

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 301—304

Aufsatzteil

23. September 1919

## Eine bequeme Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Phthalimid.

Dr. Ing. WALTER HERZOG.

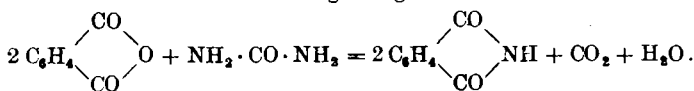
(Wissenschaftl. Laboratorinm der Kunsthartzfabrik Dr. Fritz Pollak G.m.b.H., Wien.)

(Eingeg. 13./8. 1919.)

Die Schwierigkeit, der Beschaffung gewisser Reagenzien während der letzten Kriegsjahre hat den präparativen Chemiker vielfach gezwungen, auf Umwegen ans Ziel zu gelangen. Wie dieses speziell für die Darstellung des Phthalimids erreicht wurde, soll nachfolgend beschrieben werden.

Zur Darstellung von Phthalimid wird im Großen so verfahren, daß man in geschmolzenes Phthalsäureanhydrid so lange Ammoniak einleitet, bis die Wasserbildung aufgehört hat, worauf das Phthalimid im Ammoniakstrom destilliert wird. Da nun infolge der Beschlagnahme sämtlicher Stickstoffpräparate der anorganischen Großindustrie Ammoniak kaum zu beschaffen war, wurde an die Nutzbarmachung einer Reaktion geschritten, deren Auffindung in die 70 er Jahre des verflossenen Jahrhunderts zurückführt, nämlich auf die Einwirkung von Harnstoff auf Phthalsäureanhydrid.

Schon in einem „Urée“ überschriebenen Artikel von Ernst Grimaux im „Dictionnaire de Chimie“ von Wurtz wurde angedeutet, daß die Reaktion der beiden Komponenten bei Temperaturen über 130° unter Kohlensäure- und Wasserentwicklung, vermutlich im Sinne der Gleichung erfolgt:



Weitere Literatur über diesen Gegenstand findet sich dann wieder bei E. Grimaux<sup>1)</sup>, ferner bei R. Biedermann<sup>2)</sup> und schließlich bei A. Piutti<sup>3)</sup>.

Es lag nun nahe, diese Reaktion zur Darstellung von Phthalimid heranzuziehen, wobei in einfacher Weise wie folgt verfahren wurde.

Äquimolekulare Mengen beider Komponenten (2 Mol. Phthalsäureanhydrid und 1 Mol. Harnstoff) werden in einem langhalsigen Kolben im Schwefelsäurebade langsam auf 130—135° erhitzt. Nach erfolgtem Schmelzen beginnt bei dieser Temperatur die Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, die allmählich stärker und stärker wird, so daß, da die Temperatur infolge der Reaktionswärme ohnehin auf etwa 150° steigt, die Flamme entfernt werden soll. Gegen Ende der Reaktion erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einer schneeweißen, von entweichenden Gasen und Dämpfen stark aufgeblähten Masse. Man läßt dann im Bade erkalten, versetzt hierauf mit wenig Wasser, verreibt damit, saugt ab und trocknet. Man erhält auf diese Weise fast chemisch reines Phthalimid vom Schmelzpunkte 230—231° in einer Ausbeute von 90% und darüber.

Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß man in einer einzigen und zwar sehr einfachen Operation sofort reines Phthalimid erhält und sich so die lästige Destillation im Ammoniakstrom erspart.

Es wäre nicht ausgeschlossen, daß dieses Verfahren bei entsprechend billiger Beschaffung von Harnstoff aus Calciumcyanamid (s. Amer. Pat. 796 713, D. R. P. 254 474 und Zus.-Pat. 256 524/25, D. R. P. 257 642/43, D. R. P. 267 207, D. R. P. 285 259 und Schweiz. Pat. 81 903) auch einmal technische Bedeutung erlangt, da hierbei äußerst rationell beide Amidgruppen des Harnstoffes voll ausgenutzt erscheinen.

Ähnlich reagieren auch Thioharnstoff und Phthalsäureanhydrid, nur bei etwas höherer Temperatur und unter Abspaltung von Kohlenoxysulfid. Die angeführte Reaktion des Phthalsäureanhydrids scheint ganz singulärer Natur zu sein, da sie bei der Einwirkung von Harnstoff auf Bernsteinsäure-, Citrakonsäure- und Camphersäureanhydrid versagt.

[A. 131.]

<sup>1)</sup> Bull. de la Soc. Chim. **25**, 241 [1876].

<sup>2)</sup> Ber. **10**, 1166.

<sup>3)</sup> Liebig's Ann. **214**, 17.

## Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha. Bericht 1916—1918.

Von Dr. G. H. HILLEN.

(Fortsetzung von S. 297.)

Vulkanisation.

