

Diese läßt es möglich erscheinen, daß nur die Fremdstoffe des Kautschuks mit daran adsorbiertem Kautschuk vorliegen.

Bei Anwendung von Äther oder Petroläther nach der von Feuchter angewandten Methode ist es unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln möglich, den „Diffusions-Kautschuk“ frei von Stickstoff zu gewinnen, allerdings nicht, wie Feuchter angibt, bei „smoked sheet“. Denn hier zerfällt das „Gel-Skelett“ und verteilt sich fein in der Lösung, so daß schlecht vom Ungelösten dekantiert werden kann und ähnliche Schwierigkeiten wie beim fraktionierten Fällen entstehen. Viel besser liegen die Verhältnisse bei „crêpe-Kautschuk“, am günstigsten bei koaguliertem Roh-Latex, der überhaupt nie auf der Walze war. Selbst die smoked- und crêpe-Sorten machen ja auf der Plantage eine kürzere oder längere Walzen-Behandlung durch, die das Gefüge der Latex-Teilchen zum Teil zerreißt und die Abtrennung des unlöslichen Anteils — wahrscheinlich der festen „Hüllsubstanz“ der Latex-Tröpfchen von Freundlich und Hauser⁹⁾ — erschwert. Man dialysiert am besten konservierten Roh-Latex zur Befreiung von wasser-löslichen Verbindungen, Salzen, Kohlehydraten usw., koaguliert und entfernt durch Aceton-Extraktion im Soxhlet das Wasser und die harz-artigen Beimengungen. Dieser Kautschuk liefert, nach dem Trocknen feingeschnitten und in Äther gebracht, eine Lösung von völlig stickstoff-freiem „Diffusions-Kautschuk“, die beim Fällen mit Aceton leicht von etwaigen Oxydationsprodukten zu befreien ist und analysen-reinen, äther-löslichen Kautschuk fallen läßt. So läßt sich der äther-lösliche Kautschuk-Anteil in reiner Form gewinnen. Der äther-unlösliche Anteil, dessen Kautschuk-Natur umstritten ist, jedoch nicht, da er alle Verunreinigungen des Kautschuks, vor allem das Eiweiß, angereichert enthält und zu $\frac{1}{3}$ seines Gewichts aus Fremdstoffen bestehen kann. Diesem unlöslichen, für die Kautschuk-Chemie wegen der Aggregationsfrage nach unserer Meinung sehr wichtigen Kautschuk-Bestandteil konnten wir durch die Alkali-Reinigung von Roh-Latex näher kommen (s. oben III und die folgende Mitteilung).

382. Rudolf Pummerer und Hans Pahl: Über die Darstellung von Reinkautschuk aus Latex mittels Alkalis und seine Zerlegung in Sol- und Gel-Kautschuk.

[4. Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. d. Universitäten Erlangen u. Greifswald.]
(Eingegangen am 15. August 1927.)

I. Die Alkali-Reinigung.

Allgemeines. Das Bedürfnis, den Gesamtkautschuk möglichst ohne Verluste frei von Verunreinigungen zu bekommen, und der Mißerfolg unserer Bemühungen, mit Lösungsmitteln das Eiweiß vollkommen abzuscheiden, führte uns zur Verwendung des Alkalis¹⁾. Es mußte auf diese Weise gelingen, wenn auch nicht aus technischem Rohkautschuk, so doch aus der Latex-Suspension das Eiweiß abzubauen, das mutmaßlich nur an der Außenhülle

⁹⁾ Zsigmondy-Festschrift, Kolloid-Ztschr. **36**, Erg.-Bd. 15 ff. [1925].

¹⁾ Ein orientierender Versuch mit Latex und heißer Natronlauge ist bereits von A. Koch angestellt und in seiner Dissertat. (Greifswald 1924, ungedruckt) beschrieben worden. Vergl. ferner meinen Düsseldorfer Vortrag, Ref. Ztschr. angew. Chem. **39**, 1181 [1926].

der Latex-Kügelchen adsorbiert ist. Weiterhin konnten so die Harze, soweit sie nicht in das Alkali gegangen waren, mit Aceton entfernt werden. Es ist interessant, daß sich die gemachten Voraussetzungen bewährten, daß also im Innern der Latex-Tröpfchen wahrscheinlich weder Eiweiß noch erhebliche Harzmengen vorhanden sind. Bei der Verwendung von Latex statt techn. Rohkautschuks als Ausgangsmaterial durfte man hoffen, ein einigermaßen gleichmäßiges und wohldefiniertes Produkt von Reinkautschuk zu bekommen, während man bisher auf den in seinen Eigenschaften schwankenden und schwer kontrollierbaren Rohkautschuk angewiesen war. Der bei unseren Versuchen verwendete Latex war 1—2 Jahre alt und von *Hevea brasiliensis*-Plantagen auf Sumatra gewonnen.

Das Eiweiß des mit Ammoniak konservierten Latex wird von kaltem Alkali nur sehr langsam angegriffen. Eine enzymatische Entfernung des Eiweißes mit Trypsin ist von Freundlich und Hauser²⁾ bereits versucht, aber nicht quantitativ durchgeführt worden. Sie fanden die Temperatur von 37° günstig. Weder bei dieser noch bei der höheren Temperatur von 45° hatten wir beim alkalischen Abbau Erfolg. Wenn man dagegen bei 50° arbeitet, läßt sich im Laufe einiger Tage das Verschwinden der Eiweiß-Reaktionen verfolgen. Die Durchführung dieses Verfahrens wird erst ermöglicht durch die Neigung des bei 50° alkalisch behandelten Latex aufzuzurahmen, wobei eine Kohlenwasserstoff-Schicht nach oben steigt und die wäßrig-alkalische, anfangs braune, bei Wiederholung gelblich gefärbte Lösung mit den Verunreinigungen sich unten absetzt. Sie wird abgelassen und der Reinigungsprozeß mit Natronlauge mehrmals wiederholt, bis Biuret- und Ninhydrin-Reaktion ziemlich gleichzeitig verschwinden. Dann wird das im Rahm noch vorhandene Alkali durch Waschen und schließlich durch Dialyse entfernt, der Kautschuk koaguliert und durch Extrahieren mit Aceton im warmen Soxhlet-Apparat von Wasser und kaum mehr vorhandenen Harzspuren befreit. Dieses Rohprodukt ist der „alkali-gereinigte Latex“, der Reinkautschuk, unser Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche. Da wir ein besonderes Interesse daran hatten festzustellen, ob die schwerlöslichen Kautschuk-Anteile wirklich reiner Kautschuk oder etwa sauerstoffhaltig sind, haben wir den ganzen Reinigungsprozeß in großen Rundkolben unter Stickstoff durchgeführt. Unser so gewonnenes Rohprodukt ist bereits analysenrein und enthält noch die ganzen schwerlöslichen Kautschuk-Anteile, deren Kautschuk-Natur strittig war, ausschließlich der Verunreinigungen. Wir bezeichnen es daher später als „Totalkautschuk“ im Gegensatz zu den einzelnen Komponenten. Inzwischen haben auch de Vries und Beumêe-Nieuwland³⁾ mit frischem Latex ähnliche Versuche gemacht. Danach scheint frischer Latex schon bei kalter Alkali-Behandlung aufzurahmen.

