

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 81.

2. August 1912.

### Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks.

Von Dr. HEINRICH LOEWEN, Berlin.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik Max Fränkel und Runge, Spandau.)

(Eingeg. 17./4. 1912.)

Im Februar 1910 veröffentlichte Wolfgang Ostwald in der „Z. f. Kolloide“ eine Abhandlung über die Theorie der Vulkanisation, die in Fachkreisen große Beachtung und besonders anfangs vielfache Zustimmung fand. Da indes eine Reihe von Tatsachen, auf die Ostwald seine Theorie stützt, nicht als sicher feststehend betrachtet werden durfte, nahm ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Paul Alexander eine Prüfung der Quellen vor, aus denen Ostwald geschöpft hatte, um daraus Richtlinien für die experimentelle Bearbeitung des Problems zu gewinnen. Das Resultat dieser Prüfung ist in der vorliegenden Arbeit niedergelegt.

Einige allgemeine Bemerkungen über die Vulkanisation des Kautschuks und über die ältere Auffassung ihres Wesens seien vorausgeschickt.

Die Vulkanisation ist der Prozeß, dem der Kautschuk seine große technische Bedeutung verdankt. Zwei Methoden sind für die Vulkanisation hauptsächlich im Gebrauch: die sogenannte Kaltvulkanisation, bei der man dünnwandige Kautschukgegenstände mit Chlorschwefel ( $S_2Cl_2$ ) in Lösung oder in Dampfform bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, und die Heißvulkanisation, bei der der Kautschuk mit Schwefel gemischt und auf Temperaturen von 125–150° erhitzt wird. Nur die letztere Vulkanisationsart bildet den Gegenstand der vorliegenden Ausführungen und soll deshalb als Vulkanisation schlechthin bezeichnet werden.

Die Veränderungen, die der Kautschuk bei der Vulkanisation erfährt, sind kurz die folgenden: 1. Die Empfindlichkeit gegen Temperatureinflüsse wird vermindert. — Rohkautschuk wird bei etwa 0° hart und erlangt seine Elastizität erst durch Erwärmen auf höhere Temperatur wieder; bei vulkanisiertem Kautschuk sind erst viel tiefere Temperaturen von ähnlicher Wirkung. Andererseits wird Rohkautschuk bei höheren Temperaturen zähfließend, bei denen vulkanisierter Kautschuk noch seine Form behält. 2. Die Elastizität wird herabgesetzt, die Festigkeit erhöht. 3. Die Plastizität (bei gewöhnlicher Temperatur) wird aufgehoben. Vulkanisierter Kautschuk läßt sich nicht wie das Rohprodukt auf der Walze behandeln, sondern wird hierbei zermahlen; er kann nur durch künstliche Mittel seine Plastizität wieder erlangen. — All diese Veränderungen sind

physikalischer Natur. — Die Frage, die sich dem Beobachter dieser Erscheinungen aufdrängt, ist die nach ihrer Ursache.

Aus der Technik sind zwei Bedingungen als wesentlich für den Umfang der Veränderungen bekannt: erstens die Menge des zugesetzten Schwefels, zweitens der Grad und die Dauer der Erhitzung. Versucht man, der vulkanisierten Kautschuk-Schwefelmischung durch Extraktion, z. B. mit Aceton, den Schwefel wieder zu entziehen, so findet man, daß dies nur bis zu einem gewissen Grade gelingt, denn ein Teil des Schwefels verbleibt auch bei langdauerndem Extrahieren im Kautschuk. Es erscheint am natürlichsten, diese Tatsache als chemische Bindung des Schwefels durch den Kautschuk zu deuten und in dieser chemischen Reaktion die Ursache der physikalischen Veränderungen zu erblicken. Diese Auffassung wurde insbesondere von C. O. Weber<sup>1)</sup> auf Grund seiner experimentellen Untersuchungen vertreten und ziemlich allgemein als richtig anerkannt, bis vor zwei Jahren Wolfgang Ostwald in dem eingangs erwähnten Aufsatz: „Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks. I. Zur Theorie der Vulkanisation“<sup>2)</sup> das Problem von einem neuen Standpunkt aus zu erklären versuchte. Er stellte die Frage, ob die Vulkanisation als ein rein chemischer oder als mehr physikalischer Vorgang zu betrachten sei, und beantwortete sie wesentlich im zweiten Sinne, indem er den Standpunkt vertrat, daß die bei der Vulkanisation beobachteten Erscheinungen sich befriedigend durch die Annahme eines Adsorptionsvorganges erklären lassen. Diese Auffassung bildet den Kernpunkt aller Erörterungen, die durch Ostwalds Arbeit angeregt worden sind. Zweifel an ihrer Richtigkeit wurden zuerst von Alexander<sup>3)</sup> zum Ausdruck gebracht; besonders eingehend sprach sich wenig später W. A. Caspary<sup>4)</sup> gegen Ostwalds Theorie aus. Auf die Ausführungen Casparys wird im folgenden wiederholt zurückzukommen sein.

Wenden wir uns nun der Arbeit von Ostwald selbst zu, indem wir ihrem Gang möglichst genau folgen. Sie beginnt mit dem Hinweis auf die Kolloidnatur des Kautschuks, die eine kolloidchemische Behandlung seiner Probleme erfordert. Von einer solchen Betrachtungsweise erwartet Ostwald nicht nur für die Kautschukforschung, sondern auch für die Kolloidchemie selbst großen Nutzen.

Bei der historischen Betrachtung der bisherigen

<sup>1)</sup> Z. f. Kolloide 1, 33, 65 (1906).

<sup>2)</sup> Z. f. Kolloide 6, 136 (1910).

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 34, 789 (1910, Juli).

<sup>4)</sup> Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1910, 4347 (September).

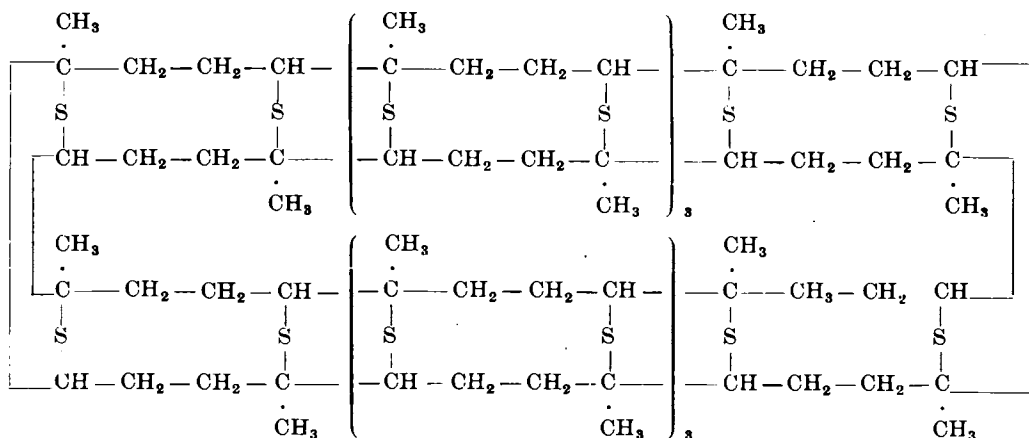
Vulkanisationstheorien, mit der er sich seinem Gegenstand zunächst zuwendet, konstatiert Ostwald das deutliche Überwiegen der rein chemischen Auffassung der Vorgänge; C. O. Weber, J. Minder, Marckwald und Frank, Dittmar<sup>6)</sup>, H. Erdmann sind die Autoren, die er zum Beweis anführt.

