparate zur vorliegenden Arbeit darauf aufmerksam, daß diese Herauswanderung des intermediär gelösten Bromsilbers, die auch bei den in den Figuren 1—3 dargestellten Platten deutlich zu beobachten ist, von großer Bedeutung für die Reifungerscheinungen bei der Ammoniak-Entwicklung selbst ist.

Beiträge zur Chemie des Kautschuks, IV.

Einfluß niedriger Temperaturen auf die Geschwindigkeit der Heißvulkanisation und die Nachvulkanisation.

Von D. Spence (Akron, Ohio).

(Eingegangen am 27. April 1912)

Den Anstoß zu vorliegender Publikation gab ein kürzlich veröffentlichter Vortrag¹⁾, in dem die Frage einer Vulkanisation des Kautschuks mit Schwefel bei Temperaturen unterhalb der in der Praxis gebräuchlichen behandelt wird. Vor etwas mehr als einem Jahre unternahmen wir selbst ziemlich eingehende Untersuchungen in dieser Richtung, und wir glauben, daß die Resultate jener Arbeit, mit der wir uns im folgenden befassen werden, von Interesse sein dürften zur Aufklärung dieser nicht unwichtigen Frage.

Wie wenig Positives eigentlich über diesen Gegenstand bekannt ist, ist wohl bei einer vorsichtigen und kritischen Betrachtung der Hauptpunkte, die in der dem oben erwähnten Vortrage folgenden Diskussion vorgebracht wurden, ohne weiteres ersichtlich. Was am deutlichsten aus diesem Meinungs austausch hervorgeht, ist, daß eben dieses Problem noch nie eingehendem und genauem Studium, das zu entschiedenem, bestimmten Schlußfolgerungen berechtigen könnte, unterworfen worden ist.

J. Minder²⁾ behauptete 1900 schon festgestellt zu haben, daß Vulkanisation des Kaut-

schuks mit Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. — Leider sind seine Untersuchungsmethoden nichts weniger als einwandfrei, und die erhaltenen Resultate sind unvollständig. Andererseits hat C. O. Weber³⁾ seine Gründe ins Feld geführt, die ihn zur Annahme bewogen, daß Vulkanisation mit Schwefel bei Zimmertemperatur nicht stattfindet. Es ist wohl das Verdienst von F. W. Hinrichsen⁴⁾, als erster eine systematische Untersuchung dieses Gegenstandes unternommen zu haben, der Bedeutung beigemessen werden kann. Er stellte nämlich fest, daß bei Temperaturen oberhalb 70° C die Menge des nicht extrahierbaren Schwefels zunimmt. Das gleiche Resultat erhielt er mit einer ähnlichen Probe, die bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt blieb. F. W. Hinrichsen erwähnt jedoch in seiner Arbeit nichts in bezug auf den Endzustand der Proben, in denen er eine Zunahme von nicht extrahierbarem Schwefel feststellte. Wie wir weiter unten zeigen werden, ist dies jedoch ein Faktor, mit dem unbedingt gerechnet werden muß, bevor Ergebnisse von Untersuchungen dieser Art zu weitgehenden

¹⁾ The Rubber Industry (London 1911), 306.

²⁾ Gummi-Ztg. 14, 248 (1900).

³⁾ The Chemistry of India Rubber (London 1902), 106.

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 8, 245 (1911).

Schlußfolgerungen herangezogen werden dürfen. — Die allgemeine Richtung der verschiedenen Theorien, die vielfach miteinander in Widerspruch stehen, scheint also dahin zu gehen, daß Vulkanisation mit Schwefel stattfinden kann — und auch stattfindet — bei Temperaturen unterhalb denen, die in der Praxis gewöhnlich zur Verwendung kommen. Bis zu welchem Grade und mit welcher Regelmäßigkeit ein Vulkanisationsprozeß bei verschiedenen Temperaturen vor sich geht, ist allerdings nicht bekannt. Andererseits haben wir über die Frage der Vulkanisation mit Schwefel bei Zimmertemperatur, die besonders vom Standpunkt der sog. „Nachvulkanisation“ von Kautschukwaren von Interesse ist, gar kein zuverlässiges Material angetroffen.

