

## Fortschritte in der Chemie und Industrie des Kautschuks.

Von Dr.-Ing. FRIEDRICH EMDEN, Helsingborg.

(Eingeg. 12. Dez. 1926.)

Die im folgenden gegebene Übersicht knüpft an den Bericht an, den ich vor zwei Jahren gegeben habe \*). Die Literatur ist in der Zwischenzeit wieder so beträchtlich durch wertvolle Arbeiten vermehrt worden, daß es selbst für den auf diesem Gebiete tätigen Fachmann immer schwerer wird, sich über alle Fortschritte zu unterrichten. Diesem für die Kautschukforschung in Deutschland gerade in letzter Zeit stark fühlbaren Mangel hat die neue, seit August 1925 erscheinende Fachzeitschrift „Kautschuk“<sup>1)</sup> abgeholfen, welche durch gute und ausführliche Referate in ausländischen Zeitschriften erscheinender Arbeiten und durch Originalaufsätze es dem auf dem Gebiete der Kautschukchemie arbeitenden Chemiker ermöglicht, auf dem laufenden zu bleiben.

Kautschuk findet sich im Milchsaff (Latex) zahlreicher Pflanzen, von denen vor allem die in den Tropen gedeihenden Euphorbiaceen Bedeutung für seine Gewinnung besitzen. Der in den Plantagen Ostindiens fast ausschließlich angebaute Baum ist *Hevea brasiliensis*, eine ebenfalls zu der Familie der Euphorbiaceen gehörende Pflanze, welche im Jahre 1875 zum ersten Male aus Brasilien nach Indien unter großen Schwierigkeiten eingeführt wurde. Die bald darauf nach manchen Fehlschlägen einsetzende Entwicklung des Plantagenbaus übertraf alle Erwartungen und kommt in der weiter unten angeführten Tabelle gut zum Ausdruck.

Wenn auch die Methoden der Kautschukgewinnung auf den Plantagen des fernen Ostens heute noch grundsätzlich die gleichen sind, wie etwa beim Beginn der Plantagenwirtschaft, so sind doch in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht, besonders auch in den letzten Jahren, bedeutende Fortschritte erzielt worden, an denen vor allem die unter der Leitung von Dr. O. de Vries stehenden Kautschukversuchsstationen in Niederländisch-Indien den größten Anteil haben.

Die Vermehrung der Bäume geschieht im allgemeinen durch Samen, der zum Teil in besonderen Samenzuchtanlagen gewonnen wird. Nach bisherigen Versuchen scheinen veredelte Heveapflanzen etwas ertragreicher zu sein als die aus Samen gezogenen Bäume (J. Schweizer<sup>2)</sup>).

Die Gewinnung des Milchsaffes erfolgt durch Anschneiden der Baumrinde mit Hilfe von zweckentsprechend geformten Zapfmessern. Der herausfließende Saft wird in kleinen Gefäßen aufgefangen und in größere Transportkannen übergeführt. Das möglichst saubere Auffangen des Latex ist besonders wichtig, da durch das Hineingelangen von Schmutz und Bakterien eine vorzeitige Koagulation hervorgerufen werden kann. Latex, welcher möglichst steril aufgefangen wurde, kann sich infolge der Abwesenheit säurebildender Bakterien 2 bis 4 Wochen unverändert halten (O. de Vries<sup>3)</sup>).

Der Latex stellt eine milchartige Flüssigkeit dar, in welcher der Kautschuk in Form feinsten Tröpfchen emulgiert ist. Freundlich und Hauser<sup>4)</sup> gelang es, mit Hilfe des Zeißschen Mikromanipulators nach Péterfi die disperse Phase einer Reihe von Kautschukmilchsäften näher zu untersuchen. Der wesentliche Bestandteil der von ihnen benutzten Anordnung ist eine äußerst feine Glasnadel, deren Spitze  $\frac{1}{2} \mu$  nicht übersteigen darf,

und die durch Betätigung von Mikrometerschrauben an das anzustechende Kügelchen herangeführt wird. Die Beleuchtung des Objektes geschieht durch Sonnenlicht, dessen automatische Regulierung durch den Zeißschen Coelostaten erfolgt. Durch Anstechen der Kautschuktröpfchen konnte festgestellt werden, daß der Kautschuk im Latex von *Ficus elastica* flüssig ist, während der von *Manihot glaziovii* amorph-fest ist. Die Kügelchen im Milchsaff von *Hevea brasiliensis* bestehen im Innern aus einer zähen Flüssigkeit, die von einer festen Hülle umgeben ist. Bezüglich der äußeren Form der Kautschukteilchen im Latex beobachteten die Autoren, daß die Teilchen im Milchsaff von *Ficus elastica* kugelförmig sind, im Milchsaff von *Manihot glaziovii* sind sie stäbchen- oder keilförmig, während sie im *Hevea*-Latex meist in Birnform vorhanden sind. Wichtig ist die Feststellung von Beziehungen zwischen der amorph-festen Struktur der Latexteilchen und dem Nerv des aus ihnen hergestellten Rohkautschuks. Im Balata-Latex ist der Balata-Kohlenwasserstoff meist in Kugelform vorhanden. Auch hier wurde durch Anstechen von einzelnen Kügelchen mit Hilfe des Mikromanipulators festgestellt, daß diese aus einem zähflüssigen Kern bestehen, welcher von einer zähen, sehr dünnen Haut umgeben ist. Durch Benutzung eines mit Azimutblende ausgerüsteten Kardioid-Ultramikroskops konnten auch noch die im Hellfeld nicht mehr sichtbaren, ultramikroskopisch kleinen Teilchen des Latex beobachtet werden durch das Auftreten des „Funkelphänomens“. Durch die mit der Azimutblende ermöglichte Abblendung beliebiger Azimutbereiche können nämlich die Latexteilchen von zwei um 180° voneinander entfernten Azimutpunkten aus beleuchtet werden. Bei einer sphärischen Gestalt der Teilchen werden diese stetig Licht aussenden, während bei einer von der Kugelform abweichenden Form ein Funkeln auftritt.

