

Zeitschrift für angewandte Chemie

37. Jahrgang S. 561—584

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

31. Juli 1924, Nr. 31

Fortschritte auf dem Gebiete des Kautschuks und der Guttapercha (1919—1923).

Von Dr.-Ing. FRIEDRICH EMDEN, Berlin.

(Eingeg. 24./5. 1924.)

Der letzte in dieser Zeitschrift veröffentlichte Bericht über die Fortschritte in der Chemie und Industrie des Kautschuks und der Guttapercha stammt von G. Hillen¹⁾ und umfaßt die Jahre 1916—1918. Wenn auch nach dieser Zeit mehrfach Aufsätze über dieses Gebiet der Chemie in andern Zeitschriften erschienen sind²⁾, so hielt ich es trotzdem für zweckmäßig, in meinem Bericht an die oben erwähnte Arbeit von G. Hillen anzuknüpfen, um so den Lesern der vorliegenden Zeitschrift ein lückenloses Bild von den Fortschritten zu geben, die seit dem Jahre 1919 auf dem Gebiete des Kautschuks und der Guttapercha erzielt worden sind. Mein Bericht umfaßt:

1. Wirtschaftliches.
2. Vorkommen, Kultur, Gewinnung.
3. Synthese, Regeneration, Ersatzstoffe.
4. Chemisches und Physikalische.
5. Fabrikation.
6. Chemische und physikalische Prüfung.

1. Wirtschaftliches.

Das Kriegsende bedeutete für die deutsche Wirtschaft gleichzeitig das Ende der Abschnürung vom Weltmarkt. Von besonderer Bedeutung war dies für die deutsche Kautschukindustrie, welche in bezug auf ihren Hauptrohstoff, den Rohkautschuk, vollständig auf das Ausland angewiesen ist. Dementsprechend haben wir seit 1920 wieder eine mit jedem Jahre steigende Einfuhr von Rohkautschuk. Die folgende Tabelle zeigt die Einfuhr in den Jahren 1920—1923, zum Vergleich ist daneben Deutschlands Rohkautschukeinfuhr im Jahre 1913 angegeben.

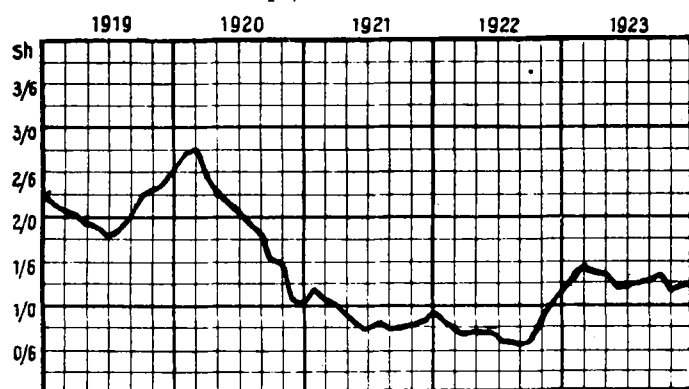
Deutschlands Rohkautschukeinfuhr (in t).

1913	1920	1921	1922	1923
20500	12210	22000	28800	19750

Bemerkenswert ist, daß die Einfuhr im vergangenen Jahre um etwa 30% hinter der des Jahres 1922 zurückgeblieben ist, offenbar eine Folge der ungeheuren Marktentwertung des verflossenen Jahres.

Die Rohkautschukpreise, welche schon vor dem Kriege stetig nachgelassen hatten, sind vom Jahre 1920 ab ständig weiter zurückgegangen.

Preiskurve für Crêpe, Londoner Markt 1919—1923.



¹⁾ Z. ang. Ch. 32, 293, 301—304, 309—312.

²⁾ E. Fonrobert, Kolloid-Z. 27, 316—25, 29, 148—56.

Die Preise erreichten im August 1922 ihren tiefsten Stand mit etwa 0 sh 7 d. Die nach diesem Zeitpunkt erfolgende Besserung der Marktlage ist auf die von der englischen Regierung veranlaßte Einschränkung der Plantagenkautschukgewinnung in den englischen Kolonien zurückzuführen. Die Verringerung der Kautschukerzeugung wird in der Weise angestrebt, daß der Rohkautschuk mit einem mit der ausgeführten Menge steigenden Exportzoll belastet wird. Die Hoffnung der englischen Pflanzler, daß die holländische Regierung dem Beispiel Englands folgen würde, hat sich, bisher wenigstens, nicht erfüllt. Die Produktion in den holländischen Kolonien ist im Gegenteil weiter gestiegen, und so hat die Maßnahme der englischen Regierung nicht den vollen Erfolg gehabt, den man sich von ihr versprach. Die weitere Steigerung des Bedarfs der kautschukverarbeitenden Industrien und die Auffindung neuer Verwendungsarten für Kautschuk werden mehr als jene Maßnahme mithelfen, die Marktlage allmählich weiter zu festigen, so daß damit gerechnet werden kann, daß für die nächste Zeit die Rohkautschukpreise sich mindestens auf dem Anfang dieses Jahres erreichten Stand halten werden.

Hervorzuheben ist, daß Parakautschuk, der vor dem Kriege stets höher bewertet wurde als Plantagenkautschuk, seit etwa einem Jahre billiger ist als dieser. Noch deutlicher spiegelt sich die Vorherrschaft des Plantagenkautschuks gegenüber dem Wildkautschuk in der folgenden Tabelle wieder:

Rohkautschukwelterzeugung in den Jahren 1912, 1916, 1919, 1923 (in t).

Jahr	Plantagenkautschuk	Wildkautschuk
1912	28500	67500
1916	150000	52000
1919	314000	52400
1923	355000	27000

Danach ist die Wildkautschukerzeugung seit 1912 um mehr als die Hälfte zurückgegangen, während sie umgekehrt beim Plantagenkautschuk um mehr als das Zehnfache zugenommen hat.

Die Rohkautschukwelterzeugung verteilt sich³⁾ für 1923 folgendermaßen auf die einzelnen Länder:

Rohkautschukwelterzeugung 1923 (in t).

Plantagenkautschuk	Wildkautschuk
Malayische Staaten	Brasilien
Ceylon	Andere Wildkautschuk-
Niederländisch-Indien	gebiete
Britisch-Indien	
Britisch-Borneo	
Indo-China	
Sarawak	
Andere Pflanzungs-	
gebiete	
355 000	27 000

Wie der Weltverbrauch sich auf die einzelnen Länder im Jahre 1923 verteilt, zeigt folgende Übersicht:

Rohkautschukweltverbrauch 1923 (in t).

U. S. A.	305 500	Italien	7 500
Frankreich	30 000	Rußland	5 000
Großbritannien	27 000	Spanien	3 000
Deutschland und		Australien	3 000
Österreich	20 000	Belgien und Holland	3 000
Canada	14 000	Skandinavien	2 000
Japan	12 000	Andere Länder	2 000

³⁾ Nach dem Jahresbericht von Symington und Sinclair 1923.

Sie zeigt die überragende Stellung der Vereinigten Staaten von Nordamerika, welche etwa zwei Drittel der gesamten Rohkautschukwelterzeugung verarbeiten.

2. Vorkommen, Kultur, Gewinnung.

Kautschuk findet sich im Milchsaft (Latex) gewisser, in tropischen und subtropischen Ländern wachsenden Pflanzen, von denen *Hevea brasiliensis*, eine Euphorbiacee, weitaus die größte Bedeutung besitzt. Es ist nicht nur die Stammpflanze des Parakautschuks, sondern es ist auch der Baum, der auf den Plantagen des fernen Ostens fast ausschließlich zur Gewinnung des heute den Weltmarkt beherrschenden Plantagenkautschuks angebaut wird.

Die Arbeitsmethoden beim Anbau von *Hevea brasiliensis* haben sich seit Beginn der Plantagenindustrie kaum geändert. Ausführliche Arbeiten hierüber haben Fickenday⁴⁾ und H. P. Stevens⁵⁾ veröffentlicht. Der Boden wird mit Hilfe von Motorpflügen vorbereitet. Die Vermehrung kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch Aussäen der Samen von ertragreichen Bäumen, oder durch Okulieren junger Pflanzen mit Zweigen von guten Mutterbäumen. Diese vegetative Vermehrung ist am aussichtsreichsten und wird besonders von den Holländern viel ausgeübt. Eine kurze Übersicht über die bisher durchgeführten Versuche über die Fortpflanzung der Kautschukbäume gibt A. A. L. Rutgers⁶⁾. Die meisten Pflanzler halten den Boden schwarz, doch erhöhen Zwischenkulturen von Kaffee- und Lebensmittelpflanzen die Wirtschaftlichkeit der Plantagen.

