

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 241—248

Aufsatzteil

27. Juni 1916

Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha.

Jahresbericht von Dr. G. H. HILLEN

(Eingeg. 6.5. 1916.)

Die deutsche Gummiindustrie¹⁾ ist wie alle Industriezweige, deren Rohstoffe nicht im Inlande produziert werden, durch den Krieg stark in Mitleidenschaft gezogen worden. Wenn trotz der langen Kriegszeit die Gummiwarenfabrikation den an sie gestellten Ansprüchen noch immer genügen kann, so liegt das in der Hauptsache an der Anpassungsfähigkeit der deutschen Fabriken und an der Organisation des Rohmaterialverbrauches. Die Schwierigkeiten in bezug auf Rohkautschuk, sind besonders durch die Maßnahmen der englischen Regierung veranlaßt worden. Diese Anordnungen, die bezwecken, Deutschland von jeder Rohkautschukzufuhr abzuschneiden und die neutralen Länder nur für den eigenen Bedarf von London aus mit Kautschuk zu versorgen, haben wesentlich zur Hebung des englischen Kautschukhandels beigetragen.

In den ersten sechs Monaten dieses Jahres betrug die Einfuhr Londons²⁾ an Kautschuk nicht weniger als 32 166 t gegen 18 074 t in der gleichen Zeit des Vorjahres. Hiervon kamen nur 7506 t aus Brasilien, fast der ganze Rest war also Plantagenkautschuk, da der afrikanische Wildkautschuk bei der jetzigen Preislage überhaupt keine große Rolle mehr spielt.

Der Kautschukexport Londons hat in diesem Jahre im gleichen Maße wie der Import zugenommen. Der beste Abnehmer für englischen Rohkautschuk war Amerika. Der Kautschukexport Londons nach Amerika betrug nicht weniger als 21 757 t in den gleichen sechs Monaten gegen 13 034 t im Vorjahr. Auch die Preise für Plantagenkautschuk haben in letzter Zeit auf dem Londoner Markt stark angezogen. Während vor einem Jahre sich der Preis³⁾ noch auf 1 sh. 11 $\frac{1}{2}$ d. stellte, werden gegenwärtig 4 sh. für das englische Pfund bezahlt. Die Preissteigerung ist vor allem auf Spekulation und die Höhe der Frachtraten zurückzuführen. In gleicher Weise wie in England sind auch in Amerika⁴⁾ die Preise für Plantagenkautschuk in die Höhe gegangen. Hier wurden in letzter Zeit für first latex crepe 83 cents bezahlt.

Die Produktion von Plantagenkautschuk hat ebenfalls stark zugenommen. Die diesjährige Ausbeute⁵⁾ an Plantagenkautschuk wird auf 85 000 t geschätzt, gegenüber 65 000 t im Jahre 1914. Die Jahresproduktion an Wildpara⁶⁾ ist dagegen in den letzten Jahren nahezu auf gleicher Höhe geblieben, und solange nicht die Pläne der brasilianischen Regierung, welche die Produktion von Amazonas-kautschuk fördern und beleben sollen, zur Ausführung kommen, wird darin kaum eine Änderung eintreten. Es ist aber wohl anzunehmen, daß Brasilien⁷⁾ in Zukunft für die deutsche Gummiindustrie eine beachtenswerte Bezugsquelle abgeben wird, besonders wenn es möglich sein sollte, auch in Brasilien die Herstellungskosten für Rohkautschuk im gleichen Maße wie auf den Plantagen auf Ceylon zu verringern. In Ceylon soll es nach Mitteilungen von A. Baumann möglich sein, die Kosten für die Herstellung von Plantagenkautschuk auf 9 d. herabzudrücken.

¹⁾ Gummi-Ztg. 29, 396, 988 [1915].²⁾ Tropenpflanzer 18, 713 [1915].³⁾ Gummi-Ztg. 30, 385 [1916].⁴⁾ Gummi-Ztg. 30, 386 [1916].⁵⁾ Bericht von A. Baumann auf der Jahresvers. d. Rubber Share Finance Co. London 1915.⁶⁾ Gummi-Ztg. 30, 266 [1916].⁷⁾ Gummi-Ztg. 29, 1013 [1915].

Gewinnung des Kautschuks.

Über die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete haben im Jahre 1915 R. Dittmar⁸⁾ und G. H. Hillen⁹⁾ berichtet. Einige Beiträge zur Geschichte des Kautschuks und der Guttapercha sind in der Gummi-Zeitung¹⁰⁾ und der India Rubber World¹¹⁾ veröffentlicht worden. Ferner ist durch die Fachzeitungen eine ganze Reihe von Arbeiten bekannt geworden, die sich mit der Kautschukkultur und Gewinnung in den verschiedenen Ländern befassen. Auf diese Berichte an dieser Stelle näher einzugehen, ist nicht möglich. Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit der Kautschukkultur auf Ceylon und dem Malayischen Archipel, weiter wird über Kulturen auf Sumatra¹²⁾, Formosa, Borneo, Ogasawara, wo die Japaner¹³⁾ sich betätigt haben, berichtet. In Mozambique¹⁴⁾ hat man versucht, aus Landolphien, die in Portugiesisch-Ostafrika in größerer Menge vorkommen, Kautschuk herzustellen, aber mit wenig Erfolg, die Ausbeute war zu gering. In Niederländisch Guayana¹⁵⁾ hat die Kautschukgewinnung durch den Krieg sehr gelitten. In diesem Lande wird besonders Balata gewonnen, ein Produkt, für welches in diesem Jahre der Absatz sehr gering war. In Britisch Guayana¹⁶⁾ ist man deshalb dazu übergegangen, ein größeres Gebiet mit Paragummibäumen zu bepflanzen, da man hiermit bessere Erfahrungen gemacht hat.

