

Röntgenspektrographische Beobachtungen an Kautschuken mit anorganischen Beimischungen.

I. Teil. Entsteht Parallelrichtung der anorganischen Teilchen, wenn man den Kautschuk dehnt?

Von J. R. KATZ (Amsterdam) und K. BING (Kopenhagen).

(Eingeg. 30./4. 1925.)

Beimischungen haben bekanntlich einen großen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften des Kautschuks. Aber über den Mechanismus dieses Effektes wissen wir noch sehr wenig. Gewisse Substanzen, wie z. B. Bleioxyd oder Magnesia usta, wirken versteifend auf den Kautschuk (schon vor der Vulkanisation). Andere dagegen, wie z. B. Kreide und Schwerspat, wirken bloß als Füllmittel, während verschiedene organische Substanzen, wie gewisse Pecharten und Öle erweichend wirken. Je feiner der Zusatz pulverisiert ist, z. B. in einer Kolloidmühle, um so mehr wirkt er ceteris paribus verfestigend (wie z. B. bei Cadox-Zinkweiß, Carbon black oder sehr fein gemahlenem Kaolin allgemein bekannt ist). Überdies haben Zusätze oft einen schützenden Einfluß auf die Abnutzung von Kautschukwaren bei der Reibung (z. B. bei Automobilreifen wohl bekannt).

Wir haben versucht, die Röntgenspektrographie heranzuziehen als neue Untersuchungsmethode für diese Probleme, um zu sehen, wie weit solche Fragen sich mit ihrer Hilfe klären lassen. Wir hoffen, in nächster Zeit eine Reihe von Aufsätzen über dieses Thema zu bringen, und möchten in diesem ersten Aufsatz eine grundlegende Frage behandeln, nämlich, ob bei der Dehnung (resp. bei elastischer Deformation des Kautschuks) Gleichrichtung kristallinischer Zusatzstoffe stattfindet (so daß sie alle mit derselben kristallographischen Richtung einander parallel zu liegen kommen). Wir fangen eben mit dieser Frage an, weil es sich in verschiedenen anderen Gebieten der Technik gezeigt hat, daß eine Gleichrichtung der Elemente eines elastischen Materials oft sehr stark verfestigend wirkt. Wir erinnern z. B. an die Erfahrungen bei Metallen und bei der Cellulose.

Es wurde daher eine Reihe von vulkanisierten Kautschuken mit anorganischen Beimischungen hergestellt, alle unter denselben vergleichbaren Umständen, und es wurde geprüft, ob sie, nach der Vulkanisation, bei starker Dehnung Gleichrichtung des Zusatzstoffes aufwiesen. Bekanntlich haben unabhängig voneinander P. Scherrer¹⁾ und etwas später M. Polanyi²⁾ mit seinen Mitarbeitern uns gelehrt, daß eine Menge kleiner Kristalle, welche alle mit derselben kristallographischen Richtung einander parallel liegen, ein anderes Röntgenspektrum aufweisen als eine Menge solcher, welche keine bevorzugte Richtung besitzen. Während im letztgenannten Falle die Röntgeninterferenzen Kreise sind, spaltet sich im zweiten Falle jeder Interferenzkreis in zwei oder vier Kreisbogen, die um so kürzer werden, je besser die Parallelität ist. Ein Diagramm der ersten Art nennt man ein Debye-Scherrer-Diagramm, ein Diagramm der letztgenannten Art ein Faserdiagramm oder Vierpunktdiagramm.

¹⁾ P. Scherrer, in R. Zsigmondys Lehrbuch der Kolloidchemie, III. Aufl. Otto Spamer 1920.

²⁾ M. Polanyi, Faserstoffe im Röntgenlichte, Naturw. 9, 339 [1921], gibt eine zusammenfassende Darstellung.