In den Anschauungen über das Problem der Vulkanisation des Kautschuks kann man nach Harries<sup>153)</sup> die chemische Richtung, welche annimmt, daß der Schwefel vom Kautschukmolekül gebunden wird und die rein physikalisch-chemische Richtung, die in der Schwefelaufnahme nur einen Adsorptionsvorgang als Folge der kolloidalen Natur des Kautschuks erblickt, unterscheiden. Die physikalisch-chemische Richtung wird besonders von Ostwald und Bysow vertreten. King<sup>154)</sup> ist der Ansicht, daß man mit der Ostwaldschen Adsorptionstheorie nicht auskommt und neigt der chemischen Theorie zu. Die technisch vulkanisierten Kautschukwaren sind nach Hinrichsen<sup>155)</sup> am besten als Adsorptionen von Schwefel in „festen“ oder „halbfesten“ Lösungen von Schwefelchlorüradditionsprodukten in überschüssigem Kautschuk aufzufassen. Der Vulkanisationsvorgang ist nach Hinrichsen<sup>156)</sup> kein einheitlicher, es tritt zunächst Absorption ein, und in der zweiten Phase der Vulkanisation erfolgt allmählich die chemische Bindung des Schwefels. Nach Twiss<sup>157)</sup> bedürfen die aufgestellten Theorien noch der experimentellen Bestätigung. Harries unterscheidet bei der gewöhnlichen Vulkanisation eine Primärvulkanisation und Nachvulkanisation. Der Übergang von der ersten in die letztere tritt ein bei längerem Lagern an warmen Orten und beim Gebrauch. Bei der Primärvulkanisation wird der Schwefel nicht chemisch gebunden wie auch durch Versuche des Verfassers zusammen mit Fonrobert<sup>158)</sup> festgestellt ist, er läßt sich durch Aceton praktisch quantitativ extrahieren.

Anders verhält sich vulkanisierter Kautschuk, der Nachvulkanisation erlitten hat. Dieser geht bei der Behandlung mit Salzsäure in ein unlösliches Hydrochlorid über. Durch die Vulkanisation wird bewirkt, daß der Naturkautschuk, welcher die metastabile Form darstellt, in eine dichtere, träger reagierende Modifikation, das Vulkanisat, die stabile Form umgewandelt wird. Die Vulkanisation sollte sich nach Harries demnach außer mit Schwefel auch durch andere Stoffe bewerkstelligen lassen. Diese Annahme wird durch die Versuche Ostromyslenskis bestätigt, welcher nachgewiesen hat, daß Kautschuk mit Hilfe von verschiedenen Nitroverbindungen wie Trinitrobenzol, mit freiem Chlor, mit Halogenverbindungen<sup>159)</sup>, mit Benzoylperoxyd<sup>160)</sup>, molekularem Sauerstoff<sup>161)</sup>, Ozon oder Ozonide organischer Verbindungen vulkanisiert werden kann. Die Vulkanisate sind aber, wie H. P. Stevens<sup>162)</sup> festgestellt hat, hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften verhältnismäßig minderwertig, nur das mit Benzoylperoxyd vulkanisierte Produkt zeigt ähnliche Eigenschaften wie mit Schwefel vulkanisierter Kautschuk. Zu ähnlichen Resultaten gelangt auch Buntschoten<sup>163)</sup>, der die Versuche Ostromyslenskis wiederholt hat. Ostromyslenski<sup>164)</sup>

<sup>153)</sup> Ber. **49**, 1896 [1916].

<sup>154)</sup> Metall. Chem. Eng. **18**, 243—248 [1918].

<sup>155)</sup> Mitteilg. v. Materialprüfungsamt **33**, 407—445 [1915]; Angew. Chem. **29**, 444 [1916].

<sup>156)</sup> Mitteilg. v. Materialprüfungsamt **34**, 258—286 [1916].

<sup>157)</sup> S. Soc. Chem. Ind. **36**, 782—789 [1916]; Angew. Chem. **31**, 292 [1918].

<sup>158)</sup> Ber. **49**, 1391 [1916].

<sup>159)</sup> J. Russ. Phys. Chem. Ges. **47**, 1898—1904 [1915]; **48**, 1114 bis 1131 [1916]; Angew. Chem. **31**, 46 [1918].

<sup>160)</sup> J. Russ. Phys. Chem. Ges. **47**, 1885—1892 [1915].

<sup>161)</sup> India Rubber World **1**, 7 [1916]; Gummi-Ztg. **30**, 1102 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 48 [1917]; J. Russ. Phys. Chem. Ges. **47**, 1904 bis 1909 [1915].

<sup>162)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 107—109 [1916]; Gummi-Ztg. **30**, 1102 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 48 [1917]; **31**, II, 141 [1918].

<sup>163)</sup> Gummi-Ztg. **32**, 692 [1918].

<sup>164)</sup> J. Russ. Phys. Chem. Ges. **47**, 1453—1461, 1892—1898 [1915]; Chem. Zentralbl. **87**, I, 774—775 [1916].

