

Wissenschaftliche Fortschritte auf dem Gebiete des Kautschuks 1929/33.*

A. Naturkautschuk.

Von Prof. Dr. R. PUMMERER.

Chemisches Laboratorium der Universität Erlangen.

(Eingeg. 10. Januar 1934.)

Inhalt: 1. Der Kautschuk als billiger Rohstoff. 2. Der Latex. 3. Fraktionierung von Kautschuk. 4. Kristallisation von Kautschuk. 5. Der Zustand des Kautschuks in Lösungen und die physikalischen Versuche zur Bestimmung seines Molekulargewichtes. 6. Die chemischen Reaktionen des Kautschuks: a) Anlagerung von Halogenen, b) Reaktion des Kautschuks mit Tetrabromethan und Nitrosobenzol, c) Thermische Zersetzung des Kautschuks, d) Ozonspaltung des Kautschuks, e) Autoxydation, Alterungsschutz, f) Vulkanisation, Polymerisation.

1. Der Kautschuk als billiger Rohstoff.

Der Kautschuk ist in den letzten Jahren einer der billigsten Rohstoffe geworden. Während sich der Kilo-preis zwischen 1920 und 1926 mit starken Schwankungen wenigstens innerhalb derselben Größenordnung auf der Höhe von ungefähr 2,80 bis 3,50 M. hielt, ging er seit dieser Zeit um eine Zehnerpotenz herunter. Er betrug Mitte 1932 etwa 25 Pf. und liegt heute unter 50 Pf. Infolgedessen eröffnen sich die verschiedensten Möglichkeiten, diesen billigen Rohstoff für Zwecke heranzuziehen, an die man früher nie gedacht hätte, z. B. als Zusatz für Kaltasphalt, zum Überziehen von Hufeisen oder von Pflastersteinen. Die englische „Restriction“ des Jahres 1931 hat die Herstellungsziffer für Rohkautschuk nur von 850 000 t (1931) auf 649 000 t (1932) drücken können, weil die Holländer sich nicht an der Einschränkung der Produktion beteiligen und bei dieser Gelegenheit am Kautschukmarkt erfolgreich vorwärtsdrängten. Von holländischer botanischer Seite her sind auch große Fortschritte in der Menge und Qualität des erzeugbaren Latex durch Samenauslese und Züchtung gemacht worden, so daß eine weitere Überproduktion in den kommenden Jahren zu erwarten steht, wenn neue Plantagen in großem Ausmaß (auch in Südamerika) zapffähig werden. Nicht nur Amerika, auch Rußland will Kautschuk „im Lande“ erzeugen, nach dem Krieg die allgemeine Richtlinie, die dem Welthandel die schwersten Wunden schlägt. Der Anbau der Guajulepflanze, einer Komposite, die nach früheren Begriffen nur minderwertigen Kautschuk liefert, hat zugenommen, seit durch den Gebrauch der Vulkanisationsbeschleuniger und besseren Füllstoffe auch dieser Rohstoff zu hochwertigen Produkten verarbeitet werden kann. In Südrussland wird Naturkautschuk aus einer Chondrillaart (Tschingel) und aus Tau Sapys, einer aus Turkestan stammenden Pflanze, gewonnen. Außerdem wird in Russland aus Valutagründen synthetischer Kautschuk in ziemlichem Umfang hergestellt, ohne daß bei normalen Verhältnissen an seine Konkurrenzfähigkeit mit dem Naturprodukt auf dem Weltmarkt zu denken wäre.

Wissenschaftlich untersucht worden ist bisher ganz vorwiegend der Plantagenkautschuk aus *Hevea brasiliensis*, alle Angaben beziehen sich also auf diesen Stoff. Die technischen Verarbeitungsmöglichkeiten des Kautschuks haben nicht nur wegen des niedrigen Preises zugenommen. Auch in neuer Form wird der Kautschuk teilweise dargeboten, was auch der wissenschaftlichen Forschung zugute kommt. Mehr als früher findet man jetzt mit Ammoniak konservierte Kautschuk-

*) Der Bericht schließt an meine und A. Kochs Darstellung der Chemie des Kautschuks in Memmlers Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 184—295 (Hirzel, 1930), an, bringt aber auch kurz eine Reihe früherer Arbeiten, die zur Einführung des Fernerstehenden nötig sind.

milch (Latex) von 30—40% Kohlenwasserstoffgehalt im Handel. Außerdem wird auch sogenannter Revertex¹) von 70—80% Kohlenwasserstoffgehalt in den Tropen unter Zusatz von Schutzkolloiden durch Eindampfen von Kautschukmilch hergestellt. Beide erobern dem Kautschuk mehr neue Absatzgebiete als Klebstoff, als daß sie bisher der Gummiindustrie zu größeren Umstellungen Veranlassung gäben. Aber auch nach dieser Richtung bestehen manche Ansätze.

2. Der Latex.

Die Kautschukmilch (Latex) ist auch ein treffliches Ausgangsmaterial für wissenschaftliche Arbeiten, zumal sich hier das Eiweiß, das an der Oberfläche der Kautschukkügelchen adsorbiert ist, viel besser als im fertigen Rohkautschuk entfernen läßt. Dies geschieht nach R. Pummerer und H. Pahl²) durch wiederholtes Erwärmeln mit 2%iger Natronlauge auf 50° und folgendes Abkühlen, wobei der Latex aufrahmt. Zum Schluß wird er noch zur Entfernung des Alkalins der Dialyse unterworfen. Die meisten wissenschaftlichen Arbeiten sind mit diesem alkaligereinigten Kautschuk ausgeführt worden. Er hat auch als „Kabelkautschuk“, das heißt Isoliermaterial für Unterseekabel an Stelle von Gutta-percha ein gewisses Interesse³). Neuerdings ist die Entfernung von Eiweiß im Latex auch durch Trypsinverdauung gegückt⁴).

Die Natur der frischen Kautschukteilchen, die im Latex suspendiert sind, ist von H. Freundlich und E. A. Hauser, der zusammen mit der Metallgesellschaft, Frankfurt, das Revertexverfahren gefunden hat, mit Hilfe des Mikromanipulators genau studiert worden⁵). Die Hülle der Teilchen ist fest, auch nach Entfernung des Eiweiß mit Alkali. Der Latex ist also keine Emulsion,

¹) Über das Revertexverfahren s. E. A. Hauser, Kautschuk 3, 2 [1927]. Der Name röhrt daher, daß der Revertex beim Verdünnen mit Wasser wieder in den Zustand der Kautschukmilch zurückkehrt. Er läßt sich daher zu den gleichen Zwecken benutzen. Revertex = reversible latex. Andere Verfahren der Konzentration durch Zentrifugieren, Elektroosmose, Aufrahmen spielen eine geringere Rolle. Das Einengen des sonst so labilen Latex ist ein großer Erfolg der angewandten Kolloidchemie. Das Utermark-Verfahren (Zentrifugieren) liefert das Handelskonzentrat „Jatex“.

²) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2152 [1927]. In den Tropen genügt Behandlung mit kaltem Alkali, wie O. de Vries unabhängig von obigen Autoren gefunden hat. Beim ammoniakkonservierten Latex ist das Erwärmeln unerlässlich.

³) Siemens-Schuckert hat sich ein Verfahren schützen lassen, das Eiweiß für Kabelzwecke bei zerkleinertem Kautschuk durch Formalin unschädlich zu machen. Auch andere Verfahren sind geschützt.

⁴) W. H. Smith, Ch. Proffer Saylor, H. J. Wing, Bureau of Standards Journal of Research X, 479 (1933); s. b. krist. Kautschuk.

⁵) Zsigmondy-Festschrift, Ergbd. z. Kolloid-Ztschr. 36, S. 15.

wie man nach dem Ausdruck Kautschukmilch und nach dem Aussehen erwarten könnte, sondern eine Suspension. Die feste Hülle der Teilchen schließt aber einen hochviscosen Anteil an flüssigem Kohlenwasserstoff ein, der beim Anstechen der Hülle ausfließt. Der Latex wird bekanntlich auf den Plantagen mit organischen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure) koaguliert. Seine Haltbarkeit im unkonservierten Zustand ist gering, da er leicht koaguliert, und hängt von seiner Wasserstoffionenkonzentration ab. pH liegt nach *Freundlich* und *Hauser* bei 6,0–6,25, sehr genaue Messungen mit der Chinhydronelektrode röhren von *van Harpen* her^a). Die geringfügige Gelbfärbung des Latex, die bei fraktionierter Koagulation mit dem ersten Anteil fällt, führt von Spuren Carotin her^b).