Über Heveaarten und ihren Nutzwert berichten O. L.abrooy¹⁷⁾ und V. Caya im Auftrage des brasilianischen Landwirtschaftsministeriums. In der Süßerotschen Kolonialbibliothek ist von H. Zaepernick eine Abhandlung über Kautschukkulturen mit besonderer Berücksichtigung von Hevea brasiliensis erschienen. Über die Gummigebiete Südamerikas¹⁸⁾ wird in der Gummi-Zeitung berichtet. Witt macht Mitteilungen über die Zukunft des wilden Parakautschuks. Derry¹⁹⁾ beschreibt wie am besten Heveaplantagen anzulegen sind. Auf welche Weise eine Musteranlage zur Herstellung von 500 000 t Kulturtkautschuk eingerichtet werden muß, wird von Smith²⁰⁾ beschrieben. Wie bedeutend die Ausbeute an Kautschuk bei älteren Heveabäumen sein kann, geht aus einem Bericht²¹⁾ des Bulletin Nr. 13 des Departement of Agriculture Ceylon hervor. Danach hat ein 40 Jahre alter Baum in vier Zapfperioden in 25 Monaten 172 t Kautschuk geliefert. Ein anderer Riesenbaum mit einem Umfang von 8 $\frac{1}{2}$ m, der kürzlich an der brasilianisch-bolivischen Grenze einem Blitzschlag zum Opfer gefallen ist, soll während 120 Tagen jeden Jahres täglich 10 $\frac{1}{4}$ kg (?) geliefert haben, das würde einer Jahresausbeute im Werte von 11 000 M entsprechen²²⁾. Eine gute Ausbeute an Kautschuk soll nach Siedler²³⁾ auch der Milchsaft von Clitandra elastica Chev. liefern. Nur geringe Ausbeuten liefern unsere einheimischen Kautschukmilchgewächse, und hat deshalb der Vorschlag von Scherermeisse²⁴⁾, Wolfsmilchgewächse in größerem Maßstabe an-

⁸⁾ Kolloid-Z. 16, 39—53 [1915].⁹⁾ Angew. Chem. 28, I, 349—354, 357—361 [1915].¹⁰⁾ Gummi-Ztg. 29, 1046—1047, 1072—1074 [1915].¹¹⁾ India Rubber W. 52, 586 [1915].¹²⁾ Gummi-Ztg. 29, 353 [1915].¹³⁾ Gummi-Ztg. 30, 152 [1916].¹⁴⁾ Gummi-Ztg. 30, 152 [1916].¹⁵⁾ Gummi-Ztg. 29, 878 [1915].¹⁶⁾ Gummi-Ztg. 29, 756 [1915].¹⁷⁾ Mitteilg. des Kolonialw. Komitees 1915, 631.¹⁸⁾ Tropenpflanzer 18, 625 [1915].¹⁹⁾ India Rubber J. v. 15/11. [1915]; Gummi-Ztg. 30, 379 [1916].²⁰⁾ Gummi-Ztg. 29, 457 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 249 [1915].²¹⁾ Gummi-Ztg. 30, 35 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 61 [1916].²²⁾ Tropenpflanzer 18, 582 [1915].²³⁾ Arb. aus d. Pharm. Institut Berlin 11, 166—167 [1914].²⁴⁾ Pharm. Ztg. 60, 591—592 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 641 [1915].

zubauen und auf Kautschuk auszubeuten, keine Aussicht auf Erfolg²⁵). In gewisser Weise scheint auch die Kautschukausbeute von der Regenmenge abhängig zu sein, wie aus einem Bericht der Rubber Growers Association hervorgeht²⁶). Ferner können Krankheiten, wie der Streifenkrebs — nach Mitteilung des Leiters der Anstalt für Pflanzenkrankheiten bei Landbauverwaltung für Niederländisch-Indien²⁷) — den Kautschukkulturen sehr schaden. Besondere Sorgfalt ist bei der Kautschukgewinnung auch auf das Anzapfen der Bäume zu legen. Vor allem darf das Cambium nicht verletzt werden. Verschiedene Versuche nach dieser Richtung hin haben gezeigt, daß für jede Baumart besondere Instrumente notwendig sind. Das Stechverfahren, welches sich bei Manihot gut bewährt hat, scheint für Hevea nicht geeignet zu sein²⁸). Um das Herunterfließen²⁹) des Milchsaftes am Baum und um den Ausfluß des Saftes vor Regenwirkung zu schützen, hat man besondere Metallbleche mit Kreisabschnittsform konstruiert (Engl. Pat. 24 110 vom 24./10. 1913, ausgeg. 17./2. 1915). Alle diese Vorsichtsmaßregeln sind wichtig, um eine gute Ausbeute zu erzielen, ferner ist notwendig, die einzelnen Abschnitte der Aufbereitung des Kautschuks³⁰) zu beeinflussen und in feste bestimmte Verhältnisse zu bringen, um eine gleichmäßige Qualität des Kautschuks zu erreichen. Um diesem Ziele näher zu kommen, hat die Rubber Growers Association³¹) in London eine Reihe von Vorschriften zur Behandlung der Milchsäfte und zum Räuchern des Rohkautschuks herausgegeben.