Ob wir nun die Reaktion als eine physikalisch-chemische, eine chemische oder als beides ansehen, so hat die Annahme, daß Vulkanisation schon bei niedrigeren Temperaturen als den gebräuchlichen Vulkanisationstemperaturen vor sich geht, eigentlich nichts Außerordentliches an sich. Wir wissen nämlich, daß, wenn zwei chemische Substanzen, die miteinander zu reagieren vermögen, unter den zur Reaktion erforderlichen Bedingungen zusammengebracht werden, die Reaktionsgeschwindigkeit regelmäßig und schnell mit der Temperatur wächst. Nur in Fällen⁵⁾, wo die Reaktionsgeschwindigkeit durch sekundäre Reaktionen gestört oder sonst beeinflusst wird — das Resultat der Temperaturerhöhung — konstatieren wir, daß eine Temperaturerhöhung nicht eine stufenweise fortschreitende, regelmäßige Reaktionsbeschleunigung zur Folge hat, und daß eine mehr oder weniger bestimmte „Reaktionstemperatur“ wahrgenommen werden kann⁶⁾. Bei Temperaturen unterhalb dieser Reaktionstemperatur geht die Reaktion mit unendlicher Langsamkeit vor sich, während die Reaktion bei oberhalb liegenden Temperaturen mit meßbar gesteigerter Geschwindigkeit fortschreitet. Einen analogen Fall haben wir in dem Verhalten der Enzyme der Temperatur gegenüber, wo für jedes Enzym eine Optimum Temperatur erreicht wird. Hier wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch weitere

Temperaturerhöhungen verkleinert anstatt vergrößert. Auch in diesem Falle also erleidet ein zur Reaktionsgeschwindigkeit beitragender Faktor eine stufenweise erfolgende Aenderung, sobald wir zu Temperaturen oberhalb dieser Optimumtemperatur gelangen.

Was nun den Temperatureinfluß auf die Geschwindigkeit der Vulkanisation mit Schwefel anbetrifft, so erscheint C. O. Weber's Theorie auf den ersten Blick plausibel. C. O. Weber nimmt bekanntlich an, daß die Vulkanisation bei einer gegebenen Temperatur von dem Dissoziationsgrad des Schwefels bei dieser Temperatur bestimmt wird; d. h. von dem relativen Verhältnis der S_8 -Moleküle zu den S_2 -Molekülen. Bei näherer Betrachtung jedoch ist diese Annahme kaum übereinstimmend mit den bekannten Tatsachen und wird auch von unseren Versuchen nicht bestätigt.

Wer je Gelegenheit gehabt hat, den Einfluß der Temperatur während der verschiedenen Manipulationen, denen Kautschukmischungen während der Fabrikation unterworfen werden, zu studieren, ist sicher zu der Erkenntnis gekommen, daß irgendeine der gewöhnlichen Mischungen sich Temperaturen gegenüber, die bedeutend höher sind als die Lufttemperatur, sehr indifferent verhält. Eine Mischung kann solchen Temperaturen während ziemlich langer Zeit ausgesetzt werden, ohne daß auch nur eine einigermaßen bemerkbare Vulkanisation stattfindet⁷⁾. Es ist uns in der Tat nie gelungen, eine meßbare Vulkanisation festzustellen, bevor der eigentliche Vulkanisationsprozeß einsetzte, mit Ausnahme von Fällen, wo mit schnell vulkanisierenden Mischungen gearbeitet wurde, und diese beim Durchpressen durch die Schlauchmaschine oder den Kalandar überhitzt und folglich „totgebrannt“ wurden. In solchen Fällen ist von uns 0,5—0,6 Proz. chemisch gebundener Schwefel gefunden worden. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß die Mischungen in solchen Fällen immer auf Temperaturen von nicht unter 80° C gebracht worden waren. Andererseits haben wir freiwillige Vulkanisation oder Nachvulkanisation von Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie von vielen anderen Forschern beobachtet worden sein soll, nur in unrichtig gewählten oder übervulkanisierten Mischungen feststellen können. In solchen Proben ist eine Zunahme von nicht extrahierbarem Schwefel wahrnehmbar, was jedoch auf Zersetzung der Proben

⁵⁾ Es sind einige vereinzelte Fälle bekannt, wo die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, berechnet aus der Geschwindigkeitskonstante K , verlangsamt wird bei weiterer Temperaturerhöhung oberhalb eines gewissen Punktes. Wie wir angedeutet haben, ist eine Erklärung dieser Erscheinung wahrscheinlich in störend einwirkenden, sekundären Reaktionen zu suchen.

⁶⁾ L. Meyer, *Dynamik d. Atome* (Breslau 1883), 417.