3. Fraktionierung von Kautschuk.

Der nach dem Alkaliverfahren oder sonstwie von Eiweiß befreite Latex wird koaguliert und zur weiteren Reinigung nach dem Trocknen kalt oder warm im Soxhlet mit Aceton extrahiert, das die Harze herausholt. Nachher wird er in einem Überlaufextraktor mit Äther in Fraktionen zerlegt^c), wobei etwa 80% des Kautschuks in Lösung gehen, während der in Äther sehr schwer lösliche Gel-Kautschuk hinterbleibt. Die Sol-Kautschukfraktionen 2–4 zeigen recht ähnliche Viscosität und kaum einen Gang derselben, so daß man sie als nicht wesentlich voneinander verschieden ansprechen kann. Die Einheitlichkeit dieser Hauptmasse ist damit natürlich noch nicht gesichert, aber sie liegt im Bereich der Möglichkeit. Auch der Gel-Kautschuk, der von Äther nicht gelöst wird, enthält keine nennenswerten Mengen Stickstoff oder Sauerstoff. Im Benzol löst er sich nur allmählich zum Teil auf, dagegen rasch und fast vollständig, wenn man Piperidin oder aliphatische Basen zusetzt. Vielleicht wirken diese peptisierend auf minimale Eiweißspuren, die der Gel-Kautschuk möglicherweise noch enthält und die seine Lösung durch Ausbildung von Phasengrenzflächen erschweren. Scharfe chemische Unterschiede zwischen Sol- und Gel-Kautschuk haben sich bisher nicht feststellen lassen. Keiner von beiden zeigt in ungedehntem Zustand ein Röntgendiagramm. Die Anomalie der spezifischen Wärme beider ist bei 0° verschieden^d).

Die Fraktionierung von Rohkautschuk (Smoked Sheet oder Crepe) mit Lösungsmitteln ist der Reihe nach von *Caspari*, *Feuchter*, *Pummerer* mit *Andriessen*, *Gündel* und *Miedel*^e) und endlich von *Midgley* und *Henne* und *Renoll*^f) untersucht worden. Der Sol-Kautschuk läßt sich bei vorsichtiger Extraktion mit Petroläther oder Äther auch aus Rohkautschuk, am besten aus Crepe, zum größeren Teil herausholen, ohne daß der Stickstoffgehalt der ersten Fraktionen über 0,05 bis 0,15 ansteigt. Höhere Fraktionen können allerdings bis 0,5 und mehr Stickstoff enthalten. Es ist zu betonen, daß stickstofffreie Fraktionen von Sol-Kautschuk aus Alkali-Kautschuk

^{a)} The Electrometric Determination of the Hydrogen Ion Concentration in the Latex of *Hevea brasiliensis* and its applicability to technical problems, Varekamp & Co., Medan 1930.

^{b)} *Eaton* u. *Fullerton* fanden auf 100 g Crepe 2 mg Carotin (Chem. Abstracts 24, 3923), nach Rubber Res. Inst. Malaya Quart. Journ. 1, 135.

^{c)} *R. Pummerer*, *A. Andriessen* u. *W. Gündel*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1583 [1928].

^{d)} *M. Ruhemann* u. *F. Simon*, Ztschr. physikal. Chem. (A) 138, 1 [1928].

^{e)} Näheres über all diese Arbeiten s. meine Ausführungen im Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 200, und Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1588/91 [1928].

^{f)} *Journ. Amer. chem. Soc.* 54, 3343 [1932].

auch bei sehr langer Lagerung unter Ausschluß von Sauerstoff und Licht keine „Alterung“ und keinen Übergang von sogenanntem α -Kautschuk (löslich) in β -Kautschuk (unlöslich) zeigen. Man hat mehrfach von einem Gleichgewicht zwischen α - und β -Kautschuk gesprochen¹¹⁾, ohne daß aber bisher bei ganz reinen Präparaten darüber exakte Angaben vorliegen. Reiner Sol-Kautschuk, der unter Stickstoff eingeschmolzen ist, verändert innerhalb einer halb Jahren seine Löslichkeit in Äther nicht merklich. Er ist auch dann noch rasch und klar in Äther löslich. Wenn dagegen nur wenige Zehntel Prozent Stickstoff zugegen sind, wie hier bei den höheren Fraktionen aus Rohkautschuk, verliert der durch Extraktion gewonnene Sol-Kautschuk allmählich wieder seine Ätherlöslichkeit und gibt mit Äther eine trübe Quellung, die sich vielleicht erst nach Wochen unter Hinterlassung feiner Flocken auflöst. Ähnliche Erscheinungen können durch Autoxydation oder durch Belichtung von reinem Sol-Kautschuk hervorgerufen werden. In der Wärme scheint dagegen auch bei reinem Sol-Kautschuk eine Veränderung in der Richtung auf Gel-Kautschuk möglich zu sein¹²⁾. Vielleicht ist Gel-Kautschuk ein Polymeres von Sol-Kautschuk.

4. Kristallisation von Kautschuk.

Für eine Konstitutionsbestimmung des Kautschuks sind auch die ziemlich gleichartigen Fraktionen von Sol-Kautschuk 2–4 noch kein ideales Ausgangsmaterial, da die gleiche Viscosität kein Beweis für die chemische Einheitlichkeit ist. Darum hat es nicht an Versuchen gefehlt, kristallisierten Kautschuk darzustellen. Bekanntlich gibt der Rohkautschuk nach *I. R. Katz*¹³⁾ bei plötzlicher sehr starker Dehnung im Röntgenbild ein Faserdiagramm, das ihn als weitgehend kristallisiert erweist. Im entspannten Zustand verschwindet es wieder. Daß ohne Dehnung keine Interferenzen auftreten, kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit damit erklären, daß die Kristallite dann ungeordnet und in einer beigemengten ölichen Kohlenwasserstofffraktion gequollen sind. Der letztere Umstand ist wohl auch die Ursache der Elastizität hier wie bei gequollener ungedehnter Gelatine. Da gedehnte Gelatine ebenfalls ein Faserdiagramm zeigt, ist diese Parallele bei Erklärungsversuchen für die Elastizität des Kautschuks doch sehr zu beachten, ebenso wie die mit warmem Polystyrol, wo ebensowenig wie beim Eiweiß Doppelbindungen in der Kette vorhanden sind. *K. H. Meyer* und *H. Mark*¹⁴⁾ haben aus der genauen Röntgenaufnahme des gedehnten Kautschuks das Modell einer Kette mit cis-ständigen Kohlenstoffbrücken zwischen den Doppelbindungen errechnet, dem einige Wahrscheinlichkeit zukommt. Daß es außerdem noch die Elastizität durch Zusammenschlügen der vorher ausgezogenen Spirale^{14a)} nach der Entspannung versinnbilden kann, ist eine Annahme, die später wieder verlassen worden ist¹⁵⁾. Bei der Guttapercha nehmen

¹¹⁾ Vgl. Handbuch S. 208. *P. Bary* u. *E. Fleurent* sowie *P. Bary* u. *E. A. Hauser* haben vor allem über Veränderungen des Aggregationszustandes von Kautschuk gearbeitet. Siehe z. B. Kautschuk 4, 96 [1928]. Vgl. auch *H. Staudinger* u. *H. F. Bondy*, LIEBIGS Ann. 488, 157 [1931].

¹²⁾ *R. Pummerer*, Kautschuk 5, 130 [1929]; ferner *W. H. Smith*, *Saylor* u. *Wing*, a. a. O., S. 481. *H. Staudinger* u. *O. Leupold*, Buch S. 443. Analoge Erscheinungen bei Balata, dieselben, Buch S. 420. (Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose —, Springer 1932.)

¹³⁾ Naturwiss. 13, 710 [1925]; eine vorausgegangene Vorhersage dieses Effekts stammt von *L. Hock* (Kolloid-Ztschr. 35, 40 [1924]). ¹⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1939 [1928].

^{14a)} *H. Fikentscher* u. *H. Mark*, Kautschuk 6, 2 [1930].

¹⁵⁾ *K. H. Meyer*, *v. Susich*, Valkó, Kolloid-Ztschr. 59, 208 [1932].

Meyer und *Mark* nach dem Röntgenbild trans-Stellung der Dreikohlenstoff-Brücken an den Doppelbindungen an^{15a)}. Präparativ hat sich der gedeckte, weitgehend kristalline Kautschuk noch nicht für die Gewinnung von reinen kristallinen Kautschukpräparaten auswerten lassen.

R. Pummerer und *A. Koch* haben schon vor den Versuchen von *Katz* 1924 einen „kristallisierten Kautschuk“ in geringen Mengen erhalten¹⁶⁾. Er entstammte einer Probe Hevea-Plantagenkautschuk (Smoked Sheets), der von der Firma Metzeler, München, bezogen war, und kristallisierte aus den letzten Mutterlaugen bei der Fällung einer Benzollösung mit Alkohol aus. Eine neue Untersuchung von *R. Pummerer* und *G. von Susich*¹⁷⁾ an den alten Kristallen hat ergeben, daß es sich um Guttapercha handelt, da sie dasselbe Diagramm und den gleichen Umwandlungspunkt zeigen, die inzwischen an der Guttapercha festgestellt worden sind. Wiederholte Versuche, aus Latex dieselben Kristalle zu erhalten, schlugen fehl, so daß eine Verunreinigung des damals verwendeten technischen Rohkautschuks nicht ausgeschlossen erscheint.