Die folgenden Ausführungen sind von Ostwald dem Autor gewidmet, der fast allein die Vulkanisation als mechanischen Vorgang aufgefaßt hat: J. B. Höhn. Ihm entlehnt Ostwald zwei wesentliche Argumente für seine Theorie; so müssen auch wir ihn etwas genauer betrachten. Die Aufsätze von Höhn, um die es sich hier handelt, erschienen 1899 in der Gummi-Ztg.<sup>6)</sup> Sie wurden sofort von C. O. Weber<sup>7)</sup> aufs heftigste zurückgewiesen, und wo sie sich später in der Literatur erwähnt finden (bei Frank und Marckwald<sup>8)</sup> und bei Axelrod<sup>9)</sup>, wird ihnen keine ernste Bedeutung beigemessen. Wenn Ostwald trotzdem Höhn zu seinem Hauptgewährsmann wählt, müssen besondere Gründe mitgesprochen haben, zumal er das abfällige Urteil der anderen Autoren kannte. Diese Gründe sind wohl darin zu sehen, daß Höhn's Angaben vorzüglich in den Rahmen der Ostwald'schen Hypothesen paßten. — Betrachten wir, um ein eigenes Urteil zu gewinnen, Höhn's Arbeit „Über das Wesen der Kautschukvulkanisation“<sup>6)</sup>, so finden wir ziemlich im Anfang den Satz: „Ebenso findet in keinem Falle die ge-

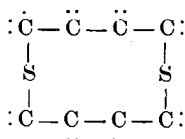
ringste Temperaturveränderung statt, vielmehr muß die notwendige Temperatur während der ganzen Zeitdauer der Vulkanisation, bei noch soviel Schwefelzusatz und bei noch so großen Mengen des Gemisches, andauernd von außen her aufrecht erhalten werden, was sich doch mit der Annahme einer chemischen Reaktion schwer vereinbaren läßt.“ Höhn hat also offenbar nicht gewußt, daß es echte chemische Reaktionen sogar mit negativer Wärmetönung gibt<sup>10)</sup>! — Doch lassen wir ihn fortfahren: „Im weiteren findet man durch Analyse bei dem kleinsten wie bei dem höchsten Schwefelgehalt immer einen gewissen Prozentsatz sogenannten freien, ‚ungebundenen‘ Schwefels, der mit dem Gesamtschwefelgehalt proportional wächst, und den die Technik gelernt hat, soweit ihre Hilfsmittel reichen, zu beseitigen.“ Der „immer“ vorhandene freie Schwefel kann nach Höhn beseitigt werden; analytische Belege fehlen leider für beide Angaben. Daß Höhn die Beseitigung des „immer vorhandenen freien Schwefels“ für möglich hält, geht noch aus einem Satz einige Zeilen tiefer hervor: „Bei Abwesenheit derselben (nämlich größerer Schwefelteile in der Mischung) wird ein Produkt erzielt, welches frei von ‚ungebundenem Schwefel‘ ist.“ (Eine ähnliche Angabe findet sich auch im zweiten Teil der Arbeit, a. a. O. S. 34.) Danach scheint Höhn in dem oben zitierten Satz („Im weiteren findet man“ bis „zu beseitigen“), dessen zweiter Teil den ersten aufhebt — der also im

<sup>6)</sup> Da Ostwald auch Dittmar's Auslassungen über den Gegenstand zitiert (Gummi-Ztg. 20, 1026 und Z. f. Kolloide 1, 167 [1906]), so sei hier mit einigen Worten darauf eingegangen. Unter Benutzung der Untersuchungen von Harries läßt

sich nach Dittmar die Schwefeladdition „ganz ungezwungen“ auf die Weise erklären, wie sie aus seiner „Konstitutionsformel des vulkanisierten Kautschuks“ erhellt:



Schon die einzelnen Teile dieses Systems, die zehngliedrigen Ringe



sind theoretisch wenig wahrscheinlich. Wenn man sich aber aus der Gesamtformel die 20 Schwefelatome hinwegdenkt, so kommt man zu zwei Kohlenstoffringen von je 40 Gliedern. Diese stünden in

der gesamten organischen Chemie ohne Beispiel da. Man kann sich deshalb der Meinung Dittmar's nicht ohne weiteres anschließen, daß die von ihm aufgestellte Konstitutionsformel „ganz ungezwungen“ sei.

<sup>6)</sup> Gummi-Ztg. 14, 17, 33.

<sup>7)</sup> Gummi-Ztg. 14, 79, 99 (1899).

<sup>8)</sup> Gummi-Ztg. 18, 253 (1903).

<sup>9)</sup> Gummi-Ztg. 24, 352 (1909).

<sup>10)</sup> Betreffs vieler anderer Unrichtigkeiten bei Höhn verweise ich auf C. O. Weber (Gummi-Ztg. 14, 79 u. 99), der den Gegenstand ausführlich behandelt hat; von einzelnen wird auch hier noch die Rede sein.

ganzen keinen Sinn hat — eigentlich den Gedanken des zweiten Teils zum Ausdruck gebracht haben zu wollen. — Ostwald schreibt nun als Ansicht Höhn's: „Sowohl bei dem kleinsten als auch beim größten Schwefelgehalt einer Kautschukmischung findet sich nach der Vulkanisation immer ein gewisser Prozentsatz sogenannten freien, ungebundenen Schwefels, der mit dem Gesamtschwefelgehalt wächst. Läge eine chemische Verbindung vor, so sollte bei kleinen Schwefelmengen aller Schwefel aufgenommen werden.“ — Ostwald scheint also den zweiten Teil des Höhn'schen Satzes übersehen zu haben. Ob Höhn den Schluß, den Ostwald ihm in den Mund legt, gezogen hat, ist zweifelhaft; jedenfalls hat er ihn nicht ausgesprochen.

Die Tatsache, daß stets freier Schwefel in vulkanisiertem Kautschuk gefunden wird, hat im Gegensatz zu Höhn sehr klar C. O. Weber<sup>11)</sup> erfaßt, der wiederholt auf sie hingewiesen hat und z. B. zu den Stellen, an denen Höhn vom Gegenteil spricht, energisch nach analytischen Belegen gefragt hat — worauf Höhn die Antwort schuldig geblieben ist. Dagegen rechnete Weber mit der Wahrscheinlichkeit, daß bei genügender — d. i. technisch übermäßiger — Dauer der Vulkanisation ein Produkt erzielt werden könne, das wirklich frei von ungebundenem Schwefel ist; Versuche hat er scheinbar in dieser Richtung nicht angestellt, wohl weil er von ihnen kein praktisches Resultat erwartete. Die Entscheidung dieser Frage kann indes nur experimentell ohne Rücksicht auf den technischen Wert der Produkte herbeigeführt werden, was auch W. A. Caspari (a. a. O.) hervorhebt\*).