hat ferner die Wirkung von Aminen und Metalloxyden bei der Vulkanisation des Kautschuks untersucht. Die Versuche haben ergeben, daß man sich in einem Gemisch von Kautschuk, Schwefel, Amin und Metalloxyd die Wirkung des Amins so vorzustellen hat, daß zunächst das Amin mit dem Schwefel reagiert unter Bildung von Thioozonid. Das Thioozonid gibt den Schwefel an Kautschuk ab unter Abspaltung von Amin, welches unter dem Einfluß der Metalloxyde wiederum Schwefel addiert unter Bildung des Thioozonides. Außer dem Thioozon, welches in diesem Falle die Rolle des Schwefelübertragers spielt, gibt es bekanntlich noch viele andere Substanzen, die diese Eigenschaften haben<sup>165)</sup>. B o g g s<sup>166)</sup> vulkanisiert Kautschuk mit Selen. S t e v e n s<sup>167)</sup> berichtet über die Mitwirkung der Bleiglätte und den Einfluß harzartiger Substanzen bei der Vulkanisation. Weitere Versuche desselben Forschers<sup>168)</sup> haben gezeigt, daß im Kautschuk vorhandene komplexe N-Substanzen (Protein) die Vulkanisation begünstigen. Es gibt aber auch einfacher zusammengesetzte N-Substanzen, wahrscheinlich Zersetzungsprodukte, die noch eine starko vulkanisationsbeschleunigende Wirkung haben. D u b o s c<sup>169)</sup> weist darauf hin, daß die Anwesenheit und Eigenschaften der Harze eine große Rolle bei der Vulkanisation spielen. Mit der Wirkung und den Eigenschaften organischer Vulkanisationsbeschleuniger haben sich G o t t l o b<sup>170)</sup>, H u t i n<sup>171)</sup>, T w i s s<sup>172)</sup>, P e a c h y<sup>173)</sup>, S p e n c e<sup>174)</sup> und S t e v e n s<sup>175)</sup> beschäftigt. H o p k i n s o n<sup>176)</sup> gibt als Vulkanisierungsmittel Benzole, Toluole, Naphthaline, Pikrinsäure an und als Beschleuniger Oxyde von Blei, Zink, Calcium, Barium, Magnesium (Brit. Pat. 108 300 1918). Nach T w i s s<sup>177)</sup> wird die Vulkanisation durch Alkali und Glycerin beschleunigt (Brit. Pat. 110 059). E a t o n und D a y<sup>178)</sup> (Brit. Pat. 100 300) setzen dem Kautschuk vulkanisationsbeschleunigende und zugleich Mittel hinzu, um die Bruchigkeit des Kautschuks zu verhindern. M u r i l l<sup>179)</sup> fügt zur Beschleunigung der Vulkanisation der Kautschukmischung Knochenöl hinzu (Ver. St. Pat. 1 182 501 vom 4./3. 1915, ausgeg. 9./5. 1916). K r a t z<sup>180)</sup> will die Vulkanisation durch vermehrten Schwefelzusatz, durch Erhöhen der Vulkanisationshitze und durch Zusatz von Katalysatoren beschleunigen. E a t o n<sup>181)</sup> hat beobachtet, daß durch das Räuchern des Kautschuks die Vulkanisation verzögert wird, während mehrtägiges Warten zwischen Koagulation und Auswalzen des Kautschuks die Vulkanisation beschleunigt. Ferner hat E a t o n<sup>182)</sup> nachgewiesen, daß die Feuchtigkeit von ausschlaggebender Bedeutung für die Beeinflussung der Vulkanisationsgeschwindigkeit ist. E a t o n und G r a n t h a m<sup>183)</sup> haben festgestellt, daß die Art der Koagulation und besonders die Zersetzungsprodukte der Proteine die Eigenschaften und die Vulkanisation des Kautschuks beeinflussen. Die beiden Forscher<sup>184)</sup> haben auch untersucht, welchen Einfluß Zusätze von ZnO, MgO und PbO neben Schwefel beim Vulkanisieren von Kautschuk auf die physikalischen Eigenschaften des fertigen Erzeugnisses haben. Es zeigte sich, daß die Variabilität von Plantagenkautschuk je nach den Versuchsbedingungen im wechselnden Maße bestehen bleibt.

<sup>165)</sup> Gummi-Ztg. **29**, 425—426 [1916]; **31**, 571 [1917].

<sup>166)</sup> Gummi-Ztg. **32**, 650 [1918]; Chem. News **117**, 199 [1918].

<sup>167)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **35**, 874—877, 1027 [1916]; **36**, 296 [1917]; Angew. Chem. **30**, II, 170 [1917].

<sup>168)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 365—376 [1917]; Chem. Zentralbl. **88**, II, 817—818 [1917].

<sup>169)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 269 [1917].

<sup>170)</sup> Gummi-Ztg. **30**, 303—308, 326—337 [1916]; **33**, 87 [1918].

<sup>171)</sup> Moniteur scient. **7**, 193—196 [1917].

<sup>172)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 782, 1072 [1917]; Angew. Chem. **31**, 292 [1918].

<sup>173)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 224—429, 950 [1917]; Kunststoffe **8**, 53 [1918].

<sup>174)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **35**, 118—119 [1916]; Angew. Chem. **31**, II, 941 [1918].

<sup>175)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **37**, 156 [1918]; Angew. Chem. **31**, II, 446 [1918].

<sup>176)</sup> Gummi-Ztg. **32**, 170 [1918].

<sup>177)</sup> Kunststoffe **8**, 71 [1918].

<sup>178)</sup> Kunststoffe **8**, 27 [1910].

<sup>179)</sup> Gummi-Ztg. **30**, 984 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 48 [1917].

<sup>180)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **35**, 642 [1916].

<sup>181)</sup> Tropenpflanzer **19**, 306 [1916]; Kunststoffe **6**, 204 [1916].

<sup>182)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 1217—1226 [1917]; Gummi-Ztg. **32**, 650 [1918].

<sup>183)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **34**, 15 [1915]; Gummi-Ztg. **30**, 240—243 [1916]; J. Soc. Chem. Ind. **35**, 715—728 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 48 [1917].

<sup>184)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **35**, 1046—1050 [1916]; Chem. Zentralbl. **88**, I, 930 [1917].

S t e v e n s<sup>185)</sup> kritisiert die Arbeiten von S c h i d r o w i t z, E a t o n und G r a n t h a m und stellt fest, daß die von den beiden letztgenannten Forschern untersuchten Kautschukproben vielfach übervulkanisiert waren, und bemängelt, daß in der Arbeit Angaben über das Alter der untersuchten Proben fehlen. Derselbe Verfasser<sup>186)</sup> hat vergleichende Methoden über den Vulkanisationsgrad des Kautschuks angestellt. D e V r i e s<sup>187)</sup> führt die Ungleichmäßigkeit, welche bei der Herstellung von Kautschukwaren auftraten, auf die große Verschiedenheit in der Vulkanisationsgeschwindigkeit des Kautschuks und der Kautschukmischungen zurück. Derselbe Verfasser<sup>188)</sup> und H e l l e n d o r n haben die Beziehungen der bleibenden Dehnung und den Vulkanisationsgrad des Kautschuks geprüft. D e V r i e s<sup>189)</sup> hat auch festgestellt, daß ein Parallelismus zwischen dem Vulkanisationsgrad und dem Vulkanisationskoeffizienten besteht.