Gefrorener Kautschuk. Bei tiefer Temperatur (unter 10°) lange gelagerte Platten von Rohkautschuk werden sehr steif und sind dem Techniker als „gefrorener Kautschuk“ schon länger bekannt. Ihre Röntgenuntersuchung¹⁸⁾ zeigte, daß sie im ungedehnten Zustand bereits kristalline Anteile enthalten, die bei dem länger gewalzten und reineren Crepe einen bedeutenden Anteil der Gesamtmasse ausmachen können. Auch hier war es noch nicht möglich, den kristallisierten Anteil etwa mit Lösungsmitteln herauszupräparieren. *A. van Rossem* und *J. Lotichius*¹⁹⁾ haben aber in eingehender Untersuchung den „Schmelzpunkt“ der kristallisierten Anteile — eingebettet in die Hauptmasse, wie sie waren — zu etwa 37° festgestellt. Da es sich bei diesem „Schmelzen“ um eine Auflösung im umgebenden amorphen Dispersionsmittel handelt, liegt dieser Schmelzpunkt sicher unter dem der reinen Kristalle. Der gereckte Kautschuk läßt die Röntgeninterferenzen verschwinden, wenn man ihn einige Zeit auf etwa 60° erwärmt. Die Kristalle des gereckten und des gefrorenen Kautschuks sind röntgenographisch dasselbe.

Ein großer Fortschritt der Kautschukforschung scheint kürzlich *W. H. Smith*, *Ch. Proffer Saylor* und *H. J. Wing* am Bureau of Standards gelungen zu sein²⁰⁾. Durch Tieftkühlung der Ätherlösungen von Sol-Kautschuk haben sie ausgeprägte Kristalle, nämlich doppelbrechende, in Sphärolithen angeordnete Nadelchen erhalten. Sie lassen sich isolieren, ihre Analyse entspricht der Formel $(C_5H_8)_x$, sie sind elastisch und schmelzen unabhängig von Darstellung und Ausgangsmaterial bei 9,5—11°. Sie sind also offenbar von den obigen Kristallen vom Schmelzpunkt 37° verschieden, und man darf ihrer weiteren Untersuchung mit größtem Interesse entgegensehen. Nach den ausgeführten Makronanalysen zu urteilen sind schon mehrere Gramm des kristallisierten Kautschuks hergestellt worden, so daß seine chemische Untersuchung durchaus möglich erscheint. Die Reinigung des Kautschukkohlenwasserstoffs von Eiweiß erfolgte durch Trypsinbehandlung von Latex bei 37°. Aus dem eiweißfreien Kautschuk wurde

^{15a)} „Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe“, Leipzig 1930, S. 204.

¹⁶⁾ LIEBIGS Ann. 438, 294 [1924].

¹⁷⁾ Kautschuk 7, 117 [1931].

¹⁸⁾ J. R. Katz u. K. Bing, diese Ztschr. 38, 439 [1925].

¹⁹⁾ Kautschuk 5, 2 [1929].

²⁰⁾ E. A. Hauser u. H. Mark, Kolloidchem. Beih. 22, 90 [1926].

²¹⁾ A. a. O.

durch Äther der Sol-Kautschuk extrahiert und dessen sehr verdünnte Lösungen 1 : (2500—3500) bei —60° in absolutem Äther möglichst langsam zur Kristallisation gebracht. Die Kühlung erfolgte in zwei ineinandergestellten Dewargefäßen. Die Beobachtung der Kristallbildung geschah in einer langgestreckten vertikalen, unten mit Fenster versehenen Zelle aus Pyrexglas, die in einem ebensolchen unten mit Planfenster versehenen Dewargefäß stand. In die Zelle hinein wurde während der Kristallisation die allseitig passend verkleidete optische Apparatur eingetaucht, mit der zahlreiche mikrographische Aufnahmen gemacht worden sind. Das polarisierte Licht fiel von unten durch die Fenster ein. Der Durchmesser der erhaltenen Sphärolithe überschritt manchmal 0,5 mm. Die Isolierung der Kristalle erfolgte durch Dekantieren des überstehenden Lösungsmittels und Verdampfen des anhaftenden Restes in der hochevakuierten Zelle.

Es steht zu hoffen, daß dieser kristallisierte Kautschuk, über dessen Viscosität und Vulkanisierbarkeit noch nichts gesagt wird, einheitlich ist. Damit rückt dieser Kautschuk in eine Linie mit der Guttapercha, deren Identität mit der ebenfalls kristallisierten Balata durch Röntgenuntersuchung gesichert ist^{21a)}. Freilich stellt auch die Konstitutionsaufklärung dieser kristallisierten Stoffe der analytischen Kunst des Organikers noch schwere Aufgaben. Man kennt zwar den Bauplan, aber noch nicht die Kettenlänge und die Endglieder. Leider bürgt im Gebiet der hochmolekularen Stoffe auch der kristallisierte Zustand noch nicht unbedingt für das Vorliegen eines einheitlichen chemischen Individuums, wie aus *Staudingers* Arbeiten über die Polyoxyethylene hervorgeht. Soviel man bis jetzt überblicken kann, existieren also zwei Arten von Kautschuk, der ohne Dehnung kristallin ist: der aus der tiefgekühlten Ätherlösung von Sol-Kautschuk (Schmelzpunkt etwa 10°) und der im gefrorenen Crepe (Schmp. über 37°). Man kann der Versuchung kaum widerstehen, diese beiden Temperaturpunkte mit zwei Eigentümlichkeiten des gedeckten Kautschuks in Beziehung zu setzen. Im eiskalten Wasser verliert gedeckter Kautschuk seine Elastizität und wird steif. Bei 60° verschwinden die Kristallinterferenzen bei der Röntgenaufnahme und der Kautschuk wird weich.

5. Der Zustand des Kautschuks in Lösungen und die physikalischen Versuche zur Bestimmung seines Molekulargewichts.

Das besonders große Interesse, das dem Zustand des in organischen Lösungsmitteln gelösten Kautschuks zukommt, ist nicht nur kolloidchemischer Art, sondern beruht auf der großen Bedeutung dieser Frage für die Molekulargewichtsbestimmung. Diese ist auf chemischem Weg durch einwandfreien Nachweis bestimmter Endgruppen und deren quantitative Erfassung bisher noch nicht möglich. Deshalb hat sich ein großer Teil der Forschungsarbeit auf die physikalische Untersuchung der Lösungen (Viscosimetrie, Kryoskopie usw.) konzentriert.

H. Staudinger hat mit zahlreichen Mitarbeitern das Gebiet der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe bearbeitet und besonderen Nachdruck auf die Untersuchung des Polystyrols gelegt, das als Modell des Kautschuks zu werten sei und dessen Viscosität auf denselben Ursachen wie die des Kautschuks beruhen müsse. Er hat an kettenförmigen Paraffinen ein sehr wichtiges Gesetz entdeckt, das Beziehungen zwischen Vis-

^{21a)} Die Identität gilt nur für die kristallisierten Präparate, nicht für die Handelsprodukte.

cosität und Kettenlänge herstellt²²⁾ und in dieser Reihe die Viscosität eines beliebigen Gliedes aus einer Konstante K_m zu berechnen gestattet. *Staudinger* hat seine Ansichten über die Kettenlänge der Hochmolekularen aus diesem Gesetz auf der Grundlage von Viscositätsbestimmungen hergeleitet und in den verschiedensten Zeitschriften so vielfache Zusammenfassungen seines Standpunktes und seiner Beweisführung gegeben, zuletzt auch in dieser Zeitschrift²³⁾ und in einem Buch²⁴⁾, daß ich sie als bekannt voraussetzen darf. Styrol läßt sich im Gegensatz zu Isopren zu Polymeren verschiedener Molekülgrößen polymerisieren, die sich noch kryoskopisch messen lassen. Bei diesen „Hemikolloiden“, die noch nicht typisch hochkolloidale Lösungen geben, wird das obige Viscositätsgebot, die Abhängigkeit der Viscosität von der Kettenlänge, wiedergefunden, wobei in die Kette jeweils zwei Kohlenstoffatome des Styrols eingehen²⁵⁾. Von den Hemikolloiden wird dann mit Hilfe dieser Reihenkonstante K_m auf die Kettenlänge der hochkolloidalen Polystyrole extrapoliert, bei denen keine kryoskopischen Messungen mehr möglich sind. Dieses Vorgehen setzt voraus, daß das *Staudingersche* Gesetz bis zu beliebigen Molekülgrößen bzw. -längen gültig sei, was *Staudinger* als selbstverständlich annimmt. Die Gültigkeit dieser Voraussetzung ließ sich bei den Polystyrolen weder kryoskopisch noch chemisch prüfen.