⁷⁾ Wir sprechen hier von Vulkanisation im chemischen Sinne nur.

zurückzuführen ist. In einer aus Parakautschuk und Schwefel hergestellten und richtig vulkanisierten Probe haben wir nach sechsjährigem Lagern⁸⁾ praktisch den gleichen Gehalt an gebundenem Schwefel festgestellt als die Probe anfänglich enthielt.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Ausdehnung einer bei Temperaturen unterhalb der gebräuchlichen Vulkanisationstemperaturen stattfindenden Vulkanisation jedenfalls bedeutend überschätzt worden ist. Die von uns zum Zwecke der Aufklärung dieser Frage unternommenen Versuche haben nicht nur diese Schlußfolgerung auf die überzeugendste Weise bestätigt, sondern sie haben auch einige neue, äußerst interessante Punkte ans Licht gefördert in bezug auf den Charakter des Vulkanisationsprozesses im allgemeinen.

Im folgenden wollen wir uns eingehender mit diesen Punkten befassen.

Unsere Arbeit umfaßt zunächst eine Untersuchung der sog. „Nachvulkanisation“ des Kautschuks. Zu diesem Zwecke wurden unvulkanisierte und vulkanisierte Proben während mehrerer Monaten verschiedenen atmosphärischen Bedingungen und Temperaturen ausgesetzt, und die stattfindenden Zustandsänderungen durch vollständige Analyse bestimmt. In einer weiteren Untersuchungsreihe wurden dann zwei richtig gewählte Mischungen während neun Tagen in Thermostaten dem Einfluß von oberhalb der Lufttemperatur liegenden Temperaturen unterworfen. Die Thermostaten wurden beständig auf Temperaturen von 50°, 65°, 80°, 95° und 110° C. resp. gehalten. Die während 1, 3, 6 und 9 Tagen bewirkte Vulkanisation wurde durch Analyse bestimmt. Im experimentellen Teil befindet sich übrigens eine ausführliche Beschreibung der experimentellen Bedingungen, der erhaltenen Resultate, und der von diesen Resultaten gezeichneten Temperaturkurven.

In der ersten Versuchsreihe wurden zwei typische, repräsentative Mischungen untersucht. Die eine dieser Mischungen bestand aus gut gereinigtem Kautschuk und Schwefel; sie vulkanisierte langsam, zersetzte sich aber schnell. Das andere war eine schnell vulkanisierende Mischung von Kautschuk und Schwefel, die sogar heute noch keine Spuren von Zersetzung zeigt.

⁸⁾ Eine Abnahme des freien Schwefels konnte festgestellt werden. Die Zunahme des gebundenen Schwefels war so gering, daß sie sich innerhalb der Grenzen experimenteller Fehler befindet.

Wie hauptsächlich die in Tabelle II gegebenen Werte zeigen, ist die während einer Periode von drei Monaten stattfindende Vulkanisation in einer den gewöhnlichen, atmosphärischen Bedingungen ausgesetzten Probe sehr gering, gleichgültig, ob diese dem Sonnenlicht ausgesetzt war oder im Dunkeln aufbewahrt wurde. In all diesen Proben konnte keine Zersetzung wahrgenommen werden. Die Änderungen im Gehalt an nicht extrahierbarem Schwefel in unvulkanisierten, untervulkanisierten und normal vulkanisierten Proben sind verschwindend klein und können sehr gut mit Versuchsfehlern erklärt werden. Andererseits zeigen die übervulkanisierten Proben, ebenso alle Proben, die im Thermostat einer Temperatur von 40° C ausgesetzt waren, eine geringe, wenn überhaupt wahrnehmbare Zunahme des gebundenen Schwefels. Diese Zunahme ist jedoch⁹⁾ äußerst gering, mit Ausnahme von übervulkanisierten Proben, wo sich wahrscheinlich teilweise Autoxydation und Zersetzung eingestellt hatten⁹⁾.

Ganz anders dagegen waren die Ergebnisse mit der anderen Mischung, in der sich Zersetzung einstellte. Eine Nachvulkanisation war hier am wenigsten zu erwarten, da ja die Vulkanisationsgeschwindigkeit dieser Mischung klein war. Dennoch war gerade hier eine meßbare, in einigen Fällen sogar bedeutende Zunahme in der Menge des nicht extrahierbaren Schwefels wahrzunehmen. Diese Zunahme war unbedeutend in unvulkanisierten Proben, und am ausgesprochensten in den Proben, die einer Temperatur von 40° C ausgesetzt waren. Auf den ersten Blick erscheinen diese Resultate merkwürdig, bei näherer Betrachtung stellt sich jedoch heraus, daß alle diese Proben, mit Ausnahme des unvulkanisierten Materials, sich im Zustande erheblicher Zersetzung befanden. Dies wurde durch mechanische und andere Versuche bestätigt und kommt auch zum Ausdruck bei einem Vergleiche des Harzgehaltes der verschiedenen Proben (Tabelle III und IV).