J. G. F o l und J o n k h e r r F. C. v a n H e u r n<sup>190)</sup> haben den Einfluß der Vulkanisationszeit, der Vulkanisationstemperatur und der Menge angewandten Schwefels auf die Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks untersucht und festgestellt, daß, wenn man von den drei Faktoren zwei konstant erhält und den dritten variiert, bei einem bestimmten Wert des letzteren ein Optimum an Zugfestigkeit gefunden wird.

Die Menge Schwefel, welche im Maximum von Kautschuk gebunden wird, hat v a n H e u r n<sup>191)</sup> untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Mischung von 50% Hevea Crêpe und 50% Schwefel zwei Tage während 6 Stunden pro Tag auf 2 Atm. vulkanisiert. In diesem Gemisch wurde der Schwefel bestimmt und gefunden, daß 28,48% Schwefel auf die ursprüngliche Substanz berechnet gebunden wurden. Derselbe Forscher hat auch den Einfluß der Anwesenheit von Harz auf die Vulkanisierbarkeit des Kautschuks untersucht. Zu dem Zwecke wurde vulkanisierter Kautschuk durch Extraktion entharzt und das daraus gewonnene Harz wieder dem entharzten Kautschuk hinzugemischt. Dabei zeigte sich, daß der Extraktionsprozeß ebenso wie die Anwesenheit von Harz einen ungünstigen Einfluß auf die Vulkanisierbarkeit des Kautschuks ausüben. Ferner hat sich v a n H e u r n mit dem Untervulkanisieren von Kautschuk beschäftigt und Beobachtungen über die Kaltvulkanisation angestellt. Auch hat v a n H e u r n festgestellt, daß Kautschuk unter bestimmten Bedingungen, so z. B. bei einer Erhitzung bei 130° im CO<sub>2</sub>-Strom verbessert werden kann. Die Verbesserung äußert sich in einer Zunahme des Dehnungskoeffizienten bei Standardvulkanisation. Die Frage, ob aus einem Kautschuk mit niedriger Viscositätszahl durch längeres Vulkanisieren ein ebenso gutes Produkt erhalten werden kann, wie aus hoch viscosen Kautschuk, beantwortet v a n H e u r n dahin, daß ein schwächerer Kautschuk durch längeres Vulkanisieren ein ebenso nerviges Produkt geben kann, wie ein nerviger Kautschuk, ohne daß durch das längere Vulkanisieren Untervulkanisation eintritt. Die Quellbarkeit von rohem und vulkanisiertem Kautschuk hat v a n H e u r n<sup>192)</sup> untersucht, bezüglich näheres muß auf das Original verwiesen werden. — Mit dem Vorgange bei der Oxydation des vulkanisierten Kautschuks haben sich P e a c h y und L e o n<sup>193)</sup> beschäftigt. Über das Wesen der Paraflecke, die aus Schwefelausscheidungen bestehen und hauptsächlich bei Gummiwaren auftreten, welche neben Kautschuk und Schwefel nur geringfügige Zusätze enthalten, macht H. R i m p e l<sup>194)</sup> einige Mitteilungen. Die Porosität des vulkanisierten Kautschuks ist nach v a n I t e r s o n<sup>195)</sup> auf die anwesenden Mengen Wasser zurückzuführen. Dieser Faktor ist dadurch zu beseitigen, daß man dafür sorgt, daß rings um den Kautschuk ein Druck erzeugt wird, welcher gleichgroß oder größer ist als die Tension des gesättigten Wasserdampfes bei der Temperatur der Kautschukmischung. H u t i n<sup>196)</sup> empfiehlt, um einen gutpolierten Hartgummi herzustellen, die Harze vor dem Zumischen zum Kaut-

<sup>185)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **35**, 872—874, 1442—1443 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 273 [1917].

<sup>186)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **37**, 85 [1918].

<sup>187)</sup> Mededelingen van het central Rubberstation Nr. **1**; Gummi-Ztg. **31**, 514 [1917].

<sup>188)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 1258 [1917].

<sup>189)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **36**, 296 [1917]; Angew. Chem. **31**, II, 355 [1918].

<sup>190)</sup> Gummi-Ztg. **31**, 714 [1917]; Angew. Chem. **31**, II, 331 [1918].

<sup>191)</sup> Gummi-Ztg. **31**, 746 [1917].

<sup>192)</sup> Gummi-Ztg. **31**, 791 [1917].

<sup>193)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **37**, 55—66 [1918].

<sup>194)</sup> Gummi-Ztg. **31**, 144 [1917]; Angew. Chem. **30**, II, 170 [1917].

<sup>195)</sup> Verslagen en Mededelingen v/d Afdeeling Handel v/h Departement **31**, 514 [1917]; Angew. Chem. **30**, II, 273 [1917].