Der an die Zukunft denkende Pflanzler sorgt für stete Erneuerung seiner Kautschukbäume. Die zwischen dem Pflanzen eines Feldes und dem Fällen und Neupflanzen der Bäume liegende Zeit wird im allgemeinen 30 Jahre betragen [G. St. Reis⁷⁾]. Man beginnt mit dem Zapfen, wenn der Stamm in 1 m Höhe einen Umfang von etwa 50 cm erreicht hat. Die Frage des besten Zapfsystems scheint gelöst zu sein. Man macht heute fast allgemein einen einzigen Schnitt in einem Neigungswinkel von 45° um ein Drittel des Stammumfanges herum von links oben nach rechts unten; da die Milchgefäße mit einer Neigung von 3,5° von links unten nach rechts oben verlaufen, schneidet man infolgedessen mehr Milchgefäße an, als wenn man den Schnitt in anderer Richtung verlaufen läßt. Das beim Beginn der Zapfperiode übliche Anzapfen in Form von V- oder Grätenschnitten ist im allgemeinen zu erschöpfend für den Baum. E. de Wildeman⁸⁾ rät, die Zahl der Zapfstellen und ihre Längen zu verringern; man erhält dadurch zwar weniger Ausbeute, aber die Produktion dauert auf längere Zeit erhalten.

Die Kautschukausbeute und der Gehalt des Milchsaftes an Kautschuk schwankt bei den verschiedenen Bäumen sehr stark unter sonst gleichen Bedingungen und bei gleichem Alter. Hierüber hat St. Whitby⁹⁾ eine Arbeit veröffentlicht. Ein und derselbe Baum gibt ziemlich konstante Werte und bleibt auch, wenn er ergiebiger ist als andere, weiterhin ergiebig. Im allgemeinen kann man den Kautschukgehalt des Latex zu 23–50% annehmen. Die durchschnittliche Ausbeute eines Baumes an Kautschuk wurde zu 7,12 g täglich bestimmt.

Besondere Beachtung verdienen die Krankheiten, von denen die *Hevea*-Kulturen befallen werden, und welche den Milchsaftertrag stark herabdrücken können. Die am

häufigsten vorkommende Krankheit ist die Rindenbräune (Brownbast, Binnenbast). Es gibt wohl keine *Hevea*-pflanzung, welche von ihr verschont bleibt. Eine kritische Zusammenfassung aller bisher erschienenen Arbeiten hierüber gibt P. E. Keuchenius¹⁰⁾. Die Krankheit erkennt man am Versiegen des Milchsaftflusses auf dem ganzen Zapfschnitt oder einem Teil davon. Die Rinde verfärbt sich graubraun bis sepia. Man hat beobachtet, daß die Häufigkeit der Rindenbräune mit den Niederschlägen steigt. Alte Bäume werden häufiger von ihr befallen. Ein wirksames Gegenmittel ist das Ausdünnen der Pflanzungen (vgl. ferner J. B. Farmer und A. S. Horne¹¹⁾ und T. Petch¹²⁾. Über die neue, Mouldy-Rot genannte Krankheit der Rinde von bereits angezapften Kautschukbäumen berichten A. R. Sanderson und H. Sutcliffe¹³⁾.

Die Gewinnung des Kautschuks aus dem Latex geschieht heute noch fast allgemein durch Koagulation. Das am meisten angewandte Koagulationsmittel ist wohl Essigsäure, doch hat man auch zahlreiche andere Stoffe in ihrer Wirkung auf den Latex untersucht, ohne bisher über die beste Koagulationsmethode einig zu sein. A. Dubose¹⁴⁾ verwendet Fluorwasserstoffsäure. S. C. Davidson¹⁵⁾ behandelt den Milchsaft mit Alkaliphenolen und koaguliert durch Zusatz von Säuren oder sauren Salzen. A. Bec¹⁶⁾ verwendet das ganze wässrige Destillat der trockenen Destillation des Holzes zur Koagulation. M. Barrowcliff¹⁷⁾ empfiehlt, das Koagulat mehrere Tage sich selbst zu überlassen, bis die Koagulation eine vollständige ist. Auf diese Weise soll sich ein Standardplantagenkautschuk gewinnen lassen. Ausführliche Untersuchungen über verschiedene Koagulationsmittel hat O. de Vries¹⁸⁾ veröffentlicht.

C. C. Loomis und H. E. Stump¹⁹⁾ versuchten, Latex ohne Koagulation durch Eindampfen im Vakuum zu konzentrieren, was jedoch Schwierigkeiten bereitete. Dagegen gelang es ihnen, durch Zentrifugieren den Milchsaft in zwei Fraktionen zu zerlegen, und zwar in eine kautschukreichere, leichte Fraktion und eine kautschukärmere, schwere, welche reich an Harzen, Proteinen und Zuckern war. Die Verfasser glauben, daß man auf diese Weise aus geringwertigem Latex einen hochwertigen Kautschuk erzielen könne. Auch die Elektrolyse scheint nach ihnen wirtschaftlich bei geeigneter Zellenanordnung und Verwendung von halbdurchlässigen Membranen. E. Hopkinson²⁰⁾ verzichtet ganz auf die Koagulation. Er zerstäubt den Latex auf einer rotierenden Scheibe und trocknet den Sprühregen durch einen etwa 95° warmen Luft- oder Gasstrom. Der auf diese Weise erhaltene Kautschuk enthält alle nicht flüchtigen Bestandteile der Kautschukmilch. Er besitzt lufttrocken etwa 2–3% Feuchtigkeit, gegen 0,5% bei Crêpe, und 6–14% Fremdkörper. Er vulkanisiert schneller als Crêpe, die physikalischen Eigenschaften der mit ihm erhaltenen Vulkanisate sind nicht so gut wie diejenigen der mit

⁴⁾ Gummi-Ztg. 35, 147.

⁵⁾ India Rubber Journ. 64, 823–25.

⁶⁾ India Rubber Journ. 62, 31–32.

⁷⁾ India Rubber Journ. 57, 19–20.

⁸⁾ Caoutchouc et Guttapercha 18, 10 801–806.

⁹⁾ India Rubber Journ. 58, 895–98.

¹⁰⁾ Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt., 53, 14–74.

¹¹⁾ India Rubber Journ. 61, 1225–26.

¹²⁾ India Rubber Journ. 57, 17–18.

¹³⁾ India Rubber Journ. 60, 1165–66.

¹⁴⁾ Caoutchouc et Guttapercha 15, 9593–96.

¹⁵⁾ E. P. 159 602; A. P. 1 380 640.

¹⁶⁾ Caoutchouc et Guttapercha 20, 11 708–709.

¹⁷⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 37, T. 95–98.

¹⁸⁾ India Rubber Journ. 60, 82–83; 65, 763–65; Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisn. en Natk. afd. 32, 45–71; Rec. trav. chim., Bays-Bas 42, 701–705.

¹⁹⁾ India Rubber Journ. 66, 339–42.

²⁰⁾ E. P. 529 327; s. ferner: Ind. and Engin. Chem. 15, 1267–69.

Crêpe hergestellten Vulkanisate, was auf die Verdünnung des Kautschuks mit unwirksamen Serumbestandteilen zurückzuführen ist. Alles in allem bedeutet der Hopkinson-Kautschuk keinen Fortschritt gegenüber dem durch Koagulation gewonnenen [H. P. Stevens²¹⁾].

Die Bestrebungen, einen möglichst gleichmäßigen, sogenannten Standard-Plantagenkautschuk zu gewinnen, haben bisher keinen Erfolg gehabt. Dazu sind die Arbeitsbedingungen auf den einzelnen Plantagen zu verschieden. Es kommt ferner noch hinzu, daß der größte Teil der Arbeiten auf den Plantagen von ungeübten Eingeborenen ausgeführt wird. [Vgl. hierzu die Ausführungen von E. de Wildemann²²⁾ und H. P. Stevens²³⁾.]

Nach dem Auswalzen des koagulierten Kautschuks [s. das Patent der Compagnie de Caoutchouc de Padang²⁴⁾] kommen die auf Rahmen aufgehängten Felle in die Räucherammer. Schließlich wird getrocknet, meist bei erhöhter Temperatur. S. C. Davidson²⁵⁾ entfernt die in frisch koagulierte Kautschuk enthaltenen Gase, Luft und Wasser in der Weise, daß er dünne Schichten des Rohkautschuks mit zahlreichen Stiften, die auf einer Platte befestigt sind, durchbohrt und dann den Kautschuk auf Walzen weiter bearbeitet. Die Dunlop-Rubber Co.²⁶⁾ hat sich ein Verfahren schützen lassen, nach welchem Rohkautschuk in einer nicht oxydierenden Atmosphäre, z. B. luftfreiem Wasserdampf, etwa 3—7 Stunden erhitzt und dann ohne weitere Anwendung äußerer Hitze der Einwirkung eines Vakuums ausgesetzt wird. Die A. - G. Metzeler & Co.²⁷⁾ trocknet den Rohkautschuk, indem sie als Trockenmittel die Rauchgase von Feuerungen verwendet, welche von Ruß, Flugasche und Schwefeldioxyd befreit und je nach Bedarf abgekühlt und erhitzt werden. S. C. Davidson²⁸⁾ entwässert den Rohkautschuk, indem er ihn zwischen Walzen unter Druck wälzt und mit einem adsorbierend wirkenden Fasermaterial umhüllt.