Aus Obigem ist leicht ersichtlich, daß, wenn etwas Praktisches erreicht werden soll, in der Untersuchung der Nachvulkanisation oder des Vulkanisationsprozesses überhaupt, die Möglichkeit einer Zersetzung des Materials absolut

⁹⁾ Als übervulkanisiert bezeichnen wir ein Material, das so lange vulkanisiert wurde, daß der Punkt, wo sonst die Vulkanisation dem Kautschuk die höchsten physikalischen Eigenschaften verleiht, überschritten worden ist. Dieser Zustand ist in der Fabrikation sehr wohl bekannt. Eine der charakteristischen Eigenschaften solcher Waren ist ihre ausgesprochene Neigung zur Zersetzung.

eliminiert werden muß. Es ist wohl gerade dieser Punkt, der für die sich widersprechenden Resultate der verschiedenen bis jetzt ausgeführten Forschungen verantwortlich gemacht werden muß. Im Falle die Zersetzung verhindert werden kann, so ist, wie die obigen Ergebnisse zeigen, der Fortschritt der Vulkanisation in Proben, die Temperaturen bis zu 40°C ausgesetzt wurden, so gering, daß er für praktische Zwecke wohl vernachlässigt werden kann. Sogar das Sonnenlicht scheint keinen merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuüben, wenn Autoxydation und Zersetzung ausgeschlossen sind.

Die Werte und Kurven unserer zweiten Versuchsreihe erbringen weiteren Beweis für obige Schlußfolgerungen. Hier nämlich finden wir, daß Vulkanisation bei Temperaturen von $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ so gering ist, daß ihre Ausdehnung sogar nach neun Tagen kaum bestimmbar ist, während die Vulkanisation bei 80°C in der gleichen Zeitperiode ganz bedeutend ist.

Eine Betrachtung der in der zweiten Versuchsreihe erhaltenen Kurven erweckt auf den ersten Blick den Eindruck, daß irgendwo in der Nähe von 60°C eine „Reaktionstemperatur“ liegt, und daß die Vulkanisation bei Temperaturen, die darüber liegen, sehr schnell vor sich geht, während bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur praktisch keine Vulkanisation stattfindet. Eine solche Uebergangstemperatur wäre von außerordentlichem Interesse, da sie darauf hindeuten würde, daß, bevor eine chemische Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefel stattfindet, gewisse Bedingungen erfüllt werden müssen, die sich bei einer Temperatur von ungefähr 60°C oder darüber schnell einstellen. Eine solche Bedingung dürfte eine Erklärung finden durch die Theorie der Schwefeladsorption. Berechnungen des Temperaturkoeffizienten aus den Kurven und den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bei Temperaturen von 65° , 80° und 95°C resp. deuten in der Tat darauf hin, daß die durch 10° Temperatursteigerung zwischen $65\text{--}80^{\circ}$ bewirkte Geschwindigkeitsänderung in keinem Verhältnis steht und ungleich größer ist, als die zwischen $80\text{--}95^{\circ}\text{C}$ beobachtete Aenderung. Dies legt die Annahme nahe, daß eine mehr oder weniger plötzliche Geschwindigkeitserhöhung stattfindet bei einem Punkt, der irgendwo zwischen den beiden ersten Temperaturen liegt. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit so bedeutend ist, daß wir zögern, irgendwelche weitgehenden Schlußfolgerungen zu ziehen von

unseren sonst gewiß anregungsvollen Resultaten, solange nicht eine gründliche Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen $50\text{--}80^{\circ}$ gemacht worden ist, die sich wohl über eine Versuchszeit von Wochen anstatt von Tagen erstrecken dürfte. Den Plan für eine solch weitgehende und gründliche Untersuchung haben wir bereits entworfen, und wir möchten uns deshalb das Recht zur Erforschung dieses interessanten Gebietes einstweilen vorbehalten.

