

## Entwicklung und Bedeutung von Treibmitteln bei der Herstellung von Schaumstoffen aus Kautschuk und Kunststoffen

Von Dr. F. LOBER

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Die Entwicklung der Schwamm- und Zellkautschuk-Erzeugung wird unter besonderer Berücksichtigung anorganischer und organischer Treibmittel, soweit es sich um bekannte Handelsprodukte handelt, geschildert. Die Möglichkeiten zur Erzeugung von Kunststoff-Schäumen werden an grundlegenden Verfahren erläutert und die Verwendung organischer Treibmittel auf dem Kunststoff-Sektor wird beschrieben.

Unter Schaumstoffen versteht man elastische bis starre Körper mit vollkommen einheitlicher Poren- oder Zellstruktur. Die Poren können voneinander entweder durch sehr dünne Zellwände getrennt sein oder aber durch feine Verbindungskanäle zusammenhängen. Oft wird für konstruktive Anwendungen die Erzeugung von Schäumen mit geschlossenen Poren angestrebt. Die Porendimension bei den verschiedenen Fertigprodukten schwankt, jedoch ist die Erzeugung von Schäumen mit sehr kleinen Poren ohne weiteres möglich. Die Raumgewichte dieser Stoffe sind in der Größenordnung von 0,1–0,3. Für Spezialzwecke wurden während des Krieges in Deutschland Schäume mit Raumgewichten bis herunter auf 0,035 hergestellt. Die Bedeutung von leichten Materialien mit zelliger Struktur aus hochmolekularen, elastischen oder thermoplastischen Stoffen nahm während der letzten Jahrzehnte, vor allem aber während des 2. Weltkrieges, überall einen gewaltigen Aufstieg. Im Laufe der Entwicklung wurden zahlreiche Schaumstofftypen mit spezifischen Eigenschaften hinsichtlich der Grundstoffe und somit der mechanischen Eigenschaften, der Porenstruktur, der Porengröße und des Raumgewichtes geschaffen. Es sind daher bereits von verschiedenen Seiten, vor allem aus Amerika und England, Vorschläge bekanntgeworden<sup>1)</sup>, welche die Unübersichtlichkeit des Gebietes und die verschiedenartige Benennung gleichartig beschaffener Schaumstoffe durch eine allgemein gültige Nomenklatur für Schaumstoffe zu vereinfachen versuchen.

Von den zahlreichen, recht vielseitigen Anwendungsgebieten für diese zelligen, spezifisch leichten Stoffe, welche durch Auswahl entsprechender hochmolekularer Grundstoffe den physikalischen und chemischen Anforderungen eines Verwendungsgebietes angepaßt werden können, sollen hier nur einige Beispiele genannt werden. Die Herstellung von Schwimmbojen, schußsicheren Floßbooten, Rettungsringen, Schwimmanzügen aus Polyvinylchlorid sowie von Toilettenschwämmen, Badematten und ähnl. Artikeln aus Kautschuk ist nicht neu. Weiche Schwamm-

kautschuk-Sorten auf Basis von Naturkautschuklatex oder neuerdings, besonders in USA, auf Basis von synthetischen Latices gewannen großes Interesse zur Herstellung von Polsterungen aller Art in Verkehrsmitteln und werden in USA bereits in größtem Maßstabe hierzu verwendet. Zellkautschuk mit geschlossenen Poren wird zur Dämpfung von Schwingungen bzw. Vibrationen u. a. im Maschinen- und Kraftfahrzeugbau eingesetzt. Bekannt sind auch schuß- und pannensichere Reifen auf Zellkautschukbasis sowie Dichtungsschnüre in verschiedenen Profilen aus Mooskautschuk. Perbunan in Zellkautschukform eignet sich als nicht quellendes Dichtungsmaterial. Zellhartkautschuk, besonders in nicht brennbarer Form, spielte während des Krieges neben anderen Schaumstoffen eine Rolle im Flugzeugbau. Zur Herstellung von Radar-Gehäusen, welche oft starken mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden, haben sich in Amerika Mischpolymerisate aus Butadien und Acrylnitril oder aus Butadien, Acrylnitril und Styrol neuerdings vor anderen hochmolekularen Stoffen bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften und ihrer Wärmefestigkeit bewährt.