Über das spezifische Gewicht des Latex stellte O. de Vries<sup>5)</sup> systematische Untersuchungen an, wobei sich ergab, daß normaler *Hevea*-Milchsaff stets ein spezifisches Gewicht unter 1 hat. Erst bei einem Kautschukgehalt unter 20% steigt das spezifische Gewicht auf 1 und darüber. Die Versuche von O. de Vries bestätigen aufs neue den Zusammenhang zwischen den spezifischen Gewichten des Serums, des im Latex enthaltenen Kautschuks und des Latex selbst. Das spezifische Gewicht des Latex läßt sich nach der einfachen Mischregel berechnen, und wenn man das spezifische Gewicht des Kautschuks zu 0,94 ansetzt, dasjenige des Serums zu 1,020, so ergibt die Rechnung, daß Latex von 17% Kautschukgehalt ein spezifisches Gewicht von etwas über 1 haben muß. Normaler 35% iger Latex hat ein spezifisches Gewicht von etwa 0,9794.

Die Bestimmung der Viscosität von Milchsaff ist wegen Gerinnung und Säurebildung unsicher, auch ist sie wenig geeignet, um Unterschiede in der Zusammensetzung des Latex anzuzeigen (O. de Vries<sup>6)</sup>).

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung des *Hevea*-Latex sei eine Analyse von K. Gorter<sup>7)</sup> wiedergegeben. Es gelangte ein Latex von 35jährigen Bäumen aus Buitenzorg zur Untersuchung. Der Kautschukgehalt betrug 37,0%, der Trockenrückstand des Serums 29,1%. In diesem waren enthalten: 5,3% Asche, 3,4% Eiweißstoffe, 14,5% Quebrachit, 2,5% Zucker, 3,4% Unbe-

\*) Ztschr. angew. Chem. 37, 561, 594 [1924].

1) Industrieverlag von Herrenhausen, Berlin.

2) Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 9, 527—538.

3) Ebenda 8, 233—263, 264—281.

4) Kolloid-Ztschr. 36, Erg.-Bd. 15—36.

5) Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië Jan. 1926, Nr. 1.

6) Ebenda 7, 409—435, 436—443. 7) Ebenda 1, 375—377.

kanntes. Die aus dem Eiweiß bei der Zersetzung durch Bakterien entstehenden Spaltprodukte scheinen für die Güte des Kautschuks von Bedeutung zu sein (Erhöhung der Vulkanisationsgeschwindigkeit durch Bildung natürlicher Vulkanisationsbeschleuniger). Das im Latex vorhandene Enzym Koalase ist wichtig für den Eintritt der freiwilligen Koagulation. Die durch Bakterien zunächst gebildeten Säuren bewirken wohl eine Entladung der Kügelchen, genügen aber nicht zum Eintritt der Gerinnung. Impft man nämlich durch Erhitzen enzymfrei gemachten Latex mit Bakterien, so tritt keine Gerinnung auf (O. de Vries<sup>8)</sup>). Erst durch Zusatz von frischem Latex oder Auszügen aus Heveasamen kann Koagulation erzielt werden.

W. N. C. Belgrave<sup>9)</sup> gelang es, den größten Teil der Eiweißsubstanz im Latex zu isolieren. Er geht in folgender Weise vor: Frischer Latex wird mit Wasser verdünnt und dann mit Alkohol versetzt. Durch Zusatz von starken Basen wird der Kautschuk ausgefällt, wobei das Eiweiß zum größten Teil in Lösung bleibt. Es kann durch Zusatz von Essigsäure niedergeschlagen werden und stellt in getrocknetem Zustande eine dunkelbraune hornige Masse dar. Bei genauerer Untersuchung erwies es sich als aus sieben verschiedenen stickstoffhaltigen Produkten zusammengesetzt.

Der chemisch reine Kohlenwasserstoff kann aus dem Latex mit Hilfe von Natronlauge isoliert werden. Das Verfahren von O. de Vries und N. Beumée-Nieuwland<sup>10)</sup> eignet sich mehr für die Tropen, wo man von frischem Latex ausgehen kann. Bei mit Ammoniak konserviertem Latex empfiehlt sich die Methode von Pummerer, Koch und Pahl<sup>11)</sup>, nach welcher Latex mit verdünnter Natronlauge versetzt und einige Zeit auf 50° erwärmt wird. Nach dem Aufräumen wird die untere Schicht abgehebert und die Behandlung mit Natronlauge noch mehrere Male wiederholt. Schließlich wird der überstehende Rahm gewaschen und dialysiert. Zur Gewinnung des reinen Kautschuks wird der dialysierte Rahm zur Koagulation gebracht, das Koagulat mit Aceton extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Der auf diese Weise hergestellte Kautschukkohlenwasserstoff ist auch in dicken Stücken durchscheinend, schwach gelblich gefärbt. Er ist vollkommen stickstofffrei; der Aschengehalt beträgt 0,077%.

Starkes Zapfen kann sich in der chemischen Zusammensetzung des Latex auswirken. Bei einem stark angezapften Baum mit Ringschnitt bis auf das Holz konnte z. B. beobachtet werden, daß die Serumbestandteile nach 14 Tagen auf die Hälfte zurückgingen. Ebenso verringerte sich der Stickstoffgehalt im Verhältnis zu Kautschuk, während das Verhältnis Harze: Kautschuk konstant blieb (W. H. Arib<sup>12)</sup>). Hoher oder niedriger Schnitt und Tageszeit sind ohne erheblichen Einfluß auf die Zusammensetzung (O. de Vries<sup>13)</sup>). Bemerkenswert ist, daß Kautschuk von älteren Bäumen langsamer vulkanisiert als der von jungen Bäumen. Die Viscosität ist bei älteren Bäumen durchweg größer. Die Ausbeute an Latex ist bei den einzelnen Bäumen sehr verschieden, sie schwankt zwischen 4 g und 58 g täglich. Ebenso wechseln stark von Baum zu Baum Kautschukgehalt (17–50%), Vulkanisationszeit (90–160") und Viscosität (14–90. O. de Vries<sup>14)</sup>).