Die Kautschukproben für diese Versuche wurden alle aus dem gleichen Muster mastizierten Hevea-Kautschuks unter Zumengung der gleichen Menge Schwefel und von immer 25 % der Beimischung hergestellt³⁾. Sie wurden alle gleich lange bei gleicher Temperatur und gleichem Druck in der Vulkanisationspresse erhitzt. Nachdem die Heißvulkanisation beendet und das Material abgekühlt war, wurde aus jedem Muster ein Streifen geschnitten von quadratischem Querschnitt, der dann bei starker Dehnung (immer etwa siebenfach gedehnt) untersucht wurde. In diesem Zustande war der Faden ungefähr 1 mm dick.

Dieser Faden wurde mit K_{α} -Kupferstrahlung ($\lambda = 1,54$ Å. E.) durchstrahlt. Die Röntgenspektrogramme wurden auf Platten aufgenommen, deren Abstand vom durchstrahlten Faden immer der gleiche war, nämlich 32 mm. Dann wurde festgestellt, ob ein Faserdiagramm oder ein Debye-Scherrer-Diagramm vorlag. Die Durchstrahlung und Spannung des Kautschuks dauerte 6—7 Stunden.

Von vornherein waren wir uns darüber klar, daß eine gleiche Substanz, z. B. Zinnober, je nach der Art, in der sie zerkleinert worden ist, ein anderes Bild geben könnte. Eine Substanz wird um so mehr Neigung haben, ein Faserdiagramm zu bilden, je mehr ihre Teilchen sich nach typischen Spaltrichtungen verkleinert haben, oder um so mehr sie nadelförmig oder plattenförmig sind. Dagegen wird sie sich um so weniger parallel richten, je mehr ihre Teilchen durch Vermahlen rund oder unregelmäßig geworden sind. Wir haben die Füllmaterialien untersucht in der Form, in der sie zurzeit von der Gummwarenfabrik Schiönning und Arvé (Kopenhagen) technisch verwendet werden.

Bei Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Bariumsulfat, Zinnober (HgS), Eisenoxyd, Bleioxyd und Graphit war eine Gleichrichtung des anorganischen Bestandteils entweder nicht festzustellen oder nur sehr schwach⁴⁾. Abbildung 3, 4 und 5 zeigen einige dieser Diagramme.

Es ist in hohem Grade auffällig, daß die Gleichrichtungen so wenig ausgeprägt sind bei so starken Dehnungen (dieselben waren ja siebenfach). Das hängt wohl zusammen mit der Vermahlung des angewandten anorganischen Materials, das offenbar keine regelmäßigen, mit den kristallographischen Richtungen enger zusammenhängende Formen aufwies. Die mikroskopische Untersuchung der Füllmaterialien bestätigt diese Vermutung. Es wird ein wichtiges Problem für weitere Untersuchungen sein, zu untersuchen, wie die Dehnungskurve und die Abnutzung bei Reibung zusammenhängen mit der Tendenz der anorganischen Teilchen, sich bei der Dehnung des Kautschuks gleich zu richten. Es wird dann auch die Frage zu untersuchen sein, ob es sich für spezielle technische Zwecke lohnt, die Füllmaterialien in eine Form zu bringen, in der sie sich gut parallel richten.

Nur eine Substanz ergab bei der Dehnung eine ausgesprochene Gleichrichtung; es war das Magnesiumcarbonat in der Form, in der es in der genannten Fabrik

³⁾ Alle diese Muster wurden mit 4 % Schwefel 35 Min. bei 131° und 40 Pfund Druck erhitzt.

⁴⁾ Dort wo es wichtig ist zu unterscheiden, ob eine leichte Gleichrichtung vorliegt oder keine, soll man nicht einen Faden Kautschuk durchleuchten, sondern einen Streifen, der sehr viel breiter ist als die Öffnung der Blende, die man sich dann zweckmäßig sehr fein gebohrt wählt. Es ist dann viel schärfer zu sehen, ob Kreise sich in zwei Segmente gespalten haben. Für unsere Zwecke war eine so feine Unterscheidung vorläufig noch nicht nötig.

technisch verwendet wird. Hier trat bei gleicher Dehnung eine hochgradige Gleichrichtung ein (Fig. 2). Wichtig war es nun, hier zu prüfen, wie der Grad der Gleichrichtung von der Dehnung abhängt. Wir fanden, daß sogar bei dieser Substanz die Gleichrichtung recht träge war. Bei zwei- und bei dreifacher Dehnung lag noch ein reines Debye-Scherrer-Diagramm vor (Fig. 1). Erst bei mehr als dreifacher Dehnung machte sich die Gleichrichtung bemerkbar.