Über Veränderungen von Plantagenkautschuk nach dem Lagern berichtete O. de Vries²⁹⁾. Er stellte fest, daß die Zugfestigkeit beim Lagern nicht leidet; gelagerter Rohkautschuk braucht jedoch längere Zeit zur Vulkanisation, während die Viskosität damit hergestellter Lösungen regelmäßig mit der Dauer des Lagerens abnimmt.

In neuerer Zeit wird Latex in steigendem Maße als solcher ausgeführt. Über seine Anwendungsmöglichkeiten soll in dem Abschnitt „Fabrikation“ ausführlich berichtet werden. Die Bestimmung des Gehalts an Kautschuk geschieht beim Milchsafte am sichersten durch Probe-koagulation. Aus der Dichte eines Latex den Kautschukgehalt zu bezeichnen, ist unzulässig [O. de Vries³⁰⁾]. Um den Milchsafte für längeren Transport haltbar zu machen, werden Konservierungsmittel zugesetzt, wozu fast allgemein Ammoniak verwendet wird. F. G. McGuire³¹⁾ verwendet Natriumphenolat.

Von der Guttapercha sind neue Vorkommen und Gewinnungsmöglichkeiten aufgefunden worden. Der koagulierte Milchsafte des südamerikanischen Kuhbaumes

enthält 5,5% Gutta neben 83,2% Harz und kommt als Ersatz für Pontianak-Kautschuk in Frage. Der Milchsafte ähnelt der Kuhmilch und wird infolge seines Nährwertes von den Eingeborenen als Nahrungsmittel genossen³²⁾. Ph. Schidrowitz³³⁾ berichtet über einen in China vorkommenden Baum (*Eucommia ulmoides*), aus dessen Rinde ein guttaperchaartiger Körper gewonnen werden kann (22,5% Gutta). W. St. Smith³⁴⁾ hat sich ein eigenartiges Verfahren zur Gewinnung von Guttapercha schützen lassen. Er füttert pflanzenfressende Tiere mit den Blättern von guttaperchaliefernden Pflanzen, sammelt die Exkremente und trennt die unverändert ausgeschiedene Guttapercha durch Waschen mit Wasser.

3. Synthese, Regeneration, Ersatzstoffe.

Der synthetische Kautschuk beansprucht heute das Interesse nicht mehr in dem Maße, wie es vor dem Kriege und ganz besonders während des Krieges der Fall war. Nach Kriegsende ist die Fabrikation von synthetischem Kautschuk vollständig aufgegeben worden, und es ist in absehbarer Zeit nicht daran zu denken, daß er gegenüber dem billigen Naturkautschuk konkurrenzfähig werden könnte. Ich kann mich daher bei der Beschreibung der Fortschritte auf diesem Gebiete kurz fassen.

J. Plotnikow³⁵⁾ polymerisierte Vinylchlorid durch Einwirkung des äußersten Ultraviolett der Quarzlampe. Infolge der Auffindung einer Reihe von Katalysatoren, welche die Reaktion auch gegen sichtbares Licht empfindlich machen (Uranylsalze), glaubt der Verfasser, daß die hierbei erhaltene Masse technische Bedeutung gewinnen könne [vgl. das Patent der A. - G. für Anilin-Fabrikation³⁶⁾].

C. Harries³⁷⁾ beschreibt ein Kältepolymerisat des Butadiens; J. Pohle^{38a)} liefert Beiträge zur Kenntnis zweier Dimethylbutadienkauschuke. Ausführliche Arbeiten über die Polymerisation des Isoprens, Divinyls und Dimethylethyrens zu Kautschuk oder seinen Homologen, sowie über die Chloride des Kautschuks hat J. Ostromyslenski^{38b)} veröffentlicht. Zum weiteren Studium des synthetischen Kautschuks sei auf die Arbeit von J. L. Kondakow³⁹⁾ über die Geschichte und Entwicklung der verschiedenen Kautschuksynthesen, ferner auf die sehr eingehende Abhandlung von K. Gottlob⁴⁰⁾ über die Geschichte des synthetischen Kautschuks mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten der Elberfelder Farbenfabriken hingewiesen.

Infolge der fortschreitenden Entwicklung der Kautschukindustrie gewinnt die Regeneration des Kautschuks aus den Kautschukabfällen steigende Bedeutung. Auf die großen Vorteile der Regeneration für die deutsche Volkswirtschaft sei hier nur kurz aufmerksam gemacht. Näheres hierüber findet sich in zwei Aufsätzen von P. Alexander⁴¹⁾.

Nachdem man erkannt hat, daß die Vulkanisation ein vorwiegend chemischer Prozeß ist, muß die Wahrscheinlichkeit, daß es gelingen wird, den chemisch ge-

²²⁾ Bull. Imperial Inst. Lond. 17, 294—96.

²³⁾ India Rubber Journ. 62, 559.

²⁴⁾ E. P. 191 839.

²⁵⁾ Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr., Photophysik u. Photochemie 21, 117—33.

²⁶⁾ D. R. P. 362 666.

²⁷⁾ Gummi-Ztg. 35, 898.

^{28a)} Kolloidchemische Beihefte 13, 1—60.

^{28b)} Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 48, 1071—1151.

²⁹⁾ Caoutchouc et Guttapercha 18, 10 980—984.

³⁰⁾ Gummi-Ztg. 33, 508—509, 534—35, 551—53, 576—77, 599—600.

³¹⁾ Gummi-Ztg. 33, 842—45; Chem. Ind. 43, 531—37, 543—45.

²¹⁾ India Rubber Journ. 65, 267—74; Caoutchouc et Guttapercha 19, 11 416—418.

²²⁾ Caoutchouc et Guttapercha 16, 9826—29.

²³⁾ India Rubber Journ. 62, 843—46.

²⁴⁾ E. P. 160 169.

²⁵⁾ E. P. 151 944.

²⁶⁾ A. P. 1 360 486, E. P. 150 043.

²⁷⁾ D. R. P. 332 974.

²⁸⁾ E. P. 179 622.

²⁹⁾ India Rubber Journ. 61, 861—62.

³⁰⁾ India Rubber Journ. 58, Nr. 2, 17—18.

³¹⁾ E. P. 178 337.

bundenen Schwefel auf irgendeine Weise wieder aus dem vulkanisierten Kautschuk zu entfernen, als sehr gering angesehen werden. Trotzdem sind in den letzten Jahren wieder Verfahren zum Patent angemeldet worden, welche die Entfernung des Schwefels aus der vulkanisierten Kautschuksubstanz zum Ziele haben. Es muß betont werden, daß die Regeneration nur den Zweck haben kann, die Weichkautschukabfälle wieder in einen plastischen Zustand überzuführen. Bei gewissen, weich vulkanisierten Abfällen kann dies schon durch einfaches Mastizieren auf der heißen Mischwalze erreicht werden. Hierher gehört ein Verfahren von W. Stocks⁴²⁾.

Von größerer Bedeutung sind die Verfahren, welche Altkautschuk bei höherer Temperatur unter Druck mit irgendeinem Weichmachungsmittel bei Abwesenheit oder Gegenwart von Alkalien behandeln. So erhitzen J. Young und W. W. Benner⁴³⁾ vulkanisierte Abfälle mit etwa 10% eines Benzolkohlenwasserstoffs, z. B. Xylol und etwa 2½ % eines aromatischen Amins, z. B. Anilin, in Gegenwart von „schwefelbindenden“ Stoffen, wie Alkali, im Druckgefäß. S. Smith⁴⁴⁾ arbeitet nur mit einer konzentrierten Lösung von Ätznatron, Soda oder Natriumbicarbonat und wäscht dann mit kaltem Wasser und Salzsäure (!) aus. P. Friesenhahn⁴⁵⁾ verwendet hydrierte Phenole oder deren Umwandlungsprodukte, C. F. Willard⁴⁶⁾ eine wässrige Emulsion von Teer, Pech oder Harz, der Terpentinöl oder Alkalilösung zugesetzt ist. O. R. Bouvery und F. P. Conort⁴⁷⁾ erhitzen Kautschukabfälle mit etwa 10 % Wasser, 2 % Glycerin und 2% Paraffin. B. Pratt⁴⁸⁾ setzt dem Altmateriale etwa 2–10% eines flüchtigen Lösemittels zu (bestehend aus einem Gemisch von Terpentinöl und Oxalsäure).

Systematische, vergleichende Versuche über verschiedene Weichmachungsmittel haben P. M. Aultman und C. O. North⁴⁹⁾ veröffentlicht. Die Verfasser verfahren so, daß sie das zu untersuchende Öl auf 140° erhitzen, dann etwas grob zerkleinertes Vulkanisat hinzufügen und die Zeit beobachten, in der vollständige Zerteilung eintritt. Sie fanden, daß verseifbare Öle um so leichter lösend wirken, je niedriger ihre Jodzahl ist. (Eine Ausnahme macht Rizinusöl.) Wenn das Öl vorher mit Schwefel behandelt worden ist, geht die Lösung noch erheblich schneller vor sich. Dieselbe Wirkung wie Schwefel haben organische Vulkanisationsbeschleuniger.