Über die Natur und Aufbereitung des Latex hat Hübener³²) berichtet und besonders die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete einer Besprechung unterzogen.

Ein Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha und Balata aus den diese Gummiarten führenden Milchsäften wurde Dr. H. Colosseus³³) durch D. R. P. 280 848 vom 13./11. 1913 ab (ausgeg. 4./1. 1915), Zusatz zu D. R. P. 259 253 geschützt. Danach wird die Gewinnung des Milchsaftes bewirkt durch Zusatz von Stoffen wie Wasserglas, Borax, Trinatriumphosphat und ein Erdalkali-, Erd- oder Schwermetallsalz in beliebiger Reihenfolge. Nach W. Barratt³⁴) (Engl. Pat. vom 12./2. 1914) konzentriert man den Milchsaft unter vermindertem Druck bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur und koaguliert denselben in Form dünner Streifen mittels Rauch- und Essigsäuredämpfe. C. de Pinot³⁵) bewirkt das Gerinnen des Milchsaftes durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Kreosot, salzaurem Chinin und Natriumcarbonat (Engl. Pat. 16 840 vom 15./7. 1914 ab, ausgeg. 17./11. 1915). Nach D. a. v. i. d. s. o. n.³⁶) geschieht die Gewinnung von Kautschuk durch Koagulation des Milchsaftes unter Bildung von freiem Schwefel während der Gerinnung. Zu diesem Zweck behandelt man den Milchsaft mit einem Alkalipolysulfid und fügt dann eine Säure hinzu (V. St. A. Pat. 1 145 351 vom 9./11. 1912 ab, ausgeg. 6./6. 1915). Derselbe Erfinder³⁷) wendet zur Koagulation von Milchsaft auch verdünnte alkalische Lösungen phenolartiger Stoffe wie Kreosot an und setzt Formalin hinzu (V. St. A. Pat. 1 145 352 vom 28./1. 1913 ab, ausgeg. 6./7. 1915). Anstatt Formalin kann man auch eine Säure hinzusetzen, wodurch sich das Kreosot abscheidet und im Kautschuk verteilt³⁸) (V. St. A. Pat. 1 146 851 vom 16./5. 1914 ab, ausgeg. 20./7. 1915). Auch kann man nach D. a. v. i. d. s. o. n.³⁹) dem mit alkalierten Kreosot vermischten Milchsaft eine Lösung von Natriumthiosulfat

²⁵) Pharm. Ztg. 60, 625—626 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 61 [1916].

²⁶) India Rubber J. v. 13./11. [1915]; Gummi-Ztg. 30, 376 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 190 [1916].

²⁷) Gummi-Ztg. 29, 353 [1915].

²⁸) Gummi-Ztg. 30, 35 [1916].

²⁹) Gummi-Ztg. 29, 1248—1250 [1915].

³⁰) Gummi-Ztg. 29, 876 [1915].

³¹) Gummi-Ztg. 29, 876 [1915].

³²) Kolloid-Z. 16, 5—13 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 249 [1915].

³³) Angew. Chem. 28, II, 97 [1915].

³⁴) Gummi-Ztg. 29, 938 [1915].

³⁵) Gummi-Ztg. 30, 368 [1916].

³⁶) Gummi-Ztg. 29, 1269 [1915].

³⁷) Gummi-Ztg. 29, 1269 [1915].

³⁸) Gummi-Ztg. 30, 47 [1916].

³⁹) Gummi-Ztg. 30, 159 [1916].