<sup>196)</sup> Gummi-Ztg. **33**, 74 [1918].

schuk zu vulkanisieren. Ein vorzügliches Mittel zur Kaltvulkanisation von Kautschukartikeln ist nach dem Ver. St. Pat. 1 166 777 vom 9./2. 1915, ausgeg. 4./1. 1916<sup>197</sup>) ein Gemenge von Schwefelmonochlorid und Gasolin, welches von Olefinen zuvor befreit werden muß. Nach dem Ver. St. Pat. 1 238 236<sup>198</sup>) werden Kautschukgegenstände der Einwirkung von Chlorschwefel ausgesetzt, und die entstandene Säure wird durch eine organische Säure, welche den Kautschuk zum Schwellen bringt, neutralisiert. Nach Biecher<sup>199</sup>) vulkanisiert man in einem Kessel unter hohem Druck und kühlt durch Einleiten einer Flüssigkeit plötzlich ab (Ver. St. Pat. 1 177 678 vom 19./4. 1915, ausgeg. 4./4. 1916). Mason<sup>200</sup>) läßt den Kautschuk vor der Vulkanisation noch zwischen Rollen verarbeiten, bis sich eine Platte mit runzeliger Oberfläche gebildet hat (Ver. St. Pat. 1 183 022 und 1 183 023 vom 18./6. 1915, ausgeg. 16./5. 1916). Burke<sup>201</sup>) vulkanisiert Kautschuk mit Hilfe eines elektrischen Heizkörpers (D. R. P. 306 999 vom 11./3. 1917, ausgeg. 1./8. 1918). Olivier<sup>202</sup>) vulkanisiert Kautschuklösungen mit Hilfe von ultravioletten Strahlen. Die Beziehungen zwischen den mechanischen und chemischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks werden von Schidrowitz und D. Goldborough<sup>203</sup>) behandelt. Nach van Rossem<sup>204</sup>) wird vermutlich die Auffassung, daß der gewöhnliche Schwefel in eine aktive Form übergeht (wahrscheinlich kolloidaler Schwefel), der sich dann mit dem Kautschuk verbindet, neue wichtige Gesichtspunkte in das Wesen des Vulkanisationsprozesses eröffnen. Diese Ansicht van Rossems wird auch von Ilterson<sup>205</sup>) geteilt.

#### Regeneration.

Der Jahresverbrauch an Regenerat<sup>206</sup>) wird nach einer Mitteilung im Tropenpflanzer 1916 auf 300 000 t geschätzt, wovon allein 90 000 t auf die Ver. St. A. kommen. In Deutschland hat der Verbrauch an Regenerat während des Krieges aus Mangel an Rohkautschuk bedeutend zugenommen.

Über die Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Regeneraten haben Wachter<sup>207</sup>), Esch<sup>208</sup>) und Parkert<sup>209</sup>) ausführlich berichtet. Ferner hat sich Harries<sup>210</sup>) mit der Frage der Regeneration des Kautschuks befaßt. Nach Harries beruht die Lösung des Problems der Regeneration des Kautschuks aus vulkanisiertem Kautschuk darauf, die stabile in die metastabile Form zurückzuverwandeln. Die Schwierigkeit besteht nur hauptsächlich darin, die dem natürlichen Kautschuk innewohnenden kolloidalen Eigenschaften wieder zu erzeugen.

Nach Chute<sup>211</sup>) werden die Kautschukabfälle mit Salzsäure oder Schwefelsäure mit gelöstem Chlorid und dann mit Alkalilösung behandelt (Ver. St. Pat. Nr. 1 196 334 vom 3./6. 1913, ausgeg. 29./8. 1916). Varnhorst und Fol<sup>212</sup>) behandeln das zerkleinerte Material mit Alkalilösung unter Druck und Umrühren in Gegenwart von einem indifferenten Gas unter Erhitzen bis nahe dem Schmelzpunkt. Nach dem D. R. P. 302 995<sup>213</sup>) vom 19./3. 1914, ausgeg. 9./1. 1918 werden die zu regenerierenden Abfälle entweder im Vakuum oder in Gegenwart von inerten Gasen hoch erhitzt, wobei der Erhitzungsvorgang nur so weit geleitet wird, daß das Material nicht schmilzt. Esch<sup>214</sup>) löst die durch Behandeln mit Alkalilösung von freiem Schwefel be-