Verfahren, welche die Auflösung des vulkanisierten Kautschuks in einem geeigneten Lösungsmittel und die Wiedergewinnung hieraus zur Grundlage haben, sind von der Société Anonyme des Pneumatiques Dunlop⁵⁰⁾ und von V. B. Moler⁵¹⁾ angegeben worden. L. Idoux⁵²⁾ setzt beim Lösen des Altkautschuks Oxydationsmittel (z. B. Chromsäure) zu.

Bemerkenswerte Versuche machte A. Dubose⁵³⁾. Er entzog vulkanisiertem Kautschuk durch Einwirkung von Hexamethylentetramin den größten Teil seines

Schwefels und zeigte hiermit, daß dieser vulkanisationsbeschleunigende Stoff auch in entgegengesetzter Richtung wirken kann.

Das Gebiet der Kautschukersatzstoffe hat naturgemäß mit dem Fallen der Rohkautschukpreise sehr an Bedeutung verloren. Man hat bisher keinen Stoff gefunden, der auch nur entfernt die wertvollen Eigenschaften des Kautschuks besitzt.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von geschwefelten Ölen, insbesondere Faktis, wird von den Elberfelder Farbenfabriken⁵⁴⁾ angegeben. Diese verwenden Vulkanisationsbeschleuniger, wodurch die entstehenden Produkte eine größere Härte und höheren Schmelzpunkt bekommen. Auch erübrigt sich bei dem Prozeß ein Überschuß an Schwefel. Nach einem Patent der Siemens & Halske A.-G.⁵⁵⁾ lassen sich kautschuk- und guttaperchaähnliche Massen dadurch herstellen, daß man die Halogenderivate von natürlichen und künstlichen Kautschuken in einem Dispersionsmittel mit Zink reduziert. Bei Anwendung von Äthylenchlorid als Dispersionsmittel erhält man guttaperchaähnliche Körper. F. Kirchhof⁵⁶⁾ führt minder wertvolle Kautschuke in technisch wertvolle Kunststoffe über durch Behandlung mit Schwefelsäure. Aus den Fleishteilen von Kakteen und Yuccapflanzen will J. C. Wichmann⁵⁷⁾ einen Kautschukersatzstoff herstellen. Plaussions Forschungsinstitut⁵⁸⁾ hat sich ein Verfahren zur Herstellung von hartkautschukähnlichen Massen schützen lassen. P. Balke und G. Leysieffer⁵⁹⁾ verwenden als Ersatz für Kautschuk Nitro- oder Acetylcellulose. Kurz erwähnt seien noch plastische Massen mit lederartigen Eigenschaften [C. Marter⁶⁰⁾] zur Herstellung von Sohlen und Pflasterung [R. Hutchinson⁶¹⁾ und A. Ch. de Candemberg⁶²⁾] für Golfbälle [F. W. Miller⁶³⁾], für Reifenfüllungen⁶⁴⁾ (in der Hauptsache aus Faktis bestehend) und zur Ausbesserung von Luftschläuchen [A. R. Ply⁶⁵⁾]. E. Hopkinson⁶⁶⁾ unterwirft fein verteilten Kautschuk wiederholt der Einwirkung von Chlor; das Chlorierungsprodukt dient zum Imprägnieren von Stoffen und zur Herstellung von hartkautschukähnlichen Massen.

Über weitere plastische Massen, deren Hauptbestandteil Kautschuk ist, soll im Abschnitt „Fabrikation“ berichtet werden.

4. Chemie und Physik.

Je länger man an der Erforschung des Kautschukmoleküls arbeitet, desto mehr erkennt man die Schwierigkeiten, die sich ihr entgegenstellen und die vor allem in der Kolloidnatur des Kautschuks begründet sind. Es ist bemerkenswert, daß man heute weiter als je von einer vollständigen Aufklärung des Baues des Kautschuk-kohlenwasserstoffs entfernt ist, man weiß noch nicht einmal, ob der Kautschuk eine einheitliche Verbindung ist oder ob er ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe darstellt.

⁴²⁾ F. P. 530 728.

⁴³⁾ E. P. 153 646; vgl. ferner: Xylos Rubber Co., D. R. P. 338 295.

⁴⁴⁾ E. P. 158 783.

⁴⁵⁾ D. R. P. 336 146.

⁴⁶⁾ E. P. 159 987.

⁴⁷⁾ E. P. 160 779.

⁴⁸⁾ A. P. 1 461 675.

⁴⁹⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 15, 262–264.

⁵⁰⁾ F. P. 532 450.

⁵¹⁾ F. P. 354 386.

⁵²⁾ F. P. 562 309.

⁵³⁾ Caoutchouc et Guttapercha 15, 9568, 9588–90; 16, 9721–22, 9859.

⁵⁴⁾ D. R. P. 354 172.

⁵⁵⁾ D. R. P. 354 344.

⁵⁶⁾ Ö. P. 90 775.

⁵⁷⁾ A. P. 1 379 149; 1 379 150; 1 435 359.

⁵⁸⁾ D. R. P. 342 365.

⁵⁹⁾ E. P. 154 157.

⁶⁰⁾ E. P. 198 914.

⁶¹⁾ E. P. 200 259.

⁶²⁾ E. P. 198 136.

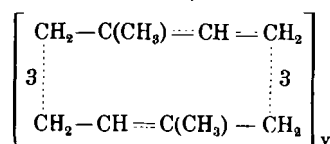
⁶³⁾ E. P. 201 012.

⁶⁴⁾ E. P. 167 235; 142 416.

⁶⁵⁾ F. P. 517 601; 517 602.

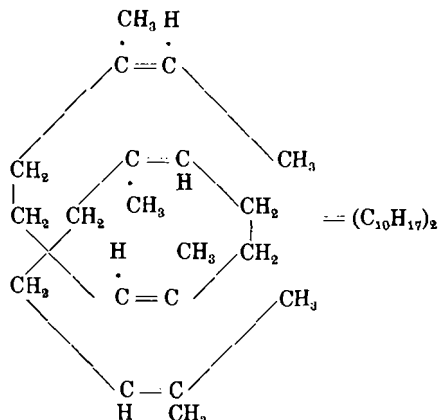
⁶⁶⁾ E. P. 201 898.

Die von C. Harries seinerzeit aufgestellte Formel eines Achtringes ist von ihm verlassen worden zugunsten des folgenden Strukturbildes⁶⁷⁾:



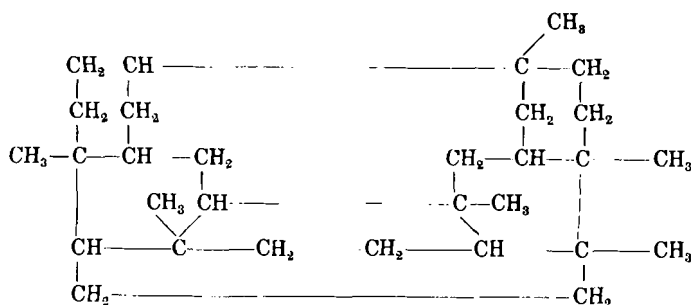
Hierin soll v andeuten, daß die Größe des Moleküls veränderlich ist und die vor den punktierten Linien stehenden Ziffern die Anzahl der einzuschubenden Reste $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ angeben.

Im Gegensatz hierzu nimmt F. Kirchhof⁶⁸⁾ eine spiralförmige Anordnung im Kautschukmolekül an, bei der acht C-Atome einen Pseudoring ergeben, derart, daß die ungerad- oder geradzahigen Doppelbindungen paarweise gegenüber zu liegen kommen.



Er stützt sich bei seiner Annahme unter anderem auf Analysen, nach denen völlig reiner Parakautschuk die empirische Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ haben soll. Der spiralförmige Bau des Moleküls soll besonders eigenartige physikalische und chemische Eigenschaften des Kautschuks erklären. [Vgl. hierzu die Ausführungen von W. Herzog⁶⁹⁾ und die Entgegnung darauf von F. Kirchhof⁷⁰⁾.]

Eine dritte, von den bisher beschriebenen Formelbildern ganz abweichende Konstitutionsformel stellt M. C. Boswell⁷¹⁾ auf. Er verzichtet überhaupt auf Doppelbindungen, da, nach ihm, keinerlei Reaktionen des Kautschuks für die Gegenwart von Doppelbindungen sprechen! Dagegen erfordern sie ein Formelbild, das gleichzeitig Isopren-, Oktadien- und Dipentengruppen enthält. Diesen Forderungen soll folgendes Bild entsprechen:



H. Staudinger und J. Fritsch⁷²⁾ bevorzugen eine kettenförmige Bindung:

⁶⁷⁾ Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern 1, 87–95.

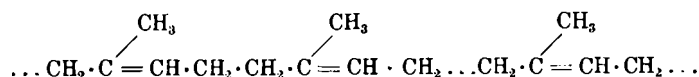
⁶⁸⁾ Kolloidchemische Beihefte 16, 47–88.

⁶⁹⁾ Österr. Chem. Ztg. 25, 157.

⁷⁰⁾ Österr. Chem. Ztg. 26, 3–4.

⁷¹⁾ India Rubber Journ. 64, 981–87.

⁷²⁾ Helv. chim. Acta 5, 785–806.



