

dort bekanntlich schon in der ersten Generation, und der Europäer, der mit Tabak, Zucker und Zinn unter der Äquatorsonne sein Geld verdient, muß seine Kinder nach Europa schicken, weil sie dort unten das Klima nicht vertragen. Jene ungeheuerlichen technischen Probleme werden also von der weißen Rasse zu lösen sein, und zwar so zu lösen sein, daß die Tropenwärme nach den gemäßigten Zonen transportiert wird. Man kann sich vorstellen, daß man am Nil Sonnenkraftwerke baut. Soviel Eisen, wie man zu den Apparaten braucht, wird das gewöhnliche Erdreich elektro-thermisch hergeben, obzwär das Eisen so teuer sein wird wie heute das Platin. Man wird vielleicht das Nilwasser zersetzen und Wasserstoff gewinnen, der dann etwa in Quarzflaschen — denn Quarz wird man immer haben — auf Holzschiffen nach Europa gebracht werden wird, um damit die Häuser des Kurfürstendamms zu heizen. Es ist auch denkbar, daß man die Energie aus den Sonnenkraftwerken drahtlos verschickt. Derartige ungeheuerliche chemische und wirtschaftliche Probleme wird die weiße Rasse zu lösen haben, oder, falls sie es nicht kann, dürfte der Lauf der Weltgeschichte der werden, daß die weiße Rasse untergeht. Dann wird Spengler recht haben. Dann wird alles, was farbige Haut trägt und von Sonnenschein, Reis und Bananen leben kann, den Lauf der Weltgeschichte bestimmen und sich für die Unbill rächen, die mit den Kolonialzügen der Weißen verknüpft war. Die farbigen Menschen werden dann ihren Kindern von dem merkwürdigen Jahrtausend erzählen, in dem ihre tropische Heimat Gegenstand der Ausbeutung durch weiße Völker war, Völker, die nur deshalb leben und sich vermehren konnten, weil sich die Mineralschätze der Erde verminderten.

Anastasius Grün hat das Gedicht geschrieben, dessen erster Vers lautet:

Wann werdet ihr, Poeten,
Des Dichtens einmal müd?
Wann wird einst ausgesungen
Das alte ew'ge Lied?

und gegen Ende heißt es:

Und singend eint und jubelnd
Durchs alte Erdenhaus
Zieht als der letzte Dichter
Der letzte Mensch hinaus.

Dichter sind oft unbewußt die größten Realisten und sagen mit intuitiver Treffsicherheit kominende Dinge voraus. Aber für dieses Gedicht gilt das wohl kaum, insofern der letzte weiße Mensch in Betracht kommt. Der letzte weiße Mensch wird vielleicht ein Diplomingenieur sein oder ein Mitglied des Märkischen Bezirksvereins deutscher Chemiker, sicher aber kein Mann, dem es nach Dichten zumute ist oder der singend und jubelnd durchs alte Erdenhaus zieht, sondern ein Techniker, der als solcher verzweifelt um seine Existenz kämpfen wird.

Diese negative Jules Verneiadé, die ich mir erlaubt habe, hier vorzubringen, braucht in gegenwärtiger Zeit niemandem Sorge zu machen, denn einstweilen sieht es nicht danach aus, als sei der weiße Mann seiner Aufgabe nicht gewachsen. Man braucht sich nur zu vergewärtigen, was allein im letzten Vierteljahrhundert Chemie und Technik geleistet haben, um jener Götterdämmerung Europas vorzubeugen: Kaum hatte Crookes sein pessimistisches Buch geschrieben, als schon die Männer an der Arbeit waren, die mit Kalkstickstoff und bald darauf mit der Ammoniaksynthese die Stickstoff-industrie schufen und aus dem unendlichen Luftmeer Fruchtbarkeit über die Äcker der ganzen Welt gossen. Das Eisen geht zu Ende, aber die Leichtmetalle beginnen an seine Stelle zu treten. Das Erdöl schwindet, aber deutsche Chemiker schaffen vollwertigen Ersatz aus Kohle und beginnen einen Strich zu machen durch das geistlose angelsächsische Jagen nach etwa noch ergiebigen Erdölgebieten. Aus Quarz, den man früher nur zu kleinen Geräten schmolz, macht man große Platten und Geräte.

Daß derartige Werte an Wissen und Können in einer der schlimmsten Zeiten der Weltgeschichte geschaffen werden können, ist ein günstiges Omen für den Ausgang des großen Zukunftskampfes. [A. 331.]

Fortschritte in der Chemie und Industrie des Kautschuks.

Von Dr.-Ing. FRIEDRICH EMDEN, Helsingborg.

(Eingeg. 12. Dez. 1926.)

(Fortsetzung v. S. 428.)

Auf dem Gebiete der Vulkanisation und Vulkanisationsbeschleunigung sind besonders die Arbeiten von H. Feuchter zu nennen, dessen neue „Orthothiozonattheorie“⁴⁵⁾ wohl den bisher bedeutendsten Versuch zur Erklärung jener verwickelten Vorgänge darstellt, die sich in der Kautschukmischung beim Erhitzen unter dem Einfluß des Schwefels und der verschiedenen Beschleuniger abspielen.

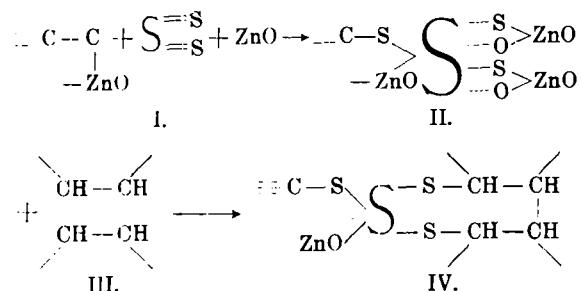
Während die „Polysulfidtheorie“ von Bedford und Scott zunächst die Bildung von Beschleuniger-polysulfiden annimmt, die aktiven Schwefel abspalten, der nun wieder mit dem Kautschuk unter Bildung von Thiozoniden reagiert, stellt Feuchter in seiner Theorie statt der drei aufeinanderfolgenden Reaktionen eine einzige „Vulkanisationsreaktion“ auf, die in einer durch chemische Valenzkräfte verursachten Bindung der kristalloiden festen Phase irgendeines Beschleuniger-systems mit der kolloiden Phase des Polyprens durch Vermittlung von thioziertem Schwefel besteht. Die Voraussetzung für den Vorgang der Vulkanisationsbeschleunigung (und damit für den Prozeß der Vulkanisation überhaupt) ist zunächst die Anwesenheit von zwei Stoffen, welche Feuchter die „Beschleunigungsbasis“

(mit saurer Funktion) und den Aktivator (als salzbildendes Oxyd oder Base) nennt. Beide zusammen bilden das „Beschleunigungssystem“. Als Beschleunigungsbasis können die verschiedensten organischen Stoffe dienen. Feuchter teilt sie in zwei große Klassen ein: die Carbosulhydrile und die Carbohydroxyle. Zu der erstgenannten Klasse gehören die meisten der heute bekannten Beschleuniger. Als Aktivator kommt für sie das Zinkoxyd in Betracht. Zu den Carbohydroxylen gehören die Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren. Die Aktivatoren dieser Klasse sind: Alkalihydroxyde, Magnesiumoxyd, Ammoniak und dessen Derivate und Bleioxyd. Hiernach ist die Beschleunigung der Kautschuk-vulkanisation durch Magnesiumoxyd oder Bleioxyd lediglich als ein Spezialfall der Carbohydroxylat-beschleunigung aufzufassen, wobei die natürliche Kautschukharzsäure als Basis dient. Feuchter unterscheidet weiter die einfache und die potenziert aktivierte Vulkanisationsbeschleunigung. Beim Vorgang der einfachen Vulkanisationsbeschleunigung erfolgt unter der Einwirkung der salzhählichen Verbindungen des einfachen Beschleunigungssystems auf Schwefel nach vorhergehender doppelter Dissoziation dieser Reaktionskomponenten die Bildung primärer Beschleuniger-

⁴⁵⁾ Kolloidchem. Beih. 20, 30 u. ff.

thiozonide, die unter weitergehender Reaktion sekundäre Beschleunigerthiozonide ergeben, die nunmehr mit den Kautschukmolekülen die Vulkanisate bilden.