Arbeitsvorschrift: Mit Ammoniak konservierte Kautschuk-Milch von ca. 40% Kohlenwasserstoff-Gehalt wird mit dem gleichen Gewicht 8-proz. Natronlauge (z. B. 750 g + 750 g) unter Stickstoff verrührt und dann mit dest. Wasser (+ 1250 ccm) soweit

²⁾ Herbert Freundlich und E. A. Hauser, *Kolloid-Ztschr.* **36**, Zsigmondy-Festschrift, S. 21.

³⁾ C. 1925, II 2300; *Archief Rubberkultuur Nederland-Indie* **9**, 694—713, 714—720, Buitenzorg. — Die Autoren studieren das Verhalten von Kautschuk-Milch gegen Natronlauge zu Konservierungszwecken und haben nicht auf analysenreine Präparate abgezielt. Ihre Arbeitsweise versagt beim konservierten Latex.

verdünnt, daß der Alkali-Gehalt der Suspension 2% beträgt. Nun rührt man bei 50° während zweier Arbeitstage je 8—10 Stdn., in der Nacht läßt man ohne Rühren bei Zimmer-Temperatur stehen. In der zweiten Nacht tritt das Aufrahmen ein. Man hebt die Unterlage heraus und unterwirft den Rahm nochmals einen Arbeitstag lang der gleichen Behandlung, läßt nachts aufrahmen, trennt wieder und wiederholt dasselbe noch 3-mal, obwohl bereits in diesem Zeitpunkt die Reaktionen auf Eiweiß und Aminosäuren zu verschwinden pflegen. Die Permanganat-Reaktion der Unterlage muß schließlich sehr gering sein, so daß sich die grüne Manganat-Stufe auch bei einer sehr verdünnten Lösung mehrere Minuten hält. Hierzu, wie für die Ausbeute ist möglichst gute Trennung des suspendierten Kohlenwasserstoffs von der Unterlage zu erstreben. Eine Abkürzung dieses Arbeitsganges liegt durchaus im Bereiche der Möglichkeit, besonders durch Verschärfung der Bedingungen. Wir wollten aber, um den doch immerhin labilen Kohlenwasserstoff möglichst zu schonen, weder höhere Temperaturen noch stärkeres Alkali anwenden. Bei der beschriebenen Arbeitsweise bleibt der Kautschuk völlig intakt.

Der eigentlichen Reinigung folgt das Auswaschen des Alkalis. Man verdünnt den Rahm bei obigem Ansatz mit 2300 ccm dest. Wasser, rührt bei 50° 8 Stdn., läßt aufrahmen und trennt. Nun bringt man, da bei Wiederholung der Prozedur das Aufrahmen leicht ausbleibt, den Rahm in einen Dialysator — wir benutzen den Gutbierschen der Mineralchemie A.-G., Oeslau (Coburg), von 1 l Inhalt mit Pergament-Membran, der sehr leistungsfähig ist. Um Koagulation zu vermeiden, rührt man im Rahm nicht, sondern läßt nur den Pergament-Sack sich langsam drehen. Man dialysiert gegen destilliertes Wasser, das man alle 3—5 Stdn., im ganzen 6-mal, erneuert. Bei Verwendung des gewöhnlichen, ca. 20-proz. Rahms dialysierten wir so lange, bis innen pro ccm noch 0.1 ccm $\frac{1}{50}$ -n. Salzsäure zur Neutralisation verbraucht wurden. Will man das Alkali quantitativ herausholen, so muß man den Rahm auf 10% Kohlenwasserstoff-Gehalt verdünnen.

Nach der Dialyse koagulierten wir den Kautschuk durch Zusatz von Aceton oder Essigsäure. Aceton koaguliert nicht quantitativ, wir wollten aber für bestimmte Zwecke, z. B. für optische Messungen, jede Wirkung von Wasserstoff-Ionen ausschließen. Unterschiede durch Essigsäure-Koagulation haben sich nicht ergeben. Zur Aceton-Extraktion (warm) im Soxhlet-Apparat wird der Kautschuk fein geschnitten. Die Aceton-Extraktion ist im wesentlichen nur Trocknung, da der Extrakt kaum Harze enthält. Wir sind daher der Ansicht, daß die Harze, wie das Eiweiß, vorwiegend nur an der Oberfläche der Latex-Kügelchen aus dem Serum adsorbiert sind^{3a)}. Die Harze können natürlich von der Oberfläche her gelöst werden, Eiweiß aber schwierig.

Der vakuum-trockne Kautschuk ist auch in dicken Stücken durchscheinend schwach gelblich, nicht klebend und stickstoff-frei. Sein Aschengehalt beträgt bei guten Proben 0.077%⁴⁾, seine Vulkanisationsfähigkeit ist normal. Der krystallinische Kautschuk-Anteil ließ sich auch bei diesem Präparat einwandfrei nachweisen, eine Feststellung, für die wir den HHrn. Dr. Hauser und Dr. Rosbaud zu großem Dank verpflichtet sind. Auch die Doppelbindungen sind noch intakt, wie aus der im Erlanger Laboratorium von Hrn. Prof. Scheibe^{4a)} quantitativ untersuchten Ultraviolett-Absorption hervorgeht.