Der zweite Punkt, den Ostwald aus Höhn's Arbeit zitiert und auf den er später noch einmal zurückkommt, betrifft die Möglichkeit der völligen Wiederentfernung des Schwefels aus vulkanisiertem Kautschuk, das bedeutet für Ostwald die Reversibilität der Vulkanisation. — Löst man — nach Höhn — vulkanisierten Kautschuk bei 100° in Benzin, wozu 8–10 Stunden notwendig sein sollen, und überläßt diese Lösung langsamer Verdunstung, so finden sich schließlich in der trockenen Substanz Körner von krystallisiertem Schwefel, der sich jetzt durch Alkalien lösen läßt. Bei mehrmaliger Wiederholung der Prozedur — Lösen usw. — soll es gelingen, auch die letzten Reste des Schwefels zur Krystallisation und Löslichkeit in Alkali zu bringen. — Gegen diese Angaben wendet sich W. A. Caspari (a. a. O.), indem er sie als von Ostwald stammend behandelt. Er sagt: „Für Kautschukfachleute scheint gerade die Irreversibilität der Vulkanisation am klarsten dafür zu sprechen, daß chemische Reaktion stattfindet.“ — „Selbst wenn man den vulkanisierten Kautschuk durch Erhitzen mit hochsiedenden Flüssigkeiten löslich macht, konnte ich feststellen, daß keine Entbindung von Schwefel eintritt. In der Technik bemüht man sich seit langem vergeblich, die De-

vulkanisation zu verwirklichen.“ Alle diese Einwände, die Caspari gegen Ostwald richtet, hätte dieser Höhn gegenüber erheben müssen, zumal Höhn auch nicht den geringsten analytischen Beleg für seine Behauptung beibringt. — Wie zu Höhn's erster Behauptung über den ungebundenen Schwefel, hat C. O. Weber in seiner mehrfach erwähnten Arbeit auch zu dieser Frage Stellung genommen, nur hier in dem Sinn, daß ihm eine ernsthafte Erwiderung auf Höhn's Angaben nicht lohnte, schon weil, wie Weber sagt, „sich Höhn in ihnen in die flagrantesten Widersprüche mit seinen vorangegangenen Auseinandersetzungen und Entdeckungen verwickelt.“ Es bleibt unverständlich, wie Ostwald unter diesen Umständen behaupten kann, Weber „gehe gerade auf diese beiden Punkte nicht ein“, oder „habe ihre Richtigkeit nicht angezweifelt“. — Höhn's Angaben sind in der Tat ganz unklar und unglaubwürdig; die Devulkanisierung ist auch heute noch nicht durchführbar; das beweist auch — entgegen der Absicht der Vff. — die jüngste Arbeit von Hinrichsen und Kindscher<sup>12)</sup>, die durch Einwirkung von alkoholischer Natronlauge und Zink auf die Lösung eines vulkanisierten Kautschuks noch nicht 50% des ihrer Meinung nach „gebundenen“ Schwefels entfernen konnten (vgl. hierzu Alexander, Z. f. Kolloide 10, 252). Für Ostwald hat indes die Irreversibilität weder für, noch gegen die Adsorptionstheorie der Vulkanisation bindende Beweiskraft; daß dieser Standpunkt anfechtbar ist, wird weiter unten gezeigt werden.

Von zwei weiteren Literaturstellen, die Ostwald für eine physikalische Auffassung der Vulkanisation anführt, ist die eine nach einem Referat<sup>13)</sup> nach Seligmann zitiert; das Original war mir nicht zugänglich; das Referat, das auch Ostwald offenbar nur vorgelegen hat, ist so unklar, daß ihm kein Wert beizumessen ist. Die zweite verweist auf einen Ausdruck in der Arbeit von Erdmann<sup>14)</sup>, der sonst auch den chemischen Standpunkt vertritt, wo von „halbfester Lösung“ oder „Lagerung“ die Rede ist. Im übrigen betrachtet Erdmann die Vulkanisation als chemische Addition von Thiozon (S<sub>3</sub>) an Kautschuk. Da das Thiozon hypothetisch ist, erübrigt sich jedes weitere Eingehen auf diese Theorie.

Auf die historisch-literarische Behandlung der Vulkanisationstheorie läßt Ostwald einen Überblick über die Entwicklung der Theorien anderer Kolloidindustrien folgen, zumal der Färbetheorien, bei denen bekanntlich die Adsorption vielfach eine Rolle spielt. Es ist hier zu bemerken, daß diese Auffassungen durchaus nicht allgemein anerkannt sind. — Dann wendet sich Ostwald der Darstellung der Vulkanisationsvorgänge vom physikalisch-chemischen Standpunkte der Adsorptionstheorie aus in qualitativer und möglichst quantitativer Form zu.

Die Reihe der Umstände, die Ostwald als wesentlich für die adsorptionstheoretische Betrachtungsweise ansieht, beginnt mit der von Weber<sup>15)</sup>

<sup>11)</sup> Gummi-Ztg. 14, 79 (1899).

\* ) Anm. bei der Korrektur: Inzwischen hat D. Spence (Z. f. Kolloide 10, 299, 306) solche Experimente ausgeführt und in der Tat Produkte erzielt, in denen der gesamte vorhandene Schwefel gebunden war.

<sup>12)</sup> Z. f. Kolloide 10, 146 (1912).

<sup>13)</sup> Gummi-Ztg. 18, 565 (1904).

<sup>14)</sup> Liebigs Ann. 362, 133, 169 (1908).

<sup>15)</sup> Z. f. Kolloide 1, 33, 65 (1906).

sicher festgestellten Tatsache, daß die Schwefelaufnahme bei der Vulkanisation ein rein additiver Vorgang ist. Dies soll typisch für Adsorptionvorgänge sein, zeigt aber ebensogut, daß eine einfache chemische Anlagerung von Schwefel an den ungesättigten Kautschukohlenwasserstoff, keine Substitution, stattfindet.