Durch Zusätze von Metalloxyden oder Aminen kann eine weitere Steigerung der Beschleunigung erzielt werden. So ist z. B. bekannt, daß die Vulkanisationszeit einer durch Thiocarbanilid und ZnO aktivierten Kautschukmischung beträchtlich weiter herabgesetzt werden kann durch Zusatz von Anilin. Feuchter versucht diese „potenzierte Aktivierung“ aus dem allgemeinen Reaktionsprinzip der „mehrfaichen Atombeschwerung“ zu erklären. Hier nach lagern sich die potentiellen Aktivatoren an das zunächst gebildete Thiozonat an unter Bildung außerordentlich reaktionsfähiger labiler Orthothiozionate, welche als die wahren Beschleuniger der potenzierten Beschleunigung aufzufassen sind. Das im folgenden wiedergegebene Reaktionsschema enthält als Beschleunigungssystem ein Zinkmerkaptid und als potentiellen Aktivator Zinkoxyd:



(I = Zinkmerkaptid, II = Zinkorthothiozonat, III = Polyprenbrücke, IV = Vulkanisat.)

Die in diesem Schema gezeichnete Polyprenbrücke stellt einen Bestandteil des Feuchterschen Kautschukmoleküls (Polypren) dar. Nach seiner Auffassung besteht dieses „aus einem großen geschlossenen Ring, dessen Einzelglieder durch die Achter-Ringe des Oktans dargestellt werden, die durch gegenüberliegende Brückenbindungen je doppelt miteinander verbunden sind“. Das Vulkanisat dieses Reaktionsschemas besteht aus der Beschleunigerkomponente und der mit dieser durch die Valenzbindungen der Vulkanisationsreaktion verbundenen Polyprenkomponente. Die Beschleunigerkomponenten bilden infolge ihrer salzartigen Natur ein äußerst feines, festes Netz, ein Kristallnetz, während die Polyprenkomponenten in hochviscosem Zustand bestehen bleiben. Diese Netzkristallisation der Beschleunigerkomponente entspricht etwa der Phasenkristallisation gewöhnlicher Gele, mit dem Unterschied, daß durch die Netzkristallisation des Kautschukvulkanisats infolge der Hemmungen durch die hochviscose Masse des Polyprens ein weit höherer Betrag an potentieller Energie als innere Spannung bestehen bleibt, welche nach außen hin als Elastizität in Erscheinung tritt.

Einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis des Vulkanisationsproblems lieferten M. Le Blanc und M. Kröger⁴⁶⁾, welche durch Abkühlung von Rohkautschuk auf etwa -50° einen hochelastischen Körper erhielten, dessen Eigenschaften denen ausvulkanisierter Produkte entsprechen. Die gefundenen Bruchbelastungen waren z. B. von derselben Größenordnung wie die bei normaler Vulkanisation sich ergebenden Werte. Wurde der Rohkautschuk einer Untervulkanisation mit Schwefel unterworfen und nun abgekühlt, so zeigte sich eine Verbreiterung des Temperaturbereichs, innerhalb dessen der Rohkautschuk die Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks annimmt, nach oben hin. Bei fort-

schreitender Vulkanisation verschiebt sich dieser Temperaturbereich der guten elastischen Eigenschaften immer weiter nach höhern Temperaturen hin, bis zur Zimmertemperatur, wobei er sich jedoch auf Kosten der niederen Temperatur immer mehr einengt. Schließlich verschwinden bei Übervulkanisation die elastischen Eigenschaften auch bei Zimmertemperatur, eine Erscheinung, die allgemein bekannt ist. Ausvulkanisierte Produkte ergeben bei Temperaturen über 30° keine wirklich guten Eigenschaften mehr, und jenseits 60° erhält man nur noch einige kg Bruchfestigkeit.

Die Versuche zeigen, daß die Schwefelvulkanisation nichts grundsätzlich Neues in das Kautschuksystem hineinbringt, durch sie wird nur der Temperaturbereich, innerhalb welchem Rohkautschuk elastische Eigenschaften aufweist, nach oben hin verschoben. Le Blanc und Kröger nennen die durch Abkühlung auf -50° erfolgende Vulkanisation des Rohkautschuks „physikalische Vulkanisation“. Zur Erklärung dieser auffälligen Erscheinungen nehmen die Verfasser an, daß der Ostwaldschen Zweiphasentheorie entsprechend, innerhalb der verhältnismäßig schwach polymerisierten Hauptmasse des Rohkautschuks sich höher polymerisierte Anteile befinden, welche untereinander verbunden sind und so eine Art Gerüst bilden. Durch starke Abkühlung ballen sich die verschiedensten Teilchen stärker zusammen, es entstehen neue Gerüstzweige, welche eine Verbesserung der elastischen Eigenschaften bewirken. Ähnliche strukturelle Veränderungen treten den Verfassern zufolge auch bei der gewöhnlichen Heißvulkanisation auf. Den Übergängen beim reinen Kautschuk:

zähflüssiger Latex → Rohkautschuk → Kältevulkanisat, entsprechen bei der Heißvulkanisation durch Schwefel folgende Vorgänge:

Desaggregierter Rohkautschuk + S → Vulkanisat I (bei 140°) → Vulkanisat II (bei Zimmertemperatur).

Der Übergang von Vulkanisat I zu Vulkanisat II entspricht der physikalischen Vulkanisation des Rohkautschuks durch Abkühlung auf -50°.

Von besonderer Bedeutung für die Aufklärung der Vorgänge, die sich bei der Vulkanisation des Kautschuks abspielen, sind Versuche, welche O. Nauck und A. E. Lange⁴⁷⁾ angestellt haben. Sie untersuchten die allmähliche Veränderung der Löslichkeit des Kautschuks im Verlauf der Heißvulkanisation mit Hilfe der von O. Nauck ausgearbeiteten Chloroform-Extraktionsmethode und fanden, daß in der Vulkanisationskurve Knicke auftreten, die auf mehrere, teils nach-, teils nebeneinander verlaufende Reaktionen deuten. Die neue, diskontinuierlich verlaufende Vulkanisationskurve, von den Verfassern „Kautschuk-Vulkanisationskurve“ (K-V-Kurve) genannt, steht im Gegensatz zu der von Spence angegebenen „Schwefel-Vulkanisationskurve“ (S-V-Kurve), welche vollkommen geradlinig verläuft.

F. Kirchhof⁴⁸⁾ stellte Beziehungen zwischen Quellbarkeit und Vulkanisationsgrad fest. Benerkenswert ist, daß bei einer über das Optimum hinaus fort dauernden Vulkanisation wieder eine zunehmende Quellbarkeit stattfindet.

Über Versuche zur Darstellung des Weberschen „Dinitrokautschuks“ berichtete F. Emden⁵⁰⁾. Dieses, vor nunmehr 24 Jahren von Weber angeblich dargestellte Nitrosierungsprodukt konnte später weder von Harrys noch von Alexander erhalten werden.

⁴⁷⁾ Kolloid-Ztschr. 34, 297—304. ⁴⁸⁾ Gummi-Ztg. 88, 237—241.

⁵⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2522—2527 [1925].

Im Gegensatz zu den früheren Versuchen wurde diesmal bei niedriger Temperatur mit großem Überschuß von Stickstofftetroxyd und verhältnismäßig kurzer Einwirkungsdauer gearbeitet. Das hierbei in quantitativer Ausbeute erhaltene rein weiße Nitrosat unterschied sich, abgesehen von seiner Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_6N_2$, auch in seinen Eigenschaften wesentlich von dem von W e b e r beschriebenen Einwirkungsprodukt. Der Verfasser schließt aus seinen Versuchen, daß der W e b e r - sche Dinitrokautschuk nicht existenzfähig sein könne, und daß das Nitrosat $C_{10}H_{16}O_6N_2$ als das primäre Einwirkungsprodukt von N_2O_4 auf Kautschuk anzusehen sei.