Untersuchungen mit Füllmaterialien, welche aus mikroskopisch-kleinen aber gut ausgebildeten Kriställchen bestehen, sind im Gange. Aber vorläufig müssen wir die etwas überraschende Tatsache feststellen, daß die Teilchen der anorganischen Füllmaterialien sich so gut wie gar nicht parallel richten, wenn der Kautschuk gedehnt wird, auch selbst wenn diese Dehnungen stark sind. Es hängt das — wie gesagt — wohl mit der unregelmäßigen Form der beigemischten anorganischen Teilchen zusammen; aber sicher sind wir nicht, daß diese Erklärung genügt, den es gibt zwei Tatsachen, die in eine andere Richtung weisen.

Erstens haben wir in einer früheren Mitteilung gezeigt⁵⁾, daß, wenn man Rohkautschuke, welche den Kohlenwasserstoff-Kautschuk teilweise in „kristallisierter“ Form enthalten, und bei denen diese „Kriställchen“ so ziemlich regellos verteilt liegen, dehnt, es auch dort lange dauert, bevor die Debye-Scherrer-Kreise verschwunden sind. Auch diese Kristalle scheinen erst bei starken Dehnungen sich zum größeren Teil parallel zu richten, was einen auffälligen Parallelismus zeigt mit dem Benehmen des Magnesiumcarbonats.

Zweitens zeigen Kautschuke, welche mit viel Schwefel kurze Zeit vulkanisiert worden sind (z. B. 15 Minuten lang mit 30% Schwefel bei 140°) und welche daher viel freien Schwefel enthalten, Interferenzkreise ohne Richtungseffekt auch bei starken Dehnungen (d. h. daß sie sich nicht in Segmente aufspalten). Fig. 6 zeigt das Diagramm eines sechsfach gedehnten Streifens an diesem Material. Diese Kreise verschwinden, wenn man die Substanz mit Aceton auszieht, bestehen daher wahrscheinlich aus Schwefel.

Es liegt daher vielleicht etwas in den mechanischen Eigenschaften des gedehnten Kautschuks, das die Gleichrichtung eingeschlossener fremder Teilchen erschwert (um so mehr als bei den beiden letztgenannten Fällen nun doch keine zermahlenen Kristalle vorlagen). Wir hoffen, diese Frage bald näher klären zu können.

Noch etwas anderes ist an den Diagrammen der Kautschuke mit Zusatzstoffen leicht zu sehen, nämlich ob die anorganische Substanz nur aus mikroskopischen Teilchen (sagen wir, kleiner als $\frac{1}{10}$ mm besteht) oder ob sie auch größere Teilchen enthält. Im ersteren Falle, der bei unseren Untersuchungen beim Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Zinnober, Bleioxyd vorlag, sind in den Interferenzkreisen keine besonderen Pünktchen zu sehen, die von Einzelkristallen herrühren; die Kreise sind homogen geschwärzt. Dagegen war bei Bariumsulfat und bei Graphit der andere Fall vorhanden; jeder Kreis bestand aus vielen Einzelpünktchen. Ähnliches lag auch bei dem obengenannten Kautschuk mit 30% Schwefel vor. In allen solchen Fällen kann man aus dem Röntgendiagramm folgern, daß die anorganische Substanz teilweise aus größeren Teilchen bestand.