Vor der weiteren Verarbeitung des Latex muß dieser zunächst auf einen bestimmten Kautschukgehalt eingestellt werden, was durch Verdünnen mit Wasser geschieht. Brackwasser, stark kalkhaltiges Wasser sowie saures Brunnenwasser aus vulkanischen Böden können hierzu nicht ohne vorherige Reinigung verwendet werden, da sie vorzeitige Koagulation hervorrufen (W. Spoon<sup>15)</sup>, J. C. Hartjens). Dagegen bestehen keine Bedenken, den Latex mit Serum vom vorigen Tage auf den Normalgehalt einzustellen. Bei länger fortgesetzter Verwendung des Serums bewirken jedoch die sich anhäufenden Zersetzungsprodukte Unregelmäßigkeiten in den Eigenschaften des Kautschuks, so daß es sich empfiehlt, nach einigen Tagen wieder mit frischem Wasser zu beginnen (O. de Vries<sup>16)</sup>). Je konzentrierter der Latex bei der Verarbeitung ist, um so mehr Serumbestandteile gelangen in den Kautschuk, um so größer wird daher auch die Vulkanisationsgeschwindigkeit. Im allgemeinen empfiehlt sich ein Gehalt an Kautschuk von 15%.

Die Koagulationserscheinungen beim Hevea-Latex haben das besondere Interesse der Forscher hervorgeufen, da von der richtig ausgeführten Koagulation als dem wichtigsten Arbeitsvorgang bei der Herstellung des Kautschuks zum großen Teil die Güte des Erzeugnisses abhängt. Das auch heute noch auf den Plantagen allgemein angewendete Koagulationsmittel ist verdünnte Essigsäure. Beachtenswert ist, daß durch größere Essigsäuremengen als zur Koagulation erforderlich Vulkanisationsgeschwindigkeit und Viscosität des Kautschuks verringert werden. Um die verschiedenen Koagulationsmittel in bezug auf ihre Wirksamkeit miteinander vergleichen zu können, führen F. Heim und R. Audubert<sup>17)</sup> die Ausdrücke agglutinierende und koagulierende Kraft ein. Unter agglutinierende Kraft verstehen sie die Menge Koagulationsmittel, die gerade genügt, um in der Kautschukmilch die ersten Flocken zu erzeugen. Die koagulierende Kraft ist die Menge, welche einen zusammenhängenden Kuchen erzeugt. Die einzelnen Stoffe verhalten sich sehr verschieden in bezug auf Ausflockung und Koagulation. Schwefelwasserstoff und Blausäure besitzen weder die eine noch die andere Fähigkeit. Thymol und  $\beta$ -Naphthol wirken nicht ausflockend, aber stark koagulierend. Chinosol dagegen hat stark ausflockende Wirkung, aber nur geringe koagulierende Kraft (O. de Vries und N. Beumée-Nieuwland<sup>18)</sup>). Aromatische Basen sind starke Koagulationsmittel, aliphatische Amine und Hexamethylenetetramin sind dagegen ohne Wirkung (C. Pelizzola<sup>19)</sup>). Statt Essigsäure werden vielfach billigere Ersatzmittel, wie gegorene Cocosmilch, gesäuerter Kaffeesaft oder Wasser von Kraterseen verwendet.

Setzt man dem Latex eine zur Koagulation nicht ausreichende Menge Essigsäure zu, so tritt eine teilweise Koagulation ein. Das Koagulum der Vorkoagulation enthält den größten Teil der Verunreinigungen und ist stark gefärbt. In der Praxis ist das Verfahren nicht anwendbar, da zu viel Kautschuk mit in das Vorkoagulat geht. Größere Bedeutung scheint die freiwillige Koagulation zu besitzen, welche in den Monaten Mai–Juni innerhalb von 20 Stunden vollständig verläuft. In den andern Monaten kann die unvollständig verlaufende freiwillige Koagulation durch Zusatz von Zucker und schwaches Erwärmen (40°) oder Zusatz kleiner Ca-Salzmengen beför-

<sup>8)</sup> Ebenda 8, 219–225, 226–332.

<sup>9)</sup> Mal. Agric. Journ. VIII, 12, 367.

<sup>10)</sup> C. 1925, II, 2300. <sup>11)</sup> Kautschuk, April 1926, 85–88.

<sup>12)</sup> Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 4, 27–29, 30–31.

<sup>13)</sup> Ebenda 4, 313–330, 331–334.

<sup>14)</sup> Ebenda 4, 249–267, 268–271.

<sup>15)</sup> Ebenda 5, 115–127, 128–129, 403–405.

<sup>16)</sup> Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 5, 279–295.

<sup>17)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 179, 209–110.

<sup>18)</sup> Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 9, 590–630, 631–654.

<sup>19)</sup> Giorn. Chim. ind. appl. 6, 10–11.

dert werden. Der erhaltene Kautschuk fällt sehr gleichmäßig aus (O. de Vries und W. Spoon<sup>20)</sup>).

An Stelle von Essigsäure läßt sich mit gleich gutem Erfolge auch Ameisensäure verwenden (O. de Vries, W. Spoon und R. Riebl<sup>21)</sup>).

Als das beste Mittel zur Latexkonservierung hat sich bisher immer noch Ammoniak bewährt. Für die Praxis genügen 0,3%  $\text{NH}_3$ , jedoch hält sich Latex bereits mit 0,25%  $\text{NH}_3$  monatelang in gut verschlossenen Flaschen. Bei längerem Stehen tritt Aufrahmung ein, jedoch keine Koagulation (O. de Vries<sup>22)</sup>).

Im weitem Verlauf der Kautschukgewinnung wird das Koagulum durch Behandlung auf Walzen vom Wasser befreit und zu Platten oder Fellen ausgezogen. Schließlich werden die so erhaltenen Sheets oder Crêpes bei mäßig erhöhter Temperatur getrocknet.