Bei der Fabrikation von Kautschukwaren sind je nach dem verwendeten Rohstoff grundsätzlich zwei Verfahren zu unterscheiden. Die erste bis vor kurzem fast ausschließlich angewandte Methode benutzt als Ausgangsmaterial den aus dem Kautschukmilchsäft gewonnenen Rohkautschuk. Der wichtigste Vorgang besteht hier in der Herstellung der Mischung, wobei der Rohkautschuk zunächst auf angewärmtem Walzwerk mastiziert wird, um ihm dann, nach Überführung in einen plastischen Zustand, die für den besondern Zweck notwendigen Zusatzstoffe einzufüllen. Diese sind nicht lediglich Füllstoffe zur Verbilligung der Mischung, sondern dienen dazu, dem Kautschuk ganz bestimmte Eigenschaften zu erteilen. So unterscheidet man unter andern verstärkende Zusatzstoffe, welche der Kautschukmischung hohe Festigkeit erteilen (Gasruß, Magnesiumcarbonat), Pigmente zum Färben der Mischung (Goldschwefel, Eisenoxydfarben, organische vulkanisationsbeständige Farben), Weichmachungsmittel (Paraffin, Öle), organische Stoffe zur Beschleunigung der Vulkanisation und Verhütung der vorzeitigen Alterung, schließlich indifferente Füllstoffe (Kreide, Schwerspat, Talcum). Die Wirkungen, welche die außerordentlich zahlreichen Zusatzstoffe auf die Kautschukmischung ausüben, machen sich teils bereits nach dem Einmischen, teils während und nach der Vulkanisation bemerkbar und sind erst seit wenigen Jahren Gegenstand besonderer wissenschaftlicher Untersuchungen, deren Ergebnisse das bisher rein empirisch ausgeübte Mischungswesen auf eine wissenschaftliche Grundlage gestellt haben. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhange die Ausführungen W i e g a n d s⁵¹⁾ über das neuzeitliche Mischungswesen, bei dem sich vor allem das Bestreben geltend macht, neben der möglichst schonenden Behandlung des Rohkautschuks auf der Mischwalze nur Zusatzstoffe zu verwenden, welche der Mischung maximale mechanische Eigenschaften erteilen.

Unter den verstärkenden Füllstoffen hat sich der amerikanische Gasruß die erste Stelle erobert. Seine geringe Teilchengröße und sein niedriges spezifisches Gewicht sind wohl in der Hauptsache die Gründe für diese Ausnahmestellung, welche der Gasruß unter allen übrigen Zusatzstoffen einnimmt. Die günstigste Wirkung zeigt Gasruß bei Zusätzen von etwa 40 %, auf den Rohkautschuk berechnet. Le Blanc, Kröger und Klöz⁵²⁾ versuchten Beziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedener Rußsorten und ihrer Brauchbarkeit als Zusatzstoffe für Kautschukmischungen aufzufinden. Sie fanden, daß im allgemeinen einem guten Ruß eine geringe Dispersionsfähigkeit der rohen Ruß-Kautschukmischungen in Benzol und eine hohe Viscosität der Sole entspricht und umgekehrt. Bezüglich der Zusatzmengen an verstärkenden Stoffen wie Gasruß, Magnesiumcarbonat, Zinkweiß, Litho-

pone usw., welche die günstigsten mechanischen Eigenschaften von Kautschukmischungen hervorrufen, sei auf die Arbeit von H. W. Greider⁵³⁾ verwiesen. Derselbe Verfasser⁵⁴⁾ empfiehlt bei Verwendung sehr voluminöser Zusatzstoffe wie Magnesiumcarbonat einen Zusatz von Leim, wodurch eine bessere Verteilung des Füllstoffes erreicht wird.

Die geringe Teilchengröße ist das wichtigste Kennzeichen eines guten Zusatzstoffes. Die Herstellung einer Bleiglätte von außerordentlicher Feinheit durch die T. h. G o l d s c h m i d t A.-G.⁵⁵⁾ stellt einen bedeutenden Fortschritt dar. Dieses unter dem Namen Tegoglätté im Handel befindliche Bleioxyd wird durch Verdampfen von Blei und Oxydieren und Niederschlagen der Dämpfe erzeugt⁵⁶⁾. Durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen erhält die Thermatomic Carbon Co.⁵⁷⁾ einen Ruß von sehr geringer Teilchengröße. Sehr fein verteiltes Zinkoxyd, dessen Teilchen kleiner als $0,15\mu$ sind, empfiehlt die New Jersey Zinc Co.⁵⁸⁾.

Ein wichtiges Mittel zur Erzielung hochwertiger Vulkanisate ist die Anwendung von Vulkanisationsbeschleunigern. Auf der Suche nach neuen beschleunigenden Stoffen hat man in den letzten Jahren wieder zahlreiche Verbindungen gefunden, welche diese Eigenschaft in mehr oder minder starkem Maße besitzen und die Anzahl der bis heute bekannt gewordenen Beschleuniger geht bereits in die Hunderte. Es scheint aber, daß, nachdem man nunmehr fast alle organischen und anorganischen Stoffe auf ihre beschleunigende Kraft untersucht hat, hierin ein gewisser Abschluß erreicht worden ist. Es ist daher vielleicht von Interesse, eine kurze Übersicht über die bisher aufgefundenen Beschleuniger zu geben. Diese lassen sich sämtlich in 12 Gruppen einordnen:

1. Aldehyd-Ammoniakkondensationsprodukte (Aldehydammoniak und Homologe, Hexamethylentetramin);
2. Aldehyd-Aminkondensationsprodukte (Anhydroformaldehydanilin, Formaldehyd-p-toluidin, Acetalaldehydanilin);
3. Guanidinderivate (Diphenylguanidin, Triphenylguanidin, o-Tolylbiguanid);
4. Thioharnstoffe (Thiocarbanilid);
5. Thiophenole (Thiophenol);
6. Merkaptane;
7. Trithiocarbonate;
8. Dithiocarbamate (Pentamethylendithiocarbaminsaures Piperidin, Tetramethylthiuramdisulfid);
9. Xanthogenate (Zn-butylxanthogenat);
10. Dithiosäuren;
11. Merkaptothiazole (1-Merkaptobenzothiazol);
12. Nitrosoverbindungen (Nitrosophenol, p-Nitroso-dimethylanilin).

Die zur Zeit am meisten angewendeten Beschleuniger sind Diphenylguanidin (Vulkacit D, D. P. G.), Hexamethylentetramin (Hexa, Vulkacit H), Pentamethylendithiocarbaminsaures Piperidin (Vulkacit P) und Tetramethylthiuramdisulfid (Vulkacit Thiuram).

Vielfach verwendet man Gemische von Beschleunigern, sei es, daß man das bei einer Reaktion entstandene Rohprodukt keiner weiteren Reinigung mehr unterwirft, oder sei es, daß man Beschleuniger in reiner Form miteinander vermischt, etwa zur Erzielung besserer physikalischer Eigenschaften (Erniedrigung des Schmelzpunktes), oder zur Erhöhung der beschleunigenden Kraft. Zu den Stoffen der erstgenannten Art ge-

⁵³⁾ Ind. engin. Chem. 15, 504—512. ⁵⁴⁾ Ebenda 16, 151—155.

⁵⁵⁾ Engl. Pat. 220 318; 1924. ⁵⁶⁾ Engl. Pat. 189 132.

⁵⁷⁾ Can. Pat. 242 162. ⁵⁸⁾ Franz. Pat. 566 484; 1923.

hören die zuerst von Bedford hergestellten Einwirkungsprodukte von Schwefel auf gewisse organische Stoffe, z. B. Anilin und Formaldehyd, p-Nitrosodimethylanilin (S. J. Peacheys⁵⁹). Durch Erhitzen des rohen Einwirkungsprodukts von Schwefelkohlenstoff und Anilin auf 220° unter Einwirkung von Luft entsteht eine grünlich-braune Schmelze, welche nach dem Abdampfen des überschüssigen Anilins stark vulkanisationsbeschleunigend wirkt (Sheppard u. Doering⁶⁰); wirksamer Bestandteil ist hier 1-Merkaptobenzothiazol (G. H. Stevens⁶¹) vermischt stickstoffhaltige, über der Vulkanisationstemperatur schmelzende Verbindungen mit anderen Stoffen, wodurch niedriger schmelzende, feste Lösungen entstehen, die als Beschleuniger brauchbar sind als die hochschmelzenden Verbindungen. So erhält man z. B. aus 31 Teilen Diphenylguanidin (F. 147°) und 39 Teilen Tetraphenyltricarbodiimid (F. 173°) einen Beschleuniger vom Schmelzpunkt 120° (siehe ferner: British Dyestuff Corp.⁶²), Einwirkungsprodukt von 1 Mol p-Nitrosodimethylanilin auf 2 Mol β-Naphthol; Dovan Chemical Corp.⁶³), Einwirkungsprodukt von Diphenylguanidin auf 1-Merkaptobenzothiazol).