Zum Schluß dürfte unsere Arbeit auch noch beitragen zur Richtigstellung einer allgemein verbreiteten Ansicht, die sich seit Höhn und Minder in der Literatur erhalten hat. Es handelt sich um die Annahme, daß es unmöglich sei, Kautschuk so zu vulkanisieren, daß aller freier Schwefel verschwindet. Wir haben hier gezeigt, daß sich dies erreichen läßt, und zwar bei Temperaturen unterhalb der gewöhnlichen Vulkanisationstemperaturen. Die einzigen Erfordernisse hierzu sind: Gebührende Berücksichtigung der zu erfolgreicher Vulkanisation nötigen Faktoren und genügend Zeit.

Dieser Punkt ist von besonderer Wichtigkeit, da er einen der stärksten Beweisgründe, die zur Verteidigung der Theorie einer physikalisch-chemischen Adsorption des gebundenen Vulkanisationsschwefels ins Feld geführt worden sind, aus dem Wege räumt.

Experimenteller Teil.

I. Vulkanisation mit Schwefel bei gewöhnlichen atmosphärischen Temperaturen.

Vor etwas mehr als Jahresfrist präparierten wir Proben von zwei sorgfältig gewählten Mischungen. Beide Mischungen bestanden aus teilweise gereinigtem Kautschuk und ungefähr 9 Proz. Schwefel. Die Proben wurden in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Um die Untersuchung so umfassend und verständlich als möglich zu gestalten, wurden die Mischungen absichtlich so gewählt, daß zwei ganz bestimmte und in ihren Eigenschaften soviel als möglich verschiedene Typen erhalten wurden. Die erste war eine langsam vulkanisierende, sich aber schnell zersetzende Mischung, die zweite dagegen eine schnell vulkanisierende Mischung, von der wir erfahrungsgemäß wußten, daß sie auch nach längerer Zeit einer Zersetzung widerstehen würde. Um das Gebiet unserer Forschung noch zu erweitern, wurden die Versuche sowohl auf unvulkanisiertes, untermulkanisiertes, übervulkanisiertes, als auch normal

vulkanisiertes Material ausgedehnt. Auf Grund früherer Erfahrungen war nämlich anzunehmen, daß die in jedem Falle zu erwartenden Resultate wohl kaum gleichmäßig sein würden¹⁰⁾. Proben dieser Mischungen wurden dann während drei Monaten a) bei Zimmertemperatur, b) im Sonnenlicht, c) im Thermostat im Dunkeln bei 40°C, aufbewahrt. In jedem Falle wurde das Material

¹⁰⁾ Es würde zu weit führen, uns hier in eine Besprechung der drei erwähnten, bestimmten Typen von vulkanisiertem Material — deren charakteristische Vorteile und Nachteile — einzulassen. Es mag hier bloß angedeutet werden, daß jeder dieser Typen seine besonderen charakteristischen Eigenschaften besitzt und in der Fabrikation leicht erkannt werden kann.

bevor und nach dieser dreimonatlichen Behandlung sorgfältig analysiert und die während dieser Zeit im Schwefelgehalt bewirkten Aenderungen bestimmt. Die Schwefelbestimmung geschah nach der Methode von Carius. Der freie Schwefel wurde in allen Fällen während 48 Stunden mit Azeton im Soxhlet extrahiert und der „gebundene“ Schwefel nach vollständiger Entfernung der letzten Spuren des Extraktionsmittels in vacuo bestimmt.

Die während der dreimonatlichen Versuchszeit stattgefundenen Veränderungen in der Verteilung des Schwefels in den verschiedenen Proben sind in Tabellen I und II wiedergegeben.

Tabelle I

Aenderung in Gesamtschwefel und gebundenem Schwefel
bei der Autovulkanisation. Mischung I

Experimental-Bedingungen	Unvulkanisiert			Untervulkanisiert			Normalvulkanisiert			Uebervulkanisiert		
	Gesamt-Schwefel Proz.	Gebund. Schwefel Proz.	Zunahme d. gebund. Schwefels	Gesamt-Schwefel Proz.	Gebund. Schwefel Proz.	Zunahme d. gebund. Schwefels	Gesamt-Schwefel Proz.	Gebund. Schwefel Proz.	Zunahme d. gebund. Schwefels	Gesamt-Schwefel Proz.	Gebund. Schwefel Proz.	Zunahme d. gebund. Schwefels
Originalwerte:	8,88	Null	—	8,53	3,05	—	8,60	4,32	—	8,46	5,91	—
Probe in der Dunkelkammer (3 Monate) (a)	8,45	0,05	0,05	8,43	3,71	0,66	8,51	5,01	0,69	8,52	6,56	0,65
Prob. d. Sonnenlicht ausgesetzt (3 Monate) (b)	7,84	0,07	0,07	7,95	3,64	0,59	7,64	4,94	0,62	7,53	6,50	0,59
Probe im Thermostat (3 Monate, 40°C) (c)	8,30	0,11	0,11	8,40	4,14	1,09	8,47	5,46	1,14	8,29	7,02	1,11