freiten Kautschukabfälle in Phenol. Die Lösung wird dann in eine alkalische Emulsion überführt, die erforderlichenfalls filtriert und mit geeigneten Metallen erhitzt wird. Das abgeschiedene Kautschukmaterial wird getrocknet und mit einem Polymerisationsmittel, beispielsweise Natrium, behandelt (D. R. P. 293 496 Kl. 39 vom 7./11. 1912, ausgeg. 7./8. 1916). [S p<sup>e</sup> n<sup>c</sup> c<sup>215</sup>] (Ver. St. Pat. 1 235 850) löst den vulkanisierten Kautschuk in einem geeigneten Lösungsmittel, setzt einen Vulkanisationsbeschleuniger hinzu und behandelt das Gemisch mit einem Mittel, welches sich mit dem aus dem Kautschuk in Freiheit gesetzten Schwefel verbindet. Zum Entfernen von gebundenem Schwefel aus vulkanisiertem Kautschuk werden nach dem Ver. St. Pat. 1 235 852<sup>216</sup>) der vulkanisierte Kautschuk in Xylol gelöst und mit feinverteiltem Ätzalkali in Abwesenheit von Wasser behandelt. Die Lösung wird mit Säure vermischt, und der Kautschuk aus ihr gefällt. Nach dem Verfahren von Leblanc<sup>217</sup>) wird Altkautschuk in eine plastische Form gebracht, und aus dieser plastischen Masse werden Kautschukartikel wie Operationshandschuhe, Fingerlinge, Sauger und Hochdruckdichtungen hergestellt. Ein Verfahren zur Trennung von Kautschuk von Geweben, die für pneumatische Reifen gedient haben, mit Hilfe von Xylol hat Debaug<sup>218</sup>) erfunden (Brit. Pat. 100 961). Derselbe Verfasser<sup>219</sup>) entschwefelt vulkanisierten Kautschuk durch Dialyse. (Pat.-Ann. A. 863/1912, angem. 3./4. 1915, veröffentl. 15./4. 1917.) Nach dem Ver. St. Pat. 1 215 941<sup>220</sup>) werden Gummiabfälle, die Faserstoffe enthalten, mit Säure behandelt, die Säure mit Alkali abgestumpft und ein etwaiger Überschuß an Alkali durch versäufbares Öl neutralisiert. Nach Cohen<sup>221</sup>) (Brit. Pat. 103 824) kann vulkanisierter Kautschuk wiedergewonnen werden durch Erhitzen mit Salzen einer Fettsäure. Nach Gammet<sup>222</sup>) wird der Kautschuk in trockenem, gepulvertem Zustande mit Kaliumcarbonat unter Druck behandelt. (Ver. St. Pat. 1 169 437 vom 13./6. 1914, ausgeg. 25./1. 1916). Barry<sup>223</sup>) behandelt den Altkautschuk mit Xylol und entfernt den aufgewollenen Kautschuk auf mechanischem Wege (Ver. St. Pat. 1 182 071 vom 8./7. 1914, ausgeg. 9./5. 1916). E. Allen<sup>224</sup>) behandelt Altkautschuk mit dem durch Destillation von Fichtenholz gewonnenen Öl (Ver. St. Pat. 1 178 483 vom 22./12. 1914, ausgeg. 4./4. 1916, vgl. auch Ver. St. Pat. 1 167 359 vom 17./2. 1912, ausgeg. 14./2. 1916) und nach dem Schweiz. Pat. 7231<sup>225</sup>) zieht man die Kautschukabfälle mit Tetrachloräthan aus. Nach Schopper<sup>226</sup>) werden in den Vereinigten Staaten die wesentlich aus Cellulose bestehenden Gewebeteile nicht aus dem Material entfernt, sondern dienen nach dem Aufquellen mit Kupferoxydammoniak als Füllmittel. Beldram<sup>227</sup>) zerkleinert die Abfälle einfach und preßt das Material gemischt mit unvulkanisierten Abfällen unter Erwärmen in Formen (Brit. Pat. 21 445). Mundi<sup>228</sup>) zerkleinert die Abfälle ebenfalls und preßt mit oder ohne Rohkautschuk in Formen (Franz. Pat. 479 543 vom 23./2. 1915, ausgeg. 17./8. 1915; siehe auch Price<sup>229</sup>), Ver. St. Pat. 1 166 784 vom 25./1. 1913, ausgeg. 4./1. 1916). Die Patente von Murdock und Moench sollen nur der Vollständigkeit halber noch kurz erwähnt werden, obgleich den Erfindungen keine große praktische Bedeutung zukommt. Murdock<sup>230</sup>) zerstört die Gewebeteile im Altkautschuk dadurch, daß er das zerkleinerte Material mit Protein in Form eines Albuminats erwärmt, oder er mischt faserhaltige Abfälle mit Wasser, Zylinderöl, Albumin, Casein oder Leim und erhitzt unter Druck (Ver. St. Pat. 1 189 282 vom 10./8. 1915, ausgeg. 4./7. 1916). Zu Kautschuk, welcher Bleisulfid enthält, setzt Murdock<sup>231</sup>) Zinksulfat hinzu und führt so das Bleisulfid in Bleisulfat und Zinksulfid über (Ver. St. Pat. 1 189 721 vom 6./4. 1916, ausgeg.

<sup>197</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 519 [1916].

<sup>198</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **36**, 296 [1917]; Angew. Chem. **31**, II, 355 [1918].

<sup>199</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 965 [1916].

<sup>200</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **35**, 747 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 474 [1916].

<sup>201</sup>) Chem. Zentralbl. **89**, II, 576 [1918]; A. E. G. Mitteil. **14**, 95 [1918]; Angew. Chem. **31**, II, 446 [1918].

<sup>202</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **35**, 644 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 474 [1916].

<sup>203</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **35**, 550 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 474 [1916].

<sup>204</sup>) Gummi-Ztg. **31**, 411, 428 [1917]; Angew. Chem. **30**, II, 221 [1917].

<sup>205</sup>) Gummi-Ztg. **31**, 605 [1917]; Angew. Chem. **31**, II, 514 [1917]; Verslagen Mededeelingen v/d Afdeling Handel v/h Departement van Landbouw Nijverheid en Handel Jaarg. [1916] Nr. 2/3.

<sup>206</sup>) Kunststoffe **7**, 100 [1917].

<sup>207</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 373 [1916].

<sup>208</sup>) Abfallverwertung **1917**, 229.

<sup>209</sup>) Kunststoffe **8**, 130 [1918].

<sup>210</sup>) Ber. **49**, 1200, 1390 [1916].

<sup>211</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **35**, 1028 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 170 [1917]. Kunststoffe **7**, 10 [1917].

<sup>212</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **35**, 1124 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 273 [1917].

<sup>213</sup>) Chem. Zentralbl. **89**, I, 502 [1918].

<sup>214</sup>) Chem. Zentralbl. **87**, II, 441 [1916].

<sup>215</sup>) Kunststoffe **8**, 67 [1918]; Angew. Chem. **31**, II, 355 [1918].

<sup>216</sup>) Kunststoffe **8**, 67 [1918].

<sup>217</sup>) Gummi-Ztg. **32**, 564 [1918].

<sup>218</sup>) Kunststoffe **8**, 59 [1918].

<sup>219</sup>) Gummi-Ztg. **31**, 647 [1917].

<sup>220</sup>) Kunststoffe **7**, 237 [1917].