Diesen zuletzt genannten Forschern gelang die Hydrierung des Kautschuks mit Wasserstoff und Platin als Katalysator bei einem Druck von 100 Atm. und einer Temperatur von 270°. Der hierbei erhaltene Hydrokautschuk wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen, wobei er erst bei 350–390° zerfiel unter quantitativer Bildung von Spaltprodukten der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{10})_x$.

Wie R. Pummerer und P. A. Burkhard⁷³⁾ gezeigt haben, läßt sich Kautschuk auch in der Kälte in sehr verdünnter (0,2–0,6%iger) Hexahydrotoluollösung mit Wasserstoff und Platin hydrieren. Der auf diese Weise erhaltene Hydrokautschuk ist sehr luftempfindlich und nimmt beim Schütteln der Lösung mit Sauerstoff rasch $\frac{1}{2}$ Volumen des addierten Wasserstoffs an Sauerstoff auf, wobei er in den ätherlöslichen Isokautschuk H übergeht.

Auch C. Harries und F. Evers⁷⁴⁾ gelang es, Kautschuk zu hydrieren, indem sie ihn zunächst auf der Walze stark plastizierten.

Durch Reduktion des durch Einwirkung von Salzsäure auf Kautschuk erhältlichen Hydrochlorids mit Hilfe von Zinkstaub erhält man unter geeigneten Bedingungen einen Hydrokautschuk von der empirischen Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{62}$ oder $\text{C}_{40}\text{H}_{70}$ [α -Hydrokautschuk von Harries und Evers⁷⁵⁾].

In den letzten Jahren wurde die Einwirkung von verschiedenen reaktionsfähigen Körpern auf Kautschuk untersucht, ohne daß es jedoch gelang, einheitliche Produkte zu erhalten. So berichtet C. E. Frick⁷⁶⁾ über die Einwirkung von Selenoxychlorid, L. Alessandri⁷⁷⁾ über eine Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Kautschuk. Aus Kautschukquellen erhielt F. Kirchhof⁷⁸⁾ durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Formaldehydlösung Körper, die er Kautschukformolithe nennt. Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kautschuk führt zu ähnlichen Produkten, wie sie beim Altern von vulkanisiertem Kautschuk entstehen. F. Kirchhof⁷⁹⁾ führt daher das Brüchigwerden beim Altern von vulkanisiertem Kautschuk auf die Einwirkung von Schwefelsäure zurück, die sich aus dem Vulkanisationsschwefel durch Oxydation bildet.

Das Altern von vulkanisiertem Kautschuk und das Klebrigwerden von Rohkautschuk sind jedenfalls durch dieselben Reaktionen physikalischer (Depolymerisationen) und chemischer (Oxydationen) Art verursachte Vorgänge, bei denen offenbar Licht, Luft und Wärme die Hauptrolle spielen [vgl. B. D. Porritt⁸⁰⁾]. Auch die Feuchtigkeit hat einen Einfluß auf das Altern. Versuche ergaben, daß Lagern in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft erhaltend auf vulkanisiertem Kautschuk wirkt [H. P. Stevens⁸¹⁾; vgl. ferner Ph. Schidrowitz⁸²⁾].

Die Wärme löst zum Teil einen weiteren Vulkanisationsvorgang aus, wodurch das Material schon an und für sich härter wird. Das Sonnenlicht wirkt im Verein mit dem Sauerstoff der Luft zunächst nur auf die Ober-

⁷³⁾ Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 55, 3458–72.

⁷⁴⁾ Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 56, 1048–51.

⁷⁵⁾ Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern 1, 87–95.

⁷⁶⁾ Chem. News 127, 74–76.

⁷⁷⁾ Gazz. chim. ital. 51, II, 129–44.

⁷⁸⁾ Chem.-Ztg. 47, 513.

⁷⁹⁾ Kolloid-Z. 27, 311–15; 30, 176–86; Gummi-Ztg.

37, 100–101.

⁸⁰⁾ India Rubber Journ. 60, 1159–62.

⁸¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 39, T. 251–53; India Rubber Journ. 61, 310.

⁸²⁾ India Rubber Journ. 61, 261–62.

fläche ein unter Bildung von Harzen, indem sich Sauerstoff an die Doppelbindungen anlagert, die zum Teil erst durch Depolymerisationsvorgänge zugänglich werden [J. B. Tuttle⁸³), A. H. King⁸⁴)].

Bei Gegenwart von Ozon entstehen Ozonide, die sich weiter zersetzen [G. Bruni und C. Pelizzola⁸⁵), G. Bruni⁸⁶), C. Pelizzola⁸⁷), B. Marzetti⁸⁸)]. Eine Stütze für diese vorübergehende Bildung von Ozoniden beim Altern des Kautschuks ist der Nachweis von aldehydartigen Stoffen, insbesondere Lävulinaledehyd in gealtertem Kautschuk [F. Kaye⁸⁹), G. St. Whitby⁹⁰)].

Das Klebrigwerden von Rohkautschuk und das Altern von vulkanisiertem Kautschuk werden begünstigt durch die Gegenwart gewisser Katalysatoren. So kann die Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalichloriden, sowie Säuren in Kautschukmischungen die Veranlassung zum Klebrigwerden bilden, das nach A. Dubose⁹¹) als ein Depolymerisationsvorgang aufzufassen ist. Bemerkenswerte Versuche machte K. Asano⁹²), welcher verschiedene Gase sowie Kupfer auf Rohkautschuk wirken ließ. Aus den Ergebnissen dieser Versuche ist folgendes zu erwähnen:

Luft und Sauerstoff haben bei Lichtabschluß bis zu 70° keinen nennenswerten Einfluß auf Rohkautschuk. Die Wirkung des Lichtes beruht nicht auf Oxydation, denn sie geht auch in Kohlendioxydatmosphäre vor sich. Die durch Gegenwart von Kupfer hervorgerufene Klebrigkeit ist ein Depolymerisationsvorgang.

Besonders stark begünstigt Mangandioxyd das Klebrigwerden. G. Bruni und C. Pelizzola⁹³) analysierten klebrigwerdende Kautschukmischungen und stellten in fast allen Fällen einen ungewöhnlich hohen Mangangehalt fest. J. R. Ruby und H. A. Depew⁹⁴) beobachteten, daß Mischungen mit Zinkoxyd und Ruß bedeutend schneller altern als Mischungen mit Zinkoxyd allein, und schließen daraus, daß der Ruß die Sauerstoffaufnahme katalytisch fördert.

Das Altern von vulkanisiertem Kautschuk und das Klebrigwerden von Rohkautschuk kann verhindert oder mindestens stark verzögert werden durch Zusatz gewisser Schutzkörper, von denen sich Tannin und Hydrochinon besonders wirksam erwiesen haben. So hatte sich z. B. mit 1–2% Tannin versetzter Rohkautschuk 9 Jahre hindurch gut gehalten, während die ungeschützten Vergleichsmuster nach dieser Zeit zersetzt waren. Ebenso war ein 2,5% Hydrochinon enthaltender vulkanisierter Kautschuk nach 9 Jahren noch vorzüglich erhalten, während das nicht geschützte Vergleichsmuster völlig hart geworden war [A. Heilbronner und G. Bernstein⁹⁵)].

Versuche über den Einfluß der Vulkanisation und der verschiedenen Darstellungsmethoden des Kautschuks auf das Altern liegen vor von O. de Vries und H. J. Hellendoorn⁹⁶). Von den Ergebnissen kann hier nur das wichtigste mitgeteilt werden. Den Verfassern

zufolge gibt es keinen Zustand der korrekten Vulkanisation nach H. P. Stevens, der die größte Beständigkeit zeigt, wenigstens nicht für die untersuchten einfachen Kautschukschwefelgemische. Der Einfluß der verschiedenen Gewinnungsmethoden auf das Altern ist sehr unbedeutend.

Die wichtigste Eigenschaft des Kautschuks ist seine Fähigkeit, Schwefel zu binden und dadurch in jenen hochelastischen Körper überzugehen, den man vulkanisierten Kautschuk nennt.

Die alte Streitfrage, ob eine chemische Bindung des Schwefels an den Kautschuk erfolgt, oder ob nur eine Adsorption stattfindet, ist heute zugunsten der ersten Annahme entschieden. Zweifellos stellt aber die Schwefelaufnahme nur einen Teil des Vulkanisationsprozesses dar und physikalische Vorgänge (Polymerisationen, Adsorptionen) spielen daneben eine bedeutende Rolle.

L. Weber⁹⁷) betrachtet die Vulkanisation im wesentlichen als einen chemischen Vorgang, legt aber den Hauptwert auf das durch die chemische Bindung veranlaßte Wachsen des Polymerisationszustandes. Auch Gaspari und Porrit⁹⁸) halten die chemische Theorie für die wahrscheinlichere, und führen als Hauptstützen dieser Theorie an, daß einmal Kautschuk nur eine begrenzte Menge Schwefel addiert, nämlich etwa 32%, der Formel $C_{10}H_{16}S_2$ entsprechend, und daß ferner der Vulkanisationsvorgang nicht umkehrbar ist (vgl. auch H. P. Stevens⁹⁹), dem es bei Wiederholung der Versuche von Harries und Fonrobert¹⁰⁰) nicht gelang, den Schwefel mittels Aceton aus Vulkanisaten weitgehend herauszulösen). Nach H. Staudinger¹⁰¹) ist die Vulkanisation sicher ein chemischer Prozeß, denn der von ihm hergestellte, ebenfalls kolloidale Hydrokautschuk wird durch Chlorschwefel nicht verändert.