hinzusetzen und die Koagulation mit 2%iger Schwefelsäure bewirken. Die sich entwickelnde schweflige Säure übt dabei eine sterilisierende und schützende Wirkung auf den sich abscheidenden Kautschuk aus (Engl. Pat. 22 138 vom 6./11. 1914). Nach dem Engl. Pat. 9066 vom 9./4. 1914 ab, ausgeg. 5./8. 1915, wird Kautschukmilchsaft durch Behandlung von Aldehyden, Ketonen mit Ausnahme von Formaldehyd koaguliert⁴⁰). Ferner werden dem Milchsaft auch Zink-, Aluminium- und Zinkchlorid als Koagulationsmittel hinzugesetzt (Engl. Pat. 16 096 vom 6./7. 1914; ausgeg. 3./10. 1915⁴¹). Nach dem Engl. Pat. 26 199 vom 13./2. 1914, ausgeg. 10./3. 1915, wird Kautschukmilchsaft in dünner Schicht ausgebreitet, durch Einwirkung fein verteilter Essigsäure oder Holzessig in Form eines Sprühregens koaguliert. Um die Gewinnung zu vervollständigen, wird gleichzeitig Rauch und Dampf hinzugeleitet⁴²) (siehe auch ⁴³) Engl. Pat. 22 302 vom 3./10. 1913; ausgeg. 27./2. 1915). Auf Plantagen, auf denen Koagulationsmittel wie Essigsäure schwer zu haben sind, wird möglicherweise eine Vorrichtung⁴⁴), den Milchsaft durch den elektrischen Strom zu koagulieren, gute Dienste tun. Ein Gerinnungsmittel, welches wohl in den Tropen stets zu haben ist, ist das Cocosnusswasser⁴⁵). Jedoch sind die Versuche mit diesem neuen Koagulationsmittel noch nicht abgeschlossen, und es erscheint zweckmäßig, das Cocosnusswasser zunächst einmal auf seine Zusammensetzung hin zu untersuchen und auch den damit koagulierten Kautschuk zu prüfen. Recht zweckmäßig scheint das sogenannte Derry-Rauchverfahren⁴⁶) zu sein. Nach dieser Methode verwendet man Hitze und Rauch gleichzeitig unter Benutzung von endlosen Bändern oder Riemen, deren Oberfläche in Milchsaft eintaucht. Der Überzug an Milchsaft wird dann durch eine Räucherkammer geführt, hier gerinnt der Saft, und es bildet sich ein dünner Kautschukfilm, welcher beim weiteren Behandeln zwischen Preßwalzen den größten Teil seines Wassers mechanisch verliert und weiter durch Hitze technisch völlig entwässert wird. Eine andere Räuchervorrichtung⁴⁷) ist durch Engl. Pat. 2281 vom 28./1. 1914, ausgeg. 27./5. 1915, geschützt worden. Nach diesem Verfahren wird der Milchsaft in flachen Pfannen koaguliert, und die dünnen Streifen werden in einem besonders dazu konstruierten Apparat geräuchert. Am einfachsten, wenn auch nicht am vollkommensten, ist jedenfalls die Art, wie Wickerham⁴⁸) koaguliert. Wickerham bringt den Milchsaft auf einer Drehspindel zur Koagulation (Engl. Pat. 2627 vom 31./1. 1914; ausgeg. 27./5. 1915). Weitere Vorrichtungen zum Gewinnen und Räuchern von Kautschukmilchsäften werden durch Engl. Pat. 21 771 vom 26./9. 1913, ausgeg. 20./1. 1915⁴⁹) und Engl. Pat. 24 342 vom 27./10. 1913, ausgeg. 17./2. 1915⁵⁰) noch geschützt. Das Verfahren von Dom Vichini⁵¹) (V. St. A. Pat. 1 159 137 vom 17./4. 1914, ausgeg. 2/11. 1915), wonach der Kautschuk direkt aus Pflanzenteilchen durch Zerkleinern von kautschukhaltigen Pflanzen und Absieben der Holzteile gewonnen wird, dürfte wohl nur für Lianen, in denen dünne Kautschuklamellen schon vorhanden sind, und auch hier nur in beschränktem Maße in Frage kommen, da bei diesem Verfahren stets noch viele Pflanzenteilchen im Kautschuk verbleiben, die auch durch Waschen kaum zu entfernen sind. Das Waschen des Kautschuks⁵²) auf den Plantagen haben viele Pflanzer und ebenso die Kautschukzentrale für die Kolonien (Dr. Henriques Nacch. Dr. Markwald und Dr. Frank) als unzweckmäßig bezeichnet. Neuerdings haben nun die Pflanzer auf Borneo, wo früher der von den Eingeborenen gesammelte Wild-

⁴⁰) Gummi-Ztg. 29, 1291 [1915].

⁴¹) Gummi-Ztg. 30, 251 [1916].

⁴²) Gummi-Ztg. 29, 785 [1915].

⁴³) Gummi-Ztg. 29, 579 [1915].

⁴⁴) India Rubber W. 53, 811 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 191 [1916].

⁴⁵) Gummi-Ztg. 29, 619 [1915].

⁴⁶) Gummi-Ztg. 29, 1000 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 524 [1915].

⁴⁷) Gummi-Ztg. 29, 1057 [1915].

⁴⁸) Gummi-Ztg. 29, 1057 [1915].

⁴⁹) Gummi-Ztg. 29, 690 [1915].

⁵⁰) Gummi-Ztg. 29, 690 [1915].

⁵¹) Gummi-Ztg. 30, 368 [1916].

⁵²) Gummi-Ztg. 30, 264 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 191 [1916].

kautschuk ohne weitere Behandlung in den Handel kam, wieder angefangen, den Rohkautschuk zu waschen, und dadurch ein gutes Produkt erreicht, für welches verhältnismäßig hohe Preise erzielt werden.