Die für vollständige Ausnutzung der beschleunigenden Kraft eines Stoffes notwendige feine Verteilung in der Kautschukmischung wird besonders gut durch flüssige Beschleuniger erreicht, welche nebenbei auch noch andere Vorteile bei ihrer Anwendung aufweisen (kein Verstäuben, bequemes Abmessen, Vulkacit T R). C. W. Bedford⁶⁴) sucht an sich schwer schmelzbare Beschleuniger, z. B. Hexamethylentetramin, dadurch in der Mischung zu verteilen, daß er sie in einer Flüssigkeit löst oder dispergiert. Die Goodyear Tire and Rubber Co.⁶⁵) schließlich läßt flüssige oder gasförmige Beschleuniger oder Lösungen von Beschleunigern von aktiver Kohle absorbieren und vermischt diese mit den Kautschukmischungen. Die Vulkanisation nach Peacheys mittels nacheinander erfolgender Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd auf Kautschukmischungen läßt sich durch Anwendung von 1,2-Naphthochinon beschleunigen (Peachey⁶⁶). M. Le Blanc und M. Kröger⁶⁷) schlagen als Ersatz für den bei der Kaltvulkanisation notwendigen Chlorschwefel Schwefelrhodanür vor. Die hiermit hergestellten Kautschukvulkanisate sollen vor den mit Lösungen von Schwefelchlorür hergestellten Waren den Vorzug größerer Haltbarkeit besitzen.

Auch hinsichtlich der Weichmachungsmittel hat man begonnen, systematische Untersuchungen anzustellen. W. N. Burbridge⁶⁸) unterscheidet zunächst zwei Arten von Erweichern, wahre Erweicher und Pseudoerweicher. Zu den erstgenannten Stoffen, welche eine Quellung des Kautschuks bewirken, rechnet er unter andern Bitumen und Kienpech, als Vertreter der zweiten Art, welche infolge der hohen Benetzungsfähigkeit die Agglomeration der Zusatzstoffteilchen verhindern, werden Vaselineöl, Parafin und Fettsäuren bezeichnet. Die Erweicher der ersten Art verleihen den Mischungen im allgemeinen gute physikalische Werte nach der Vulkanisation, während Vulkanisate, welche erweichende Stoffe der zweiten Klasse enthalten, besonders gute Alterungseigenschaften aufweisen. Von den Ergebnissen der

Arbeiten Burbridge sei noch folgendes mitgeteilt: Bei Zusatz von Mineralöl steigt die Festigkeit bis 1/2 %, um dann wieder zu fallen. Kienteer zeigt besonders in füllstofffreien Mischungen gute Wirkung, da hier sich die Benetzungsfähigkeit gut auswirkt. Harzöl hat stark erweichende Eigenschaften, die Festigkeit fällt jedoch bei Zusätzen über 2% ab. Olein- und Palmitinsäure sind stärkere Erweicher als ihre Glyceride und geben auch bessere Festigkeitswerte. Manche Erweichungsmittel üben eine konservierende Wirkung auf den Kautschuk aus, andere wieder schädigen die Haltbarkeit der mit ihrer Hilfe hergestellten Vulkanisate. Paraffin, Wachs und Vaseline zeigen günstige Wirkung, Kolophonium und Kienpech haben bei Zusätzen von etwa 5% schädlichen Einfluß auf die Alterung⁶⁹).

Im Gegensatz zu dem bisher fast allgemein angewendeten Verfahren zur Herstellung von Kautschukgegenständen, das den Rohkautschuk als Ausgangsstoff hat, stehen neuere Bestrebungen, welche darauf hinzielen, den Umweg über den Rohkautschuk auszuschalten und die Gegenstände direkt aus dem Latex herzustellen. Die hier erzielten Erfolge der letzten Jahre sind recht beachtenswert. Der Grundgedanke der meisten hierher gehörenden Verfahren ist der, den kraftverbrauchenden Vorgang des Mischens auf der Walze, der auch den Nerv des Kautschuks schädigt, dadurch zu umgehen, daß man die Zusatzstoffe dem Latex direkt zusetzt. Der schon vorher eingedickte Milchsatz kann nun auf verschiedene Weise weiter behandelt werden. Man kann das überschüssige Wasser z. B. dadurch entfernen, daß man dem Latex neben den üblichen Zusätzen Stoffe einmischt, welche Wasser adsorbieren (R. Dittmar⁷⁰)). Oder man entfernt das Wasser durch Eindampfen oder durch Koagulation (E. Cohen⁷¹)). Die getrocknete Masse oder das Koagulat kann nunmehr gefornt und vulkanisiert werden. Die Revere Rubber Co.⁷²) verwendet zur Herstellung von nahtlosen Waren aus Kautschukmilch Formen aus porösen Stoffen. Zur Erzeugung von Kautschukfäden und -bändern aus Latex wird dieser durch eine unterhalb der Koagulationsflüssigkeit angeordnete Düse in diese gedrückt. Die entstehenden Fäden werden durch das Koagulationsbad gezogen, wobei sie durch besondere Vorrichtungen voneinander getrennt gehalten werden. Hierauf gelangen sie nacheinander in verschiedene Bäder, Glycerin, Wasser, um schließlich durch die Vulkanisationsbäder, zuerst eine Beschleunigerlösung, dann eine Lösung von Schwefel in Benzol gezogen zu werden (W. A. Gibbons u. E. Hopkinson⁷³)).

Das Verfahren von Ph. Schidrowitz⁷⁴) (Vultexverfahren) unterscheidet sich von allen bisher genannten grundsätzlich dadurch, daß die Vulkanisation des Kautschuks in Lösung erfolgt. Natürlicher Latex wird unter bestimmten Bedingungen vulkanisiert. Hierbei findet keine Koagulation statt, sondern der Kautschuk bleibt im Serum dispergiert. Die Vulkanisation kann mit Alkalipolysulfiden oder mit fein verteilt Schwefel durchgeführt werden. Die Zusatzstoffe werden entweder vor oder nach dem Vulkanisieren zugesetzt. Der vulkanisierte Latex dient als Ausgangsstoff zur Herstellung der verschiedensten Kautschukwaren, insbesondere eignet sich das Vultexverfahren zur Anfertigung imprägnierter Stoffe und nahtloser Artikel. Die auf diese Art hergestellten Vulkanisate sollen ausgezeichnete physi-

⁵⁹) Engl. Pat. 113 570. ⁶⁰) Amer. Pat. 1 490 073.

⁶¹) Amer. Pat. 1 465 743. ⁶²) Engl. Pat. 218 854.

⁶³) Amer. Pat. 1 546 877. ⁶⁴) Can. Pat. 230 550.

⁶⁵) Amer. Pat. 1 511 984. ⁶⁶) Engl. Pat. 229 491.

⁶⁷) D. R. P. 408 306 u. 409 241.

⁶⁸) I. R. J. Transactions 1926, I, Nr. 6.

⁶⁹) Ind. engin. Chem. 1926, 18.

⁷⁰) Engl. Pat. 214 224. ⁷¹) Engl. Pat. 214 210.

⁷²) Amer. Pat. 1 542 388.

⁷³) Engl. Pat. 214 615. ⁷⁴) D. R. P. 391 635, 420 049.

kalische Eigenschaften und gute Haltbarkeit aufweisen. (Weitere Angaben über das aussichtsreiche Verfahren siehe E. A. Hauser⁷⁵).