Starre Kunststoffschäume mit guten mechanischen Festigkeiten und Raumgewichten bis herunter auf 0,05, z. B. aus Polystyrol, Phenol- und Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Polyester-Isocyanat-Mischungen, Hart- und Weichpolyvinylchlorid und Polyvinylacetalen, haben sich auf den verschiedensten Anwendungsgebieten<sup>2)</sup> bewährt, z. B. für Kälte- und Schallisolierungen, als Verpackung für leicht zerbrechliche Gegenstände, als Leichtbaustoffe im Flugzeugbau usw. Dabei geschieht die Anwendung dieser Schaumstoffe oft in Form von sog. Schichtstoffen, welche durch Überziehen der Schäume mit dünnen Metall- oder Kunststoff-Folien oder mit unbrennbaren Stoffen erhalten werden. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften der Schäume bei einer nur geringen Dichtezunahme bedeutend erhöht.

Diese wenigen Beispiele sollen, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, einen Überblick über die zahlreichen und vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten und die große Bedeutung dieser interessanten Stoffklasse geben.

<sup>1)</sup> Ind. Rubb. J. 120, 492 [1951]; vgl. auch ebenda 118, 607 [1949]; A. Cooper, ASTM-Standard on Rubb. Products, (April 1950); T. R. Dawson, Research. Assoc. Brit. Rubber Manuf. (Croydon) Bulletin, Jan. 1950.

<sup>2)</sup> Mod. Plastics 28, Nr. 2, 83, 166 [1950].

## Die Entwicklung der Schwamm- und Zellkautschuk-Herstellung

Etwa um die Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde von ersten Versuchen zur Herstellung von schwammartigen Gegenständen aus Kautschuk in England berichtet<sup>3)</sup>. Naturkautschuk und Guttapercha waren damals die einzigen zu diesem Zweck verfügbaren hochpolymeren Stoffe. Diese ersten Verfahren verwendeten bereits als Treibmittel das verhältnismäßig leicht zersetzliche Ammoniumcarbonat in Verbindung mit Terpentin oder anderen Lösungsmitteln. Ferner wurden auch aus Kautschuk- oder Guttapercha-Lösungen schwammartige Gegenstände hergestellt<sup>4)</sup>. Wenig später wurden niedrig siedende organische Lösungsmittel, z. T. von tierischen oder pflanzlichen Fasern, Sägespänen oder Holzkohle aufgesaugt, zur Herstellung von Toiletteschwämmen verwendet. Ganz allgemein beruhten jedoch damals die Verfahren auf empirischen Grundlagen, welche meistens noch der Geheimhaltung von Seiten der Hersteller unterlagen. Außerdem fehlten geeignete, gut wirksame Plastiziermittel, abstimmbare Vulkanisationsbeschleuniger und brauchbare Antioxydantien, so daß ein Gelingen oftmals sehr in Frage gestellt war, und die Schwammgummi-Fabrikation als riskantes Unternehmen galt. 1856 kam in England aus einer sehr kleinen Fabrikation der erste Schwammkautschuk in Form kleiner Stückchen in den Handel, welche zur Reinigung von Lederhandschuhen dienen sollten<sup>5)</sup>. In Amerika geht der Beginn der Schwammgummi-Fabrikation auf die Jahre 1902-1905 zurück<sup>6)</sup>.

Die folgende Zeit war reich an Versuchen und Anstrengungen, den immer noch recht unsicheren Treibvorgang kontrollierbarer zu gestalten und die Beschaffenheit der Schwämme zu verbessern. In Deutschland und Amerika, von welchen in der Zeit vor dem ersten Weltkrieg Frankreich mit Schwammkautschuk versorgt wurde, bediente man sich im Anfangsstadium einer Reihe von ausreichend niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln. Erwähnenswert sind Alkohole, Amylacetat, Benzol, Toluol und aliphatische Kohlenwasserstoffe, später auch Tetrachlorkohlenstoff u. a. m., welche meist zusammen mit Stärke angewandt wurden. Diese Lösungsmittel wurden in einer Menge von 15–20 % bezogen auf den Kautschukgehalt der Mischung benutzt und mußten bei den üblichen Vulkanisationstemperaturen genügend flüchtig sein<sup>7)</sup>. Als recht nachteilig wurden die beim Einmischen der Lösungsmittel auftretenden großen Lösungsmittelverluste empfunden. Eine praktische Bedeutung zur Herstellung von Schwamm-Kautschuk hat dann eine gesättigte wäßrige Ammoniumcarbonat-Lösung, kombiniert mit Methanol, erlangt. Die Vulkanisate hatten jedoch keine geschlossene Oberflächenhaut und wiesen eine ungleichmäßige Porenstruktur auf.