Beim Kautschuk konnten Hemikolloide nicht durch Synthese vom Isopren aus, sondern nur durch thermischen Abbau von Kautschuk gewonnen werden. In tagelang kochenden Lösungen von Kautschuk in Benzol oder Xylol wird dieser schließlich bis zu einer bestimmten Viscosität „thermisch abgebaut“, die bei dem in Benzol entstehenden Derivat noch höher ist als bei dem in dem höher siedenden Xylol entstehenden. Die von *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*²⁶⁾ isolierten Abbauprodukte enthielten allerdings 1—1,5% Sauerstoff. Die beiden hemikolloiden Kautschukpräparate dienten zur Errechnung der Reihenkonstante K_m , die gegen Veränderungen am Molekülende nicht sehr empfindlich zu sein scheint^{26a)}. So zeigen auch Polystyrole und die durch endständige Oxydation daraus hervorgehenden Carbonsäuren etwa die gleiche Viscosität, ein Umstand, der *Staudinger* veranlaßte, die Formel der vielgliedrigen Ringe aufzugeben. Denn dann müßte durch oxydative Öffnung des Ringes eine doppelt so lange Kette entstehen. Auch Cis- und Transverbindungen gleicher Molekülgröße zeigen keinen Unterschied der Viscosität. Aus der obigen Konstante K_m für die Proprenreihe errechnet dann *Staudinger* wieder durch Extrapolation die Molekulargewichte von Kautschuk oder Balata (Guttapercha), die er ungefähr zu 120 000 bzw. 51 000 angibt. Für Sol-Kautschuk berechnet er 53 000. In seinen späteren Untersuchungen über die Viscosität hat *Staudinger* den Sauerstoff aufs peinlichste ausge-

²²⁾ $\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M$, wobei $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ die spezifische Viscosität ist, c die „Grundmolarität“ der Lösung, bezogen auf C_5H_8 , $C_6H_5C_2H_3$ usw., und M das Molekulargewicht.

²³⁾ 45, 276 [1932].

²⁴⁾ S. Fußnote 12 Schluß.

²⁵⁾ Dieser übersichtliche Bau des Styrols wird allerdings, z. B. von *W. H. Carothers* und *F. J. van Natta*, als nicht erwiesen angesehen, s. Lit. unter Fußnote 28.

²⁶⁾ LIEBIGS Ann. 468, 1 [1929].

^{26a)} Sie ist nach *St.* nur von der Kettenlänge abhängig und bei den hemikolloiden Abbauprodukten von Kautschuk wie Guttapercha gleich, nämlich $3,4 \cdot 10^{-4}$, bei Hydropolypropenen nur wenig niedriger. Dies wurde auch am Squalen und Hydro-squalen bestätigt. Auch Cis-Trans-Isomere der Ölsäurerreihe zeigten keinen Unterschied der Viscosität. Buch S. 397.

schlossen und dadurch besonders hohe Viscositäten erzielt, was durch Ausschluß des Tageslichtes noch gesteigert wird. Denn in Gegenwart von Licht ist der Kautschuk besonders sauerstoffempfindlich. *Staudinger* glaubt, daß die empfindlichste Stelle des Kautschuks an einer Allylbindung in der Mitte der langen Kette liegt und hat versucht, durch gemessene Spuren von Sauerstoff, Brom usw. die Kettenlänge zu halbieren. Eine derartige chemische Bestätigung der Bestimmung der Kettenlänge ist aber nie gelungen. Auch beim Polystyrol war es nicht möglich, etwa durch Anlagerung von gemessenen Spuren Brom an die endständige Doppelbindung die hohen Molekulargewichte zu bestätigen.

Eine besonders gute Stütze dafür, daß die Kettenlänge und nicht etwa die Doppelbindungen (durch Aggregationswirkung *van der Waalsscher Kräfte*) die Ursachen der Viscosität sind, haben *H. Staudinger* und *O. Leupold* in der Hydrierung der Balata beibringen können^{26b)}. Sie haben in einem Fall eine Hydrobalata gewonnen, deren Viscosität nicht hinter der der Balata zurückbleibt, während beim Kautschuk und Hydrokautschuk der Unterschied größer ist (3 : 2). Freilich ist bei jeder Hydrierung dieser Kohlenwasserstoffe die Gefahr nicht ausgeschlossen, daß Polymerisation¹²⁾ und Hydrierung nebeneinander herlaufen und die Kettenlänge und der Molekülbau der gleich viscosen Hydrobalata anders sind als die der Ausgangsbalata. Die Hydrobalata ist im Gegensatz zur Balata nicht kristallisiert. Die Hydrierungen wurden mit Nickel bei 130° ausgeführt. Die dabei herrschende Hauptgefahr eines thermischen Abbaues hat sich durch Erhöhung der Hydrierungsgeschwindigkeit mit Hilfe von sehr viel Katalysator vermeiden lassen. Auf jeden Fall ist das sehr bemerkenswerte Ergebnis gesichert, daß es gesättigte Kohlenwasserstoffe von sehr großer Viscosität gibt, die hinter der ungesättigten Naturprodukte nicht zurücksteht. Dagegen ist das Molekül der hydrierten Balata im Gegensatz zu dem mit Doppelbindungen beladenen Naturprodukt gegen thermischen Abbau äußerst beständig.

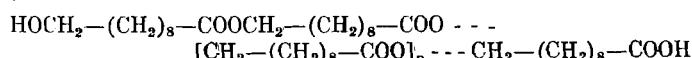
Die obige Extrapolation *Staudingers*, daß sein Viscositätsgebot bis zu den höchsten Kettenlängen in gleicher Form gelte, wird in ihrer Berechtigung mehrfach angezweifelt. *E. Guth* u. *H. Mark* schreiben in den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften (Springer 1933)²⁷⁾ folgendes: „Im Gebiet kleiner und mittlerer Kettenlängen besteht innerhalb gewisser Fehlergrenzen bei genügend geringen Konzentrationen die *Staudingersche* Beziehung zu recht, das heißt, die spezifische Viscosität ist proportional dem Gewicht der in die Lösung hineingebrachten, d. h. unsolvatisierten Einzelteilchen. Bei Übergang zu längeren Ketten machen sich Abweichungen in dem Sinn geltend, daß die spezifische Viscosität rascher anzusteigen scheint, als es der Proportionalität entspricht. Der Übergang zu größeren Teilchen wirkt sich somit ähnlich aus wie der Übergang zu größeren Konzentrationen.“ . . . „Verwendet man also für große und kleine Teilchen dasselbe Modell, so kann in beiden Fällen unmöglich dieselbe Viscositätsbeziehung resultieren, da im ersten Fall die *Brownsche* Bewegung zu vernachlässigen ist, im zweiten Fall hingegen nicht. Gegenwärtig stehen sich (bei länglichen Teilchen) die Ergebnisse der experimentellen und der theoretischen Bearbeitung noch etwas unvermittelt gegenüber und gestatten noch keine abschließende Beurteilung des vorliegenden Gebietes.“

Höchst interessant ist die Nachprüfung, die *Staudingers* Viscositätsgebot in einer Versuchsreihe von

^{26b)} Buch S. 404—44.

²⁷⁾ S. 159, 160.

W. H. Carothers und Mitarbeitern²⁸⁾ erfahren hat, wo die Viscositätsbestimmungen durch chemische Molekulargewichtsbestimmungen kontrollierbar sind. Diese Forscher haben aus ω -Oxy-decansäure bei verschiedenen Temperaturen eine Reihe kettenförmiger polymerer Ester gewonnen, die folgende Zusammensetzung aufweisen:



Diese Polymeren lassen sich (gewissermaßen Isologe des Eiweiß) durch ihre endständige Carboxylgruppe in Chloroform-Alkohol-Lösung mit Phenolphthalein sehr scharf titrieren, wodurch eine chemische Bestimmung der Kettenlänge möglich wird. Das *Staudingersche Viscositätsgesetz* gilt leidlich bis zu Molekülgroßen von 16 900, wenn man gewisse kleine Änderungen der Formeln vornimmt. Dies ist an sich ein gewaltiger Erfolg der *Staudingerschen Regel*. Aber bei Hochmolekularen (geprüft bis 26 000) wird sie recht fehlerhaft und gibt eher zu hohe als zu niedrige Werte. „Die auf Grund der Viscositätsgesetze dem Kautschuk, der Cellulose oder dem Polystyrol zugewiesenen Molekülgroßen sind daher sehr unsicher.“ Bei dem höchsten Polymeren der ω -Oxy-decansäure von etwa 26 000 Molekulargewicht wurde die chemische Molekulargewichtsbestimmung durch eine Aufnahme mit der Ultrazentrifuge nach *Svedberg* kontrolliert und in befriedigender Übereinstimmung (Fehler 1500) gefunden. Dies spricht gegen das Vorliegen von Micellen in diesem Falle. Besonders bemerkenswert ist hier, daß die höchsten Polymeren bei der höchsten Temperatur entstehen und äußerst beständig sind, während es beim Polystyrol nach *Staudinger* gerade umgekehrt ist. Seine Verallgemeinerung, daß die Moleküle je länger desto unbeständiger werden, gilt also nicht für alle Fälle.