Besonders interessant ist der letztgenannte Fall dann, wenn man bestimmt weiß, daß die Substanz in sehr fein verteilter Form dem Kautschuk zugefügt wurde. Dann stellt sich die Frage, ob sie während der Vulkanisation durch Rekristallisation (lösen sich manche Substanzen vielleicht bei höherer Temperatur in Kautschuk, um bei der Abkühlung wieder auszukristallisieren?) oder durch chemische Reaktionen mit dem freien Schwefel während der Heißvulkanisation, sich in andere chemische Verbindungen umgesetzt haben. Die letztgenannte Frage ist schon wiederholt mit anderen Methoden untersucht worden. Man hat z. B. feststellen können, daß die Menge von acetonlöslichem Schwefel bei der Erhitzung mit gewissen Zusatzstoffen (ohne Kautschuk) bedeutend abnimmt. Daraus hat man gefolgert, daß sehr wahrscheinlich manche Zusatzstoffe sich bei dem Erhitzen mit Schwefel verbinden. In die gleiche Richtung weist die starke Wärmeentwicklung, die bei der Vulkanisation mit gewissen Zusatzstoffen (z. B. Bleioxyd) auftritt. Die Röntgenspektrographie gibt hier ein einfaches und unter Umständen sicheres Mittel, die chemische Natur des anorganischen Zusatzstoffes nach der Vulkanisation zu identifizieren, indem man das Röntgenspektrum des vulkanisierten Kautschuks mit dem von verschiedenen bekannten anorganischen Verbindungen vergleicht. Solche Versuche werden wir in dem zweiten Teil dieser Abhandlung ausführlich beschreiben.

Besonders wichtig erscheint uns endlich die Frage, inwieweit das Kristallspektrum des gedehnten Kautschuks — sei es in der Gittergröße, sei es in der Tendenz ein reines Faserdiagramm zu bilden, sei es in der Neigung zum Asterismus — von den Beimischungen beeinflusst wird. Haben die Zusatzstoffe eine nicht zu hohe Atomnummer, dann bleibt die Absorption der weichen Röntgenstrahlung (Kupferstrahlung) durch den Zusatzstoff innerhalb mäßiger Grenzen. Man sieht dann neben den Interferenzstreifen des Füllmaterials deutlich die innersten Interferenzen des Faserdiagramms des gedehnten Kautschuks (Figg. 3, 4, 6). Man kann dann feststellen, ob und wie sie sich geändert haben. Diese Untersuchungen werden in der dritten Abhandlung hier behandelt werden.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt im Statens Serum Institut in Kopenhagen (Dir. Dr. Th. Madsen) und im Fabriklaboratorium der Gummiwarenfabrik Schiønning und Arvé, beide zu Kopenhagen. Fr. D. de Waal hat uns bei der Ausführung der Röntgenversuche wertvolle Unterstützung geleistet; Ing. A. H. Rasmussen und Ing. E. Jantzen danken wir für die Herstellung der vulkanisierten Kautschukmuster. Die Versuche wurden ermöglicht durch das liebenswürdige Entgegenkommen der Firma Reiniger, Gebbert und Schall (Zweigstelle Kopenhagen), die uns einen schönen Röntgenapparat leihweise überließ; der Apparat hat vorzüglich funktioniert. [A. 72.]

Zur Geschichte der industriellen Synthese des Methylalkohols.

(Eingeg. 21./5. 1925.)

Vor kurzem hat der französische Chemiker Patart einen Vortrag über seine Arbeiten zur synthetischen Gewinnung des Methylalkohols aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gehalten und veröffentlicht. Aus diesem Vortrag, durch den der Fachwelt und auch uns zum ersten Male die Ergebnisse seiner Versuche genauer bekannt geworden sind, hat man in der ausländischen Fachpresse¹⁾ den Schluß gezogen, daß unsere Arbeiten, die zur industriell-

⁵⁾ J. R. Katz und K. Bing, Ist Rohkautschuk teilweise kristallisiert? Z. ang. Ch. 38, 439 [1925].

¹⁾ Vgl. z. B. Journ. Industr. Eng. Chem. 1925, 430.