Von den in den letzten Jahren ausgearbeiteten Verfahren zur Gewinnung des Kautschuks unter Umgehung der Koagulation haben bisher nur die Zerstäubungsverfahren, nach welchen fein zerstäubter Latex der Einwirkung heißer trocknender Gase ausgesetzt wird, technische Bedeutung gewonnen. Die Zerstäubung kann mit Hilfe einer rotierenden Scheibe erfolgen (Krause) oder man bläst die Milch unter hohem Druck aus Düsen, die paarweise gegeneinander angeordnet sind (Hopkinson<sup>23)</sup>). Nach einem andern Patent<sup>24)</sup> taucht eine drehbare Trommel aus Drahtnetz in ein Gefäß mit Kautschukmilch; innerhalb der Trommel sind Düsen angeordnet, durch welche ein Luftstrom gegen die Trommel geblasen wird. Die zerstäubten Latexteilchen werden durch hoch erhitzte Gase so stark getrocknet, daß der Kautschuk eine braune Farbe annimmt. Der so erhaltene Kautschuk ist weicher und leichter zu verarbeiten<sup>25)</sup>. Bei der Zerstäubung des Latex gehen die gesamten Serumbestandteile (Eiweißstoffe, Zucker usw.) in den Kautschuk über, wodurch diesem zum Teil erwünschte (größere Vulkanisationsgeschwindigkeit), zum Teil unerwünschte Eigenschaften (leichteres Verderben) erteilt werden.

Die direkte Verarbeitung des Latex zu Kautschukwaren unter Umgehung des Umweges über den Rohkautschuk ist ein altes Problem, das aber erst in den letzten Jahren mit größerem Erfolg bearbeitet worden ist. Hierüber soll weiter unten noch ausführlich berichtet werden. Hier sollen nur noch die Schwierigkeiten erwähnt werden, die sich der Verschiffung von Latex aus den Erzeugungsländern in den Weg stellen. Sie sind vor allem in der leichten Zersetzlichkeit und dem hohen Wassergehalt des Milchsaftes begründet. Der Gefahr der Zersetzung (vorzeitige Koagulation) kann durch Zusatz von Ammoniak erfolgreich be-

gegnet werden, immerhin stellt  $\text{NH}_3$  ein in den Tropen verhältnismäßig teures Konservierungsmittel dar, was O. de Vries<sup>26)</sup> veranlaßte, nach andern, billigeren Ersatzmitteln in Verbindung mit  $\text{NH}_3$ , zu suchen. Die mit Formalin und Cyankalium angestellten Versuche verliefen jedoch ergebnislos. Zu beachten ist auch, daß mit  $\text{NH}_3$  konservierter Latex keinen so hochwertigen Kautschuk ergibt wie frischer Latex (R. Dittmar<sup>27)</sup>).

Der hohe Wassergehalt des Latex wirkt sich nicht nur durch Erhöhung der Frachtkosten ungünstig aus, sondern ist auch für manche Verwendungszwecke hinderlich. Von den zahlreichen Verfahren zur Konzentrierung von Latex sollen einige im folgenden kurz angedeutet werden. Milchsaft kann entwässert werden, indem man heiße Gase über seine Oberfläche streichen läßt, wobei man beständig rührt und ein die Koagulation verhinderndes Mittel zusetzt (General Rubber Co.<sup>28)</sup>), The Canadian Consolidated Rubber Co.<sup>29)</sup>. Oder man entwässert Latex, indem man ihn innig mit einem Adsorptionsmittel für Wasser mischt (General Rubber Co.<sup>30)</sup>). Durch Schleudern kann man aus 35% igem Latex 45 bis 60% igen erhalten (W. L. Utermarck<sup>31)</sup>). Besonders bemerkenswert und verhältnismäßig einfach ist das Verfahren von J. Traube<sup>32)</sup>, nach welchem Kautschukmilchsaft mit pflanzlichen oder tierischen Kolloiden, wie Caragheenmoos, Isländischmoos, Leim, Gelatine versetzt wird, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Schichten scheidet. Die obere besteht aus konzentrierter Kautschukmilch, welche leicht von der untern, nur wenige Prozent Kautschuk enthaltenden Schicht getrennt werden kann.

Wenn auch heute noch der weitaus größte Teil des Kautschuks in der Form von Rohkautschuk auf den Weltmarkt gelangt, so haben doch die Verschiffungen von Latex in den letzten Jahren bedeutend zugenommen,

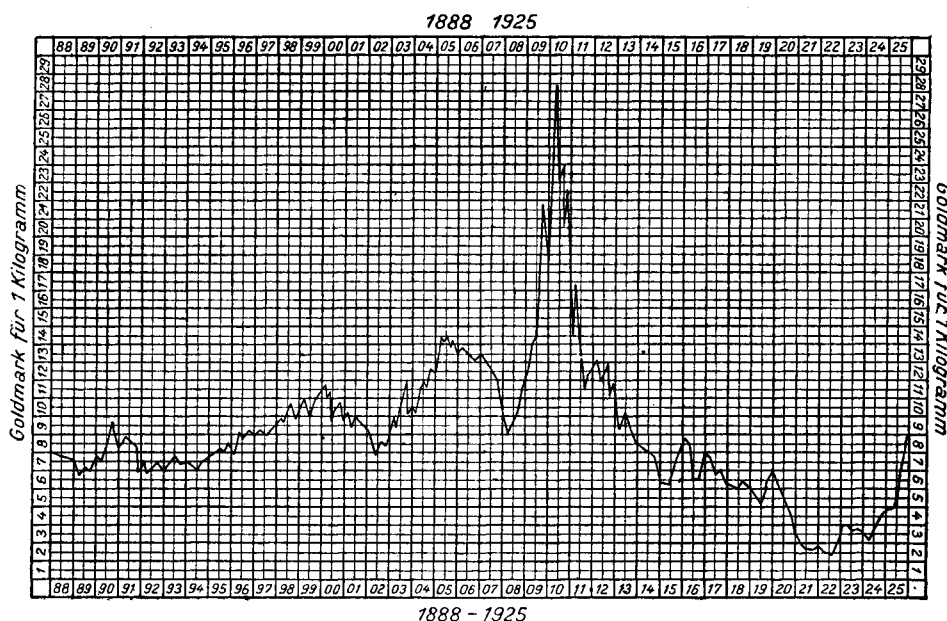


Tabelle 1.

<sup>20)</sup> Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 4, 292—307, 308—311.

<sup>21)</sup> Ebenda 9, 763—789, 790—794.

<sup>22)</sup> Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 7, 133—152.

<sup>23)</sup> Amer. Pat. 1 540 885; 1923.