Frau Alice Löwe sprechen wir für ihre geschickte und unermüdliche Hilfe bei der Herstellung des Materials in langen Serienversuchen unseren wärmsten Dank aus.

II. Die Fraktionierung. Sol- und Gel-Kautschuk.

Das vorliegende gereinigte Material, im Folgenden kurz als „Totalkautschuk“ bezeichnet, enthält noch alle wirkliche Kohlenwasserstoff-

^{3a)} vergl. die Diskussion darüber in „Kautschuk“ 1926, S. 90.

⁴⁾ Analysen des alkali-gereinigten Kautschuks: 0.2035, 0.1634 g Sbst.: 0.6559, 0.5276 g CO₂, 0.2208, 0.1764 g H₂O.

[C₉H₈]_x. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.93, 88.09, H 12.14, 12.08.

^{4a)} vergl. die auf S. 2163 folgende Mitteilung.

Substanz des Latex, auch die schwerlöslichen Anteile. Bei der kolloidchemischen Diskussion des Kautschuk-Systems spielt die Dispergierung eines schwerlöslichen in einem leichter löslichen Anteil eine große Rolle. Der einfachste Fall wäre der, daß der schwerlösliche Anteil ein reversibles Assoziationsprodukt des leichtlöslichen wäre, ein einstoffiges zweiphasiges System, das — unserer Ansicht nach nicht sehr glücklich — gelegentlich als einphasiges bezeichnet worden ist. Wir werden später sehen, daß diese einfachste Annahme nicht genügt. Jedenfalls sind im Kautschuk aber außer dem Eiweiß und anderen Fremdkörpern mindestens zwei Phasen vorhanden, und die gegenseitige Durchdringung dieser beiden Phasen spielt für die Elastizität, Viskosität und Krystallisation des Kautschuks eine große Rolle. Freundlich und Hauser (a. a. O.) verdanken wir den grundlegenden mikrochemischen Nachweis, daß die Latex-Tröpfchen, in den Tropen untersucht, aus einem zähflüssigen Inhalt und einer festen, elastischen Haut bestehen, die angestochen, den Inhalt austreten läßt. Hier haben wir die zwei Kautschuk-Phasen deutlich vor uns, wenn die Hüllsubstanz wirklich auch Kautschuk und nicht etwa Kautschuk + Harz + Eiweiß ist. Die genannten Autoren nehmen an, daß die Hüllsubstanz aus Kautschuk besteht, ohne aber einen analytischen Beweis hierfür anzutreten. Nach diesem wichtigen Argument für die Zweiphasen-Theorie muß auch für den präparativen Chemiker die Kautschuk-Reinigung und -Fraktionierung mit weitem Abstand als das wichtigste Problem bezeichnet werden, was wir ja schon vor 4 Jahren erkannt haben. Denn es hat im jetzigen Stadium der Kautschuk-Forschung keinen Sinn, grobe Gemische zu ozonisieren oder sonstwie einer Konstitutions-Ermittlung unterwerfen zu wollen. Damit soll natürlich die grundlegende Bedeutung der früheren Harriesschen Ozon-Arbeiten für den allgemeinen Bauplan des Kautschuks nicht angetastet werden. Wenn man aber die Stoffbilanz bei der Ozonisierung von Kautschuk betrachtet, so ist der Verbleib von über 20% der Kautschuk-Substanz unklar.

Bei den Arbeiten von Caspari, Spence und neuerdings besonders Feuchter ist kein Beweis erbracht, daß der bei der Extraktion schließlich ungelöste Rest — nach Feuchter 18–22%, die angeblich in dem Lösungsmittel ganz unlöslich sind — wirklich Kautschuk-Kohlenwasserstoff (die unlösliche Phase) ist und nicht etwa nur aus dem gewöhnlichen, löslichen Kautschuk besteht, der sehr fest an das Eiweiß und die anderen Verunreinigungen adsorbiert ist, eine Vorstellung, die der von Spence und Feuchter entwickelten nahekommt. Feuchter findet alle wichtigen Kautschuk-Eigenschaften in seinem äther-löslichen „Diffusions-Kautschuk“ wieder und hält das unlösliche „Gelskelett“ für belanglos.

Sol- und Gel-Kautschuk: Wir konnten mit unserem stickstoff-freien Totalkautschuk der kolloidchemischen Grundfrage nach den zwei Phasen des Kautschuks experimentell zu Leibe gehen. Wenn man aus dem feingeschnittenen Reinkautschuk den äther-löslichen Anteil, den wir Sol-Kautschuk⁵⁾ nennen, extrahiert hat, hinterbleibt in einer je nach der Vorbehandlung schwankenden Menge von 20–45% ein viel schwerer löslicher Rest

⁵⁾ Dieser Anteil ist nichts anderes als ein besonders reiner „Diffusions-Kautschuk“ im Feuchterschen Sinn, aus unserem Totalkautschuk gewonnen. Dieses Ausgangsmaterial, das noch nie auf der Walze war, ist für eine solche Extraktion viel geeigneter als crêpe- und smoked-Kautschuk. Denn jeder Walzprozeß zerreißt die Hüllsubstanz und bringt die Gefahr, daß deren Fasern mit in den Solkautschuk übergehen.

in Form gequollener Gallertstückchen, die sich nach dem Trocknen ebenfalls als analysenreiner Kautschuk $[C_5H_8]_x$ erweisen, vollkommen eiweiß-frei sind und nur noch eine Spur Asche (ca. 0.2%) enthalten.

Wir nennen diese neue Kautschuk-Komponente „Gel-Kautschuk“. In diesem schwerlöslichen Teil des Kautschuks ist wohl sicher die „Hüllsubstanz“ der Latex-Tröpfchen von Freundlich und Hauser isoliert, vermehrt um den vielleicht beträchtlichen Teil der Hüllkomponente, der in der Innenflüssigkeit gelöst war. Solkautschuk ist rein weiß und sehr elastisch, der Gelkautschuk vor weiterem Umlösen bräunlich und sehr zäh. Die Erweichungs-Temperaturen liegen für Solkautschuk bei 115–130°, für Gelkautschuk bei 145–160°. Totalkautschuk, das gereinigte Ausgangsmaterial erweicht bei 130–145°. Bei dem ersten genannten Temperaturpunkt beginnen die Konturen der einzelnen Kautschukfasern im Röhrchen zu verschwinden, beim zweiten sind sie nicht mehr erkennbar. Ein Herunterschmelzen findet nicht statt. Der krystallisierte Kautschuk von Pummerer und Koch wurde bei 60–62° isotrop und schmolz um 90° im Röhrchen herunter.