Tabelle II

Aenderung in Gesamtschwefel und gebundenem Schwefel
bei der Autovulkanisation. Mischung II

Experimental-Bedingungen:	Unvulkanisiert			Untervulkanisiert			Normalvulkanisiert			Uebervulkanisiert		
	Gesamt-Schwefel Proz.	Gebund. Schwefel Proz.	Zunahme d. gebund. Schwefels	Gesamt-Schwefel Proz.	Gebund. Schwefel Proz.	Zunahme d. gebund. Schwefels	Gesamt-Schwefel Proz.	Gebund. Schwefel Proz.	Zunahme d. gebund. Schwefels	Gesamt-Schwefel Proz.	Gebund. Schwefel Proz.	Zunahme d. gebund. Schwefels
Originalwerte:	8,93	0,193	—	9,01	0,876	—	9,06	2,502	—	8,99	3,353	—
Probe in der Dunkelkammer (3 Monate) (a)	8,64	0,205	0,01	8,80	0,969	0,093	8,77	2,615	0,113	8,77	3,741	0,388
Prob. d. Sonnenlicht ausgesetzt (3 Monate) (b)	8,62	0,244	0,051	8,63	0,901	0,025	8,69	2,539	0,037	8,69	3,62	0,267
Probe im Thermostat (3 Monate, 40°C) (c)	8,71	0,350	0,157	8,71	1,086	0,21	8,82	2,801	0,299	8,72	3,888	0,535

Tabelle I bezieht sich auf die erste, langsam vulkanisierende Mischung, während Tabelle II die Resultate für die zweite Mischung veranschaulicht. Die Resultate sind in beiden Fällen in Prozenten ausgedrückt.

Eine sorgfältige Analyse der in Tabelle II gegebenen Werte zeigt, daß in dieser Mischung, die unter atmosphärischen Bedingungen Temperaturen bis zu 40° C ausgesetzt war, praktisch keine Vulkanisation stattgefunden hat, da nämlich die in den meisten Fällen beobachtete, aber äußerst geringe Zunahme an gebundenem Schwefel innerhalb der Grenzen von Versuchsfehlern liegt bei Untersuchungen dieser Art.

Anders verhält sich dagegen die Sache in Tabelle I, wo in allen vulkanisierten Proben eine bedeutende Zunahme an nicht extrahierbarem Schwefel bestimmt werden konnte. Diese Zunahme ist ganz besonders bemerkbar in Proben, die im Thermostat einer Temperatur von 40° C ausgesetzt waren. Eine ähnliche, aber nicht ganz so ausgesprochene Zunahme ist auch in den übervulkanisierten Proben der Mischung II wahrnehmbar, und bis zu einem geringen Grade ebenfalls in den auf 40° C gehaltenen Proben. Hier ist es jedoch unmöglich, festzustellen, was für Einflüssen diese leichten Veränderungen zuzuschreiben sind; d. h. es kann nicht ermittelt werden, ob diese Verän-

derungen auf die Einleitung einer Zersetzung oder auf schwache Vulkanisation zurückzuführen sind. Alle in Tabelle II behandelten Proben hatten sich augenscheinlich physikalisch nicht verändert.

Um auf die in Tabelle I niedergelegten Resultate zurückzukommen, so müssen wir bemerken, daß hier in allen vulkanisierten Proben vorgeschrittene Zersetzung wahrgenommen werden konnte. Die Zersetzung war am ausgesprochensten in den übervulkanisierten und auch in den Proben, die auf einer Temperatur von 40° C gehalten worden waren und war sehr gut zu erkennen an physikalischen und anderen charakteristischen Eigenschaften der Proben. Sie kommt ebenfalls zum Ausdruck bei einem Vergleich der Harzgehalte der verschiedenen Proben, wie sie in Tabellen III und IV wiedergegeben sind. Diese Werte sind aus der Differenz zwischen Gesamt-Azetonextrakt und freiem Schwefel berechnet worden, und wenn auch für solche Zusammenstellungen nicht Anspruch auf die größte Genauigkeit erhoben werden kann, so helfen die Werte doch, den Beweis zu stärken, daß in den Proben der Mischung I eine ausgedehnte Zersetzung stattgefunden hatte, was zweifellos die Zunahme an nicht extrahierbarem Schwefel erklärt.