<sup>24)</sup> Amer. Pat. 1 542 939; 1923.

<sup>25)</sup> Engl. Pat. 233 654; 1925.

<sup>26)</sup> Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 10, Nr. 4, April 1926.

<sup>27)</sup> Caoutchouc et Guttapercha 22, 12 579—12 580.

ein Zeichen dafür, daß die industrielle Verwertung des Latex im Zunehmen begriffen ist.

<sup>28)</sup> Franz. Pat. 573 097; 1923.

<sup>29)</sup> Can. Pat. 241 443, 241 444; 1923.

<sup>30)</sup> Franz. Pat. 573 132.

<sup>31)</sup> Engl. Pat. 219 635; 1923.

<sup>32)</sup> Engl. Pat. 222 440; 1924.

Die Weltmarktpreise für Rohkautschuk sind, so lange es eine Kautschukindustrie überhaupt gibt, ständig außerordentlich starken Schwankungen ausgesetzt gewesen.

Die in der Tabelle 1<sup>33)</sup> mitgeteilten Preise beziehen sich bis zum Jahre 1914 auf die beste Wildkautschuksorte (Fine Para), während von 1914 ab die Standardmarke des von diesem Zeitpunkt ab den Weltmarkt beherrschenden Plantagenkautschuks zugrunde gelegt ist. Die nach dem Tiefstande der Weltmarktpreise in der zweiten Hälfte des Jahres 1922 eingetretene Besserung hat auch in den letzten beiden Jahren angehalten und zu einem Maximum Anfang 1926 geführt mit etwa 9 Mark das Kilogramm. Für diesen Preisanstieg sind zwei Ursachen erkennbar. Die von der englischen Regierung nach dem Plane Stevensons durchgeführte zwangsweise Einschränkung der Rohkautschukerzeugung in den englischen Kolonien führte zu einer gewissen Verknappung des Weltmarktes, welche noch verstärkt wurde durch die in immer lebhafterem Tempo erfolgende Entwicklung der Kautschukindustrie. Die in der folgenden Tabelle enthaltene Übersicht über die Rohkautschukwelterzeugung ist ein eindrucksvoller Beweis hierfür.

Auch die seit 1914 eingetretene Vormachtstellung des Plantagenkautschuks gegenüber dem Wildkautschuk kommt in den in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen gut zum Ausdruck.

Inzwischen wurde am 1. Februar 1926 den britischen Pflanzern gestattet, die 100%ige Standarderzeugung auszuführen, womit das Stevenson-Schema einstweilen praktisch in Fortfall gekommen ist. Die zum Teil durch die britische Rohkautschukausfuhrpolitik bedingte Preisentwicklung hat in der gesamten, vor allem aber amerikanischen Kautschukindustrie, welche den weitaus größten Teil der Rohkautschukwelterzeugung verbraucht, eine gewisse Beunruhigung hervorgerufen, und es macht sich dort das Bestreben geltend, das britische Rohkautschukmonopol zu durchbrechen. In diesem Sinne sind die amerikanischen Bestrebungen zu verstehen, in Liberia, Marokko und auf den Philippinen Plantagen anzulegen und ferner die Ausbeute an Wildkautschuk im Gebiet des Amazonenstromes zu erhöhen. Auch ver-

suchen die amerikanischen Gesellschaften, in den britischen Besitzungen und in Niederländisch-Indien Plantagen zu erwerben, ohne daß bis jetzt Aussicht besteht, das englische Monopol ernstlich zu gefährden. Auch in Zukunft wird man mit derselben Unstetigkeit der Preise zu rechnen haben, die letzten Endes auf der Eigenart der Rohkautschukgewinnung beruht, welche sich einer schnellen Steigerung der Erzeugung nicht anpassen kann.

Seit einigen Jahren gewinnen die Pflanzungen der Eingeborenen in Niederländisch-Indien mehr und mehr an Bedeutung. Man schätzt, daß bereits heute mehr als ein Drittel des in den holländischen Kolonien erzeugten Kautschuks von Eingeborenenplantagen stammt.

Die in der Kautschukchemie bestehenden großen Probleme sind durch zahlreiche Arbeiten ihrer Lösung nähergebracht worden. Zu den wertvollsten Beiträgen auf diesem Gebiet gehören zweifellos die Untersuchungen über die kristallinische Struktur des Kautschuks.

R. Pummerer und A. Koch<sup>34)</sup> gelang es zuerst, bei der Fortsetzung ihrer Versuche über die Hydrierung des Kautschuks einen hydrierten Kautschuk von der empirischen Zusammensetzung  $(C_5H_{10})_x$  mit kristallinen Bestandteilen herzustellen. Dieses Produkt ging bei der Destillation im Hochvakuum bei 354° fast ganz über, unter nur geringer Zersetzung. Das mit Tierkohle entfärbte und aus Äther-Alkohol umgefällte Destillat besaß die Zusammensetzung  $C_{50}H_{102}$  (Molgew. etwa 700). Es stellte eine viscosa, anscheinend kristallinische Masse dar. Die beim Hydrokautschuk beobachtete Neigung zur Kristallisation veranlaßte die beiden Forscher, den nach besonderen Methoden gereinigten Kautschuk auch auf kristallisierte Substanzen zu untersuchen. Es zeigte sich, daß sehr sorgfältig gereinigter Kautschuk instand ist, kristallisierte Anteile auszuscheiden, welche in mindestens drei Kristallarten auftraten. In einigen Fällen wurden eigenartige korkzieherartige und sehnartige Gebilde erhalten. Die Kristalle sind farblos, wenig elastisch, ohne Nerv, sehr oxydabel. Ein einheitlicher Schmelzpunkt ist nicht vorhanden.