Die zweite und dritte Tatsache, die O s t w a l d für die adsorptionstheoretische Auffassung anführt, sind ebenfalls W e b e r<sup>16)</sup> entlehnt. Nach W e b e r bildet der Schwefel mit dem Kautschuk eine kontinuierliche Reihe von Additionsprodukten, deren Anfangs- und Endglied er auch gefaßt zu haben glaubt. In der kontinuierlichen Reihe sieht O s t w a l d die typische Adsorptionerscheinung. Der Umstand, daß, entgegen W e b e r s Annahme, die Zusammensetzung der Endglieder tatsächlich noch unbestimmt ist, scheint ihm einer konstitutionschemischen Erklärung Schwierigkeiten zu bieten. Wie wenig dies der Fall ist, lehrt ein Vergleich mit der Reaktion von Ammoniak mit Halogenalkylen. Auch hier erhält man eine „kontinuierliche Reihe von Reaktionsprodukten“, die nur schwierig, auf Umwegen, in ihre Komponenten zerlegt werden können. Auch hier ist das Anfangsglied der Reihe, das primäre Amin, auf dem Wege einfacher Addition nicht rein erhältlich. Nur das Endglied, die quaternäre Ammoniumbase, läßt sich gewinnen. Die Verhältnisse liegen beim Kautschuk noch ungünstiger, weil bei der bedeutenden Größe seines Moleküls die Zahl der möglichen Additionsverbindungen ebenfalls außerordentlich groß ist. C a s p a r i sagt darum (a. a. O.) ganz mit Recht, indem er noch auf die Kolloidnatur und den viscosen Zustand des Kautschuks hinweist, „es-sei unnütz, bei der Vulkanisation wohl definierte chemische Verbindungen zu erwarten.“ Die Schwierigkeiten liegen, wie man sieht, nicht auf theoretischem, sondern nur auf experimentellem Gebiet<sup>17)</sup>. Es muß zurzeit noch als praktisch unmöglich gelten, das einfachste Schwefel-Kautschukadditionsprodukt, das Anfangsglied der Reihe, rein darzustellen oder die Komponenten eines höher schwefelhaltigen Gemisches zu trennen. Aussicht auf Erfolg bietet nur die Darstellung des Endgliedes der Reihe. Die Tatsachen, wie sie sich dem unbefangenen Blick bieten, machen also, wie mir scheint, der konstitutionschemischen Behandlung keine Schwierigkeiten; sie widersprechen indessen auch der Adsorptionstheorie nicht.

Als vierte „Tatsache, für die zurzeit keine konstitutionschemische Deutung gegeben werden kann“, folgt bei O s t w a l d die Wiederholung von H ö h n s Angabe über die Devulkanisation durch Verdunsten einer Benzin-Kautschuklösung; sie ist bereits oben hinreichend besprochen worden.

Fünftens führt O s t w a l d die von S. A x e l - r o d<sup>18)</sup> näher untersuchte Erscheinung an, daß für den Verlauf der Vulkanisation die Vorbehandlung des Kautschuks von wesentlichem Einfluß ist. Durch Wärme sowie durch mechanische Bearbeitung auf der Walze wird der Kautschuk viel auf-

nahmefähiger für Schwefel, indem in der gleichen Zeit bei sonst gleichen Bedingungen größere Schwefelmengen gebunden werden als bei unbehandeltem Material. Dieses Verhalten ist in der Tat einer konstitutionschemischen Deutung nicht zugänglich — es wird aber vernünftigerweise wohl niemand eine solche zu geben versuchen. Die Veränderungen, die der Kautschuk durch Erwärmen und Walzen erleidet, sind jedenfalls zunächst physikalischer Natur (solange die Temperatur nicht zu hoch steigt); ob etwa auch „Depolymerisation“ eintritt, bleibt fraglich. Doch scheint mir als Erklärung bereits völlig zu genügen, daß die Annäherung an den flüssigen Zustand, die der Kautschuk bei der Vorbehandlung erfährt, die gleichmäßige Verteilung und Aufnahme des Schwefels in der ganzen Masse begünstigt und beschleunigt.

Als Tatsache halb quantitativen Charakters führt O s t w a l d sechstens an, daß bei der Heißvulkanisation die Geschwindigkeit und der absolute Betrag der Schwefelaufnahme mit der Temperatur steigt. Daß über den zweiten Teil dieser Behauptung noch gar kein experimentelles Material vorliegt, erfahren wir noch in demselben Absatz; von einer Tatsache kann also nicht wohl die Rede sein. Über die Geschwindigkeitszunahme hat C. O. W e b e r<sup>19)</sup> eine Versuchsreihe veröffentlicht, in der er die Schwefelbindung als Funktion der Zeit bei den Temperaturen 120, 125, 130 und 135° bestimmte. An Hand dieser Daten will O s t w a l d nun die Entscheidung darüber versuchen, ob man in der Vulkanisation eine typisch chemische Reaktion zu sehen hat; denn für die Mehrzahl der „gewöhnlichen chemischen Vorgänge gilt die sogenannte v a n ' t H o f f s c h e Temperaturregel, welche besagt, daß bei einer Temperaturerhöhung von 10° die Geschwindigkeit der Reaktion sich um das 2—3,5 fache vermehrt.“ — Um einen „gewöhnlichen“ chemischen Vorgang handelt es sich wohl bei der Vulkanisation nicht. — Die v a n ' t H o f f s c h e Regel besagt auch nicht, daß bei 10° Temperatursteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit um, sondern a u f d a s 2—3,5 fache steigt<sup>20)</sup> (dem entspricht für 5° höhere Temperatur etwa das 1,5- bis 2 fache; s. u.). Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit können die nach gleichen Zeiten aufgenommenen Schwefelmengen betrachtet werden. So hat auch O s t w a l d die Verhältnisse der Geschwindigkeiten berechnet, indem er die W e b e r schen Werte für die Mengen gebundenen Schwefels durcheinander dividierte. Die Quotienten hat er zusammen mit den zugrunde liegenden W e b e r schen Zahlen in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt, die unten wieder gegeben ist. Sie beginnt mit den bei 30 Minuten Vulkanisationsdauer bei 120 und 130° erhaltenen Schwefelmengen: 0,71 und 0,99%, aus denen O s t w a l d den Quotienten, er nennt ihn  $Q_{10}$ , zu 1,2 berechnet hat, während es 1,4 heißen müßte. Dies veranlaßte mich, auch die anderen Quotienten nachzurechnen; es ergab sich, daß von den 20 Werten nur 11 bestehen können. Die Tabelle enthält die richtigen Zahlen; die abweichenden O s t w a l d schen sind in Klammern beige-  
gesetzt:

<sup>16)</sup> Z. f. Kolloide 1, 65 (1906).

<sup>17)</sup> Vgl. auch S p e n c e und S c o t t, Z. f. Kolloide 8, 305; Anm. 11 (1911).

<sup>18)</sup> Gummi-Ztg. 24, 352 (1909).

<sup>19)</sup> Z. f. Kolloide, I. c.

<sup>20)</sup> Siehe z. B. N e r n s t, Theor. Chemie (4. Aufl. 1903), S. 653, Anm. 1.