Tabelle III
Änderung im Harzgehalt bei der Autovulkanisation. Mischung I

Experimental-Bedingungen:	Unvulkanisiert		Untervulkanisiert		Normalvulkanisiert		Übervulkanisiert	
	Harzgehalt Proz.	Zunahme d. Harzgehalts Proz.	Harzgehalt Proz.	Zunahme d. Harzgehalts Proz.	Harzgehalt Proz.	Zunahme d. Harzgehalts Proz.	Harzgehalt Proz.	Zunahme d. Harzgehalts Proz.
Originalwerte:	1,06	—	1,31	—	1,82	—	2,18	—
Probe in der Dunkelkammer (3 Monate) (a)	1,37	+ 0,31	4,55	+ 3,24	4,54	+ 2,72	3,66	+ 1,48
Prob.d.Sonnenlicht ausgesetzt (3 Monate) (b)	1,46	+ 0,40	4,54	+ 3,23	4,74	+ 2,92	3,78	+ 1,60
Probe im Thermostat (3 Monate, 40° C) (c)	1,48	+ 0,42	4,87	+ 3,56	4,78	+ 2,96	3,97	+ 1,79

Vulkanisation bei höheren als den gewöhnlichen atmosphärischen Temperaturen.

Die eben beschriebenen Resultate haben also gezeigt, daß trotz entgegengesetzter Ansicht anderer Forscher eine Vulkanisation in richtig gewählten Mischungen von Kautschuk und

Schwefel bei gewöhnlicher Lufttemperatur praktisch nicht stattfindet, wenn die Möglichkeit einer Zersetzung ausgeschlossen ist.

Die nächste Aufgabe war nun, die Temperatur, bei der ein Vulkanisationsvorgang zu erkennen ist, zu bestimmen. Um dies zu erreichen, wurden zwei dem allgemeinen Charakter

Tabelle IV

Aenderung im Harzgehalt bei der Autovulkanisation. Mischung II

Experimental-Bedingungen:	Unvulkanisiert		Untervulkanisiert		Normalvulkanisiert		Uebervulkanisiert	
	Harzgehalt Proz.	Zunahme d. Harzgehalts Proz.	Harzgehalt Proz.	Zunahme d. Harzgehalts Proz.	Harzgehalt Proz.	Zunahme d. Harzgehalts Proz.	Harzgehalt Proz.	Zunahme d. Harzgehalts Proz.
Originalwerte:	2,53	—	2,78	—	2,85	—	—	—
Probe in der Dunkelkammer (3 Monate) (a)	2,36	— 0,17	2,24	— 0,54	2,30	— 0,55	2,34	
Prob. d. Sonnen- licht ausgesetzt (3 Monate) (b)	3,85	+ 1,32	3,58	+ 0,80	3,50	+ 0,65	3,89	
Prob. im Ther- mostat (3 Mo- nate, 40° C) (c)	2,29	— 0,24	2,36	— 0,42	2,26	— 0,59	2,35	

der Mischung II nachgebildete Mischungen hergestellt. Diese Mischungen enthielten ungefähr 9 Proz. Schwefel, und waren frei von mineralischen Füllstoffen, um die Analyse zu vereinfachen. Durchschnittsmuster dieser beiden Mischungen wurden luftdicht in Glasröhren verschlossen und je vier solcher Röhren wurden dann in Glyzerinthermostaten gebracht, die auf Temperaturen von 50°, 65°, 80°, 95°, 110° C

resp. gehalten wurden. Nach Zeitintervallen von ein, drei, sechs und neun Tagen wurde den Thermostaten je eine Probe entnommen und diese schnell mittels der gewöhnlichen Methode auf gebundenen Schwefel analysiert. Die auf diese Weise für den Vulkanisationsschwefel erhaltenen Werte sind in Tabellen V und VI wiedergegeben, sowie auch in einer Temperaturkurve in Fig. I und II.