Der Gelkautschuk verhält sich bei der Titration mit Chlorjod nach vorläufigen Versuchen von Hrn. Franzjosef Mann normal, er verbraucht auf 1 C_5H_8 -Gruppe 1 Mol. Jod.

Anzeichen dafür, daß im Gelkautschuk etwa der krystallisierte, reinere und daher schwerer lösliche Kautschuk-Anteil angereichert sei, eine sehr naheliegende Annahme, haben wir bisher nicht gewinnen können. Wir danken den HHrn. Dr. Hauser und Rosbaud auch hier herzlich für die vergleichende röntgenographische Untersuchung von Sol- und von Gelkautschuk. Bei den Sol-Präparaten ist die Dehnung bis zu der Grenze (ca. 400%), wo Interferenzen auftreten, nur selten möglich, weil das kolloidchemische System, dem die große Elastizität und Zähigkeit zukommt, in eine elastische und zähe Komponente zerlegt ist. Nach erfolgter Kaltvulkanisation und schon vorher, sofern genügende Dehnung möglich ist, treten bei beiden Präparaten Interferenzen auf, die genau so stark sind wie beim gewöhnlichen Rohkautschuk. Vulkanisations-Ergebnisse mit Reinkautschuk, Sol- und Gelkautschuk siehe unten. Bisherige Versuche zur Heißvulkanisation zeigten, daß der Totalkautschuk erheblich rascher vulkanisiert, als die beiden getrennten Komponenten für sich.

Desaggregation von Gel-Kautschuk.

Es ist bekannt, daß man jeden Rohkautschuk durch „Totwalzen“ bis zur Klebrigkeit äther-löslich machen, „desaggregieren“, kann, wie Harries und neuerdings Le Blanc und Kroeger dieses Phänomen beim Kautschuk genannt haben. Sauerstoff wird dabei nur minimal aufgenommen⁶⁾. Dies ist aber für den Vorgang nicht wesentlich, da er unter Kohlensäure genau so verläuft. Wir haben von unter Kohlensäure totgewalztem Kautschuk völlig unveränderte Analysenzahlen erhalten⁷⁾. Unser Reinkautschuk (Total-

⁶⁾ H. L. Fisher und A. E. Gray (Ind. Engin. Chem. **18**, 414 [1926]) fanden eine kleine Verringerung der Jodzahl nur beim Walzen an Luft. Die von diesen Autoren angedeutete Anwendung der Wijsschen Jodzahl-Methode auf Kautschuk wird von uns zur Charakterisierung unserer Fraktionen benützt.

⁷⁾ 0.1326, 0.1512 g Stbst.: 0.4274, 0.4880 g CO_2 , 0.1224, 0.1616 g H_2O .
Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.93, 88.05, H 12.02, 11.96.

kautschuk) läßt sich genau so wie jeder Rohkautschuk totwalzen. Man hätte den Vorgang als eine Lösung von Gel in dem durch Reibung auf der Walze erwärmten Sol deuten können. Aber Gelkautschuk allein läßt sich ebenfalls totwalzen und ist dann äther-löslich geworden. Was geht dabei vor? An ein Zerreißen von Kohlenstoffketten auf der Walze kann man nicht denken. Offenbar wird gegen übermolekulare Kräfte, die im Gelkautschuk Moleküle relativ geordnet, aggregiert zusammenhalten, Arbeit geleistet, und die so durcheinander geworfenen Moleküle können dem Eindringen des Lösungsmittels nicht mehr wehren und werden gelöst. In der Kautschuk-Chemie sollte man nur dann den Ausdruck Aggregation gebrauchen, wenn ein isoliertes, lösungsmittel-freies Präparat beim Lagern seine Eigenschaften reversibel ändert⁸⁾. Es ist möglich, daß die Aggregation der Beginn der Gitterbildung ist. Sie kann aber auch eine andersartige, etwa bloß lineare Ordnung der Moleküle in kolloidchemischen Wachstumsformen sein und in das Gebiet der „Schwarmbildungen“ (vergl. Arbeiten von Zocher) gehören.

Auch mit Lösungsmitteln läßt sich Gelkautschuk äther-löslich machen. Hr. W. Gündel und Hr. A. Andriessen sind mit der Zerlegung des Kautschuks in weitere, kleinere Fraktionen beschäftigt. Dabei hat sich gezeigt, daß ein scharfes Ende des Lösungsvorganges in Äther, wie es Feuchter zu sehen glaubte, überhaupt nicht existiert, sondern daß nach etwa 10-tägiger kontinuierlicher Extraktion, bei deren Fortsetzung ein konstanter Zustand erreicht wird, bei dem pro Tag nur sehr wenig, aber doch jeweils ein wägbares, annähernd konstantes Quantum in den Äther geht. Rascher vollzieht sich, wie wir gefunden haben, dieser Prozeß mit Benzol-Kohlenwasserstoffen, deren Wirkung von Benzol zum Toluol, Xylol und Chlor-benzol zunimmt. Am besten löst den Gelkautschuk — wie auch die anderen — Cunnol. Der aus diesen Lösungen oder aus Äther regenerierte Gelkautschuk zeigt nun in Äther viel größere Löslichkeit als vorher. Er ist aber nicht mit Solkautschuk identisch, sondern wohl nur in desaggregierter Form ein Bestandteil des Solkautschuks.

Es ist noch genau zu klären, wieviel Sol- und wieviel Gelkautschuk im Rohkautschuk oder Totalkautschuk vorhanden sind. Die Antwort auf diese Frage wird dadurch erschwert, daß eben Gelkautschuk auch immer etwas mitgelöst wird, und daß noch nicht zu ermitteln ist, wie stark der anfangs vorhandene Solkautschuk die Löslichkeit des Gelkautschuks bei der Extraktion beeinflusst. Auch ist der Gelwert natürlich vom gewählten Lösungsmittel abhängig. Wir finden den Gelgehalt bei dem folgenden, in Äther quantitativ durchgeführten Versuch zu 35%. Für die Gelausbeute ist auch die Vorbehandlung des Kautschuks von Wichtigkeit, nach Gündel vor allem auch die Extraktion mit Aceton, die wie jede Erwärmung den Gelgehalt verringert, außerdem vielleicht noch durch Quellung der Extraktion vorarbeitet.