Interesse verdienen ferner die Verfahren, welche den Kautschuk durch elektrische Kataphorese niederschlagen. Unter dem Einfluß der Potentialdifferenz zweier Elektroden wandern die Kautschukkügelchen des Latex zur Anode. Diese kann nach einem Patent der *Anode Rubber Co.*⁷⁶) aus einer drehbaren Trommel oder einem endlosen Metallband bestehen, auf denen der Kautschuk sich als zusammenhängende Haut niederschlägt. Um Gewebe, Papier und andere Gegenstände mit Kautschuk zu überziehen, verwendet man eine große flache Platte aus durchlässigem Material, in welcher die Anode eingebettet ist. Der mit Kautschuk zu überziehende Stoff wird über die Oberfläche der Platte gezogen (*Anode Rubber Co.*⁷⁷); siehe ferner S. E. Sheppard und L. W. Berlin⁷⁸), Elektroabscheidung von Kautschuk und Latex). H. Beckmann⁷⁹) gelang es, durch Koagulation von mit Schwefel versetztem Latex und Vulkanisation des nassen Koagulums unter Druck Kautschukplatten mit mikroskopisch feinen Poren herzustellen, welche als Filter oder elektrolytische Diaphragmen verwendbar sind.

Latex wird ferner bereits in der Papierindustrie verwendet, die Vulkanisation der dem Faserbrei zugesetzten Kautschukmilch erfolgt entweder durch Alkali-sulfid oder nach dem Peachey-Verfahren durch abwechselnde Behandlung mit Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff. Die auf diese Weise hergestellten Papiere, Pappen, plastischen Massen und lederartigen Stoffe sollen erhöhte Festigkeit aufweisen. (F. R. Kaye⁸⁰), Kaye's Rubber Latex Co.⁸¹); s. ferner R. Russell⁸²); über die industrielle Bedeutung von Kautschukmilchsaft siehe außerdem K. Gottlob⁸³ und A. v. Rosse⁸⁴). Die Verhütung des Verderbens der vulkanisierten Kautschukwaren ist von größter wirtschaftlicher Bedeutung. Nachdem man erkannt hatte, daß organische und anorganische Vulkanisationsbeschleuniger auch auf die Haltbarkeit der Vulkanisate einen günstigen Einfluß ausüben, suchte man nach Stoffen, welche diese Eigenschaft in erhöhtem Maße besitzen. Besonders in den letzten Jahren hat sich das Interesse solchen Konservatoren zugewandt. W. C. Gear und W. N. Jones⁸⁵) konservieren vulkanisierten Kautschuk, indem sie den Mischungen 1,8-Naphthylendiamin zusetzen, oder die Vulkanisate mit einer Lösung dieses Stoffes in Benzol oder Wasser bestreichen. H. A. Winkelmann und H. Gray⁸⁶) verwenden zu demselben Zweck Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Aminen, insbesondere solche, die nicht vulkanisationsbeschleunigend wirken, z. B. das Kondensationsprodukt aus Aldol und α -Naphthylamin (s. ferner *Nugatuck Chemical Co.*⁸⁷), Acetalhydianilin). Andere Stoffe, welche die vorzeitige Oxydation des vulkanisierten Kautschuks verhindern, sind: Phenylhydrazin, Nitroso- β -naphthol, p-Aminophenolhydrochlorid, n-Butynitril, Jodbenzol, Dichlorhydrochinon (*Nugatuck Chemical Co.*⁸⁸), Gerbsäure, Pyrogallol (*C. Pelizzola*⁸⁹)). Auch das

Bestreichen der fertigen Kautschukwaren mit Mischungen aus Glycerin und Benzaldehyd oder Lösungen von Zucker und Phenylhydrazin wirkt günstig auf die Erhaltung der elastischen Eigenschaften des Kautschuks (Robel und Fiedler⁹⁰).

Die wichtigsten Faktoren bei der Alterung des Kautschuks sind Licht und Luft. Werden diese vollständig ausgeschaltet, so weist vulkanisierter Kautschuk eine außerordentliche Beständigkeit auf. Dies ergibt sich auch aus einer Mitteilung von E. Kindtscher⁹¹) über fossilen Kautschuk, der in der mitteldeutschen Braunkohle an zwei Stellen aufgefunden wurde. In der Braunkohle der Cöthenener Gegend finden sich vereinzelt Gewirre von Fasergebilden von gelblich-brauner Farbe, weich und schmiegsam, die vom Bergmann „Affenhaare“ genannt werden. Die chemische Untersuchung ergab, daß diese Fäden aus vulkanisiertem Kautschuk mit etwa 1,3% gebundenem Schwefel bestehen. In den Braunkohlenlagern des Geiseltals bei Merseburg finden sich ähnliche Gebilde, die sich aber nach der Reinigung von der anhängenden Braunkohle mit Aceton und 10%iger Natronlauge im Gegensatz zu den „Affenhaaren“ der anhaltischen Braunkohle als hart und spröde erwiesen und aus vulkanisiertem Kautschuk mit 17,3% gebundenem Schwefel bestanden. Hier liegt also ein dem Hartkautschuk ähnliches Material vor. E. Kindtscher erklärt die Bildung dieser faserartigen Stoffe so, daß nach dem Absterben der Pflanzen der Kautschukmilchsaft in den Milchsaft führenden Gefäßen, die in den Pflanzen ein Netz kommunizierender Röhren darstellen, eintrocknet, so daß der aus Kautschuk bestehende Rückstand einen getreuen Abdruck des Milchsaftsystems darstellt. Die bei der Verminderung auftretenden Schwefelverbindungen bewirkten dann die Vulkanisation der Kautschukfäden. Während die Vulkanisation in der schwefelarmen Braunkohle der Cöthenener Gegend nur bis zum Stadium des Weichkautschuks vorschritt, ging sie unter dem Einfluß der an Schwefel reicher Kohle des Geiseltals bis zur Bildung von Hartkautschuk.

Zu den wichtigsten Arbeiten in den Laboratorien der Kautschukwarenfabriken gehören die Untersuchungen der zur Verwendung kommenden Rohstoffe. Ange- sichts der Tatsache, daß es bisher nicht gelungen ist, einen vollständig gleichmäßigen Standard-Plantagen-Kautschuk auf den Markt zu bringen, verdienen zuverlässige Methoden zur Wertbestimmung von Rohkautschuk das besondere Interesse der Kautschuktechniker.

Le Blanc und Kröger gaben bereits vor einigen Jahren in ihren Arbeiten über das Vulkanisationsproblem ein Verfahren an, um minderwertige und gute Kautschuksorten voneinander zu unterscheiden. Sie gingen hierbei von Lösungen von Kautschuk in Benzol aus, welche der Vulkanisation mittels Chlorschwefel, Schwefel oder nach Peachey (nacheinanderfolgende Einwirkung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff) unterworfen wurden. Die Zeit, in welcher nun das Kautschuksol zu einem Gel erstarrt (Gelbildungszeit), bildet ein Maß für die Güte des Kautschuks insofern, als ein hochwertiger Kautschuk eine kurze Gelbildungszeit aufweist und umgekehrt. W. Greinert und J. Behre⁹²) versuchten, dieses Verfahren in der Praxis anzuwenden. Im Gegensatz zu Le Blanc und Kröger verwendeten sie bei ihren Versuchen ungebrochenen Rohkautschuk. Als Gelbildungszeit wurde die Zeit angesehen, die vom Beginn des Zusatzes von Chlorschwefel bis zu dem Augenblick vergeht, wo beim Um-

⁷⁵) Gummi-Ztg. 40, 1357—1358.

⁷⁶) Engl. Pat. 223 188; Franz. Pat. 573 299.

⁷⁷) Engl. Pat. 223 189; Franz. Pat. 574 552.

⁷⁸) Ind. engin. Chem. 17, 711—714.

⁷⁹) D. R. P. 425 770. ⁸⁰) India Rubber Journ. 67, 233—236.

⁸¹) Engl. Pat. 210 199. ⁸²) Engl. Pat. 211 188.

⁸³) Gummi-Ztg. 39, 326—327.

⁸⁴) Ebenda, 611—612; 641—642.

⁸⁵) Amer. Pat. 1 532 398. ⁸⁶) Amer. Pat. 1 515 642.

⁸⁷) Engl. Pat. 220 320. ⁸⁸) Engl. Pat. 220 321.

⁸⁹) Giorn. Chim. ind. appl. 6, 59—60.