Bald darauf konnte J. R. Katz<sup>35)</sup> über Beobachtungen berichten, welche bei der röntgenspektroskopischen Untersuchung von gedehntem Rohkautschuk gemacht wurden. Wird ungedehnter Hevea-Kautschuk der röntgenographischen Untersuchung nach Debye-Scherrer unterworfen, so verhält er sich wie eine amorphe Substanz, d. h. das Röntgenspektrum besteht aus einem „amorphen Ring“, der auch bis zu einem gewissen kritischen Dehnungsgrad (bei Hevea-Kautschuk etwa 100% Dehnung) unverändert bleibt. Bei stärkerer Dehnung treten neben dem Ring scharfe punktförmige Interferenzen auf, deren Intensität mit der Größe der Dehnung zunimmt. Da solche Kristallinterferenzen bisher nur bei der Durchstrahlung von Kristallen beobachtet worden sind, zog Katz daraus den Schluß, daß bei der Dehnung des Kautschuks ungeordnete Elemente sich gitterartig ordnen müßten, daß also eine Kristallisation eintreten müsse. Bei der Bestimmung der Gittergröße der bei der Dehnung sich bildenden Kristalle zeigte es sich, daß die Elementarzelle nicht annähernd so groß war, wie man das für eine so hochmolekulare Substanz wie Kautschuk hätte voraussetzen dürfen und Katz diskutiert im Anschluß hieran die Möglichkeit, daß das Kautschukmolekül aus kleineren Elementarbausteinen durch Assoziation oder Polymerisation aufgebaut

Tabelle 2.  
Rohkautschukwelterzeugung.

Jahr	Plantagen- kautschuk	Wildkautschuk	Gesamtmenge
	in t	in t	in t
1905	150	62 000	62 150
1906	450	62 550	67 000
1907	1 000	63 000	69 000
1908	1 500	67 500	69 000
1909	3 600	66 000	69 600
1910	8 200	61 800	70 000
1911	14 400	60 700	75 100
1912	28 000	70 000	98 000
1913	47 600	60 400	108 000
1914	71 400	49 000	120 400
1915	107 900	50 800	158 700
1916	150 000	52 000	202 000
1917	205 000	52 000	257 000
1918	200 000	50 000	250 000
1919	314 000	52 400	366 400
1920	304 000	38 900	342 900
1921	272 000	33 600	305 600
1922	379 000	25 200	404 200
1923	355 000	27 000	382 000
1924	375 000	25 000	400 000
1925	452 000	30 000	482 000

<sup>33)</sup> Handbuch der prakt. u. wissensch. Pharmazie, 1242.

<sup>34)</sup> LIEBIGS Ann. 438, III, 1924.

<sup>35)</sup> Chem.-Ztg. 49, 353 [1925].

sei. Von weiteren röntgenspektrographischen Untersuchungen des Kautschuks seien noch die Arbeiten von E. A. Hauser und H. Mark<sup>36)</sup> angeführt. Diese Autoren bearbeiteten das Problem hauptsächlich nach der quantitativen Seite hin. Es gelang ihnen festzustellen, daß die Lage sowohl der Interferenzpunkte als auch des amorphen Rings ohne Rücksicht auf die Größe der Dehnung immer dieselbe bleibt, daß ferner die Intensitäten bei den Interferenzen ungefähr proportional dem Dehnungsgrad zunehmen, beim amorphen Ring dagegen proportional dem Dehnungsgrad abnehmen. Aus der Tatsache, daß die Halbwertsbreite der Reflexionen sich bei zunehmender Dehnung nicht änderte, wurde geschlossen, daß die Vermehrung der kristallisierten Phase im wesentlichen dadurch erfolgt, daß „aus neuen Keimen neue Kristallindividuen entstehen, und nicht dadurch, daß die alten, schon vorhandenen Kristallite weiterwachsen“. Wichtig ist ferner die Feststellung, daß sich sämtliche Interferenzen der Kautschukdiagramme durch einen verhältnismäßig kleinen Elementarkörper wiedergeben lassen. Hauser und Mark kommen auf Grund ihrer Berechnungen zu dem Schluß, daß die Basiszelle vier, vielleicht auch acht  $C_5H_8$ -Gruppen enthalten müsse. Die Größe der bei der Dehnung entstehenden Kriställchen berechnen die Verfasser zu etwa 4000–5000  $C_5H_8$ -Gruppen. Beim Erwärmen und ebenso beim Mastizieren von Kautschuk verringert sich die Intensität der Reflexionen, um bei einer bestimmten Temperatur (etwa 60°), bzw. bei einem bestimmten Mastikationsgrad vollständig zu verschwinden. Auf Grund der beobachteten Erscheinungen bauen die Autoren eine Theorie auf, wonach der Kautschuk im ungedehnten Zustand ein gequollenes Material darstellt. Durch die Dehnung tritt eine Entquellung ein, und die bereits im ungedehnten Kautschuk vorhandenen Gitterteilchen fangen an, Interferenzen zu geben.

Die Kristallstruktur gedehnten Kautschuks läßt sich auch auf folgende einfache Art beweisen. Kühlt man ungedehnten Rohkautschuk oder vulkanisierten Kautschuk mit flüssiger Luft und zerschlägt ihn mit einem Hammer, so zerspringt er in amorphe Stücke, welche keine Struktur aufweisen. Kühlt man dagegen denselben Kautschuk in gedehntem Zustand stark ab, und zerschlägt nun, so haben die Bruchstücke deutlich faserartige Struktur (vgl. L. Hock<sup>37)</sup>).

Dehnt man vulkanisierten Kautschuk zunächst mäßig, so erfährt er eine geringe Abkühlung; bei weiterer Dehnung tritt deutliche Erwärmung auf. Diese als Joule-Effekt bekannte Erscheinung hängt offenbar eng mit der Entstehung gleichgerichteter Teilchen bei der Dehnung zusammen. J. R. Katz<sup>38)</sup> deutet die bei der Dehnung des Kautschuk freiwerdende Wärme als Kristallisationswärme. Freundlich und Hauser<sup>39)</sup> glauben, daß die Joulesche Wärme nichts anderes sei, als die Kompressionswärme der im Innern der Kautschukkügelchen eingeschlossenen flüssigen Phase. Hiergegen erhebt L. Hock<sup>40)</sup> den Einwand, daß der Joule-Effekt auch bei dem nach Feuchter dargestellten Diffusionskautschuk erhalten werden kann, bei dem eine Zweiphasigkeit wohl ausgeschlossen ist. Der Joule-Effekt ist auch bei vulkanisiertem Kautschuk zu beobachten, bei dem doch sicher der flüssige Anteil durch Polymerisation verschwunden ist. L. Hock glaubt, daß die Joulesche Wärme zusammengesetzter

Natur ist; hierfür ist schon die bei der beginnenden Dehnung eintretende Abkühlung des Kautschuks ein Zeichen. Es scheint, daß die bei Eintritt der Kristallisation freiwerdende Wärme überdeckt ist von einer gleichzeitigen Abkühlung, die durch die Lösung ursprünglich bestehender Verbände erklärt werden muß und in engem Zusammenhang mit der Elastizitäts-hysterese steht.