Um Rohkautschuk zu reinigen⁵³⁾, löst man nach dem V. St. A. Pat. 1136462 vom 3./2. 1912, ausgeg. 20./4. 1915, denselben in einem Kohlenwasserstoff und läßt die Kautschuklösung auf der einen Seite einer Dialysiermembran und das reine Lösungsmittel auf der anderen Seite der Membran in entgegengesetzter Richtung vorbeifließen. Dadurch werden dem Rohkautschuk die löslichen, dialysierbaren Unreinheiten entzogen. Dieses Verfahren wird aber in der Praxis wohl wenig Anwendung finden, einmal wegen der Kostspieligkeit der Ausführung und dann auch, weil ein vollständig reiner Kautschuk leicht verdirbt, wie aus den Arbeiten von Marquis und Heim⁵⁴⁾ hervorgeht. Diese Autoren haben, um die Eigenschaften von reinem Kautschuk kennen zu lernen, Rohkautschuk durch Einweichen in warmem Wasser, Auswaschen mit kaltem Wasser im dunklen Trichter und Waschen mit Aceton gereinigt. Nach dem Verdunsten des Acetons wurde der Kautschuk in Äther oder Benzin gelöst, der Kautschuk aus dem Filtrat durch Alkohol gefällt und der ausgefällte Reinkautschuk nach dem Verdunsten der anhaftenden Flüssigkeit über Schwefelsäure im Dunklen getrocknet. Durch diese Operation wurde der Kautschuk von Harzen und Proteinen befreit, und es zeigte sich, daß der so gereinigte Kautschuk ein Polymeres des Isoprens war. An der Luft oxydierte sich der Kautschuk schneller als der Rohkautschuk. Diese Beobachtung ist bereits von vielen Autoren⁵⁵⁾ gemacht worden, und es erscheint danach die Ansicht berechtigt, daß die Harze, welche dem Kautschuk auf diesem Wege entzogen werden, den Rohkautschuk vor dem Verderben schützen. Außer der Luft, die nur in geringem Maße schädlich auf den Kautschuk einwirkt, ist es besonders die Feuchtigkeit, die dem Kautschuk beim Lagern schadet. In feuchtem Kautschuk siedeln sich leicht Mikroorganismen⁵⁶⁾ an, welche, ebenso wie die oft im Rohkautschuk vorkommenden Enzyme⁵⁷⁾, einen schädlichen Einfluß auf den Kautschuk ausüben.

Kautschukharze.

Über den Harzgehalt des Kautschuks und alle Arbeiten, die sich mit der Untersuchung von Kautschukharzen beschäftigen, hat Jacobson⁵⁸⁾ eine Literaturübersicht veröffentlicht. Ferner sind in den Fachzeitschriften noch einige Mitteilungen über Untersuchungen von Kautschukharzen erschienen, die wenig Bedeutung haben und hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollen. Im Imperialinstitut in London sind einige wenig bekannte Kautschukharze⁵⁹⁾ analysiert worden. C. Ellis und A. Wells⁶⁰⁾ haben Pontianakharz auf Löslichkeit und Verhalten beim Erhitzen untersucht. Ein amerikanischer Erfinder⁶¹⁾ hat sich ein Verfahren zur Reinigung von Pontianakharz mit Zuckerlösung schützen lassen (V. St. A. Pat. 1133790 vom 25./4. 1911, ausgeg. 30./2. 1915).

Die Kautschuksynthese.

Mit der Synthese des Kautschuks haben sich in diesem Jahre nur wenige Forscher beschäftigt. Haries⁶²⁾ hat gereinigte Isoprene verschiedener Herkunft⁶³⁾ polymerisiert und die Polymerisationsprodukte ozonisiert. Die Ozonide wurden zerlegt und die Spaltungsprodukte näher untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben die

⁵³⁾ Gummi-Ztg. 29, 964 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 190 [1916].
⁵⁴⁾ Bll. de l'Office Colonial Nr. 86 [1915].

⁵⁵⁾ India Rubber W. 51, 228 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 249 [1915].

⁵⁶⁾ (Siehe auch Kautschukschädlinge.) Gummi-Ztg. 29, 353 [1915].

⁵⁷⁾ India Rubber W. 53, 119 [1915].

⁵⁸⁾ Gummi-Ztg. 30, 5—6, 28—30, 53—56 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 61 [1916].

⁵⁹⁾ Bericht d. Imperial-Institut 1915, 357—375.

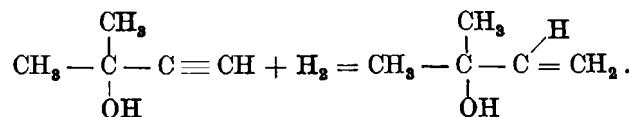
⁶⁰⁾ Gummi-Ztg. 30, 581 [1916].

⁶¹⁾ Gummi-Ztg. 29, 865 [1915].

⁶²⁾ Ber. 48, 863 [1915]; Angew. Chem. 28, I, 352 [1915]. Vgl. Ber. 47, 573, 852 [1914].