Nach *Staudinger* sind die Makromoleküle stabförmige, elastische Gebilde, die unter Umständen Längen bis zu $0,5 \text{ m}\mu$, also die Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit erreichen können. Sie sollen in der Lösung — dies wird immer wieder als Grundannahme gemacht — nur mit einer monomolekularen Schicht von Lösungsmittel umgeben sein, und bei einem stabförmigen Molekül ist eine andere Vorstellung auch schwierig. Lockere Assoziationen von Molekülen sind in den verdünntesten Lösungen, unter 0,25%, nicht mehr vorhanden, wohl aber in konzentrierten. Die in den verdünntesten Lösungen vorhandenen Teilchen sind also nach *Staudinger* die Makromoleküle selbst, nicht etwa Micellen. Es gibt immerhin einige Tatsachen, welche sich in dieses Bild noch nicht ganz einfügen. Es ist z. B. noch nie gelungen, Kautschuk monomolekular auf einer Wasseroberfläche auszubreiten, zu „spreiten“²⁹⁾, wie das bei Ölen und manchen abgebauten Celluloseacetaten schon möglich war. Ferner sprechen manche Versuche doch für starke Solvation und nicht bloß monomolekulare Belegung der einzelnen Teilchen im Lösungsmittel. *H. Kroepelin* hat nämlich gezeigt, daß Ätherlösungen von Kautschuk schon durch Zusatz von 0,1 Volum Alkohol wesentlich an Viscosität einbüßen, was am besten durch Verringerung der

²⁸⁾ Mitteilungen aus dem Laboratorium E. I. du Pont de Nemours & Co., *W. H. Carothers* u. *J. W. Hill*, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1579 [1932]; *W. H. Carothers* u. *F. J. van Natta*, ebenda 55, 4714 [1933]; ferner *E. O. Kraemer* u. *van Natta*, Journ. physical Chem. 36, 3175 [1932]. — Bemerkung b. d. Revision: *Staudinger* sucht die Unstimmigkeiten durch die Hypothese zu erklären, daß die niedrigeren Polymeren der ω -Oxy-decansäure in Lösung assoziiert sein sollen, die höheren nicht, s. Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 99 [1934].

²⁹⁾ *H. Zocher* u. *Fr. Stiebel*, Ztschr. physikal. Chem. 147, 432 [1930].

Solvation, des immobilen Lösungsmittels, zu deuten ist³⁰⁾. Er betrachtet diesen Befund als Beweis dafür, daß in Kautschuklösungen ziemlich festgefügte, wohl schon von der Pflanze gebildete „Micellen“ vorliegen, die beim Auflösen eines Präparats und Eindampfen der Lösung erhalten bleiben. Auch *Kawamura* und *Tanaka* studieren die Viscositätsveränderungen, die Kautschuklösungen beim Versetzen mit geringen Mengen von Fällungsmitteln erfahren³¹⁾.

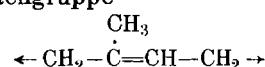
Zusammenfassend kann man sagen, daß extrem langgestreckte Moleküle, sogenannte Fadenmoleküle oder Makromoleküle nach *Staudinger* die Ursache sehr hoher Viscosität und auch von Faserbildung sein können. Bei streng gleichem Bauplan der ganzen Kette gilt auch *Staudingers Regel* zur Berechnung des Molekulargewichts bzw. der Kettenlänge nachweisbar bis zu Molekülgroßen von etwa 17 000. Bei noch höheren Molekulargewichten bedarf sie weiterer Prüfung. Die Fragen der Solvation und der Existenz von Micellen sind noch nicht endgültig ausgeschaltet.

Daß die Solvation auch die kryoskopische Untersuchung Hochmolekularer in sehr unliebsamer Weise behindern kann, wurde an Benzollösungen von Kautschuk gezeigt³²⁾. Aus diesem Grunde sind auch die in Menthol und Campher kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte mit großer Unsicherheit belastet³³⁾. Auch die hübsche Abart der *Bargerschen Molekulargewichtsbestimmung* Hochmolekularer, die *H. Signer* ausgearbeitet hat³⁴⁾, ergibt noch ungeheure Differenzen gegen die Bestimmung der Teilchengröße nach der viscosimetrischen oder der Steighöhenmethode. Es gibt tatsächlich noch keine physikalische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Kautschuks, die unser volles Vertrauen verdient.

6. Die chemischen Reaktionen des Kautschuks.

a) Anlagerung von Halogenen.

Bei den Anlagerungsreaktionen des Kautschuks spielt die nach *Harries* im Kautschukmolekül immer wiederkehrende Isopentengruppe



die größte Rolle, deren mittlere Doppelbindung aus dem Isopren durch 1,4-Polymerisation entstanden gedacht werden kann. Ich habe diese Gruppe das „kleine Äquivalent“ des Kautschuks genannt, im Gegensatz zum „großen“, zum ganzen Molekül, das am Anfang oder am Ende der Kette noch besondere Reaktionen zeigen könnte (s. unter c Formel I u. II). Die Zahl der Doppelbindungen, auch bei den bestgereinigten Proben, überschreitet nicht die für die Formel $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ berechnete, wenn für jede C_5H_8 -Gruppe eine Doppelbindung eingesetzt wird. Auf n Isopentenreste werden also n und nicht etwa $n+1$ Doppelbindungen gefunden, wie es bei einer endständigen



— $\text{CH}=\dot{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppe in einer Kette von z. B. $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ der Fall sein müßte. Die Bestimmung der Doppel-

³⁰⁾ Diese Ztschr. 45, 539 [1932]. Vgl. ferner *H. Kroepelin*, Kautschukmolekül oder Kautschukmicelle?, Kautschuk 6, 150 [1930], und ferner *H. Staudinger* u. *H. F. Bondy*, LIEBIGS Ann. 488, 127 [1931].

³¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 186, 1863 [1932].

³²⁾ *Pummerer*, *Andriessen*, *Gündel*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2628 [1929].

³³⁾ *R. Pummerer*, *H. Nielsen*, *W. Gündel*, Ber. Disch. chem. Ges. 60, 2167 [1927].

³⁴⁾ LIEBIGS Ann. 478, 246 [1930]. Nach der Methode von *K. Heß* und *M. Ullmann* (vgl. z. B. LIEBIGS Ann. 504, 81 [1933]) sind bei Kautschuk noch keine Messungen gemacht worden.

bindungen erfolgt am besten nach der *Wijsschen* Methode mit Chlorjod. Diese Methode ist für Kautschuk zuerst von *A. R. Kemp*^{34a)} angewendet worden, der den Kautschuk in Schwefelkohlenstoff und das Chlorjod in Eisessig löst. Dabei muß wegen der Gefahr der Substitution bei 0° gearbeitet werden, dann geht die Reaktion in zwei Stunden vor sich, und es werden auch bei längerer Einwirkung Überschüsse bis zu 150% Chlorjod gut vertragen. Man kann auch nach *Pummerer* u. *Stärk*³⁵⁾ bei Zimmertemperatur in Chloroform arbeiten und das Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung zugeben, muß sich dann aber auf Überschüsse von 20% Chlorjod beschränken. Mit Jod allein und ohne Katalysator reagiert Kautschuk in Lösung nicht³⁶⁾; das ist ein Beweis gegen die früher von *Staudinger* vertretene Auffassung, daß an den Enden der Kohlenstoffkette der Hochpolymeren freie Kohlenstoffvalenzen in Form von Radikalen auftreten. Dagegen wird freies Rhodan von Kautschuk angelagert³⁵⁾, doch ist diese Reaktion praktisch nicht maßanalytisch verwertbar. Auch ist es schwierig, reinen Rhodankautschuk — ein gelbes Pulver — darzustellen, der pro (C₅H₈)-Gruppe zwei Rhodangruppen enthält.

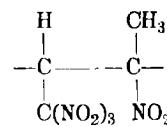
Der Chlorkautschuk, das Anlagerungsprodukt von Chlor an Kautschuk, das durch erschöpfende Addition und Substitution mit Chlor entsteht, hat in den letzten Jahren ein erhebliches technisches Interesse gewonnen. Das Produkt wird heute in Deutschland schon von vier Firmen hergestellt, z. B. als „Tornesit“³⁷⁾ und unter anderen Namen von der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Pergut), Th. Goldschmidt A.-G. und Metallgesellschaft. Man leitet z. B. nach einer Vorschrift der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft³⁸⁾ in eine 4—10%ige Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von Kautschuk in Gegenwart von 3—4 Teilen Carbonat auf einen Teil Kautschuk solange bei 10—40° Chlor ein, bis etwa 55—65% Chlor aufgenommen sind. Die Theorie für (C₅H₈Cl₄) ist 68,2% Cl, die Chlorierung läßt sich aber auch noch höher treiben. Vom Carbonat kann abfiltriert werden oder es wird nach dem Eindampfen auf der Walze herausgewaschen. Andere Firmen arbeiten ohne alkalische „Stabilisatoren“, die den Zweck haben, labiles Chlor abzuspalten und so ein beständigeres Produkt zu erzeugen. Der Chlorkautschuk wird als rostschützender Überzug auf Metall verwendet, an der Stelle von Leinölfirnis. In trockenem Zustand, nach dem Eindampfen der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung, stellt er ein schneeartiges, lockeres Pulver dar, das mit vielen Weichmachungsmitteln, Kunst- und Füllstoffen zu den verschiedensten Zwecken verarbeitet werden kann. Er kommt auch in Form von Platten in den Handel. Mit Kautschuk läßt er sich nicht mischen. Chlorkautschuk ist nicht entflammbar. Über Reckung von Chlorkautschuk, die erst über 70° möglich ist, sowie die wichtigsten anderen Eigenschaften siehe *A. Nielsen*³⁹⁾. Neben dem Chlorkautschuk werden für Lack- und Anstrichzwecke auch Thermoprene von Goodrich & Co. benutzt, Cyclisierungsprodukte des Kautschuks, die mit Schwefelsäure, Arylsulfosäuren⁴⁰⁾ oder deren Chloriden gewonnen werden. Über synthetische trocknende Öle aus Divinyl-

acetylen s. später. Der hier besprochene Chlorkautschuk ist nicht zu verwechseln mit dem Kunstkautschuk, der von *Dupont* aus Chlorbutadien dargestellt und ebenfalls später behandelt wird.