Tabelle V

Aenderung der Vulkanisationsgeschwindigkeit mit Temperatur.
Gebundener Schwefel in Prozent. Mischung I

Vulk. - Zeit	T = 50° C	T = 65° C	T = 80° C	T = 95° C	T = 110° C
1 Tag (24 Stunden)	0,19	0,26	0,48	4,74	9,24
3 Tage	0,39 (?)	0,50	1,26	7,76	9,37
6 Tage	0,25	0,72	2,45	9,42	9,52
9 Tage	0,27	0,87	3,85	9,53	9,49

Tabelle VI

Aenderung der Vulkanisationsgeschwindigkeit mit Temperatur.
Gebundener Schwefel in Prozent. Mischung II

Vulk. - Zeit	T = 50° C	T = 65° C	T = 80° C	T = 95° C	T = 110° C
1 Tag (24 Stunden)	0,14	0,28	0,33	1,26	7,25
3 Tage	0,21	0,38	0,95	4,47	9,36
6 Tage	0,18	0,28	1,71	8,49	9,37
9 Tage	0,19	0,31	2,27	9,16	9,37

Fig. 1

Nach neuntägiger Vulkanisation wurde der Gesamtschwefel in diesen beiden Mischungen durch Analyse als 9,45 resp. 9,40 Proz. bestimmt, so daß der Gesamtschwefel und der gebundene Schwefel praktisch den gleichen Wert aufweisen, und also kein extrahierbarer Schwefel mehr in der Mischung vorhanden war.

Denjenigen, die die Annahme früherer Forscher, dahin gehend, daß es unmöglich sei, allen freien Schwefel zu entfernen, ohne weiteres als richtig angenommen haben, mögen die obigen Werte etwas außerordentlich erscheinen. Das gleiche dürfte zutreffen in bezug auf die ausgesprochene Indifferenz, mit der sich Kaut-

Fig. 2

schuk dem Schwefel gegenüber verhält bei Temperaturen, die bedeutend höher liegen als Lufttemperatur, was sich nicht gut vereinbaren lassen dürfte mit den Ansichten der Vertreter einer Nachvulkanisation.

Wir sind uns der Tatsache bewußt und zögern auch nicht, die Behauptung aufzustellen, daß bei weiteren Versuchen und Forschungen noch andere der heute allgemein anerkannten Theorien in bezug auf die Vulkanisation des Kautschuks mit Schwefel aus der Literatur verschwinden werden, und daß dies den Weg zu einer richtigen Erkenntnis des wahren Charakters dieses so wichtigen Vorganges ebnen wird.

Literatur - Uebersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat.

I. Allgemeine Kapillarpophysik.

- Bergier, F., Der zeitliche Verlauf der Absorption von Gasen durch Holzkohle. (Ann. d. Phys. [4] **37**, 472, 1912.)
- Böhi, P., Eine neue Methode zur Bestimmung der Avogadro'schen Zahl N. (Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich **56**, 183, 1911.)
- Budgett, H. M., Das Aneinanderhaften ebener Oberflächen. (Proc. Roy. Soc. [A] **86**, 25, 1911.)
- Lifschitz, S., Die Verschiebung der Teilchen bei der Brown'schen Bewegung. Der explosionsartige Stoß des Funks ist die Ursache des Phänomens. (Compt. rend. **154**, 689.)
- Wirkung von Funken einer außerordentlich kurzen Periode auf die Verteilung ultramikroskopischer Teilchen in Gasen. SB. Société de Chimie physique, Paris, 28. Febr. 1912. (Chem.-Ztg. 1912, 569.)
- Lungo, C. del, Die Kapillarkräfte und die Verdampfung. I. Die Oberflächendrucke. II. Das Gesetz von J. Thomson. (N. Cim. [6] **2**, 425, 1911.)

II. Allgemeine Kapillarchemie.

- Bancroft, W. D., Die Theorie der Emulgierung. I. (Journ. Phys. Chemistry **16**, 3, 177, 1912.)
- Borsche, W., Ueber die Reduktion einiger mehrfach ungesättigter Säuren nach der Methode von Paal. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **45**, 620, 1912.)
- Boselli, J., Reaktionsgeschwindigkeiten in mehrphasigen heterogenen Systemen. (Journ. de Chim. phys. **9**, 689, 1911; **10**, 3, 1912.)
- Duclaux, J. (u. Wollmann, E.), Die Farbe und die Konstitution des Wassers. SB. Société de Chimie physique, Paris, 13. März 1912. (Chem.-Ztg. 1912, 569.)
- Jones, H. C., Die Natur der Lösung. (Journ. Franklin Inst. **173**, 217, 1912.)
- Katz, J. R., Die Gesetze der Oberflächenadsorption nach einer Theorie von van der Waals. R. 19. Hauptversammlung d. Deutsch. Bunsen-Ges. f. angew. physik. Chem. vom 16. bis 19. Mai zu Heidelberg. (Chem.-Ztg. 1912, 607.)