⁶³⁾ Ber. 47, 1999 [1914].

bereits früher von dem Verfasser gemachte Annahme bestätigt, daß das Auftreten des (1.6)-Dimethylcyclooctadiens-(1.5) (neben der 1.5-Verbindung) von gewissen katalytisch wirkenden Beimengungen im Isopren abhängig ist, und führen zu dem Schluß, daß unter Umständen — nämlich wenn man auf die Reinigung des Isoprens große Sorgfalt legt — der isomere Kautschuk (1.6) gar nicht gebildet wird. Haries behauptet ferner, entgegen der Ansicht von Steinig⁶⁴⁾, daß der aus gereinigtem Isopren hergestellte Kautschuk gutem Parakautschuk in seinen Eigenschaften, auch in bezug auf das daraus hergestellte Vulkanisat, völlig gleichkommt, und daß selbst Beimengungen des isomeren Kautschuks für die praktische Verwertung des Produktes ohne Bedeutung sind. Die von Haries zu seinen Versuchen benutzte Isoprenlampe ist von A. W. Schorger und R. Sayref⁶⁵⁾ modifiziert worden. Durch vergleichende Isoprendarstellungen mit dieser Lampe erhielten die Verfasser aus Terpentinöl und β -Pinen (Kp. 163—166°) bei beiden Ausgangsmaterialien eine durchschnittliche Ausbeute von rund 10%. Weiter stellten Schorger und Sayref fest, daß das aus dem Terpentinöl gewonnene Isopren nicht aus der Zersetzung des Dipentens oder Limonens, das etwa in dem Ausgangsmaterial enthalten ist, entsteht, sondern vielmehr indirekt aus dem Dipenten gebildet wird, und die Umwandlung etwa, wie folgt, vor sich geht: Pinen — Dipenten — Isopren. Um diese Umbildung zu erzielen und aus dem Terpentinöl künstlichen Kautschuk⁶⁶⁾ herzustellen, leitet man das Öl nach dem Schwedischen Pat. 36863 vom 31./6. 1912, ausgeg. 1905, über glühendes Nickelpulver, dem 2—15% Mangan zugesetzt sind, oder nach Hennemann⁶⁷⁾, V. St. A. Pat. 1159327 vom 13./3. 1914, ausgeg. 2./1. 1915, über geeignet geformtes Silber, welches erhitzt wird. Um reines Isopren⁶⁸⁾ darzustellen, werden nach dem D. R. P. 288271, Kl. 20a, vom 11./12. 1913 ab, ausgeg. 23./10. 1915, zunächst ungesättigte Alkohole dargestellt, indem man 3-Methylbutanol oder Homologe mit reduzierenden Agenzien (z. B. mittels Zinkstaub und Essigsäure) behandelt. Die Reaktion verläuft dabei nach folgender Gleichung:



Das so gewonnene 3-Methylbutanol wird dann durch Wasserabspaltung in Isopren übergeführt. Um Butadien und seine Homologen darzustellen, werden nach Mattheus und H. Strang⁶⁹⁾ einem Glykol der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$, wobei $\text{R} = \text{H}$ oder Alkyl sein kann, oder einem Gemisch solcher Glykole zwei Moleküle Wasser entzogen (Österr. Pat. A. 821/13, vom 31./1. 1913, ausgeg. 15./11. 1915). Ein Verfahren zur Gewinnung von reinem Butadien⁷⁰⁾ aus butadienhaltigen Gasgemischen wurde durch D. R. P. 286640, Kl. 12a, vom 25./4. 1913, ausgeg. 26./8. 1915, geschützt. Hiernach wird Butadien dem Gasgemisch mit flüssiger schwefliger Säure bei Temperaturen entzogen, bei denen die schweflige Säure als solche wie in ihren Lösungen flüssig bleibt. Um Kautschuk⁷¹⁾ aus Butadien darzustellen, wird dasselbe nach Gottlob mit einer solchen Menge einer wässrigen kolloidalen Lösung einer organischen Substanz versetzt, daß ein kautschukmilchähnliches Produkt entsteht. Der Kohlenwasserstoff wird nun polymerisiert, während die Emulgierung bestehen bleibt, und endlich die Kautschuksubstanz auf bekannte Weise abgeschieden (V. St. A. Pat. 1149577 vom 6./1. 1913, ausgeg. 10./7. 1915). Auch durch Behandeln von Butadien mit Natrium⁷²⁾ bei Gegenwart von Kohlensäure, D. R. P. 287787, Kl. 39b vom 4./9. 1912, ausgeg. 5./10. 1915, oder

⁶⁴⁾ Ber. 47, 350 [1914]; vgl. Liebigs Ann. 383, 191ff. [1911].

⁶⁵⁾ Gummi-Ztg. 30, 350 [1915]; J. Ing. Eng. Chem. 7, 924—926 [1915].

⁶⁶⁾ Gummi-Ztg. 29, 660 [1916].

⁶⁷⁾ Gummi-Ztg. 30, 368 [1916].

⁶⁸⁾ Angew. Chem. 28, II, 641 [1915].

⁶⁹⁾ Gummi-Ztg. 30, 435 [1916].

⁷⁰⁾ Angew. Chem. 28, II, 525 [1915].

⁷¹⁾ Gummi-Ztg. 30, 47 [1916].