Von Bedeutung sind Beobachtungen, die man in neuerer Zeit über die Beziehungen zwischen dem Vulkanisationskoeffizienten und den physikalischen Eigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk gemacht hat. Es steht jetzt fest, daß bei Anwendung von Vulkanisationsbeschleunigern der Vulkanisationskoeffizient um so kleiner ist bei gleichen physikalischen Eigenschaften, je mehr die Vulkanisation beschleunigt wurde [G. D. Kratz und A. H. Flower¹⁰²), N. A. Shepard und St. Krall¹⁰³); vgl. O. de Vries¹⁰⁴)].

Die verschiedenen allotropen Modifikationen des Schwefels wirken verschieden stark bei der Vulkanisation, doch sind die Unterschiede verhältnismäßig gering [D. F. Twiss und F. Thomas¹⁰⁵)].

Es ist beachtenswert, daß der an sich verhältnismäßig einfache Vorgang der Vulkanisation, was die wissenschaftliche Erforschung anbetrifft, in den letzten Jahren gegenüber dem viel verwickelteren Prozeß der Vulkanisationsbeschleunigung beträchtlich an Interesse verloren hat. Hier sind es vor allem die Amerikaner, die besonders in bezug auf die wissenschaftliche Durchdringung des Problems der Vulkanisationsbeschleunigung an der Spitze marschieren.

Die Anschauung, daß die beschleunigende Kraft eines Körpers in engem Zusammenhang mit seiner

⁸³) Caoutchouc et Guttapercha 18, 10 872–874.

⁸⁴) Chem. Metallurg. Engineering 25, 1039–42.

⁸⁵) India Rubber Journ. 63, 415–16.

⁸⁶) India Rubber Journ. 63, 814.

⁸⁷) Giorn. di Chim. ind. ed appl. 4, 200–203, 458–60.

⁸⁸) Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5, 122–24.

⁸⁹) India Rubber Journ. 63, 535.

⁹⁰) India Rubber Journ. 63, 743.

⁹¹) Caoutchouc et Guttapercha 18, 10 911–913.

⁹²) Caoutchouc et Guttapercha 19, 11 193–194.

⁹³) India Rubber Journ. 62, 101–102.

⁹⁴) Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 1155–56.

⁹⁵) C. r. de l'Académie des sciences 177, 204–206.

⁹⁶) India Rubber Journ. 61, 87–90.

⁹⁷) Caoutchouc et Guttapercha 16, 9797–888.

⁹⁸) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 277–283.

⁹⁹) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 291–297.

¹⁰⁰) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 49, 1390.

¹⁰¹) Helv. chim. Acta 5, 785–806.

¹⁰²) India Rubber Journ. 57, Nr. 19, 1–2; Nr. 20, 1–5.

¹⁰³) Journ. Ind. and Engin. Chem. 14, 951–56.

¹⁰⁴) Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 1133–34.

¹⁰⁵) Journ. Soc. Chem. Ind. 40, T. 48–50.

Basizität steht, kann nicht mehr aufrechterhalten werden. Wenigstens trifft dies nicht zu für stickstoffhaltige organische Verbindungen [G. D. Kratz, A. H. Flower und B. J. Shapiro¹⁰⁶⁾].

Die Theorie, welche Bedford und Scott¹⁰⁷⁾ über die Beschleunigung der Vulkanisation durch organische und anorganische Körper aufgestellt haben, gründet sich auf die Bildung von Polysulfiden während der Vulkanisation und betrachtet den Schwefelwasserstoff als einen der wichtigsten Faktoren bei der Beschleunigung. Die Autoren teilen die organischen Beschleuniger in zwei Klassen ein:

1. H₂S-Polysulfidbeschleuniger,
2. CSH-Polysulfidbeschleuniger.

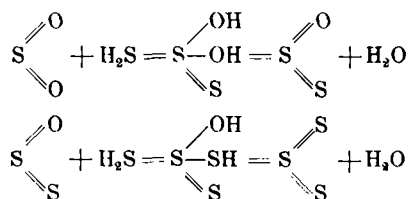
In die erste Klasse gehören die Basen, welche Polysulfide, ähnlich dem gelben Schwefelammonium, mit Hilfe von Schwefelwasserstoff bilden. In die zweite Klasse gehören die Beschleuniger mit der Gruppe $\text{---C}\cdot\text{SH}$ (Thioharnstoffe, Dithiocarbamate, Disulfide usw.). Diese bilden direkt Polysulfide.

Die anorganischen Beschleuniger werden eingeteilt in drei Klassen:

1. Sekundäre Beschleuniger (PbO, ZnO).
2. Primäre Beschleuniger (Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle).
3. Beschleuniger, die sowohl primär wie sekundär sind (Alkali- und Erdalkalihydroxyde). Diese zunächst sekundären Beschleuniger bilden bei der Vulkanisation mit dem Schwefel Polysulfide und werden dadurch zu primären Beschleunigern.

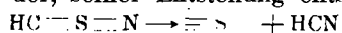
Die Wirksamkeit der Polysulfide während der Vulkanisation beruht darauf, daß sie bei Vulkanisationstemperatur Schwefel in einer aktiven Form abspalten und durch Aufnahme neuen Schwefels sich wieder zurückbilden. Sie sind also die eigentlichen Katalysatoren bei der Vulkanisationsbeschleunigung.

Es ist C. W. Bedford und L. B. Sebrell¹⁰⁸⁾ gelungen, Schwefel von besonders großer Wirksamkeit herzustellen, der Kautschuk schon bei gewöhnlicher Temperatur vulkanisiert, und der als Trithioozon, die Muttersubstanz des Polysulfidschwefels, betrachtet werden kann. Dieser Schwefel entsteht, wenn man Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in gekühltes Benzol einleitet. Die Bildung kann auf folgende Weise erklärt werden:



Andere Theorien seien hier nur kurz erwähnt.

A. Dubose¹⁰⁹⁾ führt die Wirkung organischer Beschleuniger auf die Entstehung von Thiocyanssäure zurück. Diese zerfällt bei Vulkanisationstemperatur in Blausäure und Schwefel, der, seiner Entstehung entsprechend:



sechswertig sein kann und dadurch imstande ist, unter Umständen drei Moleküle Kautschuk miteinander zu verbinden. Der Verfasser glaubt hierdurch die besseren physikalischen Eigenschaften der mit organischen Beschleunigern hergestellten Vulkanisate erklären zu können. Nach ihm ist also Blausäure der eigentliche

Katalysator, der durch Anlagerung und Abspaltung von sechswertigem Schwefel wirkt.

A. Hutin¹¹⁰⁾ definiert ganz allgemein Vulkanisationsbeschleuniger als solche Körper, die in Kautschuk löslich sind und entweder schon an sich basisch sind oder bei Erwärmung die Bildung basischer Körper veranlassen, welche mit dem Schwefel unbeständige Verbindungen eingehen und ihn bei Vulkanisationstemperatur wieder in einer stark aktiven Form abspalten.

G. D. Kratz, A. H. Flower und C. Coolidge¹¹¹⁾ erklären die beschleunigende Kraft von stickstoffhaltigen organischen Substanzen durch den Wechsel der Valenz des Stickstoffs von 3 auf 5 unter vorübergehender Anlagerung von Schwefel.

Irgendwelche gesetzmäßige Beziehungen zwischen der vulkanisationsbeschleunigenden Kraft eines Stoffes und seinen Eigenschaften oder seiner Konstitution hat man bisher nicht auffinden können. A. Dubose¹¹²⁾ zwar glaubt annehmen zu dürfen, daß die beschleunigende Kraft mit der Zahl der Stickstoffatome im Molekül steige; doch ist dies wohl nicht zutreffend. Die beschleunigende Kraft eines Körpers ist durchaus nicht an die Gegenwart von Stickstoff oder an basische Eigenschaften gebunden. Zinkthiophenol und Zinkäthylxanthogenat sind z. B. Beschleuniger, die frei von Stickstoff und Alkali sind [C. W. Bedford und L. B. Sebrell¹¹³⁾]. G. D. Kratz, A. H. Flower und C. Coolidge kommen auf Grund ihrer Versuche zu folgenden Schlüssen:

Molekularäquivalente Mengen von Substanzen, welche die gleiche aktive N-Gruppe in ihrem Kern enthalten, zeigen gleiche Beschleunigungskraft. Der Ersatz von Wasserstoff in den aktiven N-Gruppen durch andere und schwerere Gruppen oder Radikale vermindert die Aktivität der Ursprungssubstanzen.