Eine merkwürdige Anlagerungsreaktion an Kautschuk ist von *F. Kirchhoff*⁴¹⁾ gefunden worden, der Kautschuk, Benzylchlorid und Aluminiumchlorid miteinander umsetzt. Pro C₅H₈-Gruppe treten 3—5 Benzylgruppen ein. Von den Cycloaktenen, die noch 20—30% Doppelbindungen haben, unterscheiden sich diese Präparate durch vollständige Sättigung. Bei 100° zeigen sie schwache Plastizität.

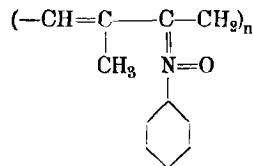
b) Reaktion des Kautschuks mit Tetranitromethan und Nitrosobenzol.

Tetranitromethan, das bekannte Reagens auf doppelte Bindungen, gibt zwar auch mit Kautschuk primär eine Gelbfärbung durch Bildung einer Nebenvalenzverbindung wie mit anderen Olefinen. Im Lauf von einigen Tagen tritt aber in Hexahydrotoluol unter Entfärbung hauptvalenzmäßige Bindung der Komponenten des Tetranitromethans ein und ein unlöslicher Niederschlag scheidet sich ab⁴²⁾, der auf etwa 5(C₅H₈)-Gruppen 1 Tetranitromethan enthält. Möglicherweise entspricht die Anlagerung folgendem Formelbild:



Die Substanz entfärbt noch Brom und ist amorph.

Das Reaktionsprodukt von Nitrosobenzol mit Kautschuk ist von *G. Bruni* u. *E. Geiger*⁴³⁾ dargestellt und als hochmolekular — von nicht meßbarem Molekulargewicht — beschrieben worden. *Pummerer* u. *Gündel*⁴⁴⁾ haben dieses Kautschuknitron, das pro C₅H₈-Gruppe 1 Nitrosobenzol enthält, ebenfalls untersucht und festgestellt, daß es nicht sofort, aber einige Zeit nach dem Auflösen in Nitrobenzol kryoskopisch meßbare Molekularwerte gibt. Die Konstitution entspricht im großen und ganzen der Formel



enthält aber etwas mehr Sauerstoff, worauf *H. Staudinger* u. *H. Joseph*⁴⁵⁾ aufmerksam machten. Sie glauben deshalb, daß das Nitrosobenzol außer der Anlagerungsreaktion noch die Kautschukkette oxydativ in großen Abständen spaltet. Die Viscosität ist sehr niedrig, so daß diese Deutung große Wahrscheinlichkeit hat.

c) Thermische Zersetzung des Kautschuks.

Die alte pyrogene Reaktion der Isoprenbildung aus Kautschuk ist durch *Bassett* u. *Williams* wesentlich verbessert worden⁴⁶⁾. Wenn man kleine Kautschukstückchen auf heiße Oberflächen wirft, dann bilden sich 16,7% Isopren, die als Additionsprodukt mit Maleinsäure-anhydrid nachgewiesen worden sind. Verkracken der dabei auch noch entstehenden höheren Destillate liefert

⁴¹⁾ Kautschuk 7, 138 [1931].

⁴²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2152 [1927].

⁴³⁾ Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli (6) 5, 823 [1927]; s. a. Kautschuk 3, 350 [1927].

⁴⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1591 [1928].

⁴⁵⁾ Ebenda 63, 2888 [1930].

⁴⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2324 [1932].

^{34a)} Ind. Engin. Chem. 19, 531 [1927].

³⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 825 [1931], und ebenda 67, 292 [1934].

³⁶⁾ Pummerer, Nielsen, Gündel, ebenda 60, 2168 [1927].

³⁷⁾ Von der New York Hamburger Gummiwaren Compagnie und Deutschen Tornesit Ges. m. b. H., D. R. P. 535 054, Chem. Ztrbl. 1932, I, 29; übertragen von Desenius und Nielsen.

³⁸⁾ Brit. Pat. 381 038.

³⁹⁾ Kautschuk 8, 122 [1932]; 9, 167 [1933]; ferner F. Kirchhoff, Gummi-Ztg., Übersicht, 46, 497; Farben-Ztg. 37, 552 [1932].

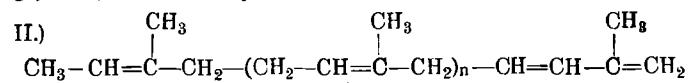
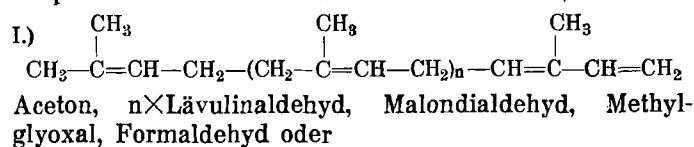
⁴⁰⁾ W. Esch, Farbenchemiker 2, 264 [1931].

dann weitere 6% Isopren, so daß im ganzen 22,7% erhalten werden können. Da sie aber nicht in Substanz herausdestilliert worden sind, bleibt das Verfahren wohl immer noch nur Bildungsweise.

Durch mäßiges Erhitzen von Kautschuk entstehen Cyclisierungsprodukte, die noch einen Teil der Doppelbindungen enthalten⁴⁷⁾. Man versucht in mannigfacher Weise sie technisch zu verwerten, z. B. als Weichmachungsmittel für Kautschuk oder für Kunststoffe.

d) Ozonspaltung des Kautschuks.

Aus dem ausschließlichen Nachweis von Lävulinaldehyd und Lävulinsäure beim Ozonabbau hat *Harries* cyclische Struktur des Kautschuks abgeleitet, da aus etwa vorhandenen „Endgliedern“ offener Ketten weitere Abbauprodukte hätten erwartet werden müssen, z. B. aus



Klarheit über die Endglieder zu bekommen suchen. Das scheint auch dann noch möglich, wenn nach endgültiger Widerlegung der Micellauffassung sich Molekülgrößen von etwa 50 000 ergeben sollten.

Daß atmosphärisches Ozon auch der gefährlichste Feind des vulkanisierten Kautschuks ist, zeigt eine eingehende Arbeit von *A. v. Rossem* u. *H. W. Talen*⁵⁰⁾ aus dem Staatlichen Kautschuk-Institut in Delft. Besonders gedehnter Kautschuk bekommt dadurch Risse senkrecht zur Dehnungsrichtung. Gegen diese Schädigungen scheinen ausblühende Schutzmittel wie Paraffin oder Ozokerit die wirksamste Hilfe zu bieten.

e) Autoxydation, Alterungsschutz.

Der natürliche Kautschuk ist gegen Autoxydation sehr wirksam durch bestimmte Antioxydantien (Inhibitoren) geschützt, die sich nach *H. A. Bruson*, *L. B. Sebrell* u. *W. W. Vogt*⁵¹⁾ extrahieren lassen. Von Harzen befreiter oder gar alkaligereinigter Kautschuk ist außerordentlich luftempfindlich, besonders stark am Licht. Um die Haltbarkeit ihres mit Trypsin von Eiweiß gereinigten Kautschuks zu erhöhen, haben *Smith*, *Saylor* u. *Wing*⁵²⁾ eine alkoholische Lösung der natürlichen Antioxydantien benutzt, die sie unter Stickstoff hielten. Auch frühere Arbeiten darüber existieren⁵³⁾; in letzter Zeit haben *C. Dufraisse*, sowie *Dufraisse* u. *N. Drisch*⁵⁴⁾ über die Autoxydation des Kautschuks zusammenfassende, z. T. zurückblickende Arbeiten veröffentlicht. Außer den Oxydationsverzögerern gibt es auch Beschleuniger, von denen als etwas außergewöhnlich Jod, Jodoform, Diphenylamin und Nitrosodimethylanilin nach *Dufraisse* u. *Drisch* genannt seien. Selbstverständlich gehören auch Metallsalze (besonders Cu⁺, Mn²⁺) hierher, deren Wirkung auf die Autoxydation von Latex zuletzt *H. Freundlich* u. *N. Talalay* studiert haben⁵⁵⁾. Daß bei der Autoxydation von Rohkautschuk auch Lävulinaldehyd entstehen kann, ist lange bekannt. *H. F. Bondy*⁴⁸⁾ vermutet das wirksamste Antioxydans im basischen Anteil des Kautschuk-Acetonextraktes, der auch tiefer gefärbt ist, und konnte auch Balata als Testsubstanz mit 0,1% α-Benzolazo-β-naphthylamin gegen Autoxydation schützen. Diese Schutzwirkung von Farbstoffen ist beim luftempfindlichen Methylkautschuk, wo der Schutz viel dringlicher war, während des Krieges entdeckt worden. Methylkautschuk H kam 1918 gelbrot gefärbt in den Handel. Für Kautschuk sind Aminoazokörper als Alterungsschutzmittel geschützt⁵⁶⁾.