⁸⁾ Nicht aber gleichbedeutend mit Assoziation. Wenn man, was nicht unzweckmäßig wäre, den Ausdruck „Aggregation“ für eine gesteigerte, bis zu kolloiden Größenordnungen gehende Assoziation in Lösung reservieren will, dann muß man für das, was jetzt beim Kautschuk „Aggregation“ heißt, einen anderen Namen einführen, etwa „Alterung“. Wir möchten die bisherige Nomenklatur beibehalten, bis die Aggregation noch weiter untersucht ist; vergl. hierüber auch meinen Essener Vortrag auf der Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft „Kautschuk“, 1927.

Beschreibung eines Fraktionierversuchs.

Alle Versuche mit Kautschuk wurden unter strengstem Ausschluß von Luft (CO₂-Einleiten) und Licht vorgenommen, auch wurden beim Eindampfen nur Schliffkolben verwendet und Temperaturen über 40° vermieden.

Für die Zerlegung von Totalkautschuk in Äther-Sol- und Äther-Gel-Kautschuk wurde im Hochvakuum völlig getrockneter Totalkautschuk mit einer Schere in graupen-große Stückchen zerschnitten und in absol. Äther gebracht. Diese Lösung setzte man für die gewöhnlichen Versuche 1-proz. an. In 1/2—1 Stde. war der Kautschuk stark gequollen, und bei kurzem, vorsichtigem Umschwenken trat im Äther Schlierenbildung ein. Dieses behutsame Umschwenken wurde täglich 2—3-mal wiederholt. Nach 3 Tagen wurde die Äther-Sol-Kautschuk-Lösung (Lösung α) von dem am Boden liegenden Gel unter Kohlen-säure in eine zweite Rollflasche dekantiert und das Gel wiederum mit ungefähr dem gleichen Volumen Äther wie die entfernte Lösungsmenge versetzt. Dieses Abgießen der Lösungen und Neuhinzugeben des Äthers wurde noch 4-mal wiederholt, bei den Lösungen β , γ , δ nach je 4, bei den Lösungen ϵ und ξ nach je 5 Tagen. Von jeder vorher gewogenen Lösung wurde eine Gehaltsbestimmung mit 20 ccm gemacht und dadurch die gelöste Sol-Kautschuk-Menge festgestellt. Von den Lösungen fand für die späteren Versuche nur die erste Verwendung, in der ungefähr 50 % des Total-Kautschuks enthalten waren. Zur Isolierung des Sol-Kautschuks wurde die Lösung in einen Schliffkolben gebracht und der Äther im Wasserbad von 40° abgedampft. Um Siedeverzug zu vermeiden, leitete man durch die Flüssigkeit einen langsamen, trocknen Kohlen-säure-Strom. Nach Ent-fernung des Äthers wurde der Sol-Kautschuk im Hochvakuum bei 30—35° bis zur Kon- stanz getrocknet. Besser als die Gewichtskonstanz dient die Druckkonstanz am Mac-Leod-Manometer als Kriterium. Die gleiche Behandlung erfuhr der Äther-Gel-Kaut- schuk, nachdem er von dem letzten Lösungs-Äther durch Abgießen befreit war. Die nach- stehende Tabelle zeigt einen quantitativ verfolgten Verlauf einer Trennung von Total- kautschuk in Äther-Sol- und Äther-Gel-Kautschuk.

Es wurden 4.4128 g Totalkautschuk in 450 g Äther angesetzt.

Lösung	nach ? Tagen Lösung dekantiert	dekantierte Lösung			bisher im ganzen Kautschuk gelöst (in g)	? % Kautschuk im ganzen von Ausgangs- Kautschuk- Menge gelöst	neu hinzu- gegebene Äther- Menge in g
		wiegt (g)	ist ?-proz.	enthält ? g Kautschuk			
α	3	351	0.60	2.095	2.095	47.47	350
β	4	326	0.14	0.4458	2.5408	57.58	350
γ	4	318	0.044	0.1388	2.6796	60.72	350
δ	4	369	0.016	0.0599	2.7395	62.08	350
ϵ	5	336	0.016	0.0540	2.7935	63.31	350
ξ	5	360	0.016	0.0562	2.8497	64.58	

Das durch Eindampfen von Äther befreite und getrocknete Gel wog 1.5596 g gleich 35.34 % des Totalkautschuks.

Bei der Herstellung von größeren Mengen Sol- und Gelkautschuks (190 bzw. 135 g) aus 400 g Totalkautschuk für Vulkanisationsversuche wurden 2-proz. Lösungen in 6 5-l-Rollflaschen angesetzt. Zur schnelleren Scheidung der Lösung von dem Gel wurden die Äther-Lösungen in einem Prozeß zunächst durch feinporige Nutschen (ohne Papier) unter Umrühren des aufgespülten Gels mit einem Glasstab und dann durch Schweizer Seiden-Gaze, die auf einer zweiten Nutsche ausgebreitet war, filtriert. Das mitgerissene Gel wurde mittels eines großen Trichters zu dem in der Flasche gebliebenen Gel zurückgeschüttet. Im übrigen ging die Isolierung des Sol- und Gelkautschuks ebenso wie früher, nur im großen, von statten.

Die Verbrennungen der beiden Kautschuke lieferten folgende Analysen:

Kautschuk [C₅H₈]_x. Ber. C 88.15, H 11.85.

Äther-Sol-Kautschuk: 0.1320, 0.1456 g Sbst.: 0.4258, 0.4382 g CO₂, 0.1408, 0.1446 g H₂O.

Gef. C 88.00, 87.98, H 11.94, 11.90.

Äther-Gel-Kautschuk: 0.1300, 0.1512 g Sbst.: 0.4180, 0.4875 g CO₂, 0.1392, 0.1612 g H₂O.

Gef. C 87.72, 87.96, H 11.98, 11.93.