⁷²⁾ Angew. Chem. 28, II, 641 [1915].

durch Einwirkung von Alkalimetallen, deren Mischung und Legierungen unter Zusatz von Metallhydroxyden oder organischen Hydroxylverbindungen auf Butadien, kann künstlicher Kautschuk erhalten werden. Nach L. M a t t h e w s und H. S t r a n g e⁷³⁾ (Engl. Pat. 22 137 vom 1./10. 1913, ausgeg. 27./1. 1915) wird ein Gemisch aus Dienkohlenwasserstoffen mit Natriummetall gemahlen und erhitzt. Um vulkanisierten, synthetischen Kautschuk⁷⁴⁾ herzustellen, setzt man nach dem V. St. A. Pat. 1 130 903 vom 16./10. 1913, ausgeg. 9./3. 1915 zu β - γ -Dimethylbutadienkautschuk eine geringe Menge einer Pyridinbase und ein Vulkanisationsmittel hinzu und erhitzt auf Vulkanisationstemperatur. Nach F. H o f m a n n⁷⁵⁾ mischt man dem synthetischen Kautschuk kleine Mengen einer Verbindung aus Acetaldehyd und Ammoniak hinzu und erhitzt das Gemenge mit einem Vulkanisationsmittel. In gleicher Weise⁷⁶⁾ kann man auch Eiweißstoffe und Blutserum dem künstlichen Kautschuk zusetzen.

Eine ganze Reihe von neuen Reaktionen (29), bei denen Erythren und Erythrenhomologe gebildet werden, hat J. O s t r o m y s s l e n s k i⁷⁷⁾ angegeben. Auf die interessante Arbeit an dieser Stelle näher einzugehen, ist leider nicht möglich. Nur einige von den vielen Reaktionen haben technische Bedeutung für die Darstellung von synthetischem Kautschuk gewonnen. — Anfänglich wurde Erythren über Aldehyd, Aldol und Butylenglykol dargestellt. Aldol wurde hergestellt durch Einwirkung von K_2S auf Acetaldehyd, Butylenglykol durch elektrolytische Reduktion des Aldols. Die Dehydratation des Butylenglykols zu Erythren wurde mit Hilfe von Aluminiumoxyd oder rotem Phosphor, gläseriger Phosphorsäure oder Sulfanilsäure bei 350—480° durchgeführt. Zwecks Überführung des Aldols in Butylenglykol versuchte Verfasser, ersteren mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zu reduzieren. Die Methode war aber für diesen Zweck unbrauchbar. Verfasser versuchte deshalb, das Glykol durch dessen Ester zu ersetzen, welche direkt aus Acetaldehyd dargestellt werden können. Ester des Butylenglykols liefern Erythren mit einer Ausbeute von 70%. Der Essigsäureester bildet sich bei Einwirkung von Mg-Amalgam auf ein äquimolekulares Gemisch von Aldol und Acetaldehyd: $CH_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OOCCH_3)$. — Der β -Isobuttersäureester des 1.3-Butylenglykols wurde nach W ü r t z (durch Erhitzen von Paraldol auf 170° im Einschmelzrohr) dargestellt. Er liefert Erythren unter den gleichen Bedingungen wie Butylenglykol. — Bei Einwirkung von Mg-Amalgam auf Aldol, bzw. einer Benzollösung des Aldols, bildet sich Crotonylenalkohol; Aldol wird also zunächst zum Acetaldehyd depolymerisiert, der im weiteren Reaktionsverlauf mit unverändertem Aldol reagiert. — Die Bildung von Erythren aus Alkohol und Acetaldehyd findet unter den üblichen Bedingungen statt (Erhitzen des Gemisches auf 360—450° in Gegenwart von Aluminiumoxyd). Der Prozeß der Umwandlung des aus Alkohol und Aldehyd dargestellten Erythrens in Kautschuk kann technisch leicht durchgeführt werden. Er verläuft in drei Phasen: 1. katalytische Umwandlung von Alkohol in Aldehyd, 2. katalytische Umwandlung des Gemisches Alkohol und Aldehyd in Erythren, 3. katalytische Umwandlung von Erythren in Kautschuk. Verfasser hat ferner aus Alkohol eine ganze Reihe von Stoffen dargestellt, welche Ebonit, Celluloid, Gutta-percha usw. ersetzen können. — Auch einige Patente⁷⁸⁾, nach denen Erythren dargestellt werden kann, sind in diesem Jahre erteilt worden. Nach der Österr. Pat.-A. 6921/1914 vom 4./10. 1912, ausgeg. 15./3. 1915 werden Petroleum bzw. Petroleumfraktionen in flüssigem Zustande der Einwirkung von heißen Kontaktköpfen ausgesetzt, nach dem D. R. P. 282 817 vom 3./1. 1912, ausgeg. 23./3. 1915 werden Erythren und seine Homologen und Analogen dargestellt, indem man Dimolekulare dieser

Kohlenwasserstoffe in unverdünntem Zustande, mit Ausnahme des Dipentens, durch Hitze unter Zusatz von Katalysatoren zersetzt.