Um auch vulkanisierte Kautschukwaren möglichst lange zu erhalten, ist also die Vermeidung von Schwermetallsalzen (Cu, Mn) und die Anwesenheit von Alterungsschutzmitteln nötig. Die Zahl der patentierten Mittel ist außerordentlich groß. Besonders wichtig ist das oben schon erwähnte feste Paraffin, das etwas ausschwitzt und den Gummi oberflächlich überzieht und schützt. Von der großen Zahl in Patenten erwähnter anderer Alterungsschutzmittel seien folgende genannt: α-Diketone, Naphthyl-dinaphthyl-benzidin, Diarylamine, Trinaphthylamine, Diarylmethane, Aminoazokörper, Cyclohexylarylamine, Leukoindophenole, p-Isopropyl-diphenylamine nebst substituierten Oxyaryl-naphthylaminen, N-substituierte Diamino-diäthyläther, meso-substituierte Acridane usw.

⁴⁷⁾ Kautschuk 7, 79 [1931]; s. auch *E. Wurm*, Atmosphärische Einflüsse auf gummierte Stoffe, ebenda 8, 21 [1932].

⁴⁸⁾ Ind. Engin. Chem. 19, 1187 [1927].

⁴⁹⁾ A. a. O. 482.

⁵⁰⁾ Literaturzusammenstellung bei *H. F. Bondy*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1611 [1933], Fußnote 1.

⁵¹⁾ Rev. gén. Caoutchouc 8, 9 [1931]; 9, 3 [1932].

⁵²⁾ Kautschuk 9, 34, 49 [1933].

⁵³⁾ Amer. Pat. 1 889 331 der Rubber Service Labor Co.

⁴⁷⁾ Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 215.

⁴⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 804, 809 [1931].

⁴⁹⁾ Georg Matthaeus, Dissertation Erlangen 1932.

Über die Schutzwirkung einiger Antioxydantien und deren Beziehung zu Metallsalzen, mit denen sie Komplexverbindungen geben können, s. F. Kirchhoff⁵⁷⁾). Ein besonderer Teil des Alterungsschutzes ist der Schutz gegen „Lichtrisse“, für den auch bestimmte Produkte vorgeschlagen werden, wie Sulfoxide, Oxydiphenyläther, Borsäurenaphthylester, Dithiodiarylamine usw.

f) Vulkanisation⁵⁸⁾, Polymerisation.

Die Vulkanisation zu Weichgummi ist nötig, damit der Rohkautschuk seine Klebrigkeitsverluste verliert, an Elastizität und Zähigkeit gewinnt und auch in der Kälte elastisch bleibt. Man kann heute wohl sicher sagen, daß die Vulkanisation in einer Molekülvergrößerung besteht, die auf verschiedene Weise herbeigeführt werden kann. Dadurch verschwindet dann wahrscheinlich die um 10° fest werdende Kautschukkomponente, die das Steifwerden des Rohkautschuks in der Kälte bedingt. Die einzige bisher gebräuchliche Vulkanisationsmethode ist die mit Schwefel. Die Kaltvulkanisation dünner und dünner Kautschukwaren geschieht durch Eintauchen in Chlorschwefeldampf oder in eine Schwefelkohlenstoff-Lösung von Chlorschwefel. Neuerdings wird auch Methylenchlorid dafür vorgeschlagen. Die Reaktion ist analog der Lostbildung aus Äthylen und Chlorschwefel: $2C_2H_4 + S_2Cl_2 = ClC_2H_4-S-C_2H_4Cl + S$. Diesen Reaktionsverlauf haben K. H. Meyer, H. Mark u. H. Hopff beim Kautschuk wahrscheinlich machen können durch Umsatz in Benzol-Lösung. Sie erhielten einen Körper der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16}SCl_2)_x$ ⁵⁹⁾. Daß dabei nur Doppelbindungen derselben Moleküls durch Schwefel verknüpft werden, ist höchst unwahrscheinlich, sondern es bilden sich Schwefelbrücken zwischen verschiedenen Molekülen, womit die Molekülvergrößerung gegeben ist. In der Praxis wird natürlich viel weniger Chlorschwefel aufgenommen als im obigen Versuch.

Bei der Heißvulkanisation, die mit Schwefel nach Bedarf bei 110°—145° vorgenommen wird, spielt möglicherweise eine aktive Form des Schwefels eine Rolle, die vielleicht zwischendurch bei der Umwandlung des geschmolzenen Schwefels entsteht. (Vgl. die Braunfärbung und das Zähwerden der gelben leichten flüssigen Schwefelschmelze über 160°.) Es kann sich eine Schwefelbrücke zwischen 2 Molekülen bilden, der Schwefel könnte darüber hinaus aber auch aktivierend auf die Kohlenstoffatome einer Doppelbindung einwirken, bzw. das eine erfassen, das zweite in den Radikalzustand verwandeln und damit in einer Kettenreaktion eine Polymerisation einleiten. Darum ist es interessant festzustellen, wieviel Schwefel zur Vulkanisation unbedingt nötig ist. G. Brunz⁶⁰⁾ hat in einem Pariser Vortrag mitgeteilt, daß bei 0,15% Schwefel ein Knickpunkt in den Eigenschaften des Vulkanisates liegt, und meint, daß das die geringste Schwefelmenge sei, bei der noch Vulkanisation mit Schwefel möglich ist. Nähere Daten fehlen. Bei Verwendung des Beschleunigers Barak soll man sogar mit 0,1% Schwefel auskommen⁶¹⁾. Es ist von großem theoretischen Interesse, daß auch Vulkanisation ohne Schwefel erzielt werden kann. Die ersten Beobachtungen röhren von I. Ostromysslenski (1915) her, der mit aromatischen Polynitroverbindungen

⁵⁷⁾ Kautschuk 6, 119 [1930]; 7, 7 [1931].

⁵⁸⁾ Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, danke ich bestens für einige Auskünfte auf diesem Gebiet.

⁵⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1948 [1928].

⁶⁰⁾ Rev. gén. Caoutchouc, Sonderheft, S. 19 [1931], und Kautschuk 8, 102 [1932].

⁶¹⁾ E. A. Hauser u. H. Wolf, Kautschuk 7, 186 [1931]. Barak (Dupont) besteht nach Jakobs (Caoutchouc et Guttapercha 29, 1622) aus 3 Teilen Dibutylamin und 7 Teilen Olein.

und mit Benzoperoxyd Versuche gemacht hat. Neuerdings kamen noch Halogenchinone dazu. Eine eingehende neuere Arbeit über Vulkanisation mit Benzoperoxyd verdanken wir A. van Rossem und Mitarbeitern⁶²⁾. Er weist nach, daß dabei Benzoesäure gebildet wird, daß aber auch ein Teil der Benzoesäure vom Kohlenwasserstoff gebunden wird. Daneben soll aber noch unter Dehydrierung eine Verkettung mehrerer Moleküle einhergehen. Mit dieser Anschauung, daß Benzoperoxyd als Polymerisationskatalysator wirksam ist, wird auch erklärt, warum sich dieses Vulkanisat nicht mehr löst. van Rossem tritt, wie schon vorher G. Stafford Whitby⁶³⁾, auch bei der gewöhnlichen Vulkanisation dafür ein, daß der Hauptsache nach eine Polymerisation vorliegt, was aber die nebenhergehende Bildung von Schwefelbrücken nicht ausschließt. Ich habe mich diesem Standpunkt durchaus angeschlossen gelegentlich einer großen Diskussion über das Vulkanisationsproblem, die bei einer Tagung der deutschen Kautschukgesellschaft stattgefunden hat⁶⁴⁾.

Bei der Belichtung ätherischer Kautschuklösungen entsteht allmählich eine Gallerte. Die Verwandlung des Kautschuks ist von der Art einer beginnenden Vulkanisation, denn der in Äther vollkommen unlösliche Lichtkautschuk verliert in Eiswasser seine Elastizität nicht mehr völlig. Die von Pummerer u. H. Kehlen⁶⁵⁾ genauer studierte, von B. D. Porritt entdeckte Lichtreaktion, die unter peinlichstem Sauerstoffausschluß noch vor sich geht, aber durch Antioxydantien, wie Hydrochinon, verhindert wird, läßt sich durch Carbonylverbindungen wie Benzophenon, Benzanthron, Eosin bedeutend beschleunigen. Da genau die gleichen Faktoren auch die Polymerisation des Isoprens beschleunigen, darf man auch die obige Lichtreaktion als Polymerisation ansprechen. Ihr Verlauf als Kettenreaktion wird vielleicht durch einzelne Sauerstoffmoleküle eingeleitet. Analog kann die Vulkanisation durch sehr geringe Mengen von Schwefel, wie oben erwähnt wurde, eingeleitet werden.

Vulkanisationsbeschleuniger. Die Beschleunigung der Vulkanisation durch bestimmte anorganische Verbindungen wie Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Bleisulfid ist längst bekannt. Die Beschleunigerwirkung organischer Basen ist zuerst im D. R. P. 265 221 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, vom 16. November 1912 beschrieben⁶⁶⁾ und dann in vielen anderen Patenten ausgebaut worden. Man war dort während des Krieges genötigt, den schwer vulkanisierbaren Methylkautschuk zu verarbeiten und ihn, da er sehr luftempfindlich war, gegen Autoxydation zu schützen. Seit dem Krieg sind zahllose Stoffe als Beschleuniger der Vulkanisation erkannt und patentiert worden, von denen sich heute mehrere Dutzend im Handel befinden. Eine anerkannte allgemeine Theorie der Beschleunigerwirkung besteht nicht, wenn auch vielfach die Überführung des Schwefels in eine aktive Form als Haupteffekt hingestellt wird.