Dehnt man einen Streifen Rohkautschuk stark aus, so verhält er sich im Gegensatz zu vulkanisiertem Kautschuk, je nach den Versuchsbedingungen, verschieden. Bei Temperaturen über 20° geht die Dehnung nach der Entspannung bis auf einen Rest wieder zurück. Wird der Versuch aber bei einer nur wenig unter 20° liegenden Temperatur ausgeführt, so verharret der Streifen nach der Entlastung in gedehntem Zustand tagelang, ohne sich zusammenzuziehen. Sobald man ihn aber nur schwach erwärmt, indem man ihn z. B. in die Hand nimmt oder in warmes Wasser wirft, zieht er sich sofort wieder auf die ursprüngliche Länge zusammen. L. Hock<sup>41)</sup> deutet diese so auffallend von der Temperatur abhängige Hysterese so, daß bei der Dehnung eine sehr weitgehende Gleichrichtung der Teilchen eintritt (hierauf deutet auch die schon lange bekannte Doppelbrechung dünner gedehnter Kautschukblättchen). Bei Temperaturen unter 20° ist offenbar die gegenseitige Verschiebbarkeit der gleichmäßig zusammengepackten Teilchen nicht groß genug, den zurückziehenden elastischen Kräften Folge zu leisten. Diese Anschauung über die Natur der elastischen Nachwirkung ergibt nach L. Hock auch eine Erklärung für die dem Kautschuktechniker bekannte Tatsache, daß bei der Mastizierung des Rohkautschuks der Nerv des Kautschuks mehr geschont wird, wenn mit heißen Walzen gearbeitet wird. Durch das Walzen wird der Rohkautschuk fortdauernd in ähnlicher Weise beansprucht wie beim Strecken. Während aber der warme Kautschuk in der Zeit bis zum nächsten Durchgang sich wieder entspannt hat, seine Teilchen also immer wieder von neuem in unregelmäßiger Anordnung zwischen den Walzen hindurchgeführt werden, besitzen die Teilchen beim kalten Kautschuk immer die gleiche Orientierung, sie werden also immer wieder in gleicher Richtung beansprucht, was schließlich zu einer Zerreißen der Molekülverbände zu führen scheint.

Von besonderer Bedeutung für die Erkenntnis der Struktur des Kautschuks sind auch die Versuche H. Feuchters<sup>42)</sup> über die Quellung, bzw. Lösung gedehnten Kautschuks in organischen Lösungsmitteln. Aus der umfangreichen Arbeit können hier nur einige Versuche mitgeteilt werden.

Dehnt man einen Streifen Rohkautschuk bei einer unter 20° liegenden Temperatur, so daß die Dehnung „einfriert“ und legt man diesen „gereckten Kautschuk“ in Benzin, so beobachtet man, daß die Dehnung innerhalb kurzer Zeit bis auf einen kleinen Rest zurückgeht, dann erst setzt die viel langsamer vor sich gehende Quellung ein. Die Innenspannung gereckten Kautschuks ist also sowohl durch Wärme wie auch durch Lösungsmittel auslösbar und Feuchter schließt daraus, daß Beziehungen zwischen Lösungs- und Wärmeeffekten bestehen müssen, die als Kennzeichen für die Strukturelemente des Kautschuks von Bedeutung sind. Hieraus muß weiter gefolgert werden, daß Lösungsmittel auf gespannten Kautschuk ähnliche Wirkungen ausüben müssen wie Wärme, und Feuchter konnte in der Tat

<sup>36)</sup> Kolloidchem. Beih. 22, 63–94.

<sup>37)</sup> Kautschuk, Oktober 1925; 10.

<sup>38)</sup> Chem.-Ztg. 50, 353 [1926].

<sup>39)</sup> Kolloid-Ztschr. 36, 33.

<sup>40)</sup> Kautschuk, Oktober 1925; 11.

<sup>41)</sup> Kolloid-Ztschr. 35, 40–47.

<sup>42)</sup> Kautschuk, August 1926, 171–175.

zeigen, daß gereckter und belasteter Kautschuk sich zusammenzieht, sobald er in Benzin gelegt wird, und zwar um so weniger, je größer die Belastung ist. Geht man nun mit der Belastung noch weiter, spannt man z. B. den gereckten Kautschukstreifen fest ein, so daß eine Zusammenziehung unter allen Umständen verhindert wird, und legt ihn in diesem Zustande in Benzin, so tritt eine merkwürdige Erscheinung auf; der Kautschuk wird unlöslich und unquellbar. Feuchter führte den Versuch mit reinem, mit Hilfe von Petroläther aus Hevea Sheet durch mehrmalige Diffusion erhaltenen Kautschuk (Diffusionskautschuk, KD) aus. Ein Streifen von anisotropem KD mit einer Reckung von 2000% wurde auf einer Leiste unter äußerer Zugspannung fest eingespannt und in dieser Form mit der Befestigungsvorrichtung in Benzin gelegt. Die Breite des Bandes betrug vor dem Einlegen 1,5 mm, nahm im Anfang des Versuchs um  $\frac{1}{10}$ – $\frac{2}{10}$  mm zu und blieb dann konstant. Auch nach 6 Wochen wurde keine wesentliche Quellung mehr beobachtet, selbst die mechanische Spannung des Streifens blieb erhalten, während im Gegensatz dazu ungedehnter isotroper Diffusionskautschuk sich in etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden in Benzin vollständig auflöst.