III. Durchführung einiger vergleichender Reaktionen mit unseren Kautschuk-Präparaten.

a) Darstellung der Hydrochloride von Total-Kautschuk und Äther-Sol-Kautschuk: Je 2.5 g Total-Kautschuk und Sol-Kautschuk wurden in je 250 g reinem Chloroform angesetzt. Der Sol-Kautschuk war bereits nach 2 Tagen vollkommen und klar gelöst. Der Total-Kautschuk wurde, da er noch nach 14 Tagen Flocken ungelösten Materials (Gelreste) aufwies, 6 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Nachher war die Lösung zwar trübe, doch einigermaßen homogen. Durch die eisgekühlten Lösungen wurde 4 Stdn. ein trockner, mäßiger Chlorwasserstoff-Strom geleitet. Nach der Chlorwasserstoff-Entwicklung blieben die Lösungen verschlossen stehen. Dann wurden die Hydrochloride mit je 80 ccm absol. Alkohol gefällt. Es schieden sich zähe, weiße Produkte ab, die nach weiteren 12 Stdn. hart und bröckelig wurden. Es wurde dekantiert, die Hydrochloride 3-mal mit Äther ausgewaschen, abgesaugt und 1½ Stdn. im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet.

Analysen: [C₆H₉Cl]_x. Ber. C 57.40, H 8.68, Cl 33.92.

Total-Kautschuk Gef. „ 59.06, „ 8.7, „ 31.84.

Sol-Kautschuk „ „ 59.50, „ 8.75, „ 31.48.

F. W. Hinrichsen, H. Quensell und E. Kindscher⁹⁾ haben bei gewöhnlichem Roh-Kautschuk und bei der gleichen Arbeitsweise noch weniger Cl als wir gefunden, nämlich 30.7 bzw. 30.8 Cl.

b) Die Tetranitro-methan-Reaktion von Kautschuk.

Das Tetranitro-methan dient nach A. Werner¹⁰⁾ und J. Ostromisslensky¹¹⁾ als Reagens auf olefinische Doppelbindungen, da es mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen gelbe, lockere Additionsverbindungen eingeht, die leicht wieder zerfallen. Um bei Hydrierungen des Kautschuks auf deren durchgreifenden Erfolg zu prüfen, hat der eine von uns gemeinsam mit A. Koch dieses Reagens angewandt. Dabei zeigte sich schon¹²⁾, daß Kautschuk in anderer Weise als andere Olefine reagieren kann.

Wir haben festgestellt, daß zunächst zwar auch eine gelbe Verbindung entsteht, die man beim Eintragen von festem Kautschuk in reines Tetranitro-methan sehen kann. Bei Einwirkung in Lösung — wir verwandten Hexahydro-toluol — tritt primär auch Gelbfärbung ein, nach 5—6 Tagen (bei 0°) scheidet sich aber allmählich unter Entfärbung der Lösung ein fast farbloses, höchstens schwach gelblich oder schwach rosa gefärbtes, stabiles Anlagerungsprodukt aus. Es gibt, auch im Hochvakuum 6 Stdn. bei 60° getrocknet, kein Tetranitro-methan ab, enthält das Reagens also wohl durch Hauptvalenzen an Kautschuk gebunden. Die unsymmetrische Konstitution des Tetranitro-methans als eines Trinitro-methanol-nitrits ist in Arbeiten

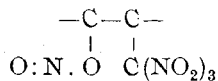
⁹⁾ B. 46, 1283 [1913].

¹⁰⁾ B. 42, 4325 [1909].

¹¹⁾ B. 43, 187 [1910].

¹²⁾ Ein Hinweis hierauf findet sich in der Dissertat. von A. Koch, Greifswald 1924, ungedruckt.

von E. M. Harper, A. K. Macbeth¹³⁾, E. Schmidt¹⁴⁾ und H. Mark¹⁵⁾ eingehend diskutiert worden. Man darf sich also vielleicht vorstellen, daß ähnlich wie bei einer Nitrosit-Bildung ein Additionsprodukt der Formel:



entsteht. Möglicherweise blockieren die Nitrogruppen andere Doppelbindungen des Kautschuks durch Nebervalenzen. Denn das höchst Eigentümliche ist, daß hier zum erstenmal bei einem Olefin-Reagens nicht alle Doppelbindungen des Kautschuks in Reaktion treten. Es treffen nämlich auf 1 Tetranitromethan 4,5—6 Isopren-Gruppen, wenn man bei 0° in Hexahydro-toluol arbeitet. Alle erhaltenen Werte stimmen aber gut auf Anlagerung des Reagens Tetranitro-methan, nicht etwa auf die von nitrosen Gasen.

Wenn man eine der üblichen technischen Rohkautschuk-Sorten wie crêpe oder smoked sheets oder unseren Reinkautschuk nimmt, so findet man Werte von 1 : 5.

Auch beim Gelkautschuk, sowohl in Suspension angewandt, wie nach dem Totwalzen, fanden wir das Verhältnis 1 : 5. Dagegen lieferten uns Solkautschuk und totgewalzter Totalkautschuk den Wert 1 : 6. Alle Versuche wurden in 0,7-proz. Hexahydro-toluol-Lösungen angesetzt. Wir sind trotz der erhaltenen Zahlen noch nicht sicher, ob die Bildung dieses Additionsproduktes eine chemische Unterscheidung von Gel- und Solkautschuk ermöglicht¹⁶⁾, da bei dieser Reaktion auch kolloidchemische Momente, wie die Vorgeschichte der Lösung mitzusprechen scheinen. In einigen Fällen, wo ursprünglich konzentriertere Lösungen von Reinkautschuk hergestellt waren, bekamen wir aus Totalkautschuk Tetranitro-methanate, die ein höheres Anlagerungsverhältnis von Tetranitro-methan an C₅H₈-Gruppen auf den Wert 1 : 4 hin gaben. Das Tetranitro-methanat, im indifferenten Mittel suspendiert, entfärbt noch Brom. Die Ausbeuten an Tetranitro-methanat entsprechen 90—95 % der nach der Analyse theoretisch berechneten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle auf S. 2161 zusammengestellt (Einzelheiten siehe Dissertat. von H. Pahl, Erlangen 1926).