<sup>221</sup>) Kunststoffe **7**, 333 [1917].

<sup>222</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 541.

<sup>223</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 984 [1916].

<sup>224</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 965, 570 [1916].

<sup>225</sup>) Kunststoffe **7**, 26 [1917]; J. Soc. Chem. Ind. **35**, 934 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 222 [1917].

<sup>226</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 325 [1916].

<sup>227</sup>) Kunststoffe **6**, 234 [1916].

<sup>228</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **35**, 1124 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 277 [1917].

<sup>229</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 519 [1916].

<sup>230</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 1118 [1916]; J. Soc. Chem. Ind. **35**, 934 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 320 [1917].

<sup>231</sup>) Gummi-Ztg. **30**, 1118 [1916]; J. Soc. Chem. Ind. **35**, 934 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 220 [1917].

4./7. 1916). Moench<sup>232)</sup> überzieht Altgummi mit einer Masse aus Leinöl, Terpentinöl, Kaolin und erhitzt das Gemisch eine Stunde. Nach dem Ver. St. Pat. 1 202 760<sup>233)</sup> vom 29./7. 1914 wird fein zerteilter Altkautschuk mit einer Lösung von Harz in Schwefelkohlenstoff behandelt.

Ferner sind noch zwei Maschinen für die Regeneratfabrikation zu erwähnen, ein Metallausscheider, um aus vulkanisiertem Altkautschuk Eisen und Stahlteilchen zu entfernen, und ein Drehtrockner der Firma American Process Co., New York<sup>234)</sup>.

(Schluß folgt.)

## Mahnworte zum geschichtlichen Inhalt chemischer Bücher und zu Anzeigen chemie- geschichtlicher Schriften.

Von PAUL DIERGART in Bonn.

(Eingeg. 19./5. 1919.)

Die chemischen Lehr- und Handbücher, sowie Einzeldarstellungen (Monographien) deutscher und fremder Sprache bringen fast alle mehr oder weniger hier und da geschichtliche Bemerkungen und Einleitungen, denen hier einige Worte gewidmet sein möchten. Die Besprechung bestimmter Schriften soll bei dieser Gelegenheit nicht unsere Aufgabe sein, vielmehr sollen Wege gewiesen werden, auf denen vorhandene Schwächen behoben werden können. Wir teilen den Stoff in drei Abschnitte ein: 1. Sind geschichtliche Zusätze nötig? 2. Wie sind sie zu schreiben? und 3. Wer sollte fachgeschichtliche Schriften nicht besprechen?

### 1.

Die Frage, ob geschichtliche Beifügungen in den besagten Büchern erforderlich sind, läuft letzten Endes auf die Bedeutung der Geschichte der Chemie überhaupt hinaus. Und diese Bedeutung ist in den letzten zwanzig Jahren von den berufensten und bedeutendsten Chemikern so oft — wenn auch fast umsonst — ausgerufen worden, daß ein erneutes Eingehen auf diese Grundfrage sich hier erübrigt. Auch die Frage, ob die Lehr- und Handbücher der Chemie die Geschichte dieser Wissenschaft zweckmäßig berücksichtigen sollen, ist oft eingehend behandelt worden. Sowohl für die höheren wie für die Hochschulen besteht wohl kaum noch ein Zweifel, daß ein gewisser geschichtlicher Einschlag auch in den in Frage stehenden Büchern nötig ist. Zu dieser letzten Frage hat der Verfasser sich in der Angew. Chemie 1919, Aufsatzteil S. 136 näher geäußert. Daß zu den Einzeldarstellungen die Geschichte des behandelten Gegenstandes der Abrundung wegen gehört, liegt zu nahe, um es noch besonders zu begründen. In welcher Art und in welchem Umfang nun das geschichtliche Moment dabei zu berücksichtigen ist, soll im folgenden kurz erörtert werden.

### 2.

Als das bei weitem Wichtigste erscheint mir auch hier unbedingte geschichtliche Zuverlässigkeit, denn gerade hier ist die Gefahr am nächsten, daß geschichtliche Fehler oder Schiefheiten sich so einbürgern, daß sie schlechthin fast unausrottbar sind. Und damit ist der Chemie ein so schlechter Dienst erwiesen, daß in solchem Falle geschichtliche Zutaten besser unterbleiben. Es ist nun unmöglich, für den oder die Verfasser oder Herausgeber eines chemischen Lehr- oder Handbuches und oft auch einer Einzeldarstellung, so ohne weiteres in der Geschichte der Chemie das Zuverlässige und zugleich Neueste zu erfahren. Trotz oft vorhandenen guten Willens hat man doch den Eindruck, daß das Geschichtliche vogelfrei sei und besonderer Fachstudien nicht bedürfe. Die meist in fünf umfangreichen Bänden gebundenen chemiegeschichtlichen Werke (1842—1886) von Hermann Kopp sind für den, welcher auch die jüngste hierher gehörige Arbeit beurteilen kann, immer noch von großem Wert, und kein Volk hat ihnen bisher Gleichwertiges an die Seite zu setzen vermocht. Auch die rühmlichst bekannte „Geschichte der Chemie“ von Ernst von Meyer dürfte allein nicht genügen, da zwischen den Auflagen meist zehn Jahre gelegen haben und auch dieses Werk nur in gedrängter Kürze berichtet. Genügend wäre ein diesbezügliches Studium der vorliegenden 17 Jahrgänge der „Mitt. z. Gesch. d. Med. u. d. Naturw.“, der letzten etwa 20 Jahrgänge der „Chemiker-Zeitung“ und der „Angew. Chemie“, in welchen auch zugleich die wichtigeren zugehörigen Schriften des Auslandes erwähnt oder besprochen werden. Dies kann natürlich von den Verfassern nicht verlangt