Vulkanisationszeit Min.	Aufgen. S (%) bei		Quotient		Aufgen. S (%) bei		Quotient	
	120°	180°	richtig	nach Ostwald	125°	135°	richtig	nach Ostwald
30	0,71	0,99	1,4	(1,2)	0,71	1,76	2,5	—
60	1,18	1,44	1,2	—	1,32	2,17	1,6	—
90	1,31	2,04	1,5	—	1,67	2,36	1,4	—
120	1,62	2,32	1,4	—	1,91	3,92	2,05	(1,5)
180	1,78	2,94	1,6	—	2,11	4,18	2,0	(1,9)
240	1,93	5,00	2,6	—	2,22	5,50	2,5	—
300	2,25	5,27	2,3	—	2,35	6,74	2,9	(2,8)
360	2,60	5,82	2,2	(2,3)	3,80	6,88	1,8	(1,7)
420	3,71	6,04	1,6	(1,8)	4,04	6,97	1,7	—
480	3,94	6,33	1,6	(1,8)	4,31	7,13	1,7	(1,6)

Ostwald hat also zwei Werte um 0,2 und einen um 0,1 zu hoch angegeben, 4 um 0,1, einen um 0,2 und einen um 0,5 zu niedrig. Während das Mittel aus Ostwalds Zahlen 1,845 heißen müßte, hat er selbst daraus 1,87 berechnet. Das Mittel aus den richtigen Zahlen beträgt 1,875. Nimmt man nun getrennt die Mittel der Quotienten  $\left(\frac{135^\circ}{120^\circ}\right)$

und  $\left(\frac{135^\circ}{125^\circ}\right)$ , so ergibt sich ersteres mit 1,74 als ziemlich niedrig, der Wert des zweiten aber, 2,02, paßt schon gut zur van't Hoff'schen Regel. — Ich habe dann noch die Geschwindigkeitszunahmen von 5 zu 5° berechnet. Die Einzelwerte anzugeben, würde zu weit führen, nur die Mittelwerte seien aufgeführt:

$$Q\left(\frac{125^\circ}{120^\circ}\right) = 1,16, \quad Q\left(\frac{135^\circ}{130^\circ}\right) = 1,53,$$

$$Q\left(\frac{135^\circ}{130^\circ}\right) = 1,26.$$

Für die Berechnung dieses letzten Quotienten liegen nun auch noch die oben erwähnten Versuche von Axelrod vor, die mit gewalztem und ungewalztem Kautschuk bei 130 und 135° angestellt waren. Die Mittel ( $Q_6$ ) aus beiden Serien sind 1,54 und 1,56, das Gesamtmittel aus 8 Versuchen 1,55.

Hingewiesen sei auf den Unterschied von  $Q\left(\frac{135^\circ}{130^\circ}\right)$

nach Weber (1,26) und nach Axelrod (1,55). Im übrigen kann man all diese Zahlen für sich sprechen lassen. Ich selbst möchte aus ihnen keine Entscheidung für oder gegen chemische oder Adsorptionsverbindung ableiten. — Am Schluß des gleichen Abschnitts kommt Ostwald auf die spontane Vulkanisation von Schwefel-Kautschukmischungen bei gewöhnlicher Temperatur zu sprechen. Daß diese unverhältnismäßig langsamer verläuft als die über 120°, scheint genügend erklärt zu sein durch die Tatsache, daß über 120° der Kautschuk fast flüssig, der Schwefel geschmolzen ist, dagegen bei Zimmertemperatur der Kautschuk halbfest, der Schwefel kristallisiert ist. Feste Körper reagieren stets schwerer als flüssige.

Den siebenten Punkt in Ostwalds Reihe bildet die Betrachtung der Kurven, die Weber bei der graphischen Darstellung seiner besprochenen Versuchsergebnisse erhielt; diese Kurven weisen

eigentümliche Knicke auf, die einer plötzlichen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu entsprechen scheinen. Auf eine Erklärung dieser Erscheinung, die Axelrod gegeben hat, will ich ebensowenig eingehen, wie auf die Parallelen, die Ostwald beim Vergleich dieser Kurven mit anderen zieht, die bei der Beobachtung anderer Adsorptionsvorgänge erhalten worden sind. Ich bin vielmehr derselben Meinung wie Caspari (a. a. O.), daß die experimentellen Grundlagen dieser Schlußfolgerungen noch nicht genügend ausgebaut sind, und jene Kurven noch der Bestätigung bedürfen.

Den Rest von Ostwalds Arbeit nimmt die Diskussion der Anwendbarkeit der „Exponentialformel der Adsorption“ auf die Vulkanisation ein. Ostwald sagt: „Ist  $x$  die adsorbierte Menge,  $a$  die Menge des Adsorbens und  $c$  die anfängliche Konzentration des Adsorbendum, so gilt bekanntlich für typische Adsorptionen die Gleichung:

$$x = k \cdot c^m, \text{ worin } k \text{ und } m \text{ Konstanten sind.} \quad —$$

Ob diese Formel die allgemeine und große Bedeutung besitzt, die Ostwald ihr beimißt, wird später zu prüfen sein. Zunächst werden wir sehen, wie sie sich im vorliegenden Fall in der Form bewährt, in der Ostwald sie anwendet. Die Unterlagen für seine Rechnungen findet er in den Arbeiten von Hinrichsen und Stern<sup>21)</sup> und von G. Hübener<sup>22)</sup>. Hübener veröffentlichte im Anschluß an die Arbeit von Stern, deren Ergebnisse er rechnerisch etwas weiter verfolgte als dieser selbst, einige Beobachtungen über die Schwefelbindung bei der Vulkanisation von Hartgummi. Als Material dienten ihm vier verschiedene technische Hartgummimischungen, die außer Kautschuk und Schwefel noch 46–58% fremde, nicht angegebene Bestandteile enthielten, deren Einfluß auf den Verlauf der Vulkanisation gar nicht abzuschätzen ist. Da deshalb die Ergebnisse in keinem ursächlichen Zusammenhang stehen, war Hübener nicht berechtigt, sie zusammenzustellen, umzurechnen und aus der Rechnung Schlüsse zu ziehen. Dies hat Ostwald nicht nur übersehen, sondern er hat sogar nach Hübener's Zahlen eine Kurve gezeichnet, diese Werte also in nächste funktionelle Beziehung zueinander gesetzt. Gleichzeitig hat er aus ihnen nach der Exponentialformel „theoretische Werte“ berechnet, die nachzuprüfen mir nicht nötig schien; denn nach dem oben Gesagten halte ich Zeichnung und Berechnung für unzulässig.

Es bleiben nunmehr die Untersuchungen von Stern zu betrachten. Dieser Forscher hat eine im Prinzip sehr sinnreiche Arbeitsmethode angewandt: er vulkanisierte in Lösung. Er dachte dabei an eine Verfolgung des Vulkanisationsvorganges derart, daß er in Naphthalin reinen Kautschuk und reinen Schwefel löste, wobei der Schwefel Gefrierpunktsdepression bewirkte, der kolloidale Kautschuk aber nicht. Bei der Vulkanisation sollte Schwefel in den kolloidalen Kautschukkomplex eintreten, die Konzentration des freien Schwefels fallen, und dadurch der Schmelzpunkt steigen. Der Verlauf der Reaktion wäre klar aus den Veränderungen

<sup>21)</sup> Chem.-Ztg. **33**, 756 (1909).