Die folgende Zusammenstellung enthält die berechneten Analysenwerte für die Anlagerungsverhältnisse von 1 Tetranitro-methan an 4 bzw. 5 bzw. 6 Isopren-Gruppen.

Anlagerungsverhältnis von Tetranitro-methan an C ₅ H ₈ -Gruppen . .	1 : 4	1 : 5	1 : 6
Theoretische Analysenwerte % N	11,96	10,45	9,27
„ „ % C	53,82	58,18	61,56
„ „ % H	6,89	7,52	8,00

Bemerkungen zur Tabelle ad 1, 2, 3: Die technischen Roh-Kautschuke und der Rein-Kautschuk wurden in Hexahydro-toluol gelöst und die Lösungen von den nach 8 Tagen unlöslichen Bodensätzen, ca. 5 %, dekantiert. ad 4: Hier wurde der gereinigte Rahm nicht koaguliert, sondern nach H. Miedel direkt mit Aceton-Hexahydro-toluol

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 87—96.

¹⁴⁾ B. **52**, 400 [1919].

¹⁵⁾ B. **59**, 2988 [1926]. Die Wasserdampf-Feuchtigkeit stimmt allerdings viel lesser zur Tetranitro-Formel.

¹⁶⁾ Wiederholung dieser Versuche in Cyclohexan-Lösung durch Hrn. Andrießen hat etwas höhere Stickstoff-Werte ergeben. Auch hier liegt der Gel-Kautschuk-Wert aber höher als der Sol-Kautschuk-Wert und erreichte bei umgefälltem Gel den theoretischen Wert von 11,96 N für 1 Tetranitro-methan : 4 Isopren.

Tetranitro-methanate von verschiedenen Kautschuken.

Nr.	Kautschuk-Material	angew. Kautschuk-Lsg.		Tetranitro-methan-Menge		Ausbeute in g	Analysen			Verhältnis von N : O	Verhältnis zu C ₈ H ₈ -Gruppen			
		ccm	Kautschuk-Menge in g	Gew.-%	g		%	Reaktionszeit in Tagen	% N			% C	% H	
1	Crêpe-Kautschuk	100	0.7695	0.99	4	902	1:5	9	1.0916	9.91	58.8	7.51	1:2.12	1:5
2	Smoked-sheets-Kautschuk	100	0.6570	0.84	4	1056	1:5	5	0.9612	10.0	58.75	7.7	1:2.06	1:5
3	Alkali-gereinigter Total-Kautschuk	100	0.7835	1.01	4	885	1:5	2	1.0372	10.01	58.48	7.62	1:2.09	1:5
4	Mit Aceton-Hexahydro-toluol aufgenommener Total-Kautschuk aus gereinigtem Latex	100	0.668	0.86	4	1038	1:5	6	0.8766	10.4	57.62	7.66	1:2.09	1:5
5	Äther-Sol-Kautschuk	100	0.896	1.14	4	929	1:6	4	1.1712	9.01	61.12	8.11	1:2.12	1:6
6	Äther-Gel Kautschuk	100	0.7540	1.00	4	920	1:5	6	1.0492	10.04	58.71	7.66	1:2.04	1:5
7	25' auf warm. Walze totgewalzt. gereinigt. Total-Kautschuk	100	0.7585	0.97	4	1097	1:6	5	0.8124	9.39	61.00	7.9	1:20.1	1:6
8	20' auf warm. Walze totgewalzt. Äther-Gel-Kautschuk	100	0.8148	1.09	4	850	1:5	5	1.0520	9.97	58.08	7.61	1:2.14	1:5

(1:1) in Lösung gebracht und nachher das Aceton abdestilliert¹⁶⁾. ad 6: Die Äther-Gel-Quellung in Hexahydro-toluol löste sich nach Tetranitro-methan-Zugabe binnen 42 Stdn. auf. ad 7, 8: Das Totwalzen geschah auf einer kleinen Laboratoriumswalze, die auf 50—60° vorgewärmt war.

Die bei 0° hergestellten Tetranitro-methanate sind in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich, feinpulvrig, aber nach einer röntgenographischen Aufnahme, die wir Hrn. Dr. Rosbaud verdanken, nicht kristallisiert. In Nitrobenzol oder Anilin tritt bei schwachem Erwärmen opaleszierende Lösung ein, aus der sich in der Hitze Flocken von Zersetzungsprodukten abscheiden. Bei 150° beginnt die Substanz im Röhrchen gelb zu werden, bei 175° braun, schließlich tritt Verkohlung ein. Auf dem Kupferblock verpufft sie bei 160—170°, weshalb bei den Analysen immer mit Kupferoxyd gemischt wurde.

Wir haben die Reaktions-Temperatur zwischen Kautschuk und

¹⁶⁾ Ein solches nicht koaguliertes Produkt diente auch zu einer optischen Untersuchung; vergl. die auf S. 2163 folgende Mitteilung, Kurve 5 der Tabelle.

Tetranitro-methan bis 75° gesteigert, ohne über das Verhältnis 1 : 4 hinauszukommen; auch bei großem Überschuß des Reagens gelingt dies nicht. Über 75° entweichen Stickstoffoxyde.

c) Vergleichende Vulkanisationsversuche.

1. Weichgummi: Zunächst interessierte es, wie sich unser Reinkautschuk gegenüber den üblichen Handelssorten crêpe und smoked sheets bei der Vulkanisation zu Weichgummi verhalten würde. Bisher nahm man nämlich vielfach an, daß es nicht erstrebenswert sei, die Serum-Bestandteile des Kautschuks zu entfernen, weil sie die Qualität der Kautschukwaren eher verbessern würden und das Eiweiß als Beschleuniger wirke. Die mechanischen Eigenschaften des sprayed rubber¹⁷⁾ mahnen aber nach dieser Richtung zur Vorsicht. Unsere Versuche mit 10% Schwefel bei 3½ Atmosphären Dampf-Überdruck ergaben, daß der Reinkautschuk sich sehr ähnlich wie die besten Handels-Plantagenkautschuke verhält, sowohl hinsichtlich der nötigen Heizdauer, wie der mechanischen Eigenschaften. Die Qualitäten des technischen Weichgummis sind also sehr wohl dem reinen Kohlenwasserstoff zu danken. Bei 7½% Schwefel brauchte der Reinkautschuk etwas länger zur Vulkanisation, was bei dem Fehlen von Eiweiß als Beschleuniger nicht Wunder nimmt. Die Versuche sind mit relativ kleinen Mengen angestellt und haben daher nur vorläufigen Charakter wie die folgenden. (Einzelheiten siehe Dissertat. Pahl.)