⁹⁰) Engl. Pat. 221 788. ⁹¹) Gummi-Ztg. 39, 5—7 [1924/25].

⁹²) Kautschuk, März 1926, 63.

kippen des Reagensglases das Gel gerade nicht mehr fließt. Die schon von den zuerst genannten Autoren gemachte Beobachtung, daß stark mastizierter Kautschuk erhöhte Gelbildungszeit aufweist, konnte von Greinert und Behre bestätigt werden, ebenso der Zusammenhang zwischen Gelbildungszeit und Vulkanisationsgeschwindigkeit. Die Verfasser machen darauf aufmerksam, daß bei Anwendung der Le Blanc-Kröggerschen Methode unbedingt mit wasserfreiem Benzol und Kautschuk gearbeitet werden muß, da durch Spuren von Feuchtigkeit der Chlorschwefel zersetzt wird und die Gelbildungszeit dadurch beeinflußt wird. Der durch die leichte Zersetzung des Chlorschwefels begründete Mangel der Methode kann durch Herstellung von Standard-Kautschuk-Lösungen mit bestimmter Gelbildungszeit, auf welche die Chlorschwefellösung eingestellt wird, ausgeglichen werden.

Ein anderes, verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Beurteilung der Qualität von Rohkautschuk besteht in der Bestimmung der capillaren Steighöhe von Kautschuksoleen. Greinert und Behre⁹³⁾ verwendeten bei ihren Versuchen Lösungen von Kautschuk in Benzol (0,5 : 100) und bestimmten anstatt der Steighöhe die Aufstiegsgeschwindigkeit an Filterpapier, welche mit der des reinen Lösungsmittels verglichen wurde. Es zeigte sich, daß je höher die Qualität eines Kautschuks, desto geringer die Aufstiegsgeschwindigkeit der Benzollösung ist. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnte auch ein Einblick in die Vorgänge gewonnen werden, die beim Mastizieren des Kautschuks stattfinden. Der Einfluß des Knetens ist in den ersten 5 Minuten erheblich stärker als in der darauffolgenden Zeit.

Zur Bestimmung des Plastizitätsgrades von Kautschuk dient der von J. Williams⁹⁴⁾ angegebene Apparat, der in folgender Weise angewendet wird: 500 g des zu untersuchenden Kautschuks werden 4 Minuten lang geknetet. Der Abstand der Walzen voneinander soll 2 mm betragen, die Temperatur der Walzen, welche mit Thermoelementen gemessen wird, beträgt 60°. Nach dem Abkühlen wird die Probe in den Apparat gelegt, wo sie bei bestimmter Temperatur (100°) durch zwei Metallplatten, von denen die obere durch Gewichte belastet ist, allmählich zusammengepreßt wird. In gewissen Zeitabständen wird die Dicke des Musters abgelesen, und die erhaltenen Werte für Zeit und Stärke werden graphisch aufgetragen. Die so entstehende Kurve entspricht der Gleichung

$$K = y \cdot x^n,$$

worin K eine für jede Kautschuksorte charakteristische Konstante ist, die von der Temperatur stark abhängt. y ist die Dicke des Musters und x bedeutet die Zeit. Die Zahl n hängt von den Dimensionen des Apparates ab. Man ist mit Hilfe dieser Vorrichtung auch instande, die Temperatur zu bestimmen, bei der ein Beschleuniger seine vulkanisationsbeschleunigende Kraft entfaltet.

Es liegt auf der Hand, daß das vorherige Mastizieren des Kautschuks bei der Plastizitätsbestimmung nach Williams einen Unsicherheitsfaktor darstellt, da die vorgeschriebenen Bedingungen wohl kaum genau eingehalten werden können. O. de Vries⁹⁵⁾ verwendet daher unmastizierten Rohkautschuk, von dem er 0,4 g zusammenpreßt und dessen Dicke er nach 30 Minuten mißt (D_{30}). Nach ihm verläuft die Eindrucksgeschwindigkeit nicht genau entsprechend der Formel von Williams.

⁹³⁾ Ebenda, Februar 1926, 29—31.

⁹⁴⁾ Ind. engin. Chem. 16, 362—364.

⁹⁵⁾ Mededeelingen van het Central-Rubberstation 44.

Behre und Greinert veröffentlichten eine Reihe von Versuchen, bei denen sie eine größere Anzahl von Rohkautschukproben in bezug auf Plastizität, Gelbildungszeit und capillare Steighöhe untersuchten. Aus den Tabellen ergibt sich, daß Plastizitätsgrad, Vulkanisationsgrad und capillare Steighöhe (als Maß für den „Nerv“) bei den einzelnen Rohkautschuksendungen stark schwanken, wovon selbst erste Sorten keine Ausnahme machen. Die hierdurch bedingten Fabrikationsschwierigkeiten müßten, wie Behre und Greinert betonen, die Rohkautschukhersteller veranlassen, ihre Gewinnungsmethoden zu verbessern und einen einheitlichen, wirklichen Standard-Plantagenkautschuk auf den Markt zu bringen.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Güte eines Vulkanisats ist die möglichst geringe Teilchengröße der verwendeten Zusatzstoffe. F. Kirchhoff⁹⁶⁾ schlägt vor, das Klopfvolumen, das durch Aufschlämmen einer Probe des Zusatzstoffes in einer geeigneten Flüssigkeit und Klopfen bis zum konstanten Volumen erhalten wird, als Maß für die Feinheit eines Zusatzmittels zu verwenden.

L. Hock⁹⁷⁾ versucht, Beziehungen zwischen dem Zermürbungswiderstand und der Hysterese eines Vulkanisats aufzufinden. Die von ihm entwickelte Formel gestattet, in erster Annäherung leicht zermürbbare von zermürbungsfesten Mischungen zu unterscheiden.

Derselbe Forscher⁹⁸⁾ hat einen Apparat zur Bestimmung der Rückprallelastizität von Kautschuk, Stahl und Gallerten konstruiert. Seine Wirkungsweise besteht darin, daß eine kleine Kugel aus bestimmter Höhe auf den plattenförmigen Probekörper herunterfällt. Infolge der Neigung desselben führt die Kugel einen Weitwurf aus, der als Maß für die Springelastizität dient.

Die künstliche Alterung von Kautschukvulkanisaten ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Fabrikkontrolle von Mischungen. Von den verschiedenen Verfahren zur Hervorrufung der beschleunigten Alterung hat sich dasjenige von J. M. Bierer und C. C. Davis⁹⁹⁾ am meisten bewährt. Die Versuche der Autoren ergaben, daß man bei vulkanisiertem Kautschuk durch Behandeln mit Sauerstoff unter Druck (20 kg/cm²) bei erhöhter Temperatur (60°) in 9—10 Stunden Alterungerscheinungen hervorrufen kann, die einer natürlichen Lagerung während eines Jahres entsprechen. In beiden Fällen konnten die gleichen Oxydationsprodukte festgestellt werden. Auf Grund ihrer Versuche beschreiben die Verfasser eine Apparatur zur künstlichen Alterung durch Druckoxydation.

Wenn die Ansicht von Bierer und Davis richtig ist, daß die Alterung von Kautschukvulkanisaten vorwiegend ein Oxydationsvorgang ist, so ist ihre Methode der künstlichen Alterung zweifellos berechtigt und dem Verfahren von Geer vorzuziehen, welcher die Alterung bei 70° unter gewöhnlichem Luftdruck vor sich gehen läßt. Es müßte sich dann bei vergleichenden Versuchen eine weitgehende Übereinstimmung zwischen künstlicher und natürlicher Alterung ergeben. C. R. Park¹⁰⁰⁾ zeigte jedoch an Versuchen, die er in dieser Richtung anstellte, daß in vielen Fällen die Erscheinungen der künstlichen Alterung während einer bestimmten Zeitspanne im Geer-Ofen und in der Bierer-Davis-Bombe von denen der natürlichen Alterung stark abweichen. Die Ursachen, welche die allmähliche Zer-

⁹⁶⁾ Kautschuk 1925, September, 17—18.

⁹⁷⁾ Ebenda, 14—17.

⁹⁸⁾ Ztschr. techn. Physik 6, 50—58.