<sup>22)</sup> Gummi-Ztg. **24**, 214 (1909).

des Schmelzpunktes nach verschiedenen Zeiten zu ersehen gewesen. Leider entsprach die Praxis nicht den Hoffnungen, die man an die Theorie knüpfen konnte. Vielleicht ist der Zweifel berechtigt, ob in Lösung überhaupt eine der gewöhnlichen gleichartige Vulkanisation stattfindet. Eine gewisse Schwefelbindung tritt indes tatsächlich ein, und mit dieser haben wir uns nun zu beschäftigen. Die experimentellen Daten mögen im Original eingesehen werden; hier sollen die zahlenmäßigen Ergebnisse folgen in der Form, in der Stern selbst sie mitgeteilt hat. Es sei daran erinnert, daß es sich für die Exponentialformel um den Einfluß der Konzentration des zugesetzten Schwefels auf die Menge des gebundenen handelt, nicht um den Einfluß der Zeit.

Kautschuk- quellung in g (90g Naph- thalin + 5 g Para)	Schwe- fel in g	Konzen- trations- verhältnis	g BaSO <sub>4</sub> auf 1 g vulkanisierten (1 Std. bei 160°) Kautschuk ge- funden
18,66	1,178	95 : 6 (1)	0,278 (1)
23,15	2,193	95 : 9 (1,5)	0,467 (1,7)
23,06	2,912	95 <sup>23</sup> : 12 (2)	0,564 (2)

Etwas übersichtlicher werden die Zahlen in der Umrechnung von Hübener (a. a. O.), die Hin-

richsen auch in sein Buch: „Der Kautschuk und seine Prüfung“, übernommen hat. Hübener fügt nämlich obigen Zahlen noch die angewandten Kautschukmengen in Gramm, den Prozentwert des zugesetzten Schwefels, bezogen auf den Kautschuk, und in gleicher Beziehung die Prozentzahlen für den gebundenen Schwefel hinzu; außerdem führt er statt des BaSO<sub>4</sub> direkt die daraus für S berechneten Werte ein:

	Lösung in g	Kautschuk in g	Schwefel in g	in %	g S bez. auf vulk. Kautschuk	% S bez. auf Kaut- schuk
1	18,66	0,9821	1,178	120	0,03817	3,96
2	23,15	1,2184	2,193	180	0,06412	6,85
3	23,06	1,2137	2,912	240 <sup>23</sup>	0,07743	8,39

Die Schlüsse, die Hübener aus diesen Zahlen zieht, sind hinfällig, weil er (abgesehen von rechnerischen Irrtümern) dabei das Wachstum von relativen (Prozent-)Zahlen mit dem von absoluten Werten vergleicht, die schon zur Berechnung der ersteren benutzt waren; auf Einzelheiten einzugehen, würde zu weit führen.

Bei der Wiedergabe dieser Tabelle von Hübener ist nun Ostwald ein Versehen unterlaufen. Er hat ihr folgende, noch etwas erweiterte Form gegeben:

L Kautschuk- lösung	a absoluter Kautschuk	S absolut zugesetzter Schwefel	s absolut ge- bundener Schwefel	c = $\frac{S}{L}$ Konzentra- tion des zugesetzten Schwefels	x = $\frac{s}{a}$ = relativ gebundener Schwefel		
					beobachtet	berechnet	Differenz
g	g	g	g				
18,66	0,982	1,178	0,0382	0,0631	0,0389	0,0389	± 0,0000
23,15	1,218	2,193	0,0641	0,0947	0,0526	0,0524	+ 0,0002
23,06	1,214	2,912	0,0774	0,1263	0,0638	0,0643	— 0,0005

„Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung  $x = k \cdot c^m$ ; Mittelwert von  $k = 0,28683$ ; Exponent  $m = 0,723$ ; größte Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung = 0,79%.“

Ein Unterschied zwischen beiden Tabellen besteht nur in der Berechnung der Schwefelkonzentrationen, die Hübener auf hundert Teile Reinkautschuk, Ostwald auf einen Teil Kautschuklösung bezieht; hiervon wird unten noch zu reden sein. Im übrigen stimmen die Zahlen völlig überein. Eine kleine Veränderung zeigt nur der Kopf der vierten Kolonne von Ostwald gegenüber dem der entsprechenden (fünften) von Hübener: „absolut gebundener Schwefel“ statt: „g Schwefel bezogen auf vulkanisierten Kautschuk“. Den Sinn dieses letzten unklaren Ausdrucks erkennt man, sobald man unter Heranziehung der Arbeit von Stern<sup>24</sup>) sieht, daß in Hübeners Worten eine Kleinigkeit — vielleicht infolge eines Druckfehlers — fehlt: sie lauten richtig: „g Schwefel bezogen auf 1 g vulkanisierten Kautschuk“, da ja Stern schreibt: „g BaSO<sub>4</sub> auf 1 g vulkanisierten Kautschuk gefunden“. Diese Auffassung wird von Hinrichsen (a. a. O.) dadurch bestätigt, daß er Hübeners Tabelle mit der

gleichen Verbesserung wiedergibt. — Damit wird Ostwalds ganze Rechnung hinfällig; indem er den relativ (zu 1 g vulkanisierten Kautschuks) gebundenen Schwefel für absolut gebundenen setzt, verlieren seine relativen Zahlen den logischen Inhalt: sie stellen in Wirklichkeit nicht das Verhältnis (Schwefel) (Schwefel), sondern (Kautschuk) (Kautschuk)<sup>25</sup>) dar! Die Werte, die die Exponentialformel bei ihrer Anwendung auf diese Zahlen ergibt, entbehren jeder materiellen Unterlage. Ich habe die Rechnung übrigens nachgeprüft und bin zu ganz wenig abweichenden Ergebnissen gekommen. Außerdem habe ich aber die Berechnung nach der Exponentialformel  $x = k \cdot c^m$  auf die richtigen Zahlen angewandt und folgende Werte erhalten:

Exponent  $m = 1,046$ ; Faktor  $k = 0,7513$  (alle übrigen Daten wie in Ostwalds Tabelle).

x gefunden	x berechnet	Differenz	
		absolut	%
0,0397 <sup>25</sup> )	0,0417	—0,0020	—4,8
0,0685	0,0637	+0,0048	+7,5
0,0839	0,0862	—0,0023	—2,7

Ostwald hat zum Vergleich aus seinen Zahlen auch „theoretische Werte“ unter Annahme einfacher Proportionalität zwischen zugefügtem und gebundenem Schwefel berechnet (Gleichung:

<sup>23</sup>) In den Originalarbeiten steht fälschlich 96 (St.) und 239 (H.).

<sup>24</sup>) Siehe oben die wiedergegebene Tabelle.