Die vergleichende Herstellung von Weichgummi aus Reinkautschuk und seinen beides getrennten Komponenten, Sol- und Gelkautschuk, hatte ein überraschendes Ergebnis. Es wurde mit 7½% Schwefel bei 3½ Atm. Überdruck 210 Min. geheizt, was nach den gewöhnlichen Erfahrungen zum Ausheizen hätte genügen sollen. Trotzdem war die Vulkanisation noch nicht zum Optimum vorgeschritten. Sie war aber immerhin beim Totalkautschuk erheblich weiter gediehen (4,24% freier Schwefel mit Aceton extrahiert) als beim Sol und beim Gel, die beide noch sehr wenig mit Schwefel reagiert hatten (6,56 bzw. 6,96% S mit Aceton extrahierbar). Die Versuche müssen mit mehr Material wiederholt werden.

2. Hartgummi: Auch auf Hartgummi wurde unser Reinkautschuk verarbeitet (mit 30% Schwefel). Hier erwarteten wir ein günstiges Resultat in Bezug auf die Isolierfähigkeit, da er viel weniger elektrisch leitende Verunreinigungen enthält als Rohkautschuk. In der Tat war der Hartgummi aus unserem Reinkautschuk als Isolator dem von uns aus dem gebräuchlichen crêpe hergestellten etwa 3-mal überlegen. Zwei Vergleichsproben Reinkautschuk und crêpe wurden mit 30% Schwefel gemischt und 240 Min. auf 3½ Atm. Überdruck erhitzt. Die erhaltenen Platten blieben 6 Monate an der Luft liegen, bis die Messung vorgenommen wurde. Für die Ausführung der elektrischen Messungen sagen wir Hrn. Prof. Dr. Max Dieckmann, München-Gräfelfing, auch hier unseren verbindlichsten Dank.

Er teilt uns darüber Folgendes mit: Eine Voruntersuchung der Proben hinsichtlich Querleitfähigkeit mit galvanometrischen Methoden ergab einen Widerstandswert von

¹⁷⁾ Nach einer Art Krause-Zerstäubungsverfahren von Hopkinson gewonnen, enthält alle Serum-Bestandteile, India Rubber Journal **65**, 267 [1923]; Engl. Pat. 157978.

praktisch $\infty \Omega$, sicher über $10^9 \Omega$. Die Proben wurden darauf elektrometrisch untersucht, und es ergaben sich als Werte für die Oberflächen-Leitfähigkeit:

$$\sigma_{\text{Reinkautschuk}} = 0.12 \times 10^{-8} [1/\Omega]$$

$$\sigma_{\text{Crêpe}} = 0.34 \times 10^{-8} [1/\Omega]$$

entsprechend einem Oberflächen-Widerstand von $R_{\text{Reinkautschuk}} = 8.32 \times 10^8 \Omega$. $R_{\text{Crêpe}} = 2.92 \times 10^8 \Omega$.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie der Pahlschen Gummi- und Asbest-Gesellschaft m. b. H., Düsseldorf-Rath, sagen wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten auch hier unseren besten Dank.

383. Günter Scheibe und Rudolf Pummerer: Die Absorption des Kautschuks und der Guttapercha im ultravioletten Spektralgebiet.

[5. Mitteilung über Kautschuk; aus d. Institut für angewandte Chemie u. d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August 1927.)

Mit Ausnahme einer Untersuchung von S. J. Lewis und B. D. Porritt¹⁾, die nur feststellten, daß Kautschuk oberhalb $270 \mu\mu$ keine Absorption besitzt, liegen unseres Wissens keine Messungen an gereinigten Kautschuk-Präparaten vor. Nach zwei Gesichtspunkten sind solche Messungen von Interesse: Es ist die Frage: 1. Läßt sich die Reinigung von Latex oder Kautschuk auf optischem Wege kontrollieren und lassen sich die verschiedenen Fraktionen optisch kennzeichnen? 2. Lassen sich die auf chemischem Wege gewonnenen Konstitutionsbilder auf optischem Wege bestätigen?

Die Messung wurde ausgeführt nach der von G. Scheibe und Mitarbeitern schon früher verwendeten Methode²⁾ der Vergleichung zweier Lichtbündel, von denen das eine durch die zu messende Substanz, das andere durch einen rotierenden Sektor bekannten Ausschnitts geschwächt wird.

Die Extinktion E ist gegeben durch:

$$E = \log \frac{10}{\text{Sektor-Ausschnitt}} \frac{360^\circ}{I} = \log \frac{I_0}{I}$$

wo I_0 das ungeschwächte, I das geschwächte Lichtbündel bedeutet. Die Spektren der beiden Lichtbündel werden im Spektrographen unmittelbar übereinander entworfen. Für die Wellenlänge gleicher Helligkeit in beiden Spektren ist dann auch die Extinktion der Substanz durch obigen Ausdruck gegeben. Der Absorptionskoeffizient $k = E/c \cdot d$ (c = Konzentration, d = Schichtdicke in cm) wird im Folgenden benutzt.

Als Lösungsmittel, das gleichzeitig Kautschuk löst und bis ins äußere Ultraviolett durchlässig ist, wurde Hexahydro-toluol verwendet. Die Reinigung für optische Zwecke geschah durch zweimaliges Ausschütteln mit Nitriersäure, Waschen mit Natronlauge, 10-stdg. Schütteln mit konz. Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Trocknen und Destillieren. Die Lösungen wurden unter Luft-Abschluß in Kohlensäure-Atmosphäre hergestellt. Die Cuvetten (auf zwei Seiten polierte Glasringe, die durch Aufpressen der Quarz-

¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **40**, T. 18; C. **1921**, III 176.

²⁾ B. **57**, 1330 [1924]; s. a. G. Rößler, B. **59**, 2606 [1926].

³⁾ B. **57**, 1330 [1924]; Ztschr. Elektrochem. **31**, 394 [1925].