⁹⁹⁾ Ind. engin. Chem. 16, 711—717; 17, 860—866.

¹⁰⁰⁾ Kautschuk, März 1926, 57—62.

störung des vulkanisierten Kautschuks bedingen, sind jedenfalls nicht ausschließlich oder auch nur vorwiegend im Einfluß des Luftsauerstoffs zu suchen. Zweifellos wirken z. B. auch das Licht (ultraviolette Strahlen!) und die Luftfeuchtigkeit in bedeutendem Maße bei der natürlichen Alterung mit, und solange es keine Methode der künstlichen Alterung gibt, welche alle Faktoren berücksichtigt, sollte man in der Auswertung der Ergebnisse der beschleunigten Alterung vorsichtig sein.

Der größte Teil der Kautschukwaren wird jedoch nicht durch natürliche Alterung, sondern durch Abnutzung für die besonderen Zwecke unbrauchbar. Die im Altkautschuk noch vorhandene unzersetzte Kautschuksubstanz wieder neuer Verwendung zuzuführen, ist ein dringendes Gebot der Volkswirtschaft. Das eigentliche Ziel der Kautschukregeneration, nämlich die Wiedergewinnung des Kautschuks in seiner ursprünglichen Form, ist bis heute noch nicht erreicht worden. Man muß sich vorläufig damit begnügen, die Kautschukabfälle durch geeignete Verfahren wieder in einen plastischen Zustand überzuführen, durch den sie befähigt werden, wieder Zusatzstoffe aufzunehmen. Regenerate haben daher mehr das Aussehen von unvulkanisierten Kautschukmischungen als von Rohkautschuk. Bei ihrer Bewertung spielt neben dem Nerv der Gehalt an Kautschuksubstanz die wichtigste Rolle.

Die Überführung des Altkautschuks in den plastischen Zustand erfolgt im allgemeinen durch Erhitzen der fein gemahlenen Abfälle in geschlossenen Gefäßen unter Zusatz von die Regeneration befördernden Stoffen. Eines der zur Zeit am meisten angewendeten Verfahren ist das zuerst von dem Engländer Marks angegebene „Alkaliverfahren“, bei dem die zerkleinerten faserhaltigen Abfälle mit Alkalilauge in Druckgefäßern erhitzt werden. Gleichzeitig mit der Plastizierung der Kautschuksubstanz wird auch eine Zersetzung der Faserstoffe herbeigeführt. Von den anderen zahlreichen Verfahren sei noch das „Löseverfahren“ erwähnt, bei welchem der Altkautschuk in organischen Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur gelöst, und, nach der Trennung von den Faserstoffen, aus seiner Lösung wieder ausgefällt wird. Nach dem Löseverfahren hergestellte Regenerate sind, im Gegensatz zum Alkaliregenerat, weicher und ärmer an Mineralstoffen. Der durch den Lösungsvorgang hervorgerufene hohe Gehalt an zersetzer Kautschuksubstanz macht sie jedoch für manche Zwecke weniger geeignet.

Von den in den letzten beiden Jahren patentierten Verfahren seien noch die folgenden mitgeteilt:

W. Wild¹⁰¹⁾ verwertet Altkautschuk dadurch, daß er die fein pulverisierten Abfälle mit Bleioxyd, Schwefel und Beschleuniger mischt und in Formen unter Druck erhitzt.

Durch Vermischen von Kautschukabfällen mit den Kondensationsprodukten aus Aldehyden und Aminen (z. B. aus Aldol und α -Naphthylamin) auf Mischwalzen erhält H. A. Winkelmann¹⁰²⁾ plastische Massen, welche wieder in Mischungen mit Rohkautschuk verwendet werden können.

Nach einem Verfahren der Rubber Regenerating Co.¹⁰³⁾ erhitzt man Kautschukabfälle mit einem Keton, das quellend auf Kautschuk wirkt, und einem schwefelbindenden Stoff im Autoklaven.

Zur Herstellung von Hautkautschuk wird pulverisierter Weichkautschukabfall in wässriger Lösung mit schwefelabgebenden Verbindungen, z. B. Alkalipoly-

sulfiden, unter Druck auf 140° erhitzt. Als Vulkanisationsbeschleuniger kann man Hexamethylentetramin und Aldehydammoniak verwenden (W. C. Geer¹⁰⁴⁾).

Terpentinölhaltige Stoffe erhält man durch trockene Destillation von vulkanisiertem Kautschuk und Behandeln des Destillats mit Natronlauge (A. Bray¹⁰⁵⁾), oder durch Destillation von Kautschuk oder Kautschukharzen (Ch. Danner¹⁰⁶⁾).

Angesichts der beispiellosen Entwicklung der Kautschukplantagen Südostasiens, welche den Rohkautschuk zu einem Bruchteil des Preises liefern, den er vor dem Kriege auf dem Weltmarkt erzielte, besitzt das Problem der Herstellung synthetischen Kautschuks heute nicht mehr in dem Maße das Interesse der Industrie wie vor etwa zwei Jahrzehnten oder während des Weltkrieges. Trotzdem bleibt das Problem für die Wissenschaft bestehen, und es ist anzunehmen, daß auch heute noch mit größter Ausdauer daran gearbeitet wird. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet, gibt es wohl kaum eine größere Aufgabe für die organische Chemie als die Synthese des Kautschuks.

Auf Grund von spektrographischen Untersuchungen wirft J. R. Katz¹⁰⁷⁾ die Frage auf, ob die Synthese des Kautschuks überhaupt schon gelungen sei. Es ist bekannt, daß der während des Weltkrieges in größerem Umfang durch Polymerisation des Dimethylbutadiens hergestellte Methylkautschuk bei weitem nicht die hervorragende Elastizität und Festigkeit des natürlichen Kautschuks besaß, es fehlte ihm, kurz gesagt, der „Nerv“. Die neueren spektrographischen Untersuchungen von Rohkautschuk und vulkanisiertem Kautschuk gestatten es, als wahrscheinlich anzunehmen, daß der Nerv des Kautschuks und seine Faserstruktur, die er in gedehntem Zustand annimmt, miteinander in engen Beziehungen stehen, und es lag nahe, auch synthetischen Kautschuk daraufhin zu untersuchen, ob er in gedehntem Zustand bei der Durchstrahlung mit Röntgenstrahlen Interferenzen ergibt, die auf eine Parallelorientierung seiner Teilchen schließen lassen. Katz untersuchte verschiedene Muster von synthetischem Kautschuk, darunter auch einen besonders stark dehbaren Methylkautschuk. Alle zeigten bei der Dehnung keine deutlichen Kristallinterferenzen, obwohl die Muster auf das 6-fache und mehr gedehnt wurden.

Aus diesen Versuchen zieht Katz den Schluß, daß die Synthese des Kautschuks bisher noch nicht gelungen ist. Es sind nur „kautschukähnliche“ Präparate hergestellt worden, welche entweder andere chemische Verbindungen oder andere Modifikationen des Kautschuks sein müssen, jedenfalls besitzen sie alle nicht die eigentümliche Struktur des Naturkautschuks, die sich bei der Dehnung durch charakteristische Interferenzerscheinungen verrät und die offenbar die Ursache seiner einzigartigen Elastizität ist.

Allerdings zeigen Versuche, welche L. Hock¹⁰⁸⁾ angestellt hat, daß gedehnter und stark abgekühlter Methylkautschuk, der mit einem Hammer zerschlagen wird, sich in der Dehnungsrichtung genau so spaltet wie natürlicher Kautschuk. Nur läßt sich die Dehnung des Methylkautschuks erst bei Temperaturen um —15° herum einfrieren und geht schon bei Erwärmung auf wenige Grade unterhalb des Gefrierpunktes wieder zurück. Katz glaubt jedoch nicht, aus diesen Versuchen

¹⁰⁴⁾ Amer. Pat. 1 507 594.

¹⁰⁵⁾ Franz. Pat. 579 171. ¹⁰⁶⁾ Franz. Pat. 579 276.

¹⁰⁷⁾ Kolloidchem. Beih. 23, 344—348.

¹⁰⁸⁾ Kautschuk, April 1926, 88—90.

¹⁰¹⁾ Engl. Pat. 222 016; 1924. ¹⁰²⁾ Amer. Pat. 1 532 213.