Die Zahl der die Vulkanisation beschleunigenden Verbindungen ist sehr groß. Die meisten dieser Stoffe wirken jedoch nur verhältnismäßig schwach. Hierher gehören, nach steigender Wirksamkeit angeordnet, Thiocarbanilid, Hexamethylenetetramin, Formaldehydanilin, Aldehydammoniak, Diphenylguanidin, p-Nitrosodimethylanilin. Jedoch sei bemerkt, daß diese Anordnung nur einen Überblick geben soll und daß die beschleunigende Kraft sehr stark von der Zusammensetzung der Mischung abhängt. Von größerer Bedeutung sind die vor allem in den letzten Jahren aufgefundenen starken Beschleuniger, welche schon in sehr geringen Mengen (0,3–0,5% auf die Mischung gerechnet) die Vulkanisationszeit auf einen Bruchteil der Zeit herabdrücken, die ohne Beschleuniger notwendig wäre.

Hierher gehören:

1. Salze der Dithiocarbaminsäuren von sekundären Aminen,
2. Dithiosäuren und ihre Salze,
3. Xanthogenate,
4. Merkaptothiazole,
5. Disulfide der unter 1–4 genannten Verbindungen.

Bei allen diesen Beschleunigern wird die Wirksamkeit noch bedeutend erhöht durch die Gegenwart von gewissen Metalloxyden, vor allem Zinkoxyd. Neuere Versuche haben ergeben, daß auch Seifen die beschleunigende Kraft dieser organischen Stoffe erheblich vergrößern, und man führt die ähnliche Wirkung von anorganischen und organischen Basen auf die Bildung von Seifen zurück, welche durch die Einwirkung dieser

¹⁰⁶⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 67–70, 128–31.

¹⁰⁷⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 125–28.

¹⁰⁸⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 14, 25–31.

¹⁰⁹⁾ Caoutchouc et Gutta-percha 17, 10 511–514; vgl. ferner 16, 9860–64.

¹¹⁰⁾ Rev. des produits chim. 23, 697–98.

¹¹¹⁾ India Rubber Journ. 59, 1041–47.

¹¹²⁾ Caoutchouc et Gutta-percha 16, 9853 ff.

¹¹³⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 1034–38.

Basen auf die Harzsäuren des Kautschuks entstehen [St. Whitby, G. Stafford und A. Cambron¹¹⁴⁾].

Die Versuche, die mit allen diesen Beschleunigern angestellt wurden, sind außerordentlich zahlreich, und es ist unmöglich, im Rahmen dieses Aufsatzes alle dabei gefundenen Ergebnisse zu besprechen. In Anbetracht der großen Bedeutung der Vulkanisationsbeschleunigung für die Kautschukindustrie soll jedoch im folgenden eine kurze Übersicht über die bisher angestellten Versuche gegeben und wenigstens die wichtigsten Ergebnisse mitgeteilt werden.

Versuche über Darstellung und Anwendung verschiedener Derivate des Hexamethylentetramins hat A. Dubose¹¹⁵⁾ veröffentlicht. H. P. Stevens¹¹⁶⁾ stellte vergleichende Versuche an über die Wirkung anorganischer Beschleuniger. Ausführliche Arbeiten über die Beschleunigung der Vulkanisation liegen vor von D. F. Twiss und S. A. Brazier¹¹⁷⁾, D. F. Twiss und C. W. H. Howsen¹¹⁸⁾, G. D. Kratz und A. H. Flower¹¹⁹⁾, G. D. Kratz, A. H. Flower und B. J. Shapiro¹²⁰⁾. Diese zuletzt genannten Autoren stellten unter anderm fest, daß Anilin in reinen Kautschuk-Schwefelmischungen viel stärker wirkt als die molekular-äquivalente Menge Thiocarbanilid. In Mischungen, welche Zinkoxyd enthalten, ist Thiocarbanilid wirksamer. G. St. Whitby und O. J. Walker¹²¹⁾ machten Versuche mit Piperidinpiperidylthiocarbamat, Hexamethylentetramin und Thiocarbanilid.

A. Maximoff¹²²⁾ untersuchte die Wirksamkeit verschiedener Beschleuniger bei Abwesenheit und Gegenwart von Metalloxyden. Nach ihm vergrößert Zinkoxyd am heftigsten von allen Metalloxyden die beschleunigende Kraft von organischen Verbindungen, dann folgt Bleioxyd. Ohne besondere Wirkung sind: Magnesiumoxyd, Calciumoxyd, Bariumoxyd und Antimontrioxyd. Die Mindestmenge, welche zur Erzielung der praktisch vollständigen Wirkung des Beschleunigers notwendig ist, beträgt bei Zinkoxyd 0,85–1,5%, bei Bleioxyd 3,5–7% des Gewichts des Kautschuks. Er studierte ferner die Wirkung der Reaktionsprodukte, die bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylamin entstehen und gibt als weitere energische Beschleuniger die Zink- und Bleisalze der Dithiocarbaminsäure und ihrer Homologen an.

H. A. Endres¹²³⁾ verglich die Wirksamkeit verschiedener Beschleuniger miteinander und gelangte zu folgenden Ergebnissen (es wurde ein Gemisch von 50 Teilen Kautschuk, 45 Teilen Zinkoxyd, 4 Teilen Schwefel und verschiedenen Mengen des Beschleunigers angewandt):

4% Anilin wirken ebenso beschleunigend wie 4% Toluidin. Dimethylanilin zeigt bis zu 4% keine ausgesprochene Beschleunigung. 5% Thiocarbanilid wirken sehr stark und geben ein Vulkanisationsoptimum von 5 min. 0,59% p-Nitrosodimethylanilin und 0,59% p-Phenylendiamin zeigen dieselbe beschleunigende Kraft wie 1,5% Aldehydammoniak. 1% Hexamethylentetramin und 2,5% Thiocarbanilid wirken gleichstark.

¹¹⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1923, 333 T.

¹¹⁵⁾ Caoutchouc et Guttapercha 16, 9853 ff.

¹¹⁶⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 156–58; India Rubber Journ. 58, 527–31; Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 488–489.

¹¹⁷⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 39, T. 125–32, 155–56.

¹¹⁸⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 39, T. 287–89.

¹¹⁹⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 971–74.

¹²⁰⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 67–70, 128–31.

¹²¹⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 816–19.

¹²²⁾ Caoutchouc et Guttapercha 18, 10 944–947, 10 986–988.

¹²³⁾ Caoutchouc et Guttapercha 18, 11 089–097.

Sehr ausführliche Versuche machte D. F. Twiss¹²⁴⁾ mit Hexamethylentetramin, C. S. Williams¹²⁵⁾ mit Hexamethylentetramin, Formaldehydanilin und Aldehydammoniak. Aus der zuletztgenannten Arbeit seien die wichtigsten Ergebnisse mitgeteilt:

Mit großen Mengen Zinkoxyd wird Hexamethylentetramin sehr wirksam, ein Zusatz von 2% Magnesiumoxyd erhöht in solchen Mischungen die Zugfestigkeit ganz bedeutend.

Umfangreiche Untersuchungen über Dithiocarbamatbeschleuniger bei Anwesenheit und Abwesenheit von Zinkoxyd stellten D. F. Twiss, S. A. Brazier und F. Thomas¹²⁶⁾ an. Nach ihnen sind die von primären Aminen abgeleiteten Alkyldithiocarbamate weniger wirksam als die entsprechenden Derivate der sekundären Amine.

Ph. Schidrowitz, de Gouvea und F. G. Osborne¹²⁷⁾ stellten fest, daß Dimethylamindimethyldithiocarbamat stärker beschleunigt als das entsprechende Diäthylderivat, besonders bei Gegenwart von Zinkoxyd.

Über Dithiosäuren, ihre Salze und Disulfide arbeiteten G. Bruni und E. Romani¹²⁸⁾. Diese Körper lassen sich nach G. Bruni¹²⁹⁾ durch Einwirkung von Aldehyden auf anorganische Polysulfide gewinnen. Die Disulfide der Dithiosäuren beschleunigen die Vulkanisation, ohne daß ein Schwefelzusatz erforderlich wäre. Auch Schwefelstickstoff ist ein starker Beschleuniger, seine Anwendung ist jedoch nicht gefahrlos [E. Romani¹³⁰⁾].

Bemerkenswert ist, daß die beschleunigende Kraft eines Körpers meist der pharmakologischen Wirksamkeit proportional ist. So wirken z. B. Chinaalkaloide stark beschleunigend [B. J. Eaton und R. O. Bishop¹³¹⁾; vgl. auch die oben erwähnte Arbeit von Ph. Schidrowitz, de Gouvea und F. G. Osborne].

Die Xanthogenate wurden unter anderm von F. Thomas¹³²⁾, die Merkaptothiazole von G. Bruni und E. Romani¹³³⁾, sowie von L. B. Sebrell und C. E. Boord¹³⁴⁾ untersucht. Von der zuletztgenannten Körperklasse wirken das 5-Methyl-2-Merkaptothiazol und das 2-Merkaptothiazol besonders stark. Auch die Merkaptothiazole verlangen zur vollen Entwicklung ihrer beschleunigenden Kraft die Gegenwart von Zinkoxyd.

Über die für Vulkanisationsbeschleuniger erteilten Patente soll im folgenden Abschnitt berichtet werden.