Die wohl zuerst von W. O. Ostwald vertretene Ansicht, daß der Kautschuk ein zweiphasiges System darstellt, dessen Phasen sich nur in physikalischer Hinsicht unterscheiden, ist vor kurzem durch die Arbeiten

mehrerer Forscher bestätigt worden. Über Hausers Untersuchungen einzelner Latexkügelchen mit Hilfe des Mikromanipulators ist bereits oben berichtet worden. H. Feuchter<sup>43)</sup> gelang es, den Kautschuk durch Diffusion in organischen Lösungsmitteln in seine beiden Phasen zu zerlegen, welche von ihm als Diffusionskautschuk und als Gelskelett bezeichnet wurden. Das Gelskelett stellt eine häutige, braune Masse von lederähnlichem Charakter dar, die nur geringe Elastizität, aber große Festigkeit besitzt. Der durch Diffusion mit Hilfe von Petroläther dargestellte Diffusionskautschuk ist durchsichtig, farblos, hochelastisch und sehr empfindlich gegen Licht.

R. Pummerer<sup>44)</sup> ging bei seinen Arbeiten über die Zerlegung des Kautschuks in Fraktionen von einem besonders sorgfältig gereinigten Kautschuk aus, der mit Äther bei Zimmertemperatur behandelt wurde. Durch wiederholte Extraktion konnten 65–75% des Kautschuks in Lösung gebracht werden. Aus den Ätherlösungen wurde eine durchscheinende, sehr elastische Fraktion gewonnen (Äther-Sol-Kautschuk). Der in Äther unlösliche Anteil (Äther-Gel-Kautschuk) verbleibt nach dem Verdunsten des Äthers als bräunliche, feste, nervige Masse. Die Analysen beider Fraktionen stimmen auf die Formel  $(C_6H_8)$ . (Fortsetzung im nächsten Heft.)

[A. 345.]

<sup>43)</sup> Kolloidchem. Beih. 20, 30 u. ff.<sup>44)</sup> Kautschuk, April 1926, 85–88.

## Die aktiven Formen der Kieselsäure (das Silicagel) und deren Adsorptionsvermögen.

VON OTTO RUFF UND PAUL MAUTNER.

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 4. Nov. 1926.)

Das Ergebnis unserer Arbeit über die aktive Kohle bedurfte der Ergänzung durch einen Vergleich dieser Kohle mit den aktiven Formen der Kieselsäure, vor allem dem Silicagel und dessen Adsorptionsvermögen<sup>1)</sup>. Dementsprechend haben wir das Studium des Gels vor Jahresfrist aufgenommen. Seitdem sind verschiedene Arbeiten zu diesem Gegenstand der Öffentlichkeit bekanntgegeben worden, welche die aufgeworfenen Fragen so erschöpfend behandeln, daß wir uns zur Einstellung der eigenen Versuche bis auf weiteres veranlaßt gesehen haben. Wir benützen nun unsere Erfahrung und Literaturstudien, um einer Anregung der Schriftleitung folgend über den Gegenstand im Zusammenhang zu berichten. Eine Sichtung und kritische Würdigung der umfangreichen Literatur über das Silicagel, ein Hinweis auf das Ähnliche und Verschiedene in den Eigenschaften der aktiven Formen der Kieselsäure und des Kohlenstoffs dürfte auch für weitere Kreise von Interesse sein.

### Die aktiven Formen der Kieselsäure.

Das handelsübliche Silicagel ist ein amorphes, hydratisches Siliciumdioxid, dessen Wassergehalt durch Trocknen bis auf rund 10–2% verringert worden ist. Es ergaben z. B. zwei Gele des Handels folgende Werte:

I. 87,56%  $SiO_2$ ; 10,67% Wasser; 1,77% mit HF nicht flüchtige Oxyde.

II. 94,32%  $SiO_2$ ; 4,46% Wasser; 1,22% mit HF nicht flüchtige Oxyde.

Erst durch den Trocknungsprozeß hat das Gel die für die Adsorption von Gasen und Dämpfen nötige Capillar- bzw. Porenstruktur erhalten; es ist, wie einzelne Forscher

sich ausdrücken, „aktiviert“ worden. Das Gel kommt meist in farblosen oder durch einen Gehalt an Ferrihydroxyd gelb bis braun gefärbten, glasigen, mehr oder weniger durchscheinenden Stücken von etwa 2–4 mm Durchmesser in den Handel. Es ist spröde, läßt sich im Mörser leicht zerdrücken und auch zwischen den Zähnen zerbeißen. Seine Härte ist mit 4,5–5 bestimmt worden. (86, 24)<sup>2)</sup>.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Gels ist sein außerordentlich starkes Adsorptionsvermögen für Wasser. Es ist deshalb stark hygroskopisch, größere Stücke zerspringen knisternd, wenn sie mit Wasser überschichtet werden (Bhatnagar-Mathur-Effekt) (6). Auf der Zunge fühlt man ein Saugen und zugleich eine Wärmeentwicklung. Der Wassergehalt der oben analysierten Proben nahm bei Lagerung in verkorkten Flaschen nach 6 Wochen auf 10,65% ab, bzw. auf 5,30% zu. Das Wasseraufnahmevermögen ist von Aarnio (1), Guichard (25) und Berl (4) für verschiedene Temperaturen, Drucke und Sättigungsgrade des Wasserdampfes bestimmt worden.

Im Gegensatz zu dem eben geschilderten getrockneten Gel hat das frische, wasserhaltige Gel praktisch kein Adsorptionsvermögen für Gase und Dämpfe; ebenso ist in nichtwässrigen Lösungen praktisch nur die scharf getrocknete Gelform als Adsorbens zu gebrauchen. Wässrigen Lösungen gegenüber ist das Adsorptionsvermögen beider Gelformen prinzipiell nicht verschieden.

Ähnlich wirksam wie das aktive Silicagel sind auch manche der sogenannten „Porenkiesel“, welche als porös disperses Kieselsäuregerüst aus stark verkieselten Pflanzen durch die Zerstörung von deren organischer Substanz gewonnen werden können, aber hier und dort

<sup>1)</sup> Entspr. d. Ausführungen in dem Vortrag zu Nürnberg: „Aktive Kohle und ihr Adsorptionsvermögen“. Ztschr. angew. Chem. 1164 [1925].

<sup>2)</sup> Die Zahlen entsprechen den Literaturangaben am Schluß.