¹⁰³⁾ Amer. Pat. 1 510 706.

Hock auf eine Faserstruktur schließen zu müssen, um so mehr, als die röntgenoskopischen Untersuchungen keine Parallelorientierung verraten.

Besonders bemerkenswert sind die Versuche, welche Hock mit Vulkanisaten aus Methylkautschuk, Schwefel und Vulkacit P (88 : 10 : 2) anstellte. Diese weisen nämlich ein Verhalten auf, das weitgehend an das des natürlichen Kohlkautschuks erinnert. Dehnt man Muster des oben genannten Vulkanisats und kühl unter der Wasserleitung, so behalten sie ihre Dehnung, ziehen sich aber sofort wieder zusammen, sobald man sie nur wenig erwärmt. Auch Spaltbarkeit nach Einfrieren in flüssiger Luft ist vorhanden. Hock gibt folgende Deutung für diese Erscheinungen:

„Der geringere Polymerisationsgrad des künstlichen Kautschuks läßt im Sinne der Gleichrichtungstheorie auch nur eine entsprechend kleinere Anzahl geeigneter großer Moleküllaggregationen annehmen, welche die für die Betätigung von der Waalscher Kräfte erforderlichen Berührungsflächen bieten. Erst bei tieferer Temperatur reichen diese zur Fixierung des Dehnungszustandes aus. Bei der Vulkanisation desselben Mate-

rials entstehen größere Moleküllaggregationen, so daß man nun Verhältnisse anzunehmen hat, die in gewisser Parallele zur Struktur des unvulkanisierten Naturkautschuks stehen. Der synthetische Kautschuk tritt durch Vulkanisation also gewissermaßen in das strukturelle Stadium des Naturkautschuks ein.“ Hieraus ergibt sich nach Hock für die spätere Fabrikation synthetischen Kautschuks die Forderung, daß die Polymerisation z. B. aus dem flüssigen Dimethylbutadien so zu leiten ist, daß ebenfalls größere Moleküllvergesellschaftungen erfolgen.

J. R. Katz formuliert das Problem der Kautschuksynthese in folgender Weise: „Es sind Polyprene zu bereiten, die in gedehntem Zustand die gleiche Faserstruktur und ein ähnliches Röntgendiagramm aufweisen, wie alle natürlichen Kautschuke sie besitzen.“ Katz glaubt, daß gleichzeitig mit dem Gelingen dieser Aufgabe auch der „Nerv“ beim synthetischen Kautschuk auftritt, dessen Fehlen ihn bisher für die Technik unverwendbar machte. Die Synthese des Kautschuks ist also noch nicht gelungen, erst die weitere Aufklärung der Struktur des natürlichen Kautschuks wird uns die Wege hierzu weisen.

[A. 345.]

Analytisch technische Untersuchungen

Maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten.

Von J. LINDNER und FR. HERNLER.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck.)

(Eingeg. 16. Okt. 1926.)

Im Vorjahr hat der eine von uns in einer ausführlicheren Abhandlung¹⁾ ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse beschrieben und der Meinung Ausdruck gegeben, daß sich die Einrichtung zum Auffangen und Titrieren der Kohlensäure auch auf anderen Gebieten bewähren müßte. Da indessen das Verfahren wenig beachtet wurde und die Exaktheit der maßanalytischen Kohlensäurebestimmung in der Elementaranalyse nicht voll zur Geltung kam, schien es uns angezeigt, auf Grund der gesammelten Erfahrungen einen Apparat für die Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten auszuarbeiten und bekanntzugeben. Diese Mitteilung soll in kurzer Darstellung die Einrichtung, die Durchführung der Bestimmung und die erreichbare Genauigkeit wiedergeben, bezüglich der theoretischen oder experimentellen Begründungen wird stets auf die einschlägigen Stellen obiger Arbeit verwiesen.

a) Einrichtungen und Behelfe.

1. Zum Auffangen der Kohlensäure verwendet man $\frac{1}{10}$ n-Barytlauge mit einem Gehalt von 1 % Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zum Zurücktitrieren $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure mit 3% Bariumchlorid²⁾, als Meßgefäße 50 ccm-Büretten mit $\frac{1}{10}$ -Teilung, beide mit Schlauchverschlüssen und mit langen Spitzen von engem Lumen versehen³⁾. Vorratslösungen und Büretten sind in üblicher Weise zu geschlossenen Titriervorrichtungen mit Sicherung gegen Kohlensäurezutritt zu verbinden.

2. Als Indicator dient 0,1%ige Phenolphthaleinlösung, zum Entnehmen des Indicators ein Röhrchen mit Marke bei 0,3 ccm.

Ist der Titer beider Titriervolligkeiten in üblicher Weise genau ermittelt, so titriert man im unten beschriebenen Gefäß unter sorgfältigem Ausschluß der Zimmerluft 40 ccm der Lauge unter Zusatz von 0,3 ccm Indicatorlösung mit der Salzsäure in der Kälte auf schwach rosa. Daraus ergibt sich für die Salzsäure ein etwas größerer Titer, der den geringen Kohlensäuregehalt einschließt und der bei der Kohlensäurebestimmung zugrunde zu legen ist⁴⁾.

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 66, 305 [1925].

²⁾ I. e. S. 353 - 356. ³⁾ I. e. S. 357. ⁴⁾ I. e. S. 358.

3. Zur Herstellung eines gleichmäßigen Luftstromes kann ein Gasometer oder eine beliebige Vorrichtung gewählt werden.

4. Der eigentliche Kohlensäurebestimmungsapparat besteht aus dem Zersetzungssapparat a, dem Auffanggefäß b und dem Träger c nach Art der beigegebenen Skizze.

a) Der Sinn der Einrichtung geht von selbst aus der Figur hervor. Der Luftstrom wird von links durch ein Natronkalkrörchen zugeführt, die Säure zur Zersetzung des Carbonats fließt aus dem Tropftrichter mit Capillarröhre ab. Das Zersetzungskölbchen wird mit einer Drahtklammer am Apparat festgehalten und hat eine seitliche Abflachung, so daß es auf die Wagschale gelegt und das Carbonat, wenn erwünscht, unmittelbar eingewogen werden kann. Das aufsteigende Rohr ist weit, damit das Kondenswasser zurücklaufen kann, es ist ferner im oberen Teil mit einer Biegung an das Einleitungsrohr angelegt. Durch Anbringung einer Drahtligatur an dieser Stelle soll die Zerbrechlichkeit des Apparates behoben werden. — Die Vorrichtung kann unschwer auch improvisiert und besonderen Zwecken angepaßt werden.

b) Die größte Bedeutung kommt dem Apparateil b zu. Das Gefäß hat sich nach vielfacher Überlegung in dieser etwas absonderlichen Form ergeben und ermöglicht es, die Kohlensäure mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge quantitativ aufzufangen und unter Ausschluß der Zimmerluft zu titrieren. Die Röhren steigen in der Figur schräg von vorn nach hinten an und die Neigung kann ohne Unterbrechung des Luftstroms durch Drehen des Gefäßes um den wagrechten Schliff reguliert werden. Zum richtigen Funktionieren des Apparates ist die richtige gegenseitige Lage der Röhrenteile erforderlich, wie in der vorerwähnten Abhandlung eingehender angegeben ist.

Der Rauminhalt des Kölbchens ist rund 150 ccm, der ganze Fassungsraum der Absorptionsröhre ungefähr 50 ccm. Die Lauge wird aber nach Angabe der Figur so eingefüllt, daß der obere Teil der Absorptionsröhre nur zu rund einem Fünftel gefüllt ist. Die dazu erforderliche Flüssigkeitsmenge wird für das Gefäß durch Ausmessen bestimmt und soll 40—45 ccm betragen. — Die obere Öffnung des Kölbchens ist beim Gebrauch mit einem Natronkalkrörchen versehen. Der Kölbchenhals und der quer anliegende obere Teil der Einleitungsrohre werden ebenfalls mit einer Ligatur verbunden.

c) Der metallene Träger besitzt einen senkrechten Teil, der eine mit Stoff ausgelegte Rinne bildet und nach Angabe der Figur mit der aufsteigenden Röhre von a zusammen in