Die Quellung des Kautschuks ist der Gegenstand einer Arbeit von A. Dubose¹³⁵⁾. Er fand unter anderm, daß Tetrachloräthan das größte Quellungsvermögen von allen gebräuchlichen Kautschuklösungsmitteln besitzt. Bemerkenswert ist die Wirkung einer Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Das Quellungsvermögen einer Mischung gleicher Teile dieser beiden Lösungsmittel ist stärker als das der Einzelbestandteile. Weitere Beiträge zur Kautschukquellung lieferten Wo. Ostwald¹³⁶⁾ und M. Le Blanc und

¹²⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 40, T. 242–48.

¹²⁵⁾ Caoutchouc et Guttapercha 19, 11 176–177.

¹²⁶⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 41, T. 81–88.

¹²⁷⁾ India Rubber Journ. 64, 75–77.

¹²⁸⁾ India Rubber Journ. 62, 63–66.

¹²⁹⁾ India Rubber Journ. 64, 937.

¹³⁰⁾ Caoutchouc et Guttapercha 19, 11 626–629.

¹³¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 41, T. 374–76.

¹³²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 499–505.

¹³³⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 31, I, 86–88.

¹³⁴⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 15, 1009–1014.

¹³⁵⁾ Caoutchouc et Guttapercha 16, 9781–83, 9813–19, 9845–53, 9964–65.

¹³⁶⁾ Kolloid-Z. 29, 100–105.

M. Kröger¹³⁷⁾. Der Einfluß verschiedener Elektrolytzusätze auf die Viscosität der Kautschuklösungen wurde untersucht von H. R. Kruyt und W. A. N. Eggink¹³⁸⁾ [vgl. W. A. N. Eggink¹³⁹⁾]. Alle Säuren erniedrigen die Viscosität von Kautschuklösungen, während Ammoniak sie erhöht. Dies erklärt, warum bisher kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Viscosität einer Kautschuklösung und der Qualität des verwendeten Rohkautschuks gefunden werden konnte. Man muß durch Elektrolytzusatz den Einfluß der natürlich vorhandenen Elektrolyte beseitigen, um zu vergleichbaren Werten zu kommen.

Die Löslichkeit kristallinischer Substanzen in Kautschuk studierte G. Brunì¹⁴⁰⁾. Er fand, daß sich Kautschuk in bezug auf Lösung kristallinischer Substanzen wie eine Flüssigkeit verhält. Das Lösungsvermögen ist am größten für aromatische organische Verbindungen, geringer für Substanzen der aliphatischen Reihe, am geringsten für anorganische Körper.

(Schluß folgt.)

Studien über Leim und Gelatine*).

Von H. BECHHOLD.

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 20./5. 1924.)

I. Klarheit. — II. Gallertfestigkeit.

Bei der Untersuchung von Leim ist man von der chemischen Prüfung immer mehr abgekommen, da die so erhaltenen Daten über die technischen Eigenschaften eines Leims oder einer Gelatine nur sehr wenig aussagen. Auf gewisse chemische Prüfungen, wie Wasser-, Arsengehalt usw., wird man natürlich stets zurückgreifen müssen, aber die physikalischen Eigenschaften geben doch ein viel zuverlässigeres Bild von dem Gebrauchswert.

Leider bedient man sich aber auch bei den physikalischen Untersuchungsmethoden noch sehr primitiver Hilfsmittel; teils hat man noch keine rechten Beziehungen zwischen den gemessenen Daten und den technischen Eigenschaften eines Leims oder einer Gelatine.

Wir haben uns deshalb in den letzten Jahren mit einer Verbesserung einiger Prüfungsmethoden befaßt, die teilweise nicht nur das erstrebte Ziel erreichten, sondern uns zugleich tieferen Einblick in einige theoretische Fragen gewährten¹⁾.

I. Die „Klarheit“.

Für manche Verwendungszwecke von Gelatine spielt die „Klarheit“ derselben eine erhebliche Rolle. Ich erinnere besonders an ihre Benutzung für die Photographie und für Speisen. — Man pflegt die Klarheit zu prüfen, indem man unter eine etwa 13 cm hohe 3%ige Schicht der betreffenden Gelatine (in einem Becherglas) ein mit Schreibmaschinenschrift beschriebenes Blatt legt. Dann unterscheidet man drei Stufen: Die Schrift ist deutlich lesbar, oder sie ist zwar noch lesbar, doch opalisiert die Gallerte, oder die Schrift ist nicht mehr lesbar, die Gallerte erscheint trübe.

¹³⁷⁾ Kolloid-Z. 33, 168—76.

¹³⁸⁾ Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32, 8—13.

¹³⁹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 42, 317—31.

¹⁴⁰⁾ Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3, 51—53.

*) Durch ein Versehen wurde der 3. Teil vorliegender Arbeit bereits in Heft 30 abgedruckt.

¹⁾ Eine kurze vorläufige Mitteilung wurde gemacht auf der Jahresversammlung der „Kolloid-Gesellschaft“ Jena, 1. Okt. 1923 (vgl. Kolloid-Z. 1923, Heft 1).

Ich brauche kaum zu beweisen, daß diese Prüfung recht primitiv ist: Die Beleuchtung ist undefiniert, die Schrift ist undefiniert (je nachdem das Farbband mehr oder weniger abgeschrieben ist, oder die Schriftzüge schmaler oder breiter sind, wird sich das Resultat ändern) und an den beiden Grenzen ist der subjektiven Empfindung weitester Spielraum gelassen.

Wir haben deshalb einen sehr empfindlichen Trübungsmesser, das Kleinmannsche Nephelometer (von Schmidt und Haensch, Berlin) zur Untersuchung herangezogen. Für die, welche das Instrument nicht kennen, sei kurz gesagt, daß es auf dem Tyndalleffekt beruht. Ein Lichtstrahl, der auf eine Trübung fällt, wird von den trübenden Teilchen abgelenkt und vermittelt eines Lummer-Brodhunschen Würfels mit einer Vergleichstrübung verglichen. Je trüber eine Gallerte oder eine Flüssigkeit ist, um so mehr Licht wird abgelenkt, um so heller erscheint das Gesichtsfeld und umgekehrt. Es werden nun nicht verschiedene Helligkeitsintensitäten verglichen, sondern durch eine verschiebbare Blende wird ein Fenster so lange verkleinert, bis die Helligkeit der Vergleichstrübung und die der zu untersuchenden Trübung gleich sind. Die Größe der Fensteröffnung (Verschiebung der Blende) wird an einem Nonius abgelesen: Es lassen sich so äußerst geringe Helligkeitsverschiedenheiten feststellen.

Nachstehende Tabelle gibt einen Vergleich der „Klarheit“ auf Grund der üblichen Bestimmung mit der am Nephelometer ermittelten. Als „Trübung“ bezeichnen wir den reziproken Wert des Nephelometereffekts, bezogen auf die klarste Gelatine (Nr. I).

Gelatinesorte	Klarheit	Nephelometer- ablesung	Trübung	Bemerkungen
I.	(1—)2	30	1	grünlich
II.	2	14,27	2,1	bläulich-weiß
III.	2(—)3	13,69	2,2	„ „

Die Ablesung (Mittel aus 10 Ablesungen) war nicht ganz leicht, da die etwas verschiedene Färbung stört. — Aus den Daten geht aber ohne weiteres folgendes hervor: Die Genauigkeit bei der nephelometrischen Prüfung erstreckt sich mindestens bis auf die erste Dezimale, während sie bei der bisherigen Methode noch bei den ganzen Zahlen unsicher ist; die Genauigkeit ist somit mindestens zehnmals, tatsächlich etwa hundertmal größer. Wenn nun auch keine Divergenz zwischen den nephelometrischen und den bisherigen Daten sich ergibt, so erkennt man doch sofort einen bedeutenden Unterschied in dem Gradienten. Die Abnahme der „Klarheit“ von I nach II ist etwa ebenso stark wie von II nach III. Die Zunahme der Trübung von I nach II ist aber annähernd zehnmal so groß wie die von II nach III.

Es ist nicht ganz leicht, in eine Kritik des Prinzips der nephelometrischen Methode einzutreten, und ich verweise zu dem Zweck auf eine frühere Veröffentlichung²⁾. Auf Grund derselben könnte man die Frage aufwerfen, ob überhaupt Proportionalität in der Trübungszunahme herrschen wird. Dies hängt von der Dispersität der trübenden Teilchen ab. Ich möchte die Proportionalität als höchst wahrscheinlich bejahen. Keine Proportionalität oder eine ungenügende wäre anzunehmen im Gebiet der Lichtwellenlänge (bis herunter zu 400 oder 300 $\mu\mu$) und bei gröber dispersen Teilchen. Da jedoch die geprüften Gelatinen im Ultramikroskop keine Teilchen erkennen lassen, so ist anzunehmen, daß die Trübungen von dispersen Gebilden herrühren, die weit unter den kleinsten Wellenlängen von Licht liegen.

²⁾ Bechhold u. Hebler, Kolloid-Z. 1922, Bd. XXXI, S. 70—74.