Ein Produkt⁷⁹⁾, welches gleiche Eigenschaften wie Gutta-percha und Balata zeigt, Schwefel enthält und wie Naturkautschuk sich vulkanisieren läßt, erhält man nach dem Engl. Pat. 17 253 vom Jahre 1914, ausgeg. 1915, in folgender Weise: Butadien, Isopren, Dimethylbutadien und Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen, die durch Polymerisation von Terpentinöl gewonnen werden, löst man in Aceton oder dessen Homologen und behandelt die Lösung mit schwefliger Säure in Gasform. Die entstandene Fällung von polymerisierten Kohlenwasserstoffen wird in eine Form gepreßt, um die öligen Bestandteile zu entfernen. Vgl. hierzu auch Engl. Pat. 2070 vom 26./1. 1914, ausgeg. 19./1. 1915⁸⁰⁾. Man kann auch Gewebe mit Kohlenwasserstoffen wie Isopren, Erythren behandeln⁸¹⁾ und die Kohlenwasserstoffe dann durch Polymerisation in Kautschuk überführen. (Österr. Pat.-A. 8897/1912 vom 26./10. 1912, ausgeg. 15./4. 1915). Stern⁸²⁾ stellt Diolefine und kautschukartige Massen her durch Eingießen von Schwefelsäure in ein Gemisch eines aliphatischen Ketons mit einem Alkohol und Trennung der gebildeten Diolefine vom Kautschuk durch Destillation (Österr. Pat.-A. 183/1915 vom 14./1. 1915, ausgeg. 1./12. 1915).

Durch Erhitzen von Pinakon⁸³⁾ in Gegenwart eines Entwässerungsmittels wie Essigsäureanhydrid können ebenfalls kautschukgleiche Massen erhalten werden. (V. St. A. Pat. 1 161 904 vom 31./5. 1912, ausgeg. 30./1. 1915). Nach einem amerikanischen Erfinder⁸⁴⁾ können auch aus Teer mit Hilfe von Hochfrequenzströmen von 200 000—500 000 Volt kautschukartige Massen hergestellt werden. Aber diese Erfindung ist wohl nicht ganz ernst zu nehmen, da derartige Hochfrequenzströme eine Temperatur haben, bei der organische Körper verbrennen.

(Schluß folgt.)

Stimmen des Auslandes über die eigene und die deutsche Industrie.

Die Zukunft der französischen Teerfarbenindustrie.

Von VICTOR AUGER.

(Aus dem „Journal de Rouen“ vom 19./3. 1916.)

(Eingeg. 9./5. 1916.)

Die Société Industrielle de Rouen hat gemeinschaftlich mit der Société Normande d'Études kürzlich eine Sitzung abgehalten, in welcher unter dem Vorsitz des Präsidenten der letztgenannten Gesellschaft, E m i l B l o n d e l , ein Vortrag von Prof. V i c t o r A u g e r aus Paris gehalten wurde, der in mancher Hinsicht als Ergänzung der früheren Ausführungen von W a h l¹⁾ nicht ohne Interesse erscheint. Die oben genannte französische Zeitung enthält nur einen ausführlichen Abriß des Vortrages und keine vollständige Wiedergabe. Immerhin läßt sich auch aus diesen Bemerkungen entnehmen, welche Absichten der Vortragende mit seinen Ausführungen verfolgt hat. A u g e r hebt zu Beginn hervor, daß Frankreich Deutschland das Monopol in der Industrie der Farbstoffe überlassen habe, und fährt dann wörtlich fort: „Seit mehreren Jahrzehnten haben wir Franzosen uns damit abgefunden, die Kunden unserer Nachbarn jenseits des Rheins zu werden. Die französischen Farbstofffabriken waren nicht sehr zahlreich. Schon im Jahre 1881 ging die Fabrik d u C r e i l , welche C o u p i e r gegründet hat, in den Besitz unserer Konkurrenten über. Das gleiche geschah im Jahre 1889 mit der Fabrik von G u i n o n in Lyon. Die Fabrik U s i n e s d u R h ô n e verzichtete etwas später auf die Herstellung von Farbstoffen, und im

⁷³⁾ Gummi-Ztg. 29, 634 [1915].

⁷⁴⁾ Gummi-Ztg. 29, 785 [1915].

⁷⁵⁾ Gummi-Ztg. 30, 47 [1916].

⁷⁶⁾ Gummi-Ztg. 27, 717 [1915].

⁷⁷⁾ Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47, 1742—1494 [1915]; Chem.

Zentralbl. 1916, I, 780—783.

⁷⁸⁾ Gummi-Ztg. 27, 717 [1915]; Kolloid-Z. 16, 128 [1915].

⁷⁹⁾ Gummi-Ztg. 30, 71 [1916].

⁸⁰⁾ Gummi-Ztg. 29, 1008 [1915].

⁸¹⁾ Gummi-Ztg. 29, 964 [1915].

⁸²⁾ Gummi-Ztg. 30, 345 [1916].

⁸³⁾ Gummi-Ztg. 30, 392 [1916].

⁸⁴⁾ Gummi-Ztg. 29, 1162 [1915].

¹⁾ Angew. Chem. 29, I, 175 [1916].