<sup>25</sup>) Der Wert 0,0396 bei Hübener ist ungenau.

$$x = \frac{c}{K}.$$

Als „größte Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung“ ergibt sich dabei 13,1% (O. gibt fälschlich 11,6% an) gegen 0,79% bei Anwendung der Adsorptionsgleichung. Wendet man dieselbe Berechnungsart auf die richtigen Zahlen an, so wird die größte Abweichung zwischen Experiment und Rechnung zu 1,2% gefunden, sie ist also etwas kleiner als bei Anwendung der Exponentialformel. (Sämtliche Werte anzuführen, scheint mir unnötig; auch ist die Berechnung so einfach, daß sie jeder wiederholen kann.) Wenn also aus den drei Versuchen ein Schluß gezogen werden darf, so kann es nur der sein, daß der gebundene Schwefel proportional mit dem zugesetzten zunimmt; auf denselben Schluß führt die Adsorptionsgleichung sogar selbst, indem der Exponent in ihr fast gleich 1 wird.

Es ist bereits oben kurz darauf hingewiesen worden, daß Ostwald die Konzentration des zugesetzten Schwefels auf das Gewicht der angewandten Menge an Kautschuklösung bezieht. Er selbst macht auf diesen Punkt mit folgenden Worten aufmerksam: „Bei der Berechnung mittels der Adsorptionsgleichung könnte es auffallen, daß als Konzentrationsangabe nicht der

Quotient  $\frac{S}{L-a}$  (Schwefel zu Lösungsmittel), sondern das Verhältnis von zugesetztem Schwefel und der gesamten Kautschuklösung benutzt wurde. Versucht man eine Berechnung mit den Werten  $\frac{S}{L-a}$ ,

so erhält man sehr schlechte Resultate; statt der geforderten Geraden als dem Produkt der Logarithmen von  $x$  und  $c$  erhält man eine stark zur Abszisse gekrümmte Kurve. Es ergibt sich hieraus der Schluß, daß der in Naphthalin aufgelöste Kautschuk ebenfalls als Lösungsmittel für Schwefel dient.“ Hieran knüpft Ostwald noch einige allgemeine Betrachtungen über Adsorption aus emulsoiden Lösungen. Leider führt er die schlechten Resultate seiner Rechnungen nicht an. Wie es sich mit diesen verhalten muß, lehrt folgende Überlegung: Die Gleichung  $x = k \cdot c^m$  gibt die Beziehung an, in der die aus einer Lösung adsorbierten Mengen  $x$  eines Stoffes zu den Konzentrationen  $c$  dieses Stoffes in der Lösung vor der Adsorption stehen. — Die Konzentrationen sind relative Größen; man kann sie beim Zufügen eines dritten Stoffes zu einer Lösung<sup>24)</sup> z. B. auf das Volumen oder das Gewicht der ganzen Lösung, oder des Lösungsmittels, und zwar auf einen, oder auf 100 Teile beziehen usw. Selbstverständlich kann die Gültigkeit der Gleichung von einer solchen äußerlichen Willkür nicht betroffen werden; sie muß in jedem Fall bestehen bleiben, solange man nur — natürlich — für alle Konzentrationsangaben bei der gleichen Beziehung festhält. Mathematisch folgt dies aus der Proportionalität der verschiedenen Konzentrationsangaben untereinander: Bei derselben Lösung sind beliebige

Konzentrationsbeziehungen, z. B.  $C$  ( $C_1, C_2$  usw.) mit anderen, etwa  $c$  ( $c_1, c_2$  usw.) stets verbunden durch eine Gleichung

$$c = p \cdot C,$$

in der  $p$  ein konstanter Faktor ist. Setzt man nun in die Adsorptionsformel für  $c$  den Wert  $p \cdot C$  ein, so erhält man

$$x = k \cdot (p \cdot C)^m$$

$$\text{oder} \quad x = k \cdot p^m \cdot C^m.$$

Da  $p$  und  $m$  konstant sind, kann man

$$k \cdot p^m = k'$$

setzen; dies führt zu der Gleichung

$$x = k' \cdot C^m,$$

die mit der ursprünglichen in der Form völlig übereinstimmt; nur hat der Faktor  $k$  eine einfache Modifikation erlitten. Nebenbei ist zu ersehen, daß der Exponent  $m$  bei dieser Umformung unverändert geblieben ist. — Wenn man aus drei experimentell gefundenen Werten  $x_1, x_2$  und  $x_3$  die Mittelwerte von  $k$  und  $m$  bestimmt und mit ihrer Hilfe „theoretische“  $x$ -Werte zurückrechnet, so muß nach dem oben Gesagten gleichgültig sein, ob man hierbei Formeln wie

$$x_1 = k \cdot c_1^m, \quad x_2 = k \cdot c_2^m \text{ usw.},$$

oder wie

$$x_1 = k' \cdot C_1^m, \quad x_2 = k' \cdot C_2^m \text{ usw.}$$

anwendet; die erhaltenen Zahlen müssen identisch sein. Ostwald kann demnach seine „schlechten Resultate“ nur durch unrichtige Rechnung erhalten haben<sup>27)</sup>, und die Unhaltbarkeit seiner Schlüsse wäre durch eine allgemeine, ohne Zahlen durchgeführte algebraische Betrachtung sofort zutage getreten.

Betrachten wir Ostwalds Arbeit nun kurz im Ganzen, so zeigt sich, daß auch nicht ein zwingendes Argument für die adsorptionstheoretische Auffassung der Vulkanisation bestehen bleibt, und daß tatsächlich keine der beobachteten Erscheinungen der rein chemischen Auffassung nennenswerte Schwierigkeiten bereitet. Daß Ostwald zu dem entgegengesetzten Resultat gelangt ist, scheint mir auf einer nicht genügend kritischen Bewertung der Literatur zu beruhen. Zum Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme müssen hier noch zwei Punkte besonders besprochen werden.

Der eine betrifft die praktische Irreversibilität der Schwefelbindung bei der Vulkanisation. Wie Hinrichsen<sup>28)</sup> betont, ist jede chemische Reaktion theoretisch unter geeigneten Bedingungen umkehrbar; deshalb würde die praktische Durchführung der Devulkanisation noch nichts für die Adsorption beweisen. Weil aber für Adsorptionen im allgemeinen die Reversibilität so charakteristisch ist, daß ihr Fehlen im vorliegenden Falle als Argument gegen die Adsorptionsbindung großes Ge-

27) Bei der Berechnung mit der Konzentrationsangabe  $\frac{S}{L-a}$  habe ich denn auch tatsächlich genau die gleichen  $x$ -Werte erhalten wie mit  $\frac{S}{L}$ .

28) Z. f. Elektrochem. 17, 809.

29) Kunststoffe 1, 41 (1911).

30) Z. f. physik. Chem. 59, 284 (1907).

24) Hier: Schwefel zu Naphthalin + Kautschuk.

wicht hat, sucht Ostwald nach anderen irreversiblen Adsorptionen. Als Beispiel glaubt er, die Adsorption von Krystallviolett an Kohle anführen zu können. Hinrichsen<sup>29)</sup> wies nun darauf hin, daß nach Freundlich und Losev<sup>30)</sup>, auf die sich auch Ostwald stützt, die Kohle aus dem Salz, das doch das Krystallviolett darstellt, nur die — in Wasser unlösliche — Base aufnimmt, die nun natürlich nicht durch Wasser ausgewaschen werden kann; wohl aber gelingt das Auswaschen durch Säuren, sowie organische Lösungsmittel; der Vorgang ist also reversibel. Es bleibt unverständlich, wie Ostwald sich auf diese „Irreversibilität“ berufen und dabei übersehen konnte, daß sie nur scheinbar und in ihren Ursachen völlig erklärt ist.