werden, zumal ihnen allermeist die erforderliche Zeit dazu fehlt, selbst wenn der nötige Reiz vorhanden ist. Auch werden ihnen die geschichtlichen Arbeitsmethoden nur in seltenen Fällen geläufig sein. Und doch müssen die geschichtlichen Zusätze oder Einleitungen in ihren Büchern auf der Höhe der chemiegeschichtlichen Forschung sein. Wie ist das zu erreichen? Es ist nichts Neues, daß selbst eng verwandte Wissenszweige sich gegenseitig Rat holen, und so ist es auch hier die organische Folge, daß die geschichtlichen Einfügungen entweder geschichtlichen Chemikern zur Niederschrift überlassen werden, oder daß man sich vor der Drucklegung dieserhalb mit ihnen ins Einvernehmen setzt.

Die oft vertretene Ansicht, daß es nur ganz wenige gibt, welche die Geschichte der Chemie ernstlich kennen und mit Verständnis betreiben, ist verkehrt. Sie mag wohl mit darauf zurückzuführen sein, daß die „Fachgruppe für Geschichte der Chemie“ des „Vereins deutscher Chemiker“, die seinerzeit von den Herren E. O. v. Lippmann, E. v. Meyer, Ed. Vongerichten und dem Schreiber dieser Zeilen durch Aufruf betrieben und begründet wurde, bisher leider wenig Anhang gefunden hat und entsprechend wenig hervorgetreten ist. Möchte es bald anders werden! Von den heute lebenden Chemikern im weiteren Sinne, welche ihre allgemeineschichtliche Schulung und vor allem ihre Fähigkeit sachgemäßer, auch fremdsprachlicher Quellenkritik an den Tag gelegt haben, zähle ich bequem zwanzig. Aufzählungen sind immer ebenso schwierig wie ungerecht, deshalb sollen sie hier unterbleiben.

Es ist noch die Frage nach dem Umfang der Zusätze. In den genannten Büchern ist die Geschichte der Chemie Nebensache und entsprechend zu behandeln. In den Lehr- und Handbüchern dürften eingangs der einzelnen Kapitel und als Einleitung zur Besprechung der einzelnen Gegenstände jeweils ein paar Druckzeilen genügen, in denen das Allerwichtigste unter genauer Angabe der Quellen, vielleicht als Fußnote, mitgeteilt wird. In Einzeldarstellungen sollte eine geschichtliche Einleitung auf etwas breiterer Grundlage mit genauen Quellenangaben nie fehlen.

### 3.

Auf einen weiteren Übelstand soll bei dieser Gelegenheit noch hingewiesen werden. Es ist die Anzeige und Kritik chemiegeschichtlicher Schriften durch Unberufene. Selbst die kritiklose Anzeige geschichtlich nicht tätiger Chemiker ist schon deshalb höchst unerwünscht, weil die Buchbesprechungen in besonderen bibliographischen Werken gesammelt werden — in Deutschland z. B. in der „Bibliographie der deutschen Rezensionen“ —, und mancher dann in den Glauben gebracht werden würde, ein anerkanntes Werk vor sich zu haben, während vielleicht das Gegenteil der Fall ist. Mitunter wird der Besprechung dann auch ein pseudokritisches Mäntelchen umgehängt, welches oft »Lappalien« bemängelt, Wesentliches verschweigt und keinerlei geschichtlichen Wert in sich trägt, dem Leser nur vortäuscht, daß ein Fachkenner sich äußert. Die wahre Arbeitsleistung der Verfasser wird dadurch nur zu oft unrichtig dargestellt, sowohl nach der positiven wie nach der negativen Seite. Es ist doch klar, daß die Besprechung vonseiten eines Fachmannes aus ganz wesentlich anderen Gedankengängen entspringt als bei einem Nichthistoriker. Was ist darauf zu geben, wenn z. B. ein Werk über Teerfarbenindustrie von einem berühmten Analytiker oder Nahrungsmittelchemiker besprochen würde! Das kommt in einer gut geleiteten Zeitschrift auch noch nicht einmal in Gestalt einer bloßen Anzeige vor, aber die Fachgeschichte, das ist in den Augen mancher etwas anderes, das kann man nach dieser irrigen Meinung so ganz im Spielen lernen und dann fachgeschichtliche Arbeiten beurteilen. Oft haben derartige Anzeigen wirklich nur den Wert der sog. „Waschlappen“. Die Zeiten, in denen ein Goethe in so unendlich vielen Gebieten geradezu zu Hause war, sind heute vorbei. Deshalb überlasse man die Besprechung fachgeschichtlicher Schriften denen, welche gründlichste Fachkenntnisse dazu befähigen und berechtigen.

### Zusammenfassung.

In den im Thema genannten Büchern ist ein gewisser geschichtlicher Einschlag erforderlich. Derselbe wird am besten erreicht, indem namhafte Chemiehistoriker vor Drucklegung hinzugezogen werden, damit das geschichtlich Wichtigste vor den Kapiteln und Gegenständen ganz kurz, in Einzeldarstellungen etwas näher unter Quellenangabe mitgeteilt wird. Die Besprechung fachgeschichtlicher Arbeiten muß gediegene fachgeschichtliche Tätigkeit, die tunlichst selbst in der Kritik steht, und Erfahrung voraussetzen. [A. 51.]

<sup>232)</sup> Kunststoffe 6, 234 [1916].

<sup>233)</sup> Gummi-Ztg. 31, 260 [1916].

<sup>234)</sup> Gummi-Ztg. 30, 604 [1916].