Eine ähnliche Wirkung auf den Kautschuk, Verkleinerung der Aggregate und Moleküle, Veränderung

⁶²⁾ A. van Rossem, P. Dekker, R. S. Prawirodipoero, Kautschuk 7, 202, 219 [1931]. ⁶³⁾ Colwyn, Lecture, Trans. R. I.

⁶⁴⁾ Bericht darüber s. Kautschuk 7, 188 [1931].

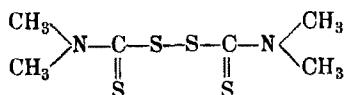
⁶⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1107 [1933], und D. R. P. 576 141 vom 18. 1. 1931. Vgl. dazu auch H. Staudinger u. L. Lautenschläger, LIEBIGS Ann. 488, 1 [1931].

⁶⁶⁾ Chem. Ztbl. 1913, II, 1444. Vgl. ferner G. Oenslager, Ind. Engin. Chem. 25, II, 232 [1933]; Chem. et Ind. 52, 91 [1933], Vortrag, gehalten bei Zuerkennung der Perkin-Medaille. Oenslager hat als erster einfache organische Basen als Zusatzstoffe bei der Vulkanisation benutzt, das Verfahren aber geheimgehalten.

der Grenzflächen, Eiweiß-Kautschuk, liegt ebenfalls im Bereich der Möglichkeit und ist u. a. an Kautschuklösungen (Viscositätsabnahme) beobachtet worden⁶⁷⁾. Aus beiden Wirkungen kann sich dann eine beschleunigte Verknüpfung durch Schwefelbrücken und Polymerisation ergeben. Praktisch ist nicht nur die Zeit- und Wärmersparnis von sehr großer Bedeutung, sondern vor allem die Möglichkeit, fast den ganzen zugegebenen Schwefel auszunützen und damit die Gefahr des überschüssigen Schwefels zu vermeiden. Diese besteht vor allem in der Übervulkanisation sofort oder durch allmähliche Nachvulkanisation, die einen plötzlichen Absturz der Reißfestigkeit zur Folge hat. Auch ermöglichen es die Beschleuniger, die verschiedenen Schichten z. B. einer Autodecke einzeln so zu mischen, daß sie in einem gemeinsamen Heizprozeß vulkanisiert werden können, was früher nicht möglich war. Auf einzelne Beschleuniger sei hier nur ganz kurz hingewiesen.

Als normale Beschleuniger sind z. B. Hexamethylentetramin, Aldehydammoniak aliphatischer und aromatischer Basen, sym. Di- und Triarylguanidin zu bezeichnen; von schwefelhaltigen Verbindungen hat 2-Mercapto-benzothiazol bzw. das durch Oxydation daraus erhältliche Disulfid große Bedeutung erlangt.

Als Ultrabeschleuniger, die besonders stark und schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen wirken, weil sie Schwefel in aktiver Form abspalten, seien Dithiocarbamate + Zinkoxyd sowie Sulfide und Polysulfide von solchen genannt, z. B. das



Tetramethylthiuramdisulfid, das durch milde Dehydrierung (Brom) aus dem Dithiocarbaminat hervorgeht.

Auch Nitrosodimethylanilin hat eine stark beschleunigende Wirkung. Als Zweibeschleuniger effekt wird die Erscheinung bezeichnet, daß sich zwei Beschleuniger in ihrer Wirkung gegenseitig steigern. Man verwendet z. B. Mercapto-benzothiazol zusammen mit einem basischen Beschleuniger wie Diphenylguanidin. Auch Stearinsäure kann manche Beschleuniger aktivieren, daneben erleichtert sie die Herstellung von stark füllstoffhaltigen Mischungen (Dispergierung, Weichmachung). Das Arbeiten mit Ultrabeschleunigern hat unter Um-

⁶⁷⁾ Shimada, Caoutchouc et Guttapercha 30, Nr. 348 [1932], teilt die Beschleuniger in 3 Gruppen ein. Die erste verändert die Viscosität von Kautschuklösungen nicht, die zweite wirkt desaggregierend, die dritte depolymerisierend.

ständen den Nachteil, daß Kautschukmischungen schon auf der Walze zu reagieren beginnen, „anbrennen“, was sich durch bestimmte Zusätze „antscorcher“ verhindern läßt. Die durch die Beschleuniger ermöglichte Erniedrigung der Vulkanisationstemperatur von 140° um 20—30° hat dagegen den Vorteil, den Nerv des Kautschuks zu schonen und die Reißfestigkeit zu erhöhen. Eine jede Erwartung übertreffende Steigerung nach dieser Richtung wurde durch die Verwendung von Gasruß als Füllstoff erzielt. Es gibt kein besseres Experiment um die ungeheure Gewalt der Oberflächenkräfte, die zwischen einem Dispersionsmittel und einem dispergierten Stoff wirken können, darzutun.

Hartgummi. Chemisch ganz anders als die Vulkanisation zu Weichgummi verläuft die zu Hartgummi. Auf eine C₅H₈-Gruppe wird dabei unter Aufhebung der Doppelbindungen etwa ein Atom Schwefel aufgenommen. Hier findet Verkettung vieler Moleküle durch Schwefelbrücken zu einem dreidimensionalen Gebilde statt. Für chemische Zwecke, zur Auskleidung von Säurebehältern, hat der Hartgummi eine breitere Verwendungsmöglichkeit gewonnen. Er dient auch als Zwischenschicht zum Befestigen von Weichgummi auf Metall. Man kann nach verschiedenen Verfahren Kessel an ihrem Standort mit einer festhaftenden Schicht von Weichgummi auskleiden, wobei (wie bei der Emaillierung) die anzubringende Zwischenschicht eine wichtige Rolle spielt. Sie kann z. B. statt aus Hartgummi unter Zuhilfenahme von Hämoglobin, Kautschuk, Schwefel und Chlorkautschuk oder härtbaren Formaldehyd-Phenolharzen hergestellt werden⁶⁸⁾). Ebenfalls sehr säurefest ist der Beckmann-Gummi⁶⁹⁾, der durch Koagulation von Latex (Revertex) mit Salzlösungen in Gegenwart von viel Schwefel und folgendes Vulkanisieren des Koagulats unter Wasser im Druckgefäß hergestellt wird. Er kann als poröse Zwischenschicht zwischen Akkumulatorenplatten verwendet werden, um deren unmittelbare Berührung z. B. durch Brückebildung zu verhindern.

Eine Vulkanisation in Gegenwart von Wasser und Beschleunigern kann auch beim frischen oder konservierten Latex vorgenommen werden. Man bekommt im Fall des Revertex dann eine Suspension kleiner Weichgummiteilchen, die den Namen Revultex führt⁷⁰⁾). Durch Verdunsten des Serums hinterbleibt dann ein einheitlicher Film von vulkanisiertem Kautschuk. [A. 4.]

⁶⁸⁾ Metallgesellschaft, D 16 230, 39 b [1930].

⁶⁹⁾ H. Beckmann, Der mikroporöse Gummi, seine Herstellung, Eigenschaft und Verwendung, Kautschuk 7, 149 [1931].

⁷⁰⁾ Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 106. Das Verfahren stammt von Schidrowitz.

Über neuere synthetische Produkte mit seifenähnlichen Eigenschaften.

Von Dr. E. L. LEDERER, Hamburg.

(Eingeg. 29. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Trotz ihrer technischen Wichtigkeit und steigenden Anwendung in der Praxis, insbesondere der Textilwäsche, ist über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der neueren synthetischen Produkte mit seifenähnlichen Eigenschaften bisher so gut wie nichts bekanntgegeben worden¹⁾.

¹⁾ Erst nachdem die vorliegende Arbeit fast völlig abgeschlossen war, erschienen zwei Artikel von Lottermoser und seinen Mitarbeitern, in welchen wenigstens Ergebnisse über die Messung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen, sowie Leitfähigkeiten solcher Substanzen enthalten sind. Lottermoser u. Stoll, Koll.-Ztschr. 63, 49 [1933]. Lottermoser u. Püschel, ebenda 63, 175 [1933].

Untersucht wurden hier hauptsächlich die Igepone A und T, welche in der handelsüblichen Teigform nach Angaben der Herstellerin²⁾ folgende Zusammensetzung besitzen:

	Wirksame Substanz	Seife	Salze	Wasser	Mol.-Gew.
Igepon-A-Teig	45 %	4 %	16%	35%	412
Igepon-T-Teig	33,5%	2,5%	8%	56%	425

Alle Konzentrationsangaben im folgenden beziehen sich auf die Reinsubstanz (wirksame Substanz), deren

²⁾ Die Produkte wurden mir freundlicherweise von der I. G. Farbenindustrie zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle, wie auch für die oben gemachten Angaben, bestens danken möchte.