In dem zweiten Fall handelt es sich um den Übergang des Vulkanisationsschwefels in chemische Derivate des Kautschuks, die Nitrosite und Bromide. Diese Tatsache ist in Ostwalds Arbeit mit keinem Wort erwähnt; bei ihrer Wichtigkeit muß es merkwürdig berühren, wenn er in einer Anmerkung sagt: „Auf die sogenannte ‚Jodierung und Bromierung‘ des Kautschuks sei an dieser Stelle nicht eingegangen“; denn ein Grund hierzu ist nicht ersichtlich. — Daß der Schwefel bei der Nitrosierung von vulkanisiertem Kautschuk in die erhaltenen Nitrosite übergeht, hatte Alexander<sup>31)</sup> schon 1905 nachgewiesen; für die Bromide haben Budde<sup>32)</sup> und Axelrod<sup>33)</sup> 1907 den entsprechenden Beweis erbracht. Noch 1909 hat Hübener<sup>34)</sup> seine analytische Methode darauf aufgebaut, daß der Vulkanisationsschwefel in gleicher Weise wie das Brom an die Doppelbindungen des Kautschukmoleküls addiert ist. — Im Anschluß an Ostwalds Arbeit hat auf diese Tatsachen zuerst Alexander<sup>35)</sup> erneut aufmerksam gemacht; unabhängig von ihm erwähnte sie Caspari<sup>36)</sup>, und ferner wiesen auch Hinrichsen<sup>37)</sup> sowie Spence und Scott<sup>38)</sup> darauf hin. Ostwald hat sich indessen nicht über diesen Gegenstand geäußert. Hier liegt nun eine Erscheinung vor, die viel deutlicher für die chemische Erklärung der Bindung des Schwefels spricht als irgend eins der anderen Argumente. Wenn man selbst zugeben will, daß alle übrigen Beobachtungen noch die Wahl zwischen der Deutung als Adsorptions- oder als chemischer Bindung frei lassen, — der (mehr oder weniger) quantitative Übergang des Schwefels in die Derivate muß zugunsten der Auffassung entscheiden, die in der Bindung des Schwefels bei der Vulkanisation einen chemischen Vorgang erblickt.

Man darf nach den jüngsten Veröffentlichungen den Versuch Ostwalds, die Bindung des Schwefels bei der Vulkanisation als Adsorption zu erklären, als gescheitert betrachten. Für den „nicht gebundenen“ Schwefel nehmen indes sowohl

Hinrichsen<sup>39)</sup>, als auch ganz besonders Spence und Scott<sup>40)</sup> wenigstens teilweise noch eine „Adsorption“ an. Hinrichsen schließt nur aus allgemeiner Wahrscheinlichkeit, Spence und Scott dagegen auf Grund besonderer Extraktionsversuche, daß Adsorption des „freien“ Schwefels stattfindet und wohl als Vorstufe der chemischen Bindung zu betrachten ist. An anderer Stelle<sup>41)</sup> werde ich zeigen, daß die Schlüsse, die Spence und Scott aus ihren Versuchen ziehen, mir nicht berechtigt zu sein scheinen. Abgesehen davon, wäre es aber sehr interessant zu erfahren, was die genannten Forscher unter Adsorption verstehen. Ich habe durch die Lektüre von Wolfgang Ostwalds „Grundriß der Kolloidchemie“<sup>42)</sup>, van Bemmels „Die Adsorption“<sup>43)</sup>, H. Freundlichs „Capillarchemie“<sup>44)</sup>, L. Michaelis' „Dynamik der Oberflächen“<sup>45)</sup>, A. Müllers „Allgemeine Chemie der Kolloide“<sup>46)</sup>, sowie einer Reihe anderer, in Zeitschriften erschienenen Arbeiten (von S. Arrhenius, W. M. Bayliss, S. Lagergreen, P. Maffia, T. B. Robertson u. a.) die Überzeugung gewonnen, daß der Begriff der Adsorption nichts weniger als feststeht. — Den ausführlichen Beweis hierfür hoffe ich bald erbringen zu können. — Wenn also der Begriff „Adsorption“ auf einen neuen Komplex von Erscheinungen, wie die der Vulkanisation, ausgedehnt wird, so erfahren nicht diese eine Erklärung, sondern jener eine Erweiterung, wie sie im Interesse wissenschaftlicher Klarheit und Schärfe vermieden werden sollte. Wenn ich darum einen Vorschlag machen darf, so geht er dahin, den Begriff der Adsorption mindestens bis auf weiteres ganz aus der Betrachtung der Vulkanisation auszuschalten. Ich bin überzeugt, daß bei sorgfältiger Beobachtung und vorsichtiger theoretischer Bewertung der Erscheinungen die zweifellos feststehenden chemischen und physikalischen Begriffe ausreichen werden, die Vorgänge bei der Vulkanisation wissenschaftlich zu erklären. [A. 81.]

## Versuche zur technischen Anwendung der Urease aus Robiniansamen<sup>1)</sup>.

Von Dr. GÉZA ZEMPLÉN

(Aus dem chemischen Institut der Hochschule für Forstwesen zu Selmeczbánya.)

(Eingeg. 8/5 1912.)

Da der menschliche Harn in Form von Harnstoff den allergrößten Teil des den Organismus verlassenden Stickstoffes enthält, so ist es entschieden lohnend, denselben zur Darstellung von Ammoniak-

<sup>39)</sup> Z. f. Kolloide 8, 245 (1911).

<sup>40)</sup> Z. f. Kolloide 8, 304; 9, 300 (1911).

<sup>41)</sup> S. die folgende Abhandlung.

<sup>42)</sup> 1. Aufl. Dresden 1909.

<sup>43)</sup> Dresden 1910.

<sup>44)</sup> Leipzig 1909.

<sup>45)</sup> Dresden 1909.

<sup>46)</sup> Leipzig 1907.

<sup>1)</sup> Auszug der in ungarischer Sprache erschienenen Abhandlung: Vegyészeti Lapok 1912, Heft 7.

<sup>31)</sup> Ber. 37, 181.

<sup>32)</sup> Gummi-Ztg. 21, 1205 (1907).

<sup>33)</sup> Gummi-Ztg. 21, 1229.

<sup>34)</sup> Chem.-Ztg. 33, 144, 155 u. später (1910).

<sup>35)</sup> Chem.-Ztg. 34, 789 (Juli 1910).

<sup>36)</sup> A. a. O.

<sup>37)</sup> Kunststoffe I. c.; Z. f. Kolloide 8, 245 (1911)

<sup>38)</sup> Z. f. Kolloide 8, 304 (1911).