Grundlegend für die Herstellung eines Schwammkautschuks mit gleichmäßiger Porenstruktur und gut ausgebildeten Zellen ist die Erzeugung eines ausreichend hohen Plastizitätsgrades, was damals mit fetten Ölen, Kolophonium, Cumaronharzen und Paraffin erreicht wurde. Ferner sind die gute Verteilung des Treibmittels in der Mischung und schließlich die Abstimmung des Vulkanisationsvorganges auf die Zersetzung des Treibmittels ausschlaggebend. Mit der Einführung der ersten organischen Vulkanisationsbeschleuniger und auch der Stearinsäure in die Kautschukverarbeitung gewannen die anorganischen Carbonate, speziell Ammoniumcarbonat und Ammoniumbicarbonat, wieder an Bedeutung. Die Stearinsäure war gleichzeitig ein Aktivator für diese Carbonate und neben ihrem Einfluß auf die Beschleuniger auch ein Erweichungsmittel für die Kautschukmischungen. Es wurde möglich, durch Anwendung von Stearinsäure, Ölsäure oder anderen geeigneten organischen Säuren mit Ammoniumcarbonat,

Ammoniumbicarbonat oder Natriumbicarbonat, die Blähwirkung der Carbonate zu verbessern. Andererseits gelang es durch organische Beschleuniger in vollkommenerem Maße die Vulkanisation auf den Treibvorgang abzustimmen, womit auch eine Variierung der Dichte und der Zellstruktur der getriebenen Materialien möglich wurde.

## Anorganische Treibmittel

### Ammoniumcarbonat

Handelsübliches Ammoniumcarbonat, meist eine Mischung aus Ammoniumcarbaminat und Ammoniumbicarbonat, besitzt einen sehr niedrigen Zersetzungspunkt, in Substanz bei ca. 30–40° C, stürmisch bei 60° C. Das Salz spaltet sich beim Erhitzen rasch unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure. An der Luft gelagertes Ammoniumcarbonat überzieht sich oberflächlich mit einer Schicht von Bicarbonat und ist dann stabiler. Es dissoziiert dann erst bei 60° C. Bei einer Dosierung von 10–15% Treibmittel, bezogen auf den Kautschukgehalt der Mischungen, aktiviert das abgespaltene Ammoniak die gebräuchlichen Beschleunigertypen fast durchweg kräftig, so daß eine sehr rasche Anvulkanisation eintritt und die Wirkung des Treibmittels nur unvollständig ausgenutzt wird. Die Anwesenheit eines Beschleunigers in solchen Mischungen ist nicht unbedingt erforderlich; man erreicht ohne Beschleunigerzusatz etwas größere Expansion. Es ist jedoch bekannt, daß Kohlensäure sehr rasch aus der Mischung diffundiert und dadurch eine gute Treibwirkung mit diesem Gas bei niedriger Dosierung der Salze kaum zu erreichen ist. Nachteilig sind ferner die geringe Stabilität und die Ungleichmäßigkeit handelsüblicher Carbonate sowie die schlechte Verteilung in Kautschuk infolge starker Neigung zur Klumpenbildung. Eine größere Stabilität kann man erzielen, wenn man Ammoniumcarbonat mit Magnesiumcarbonat vermischt; die Mischungen sind dann längere Zeit ohne Gasverlust lagerfähig<sup>8)</sup>. Auch Mischungen von Ammoniumcarbonat mit Spindelöl waren in der Praxis erfolgreicher als die Salze allein<sup>9)</sup>. In gewissem Umfang lassen sich Ammoniumcarbonat und Ammoniumbicarbonat durch Überführung in Komplexverbindungen mit Zinkoxyd stabilisieren<sup>10)</sup>. Man kann dabei die Komplexbildung auch in der Mischung selbst vornehmen, indem man die Komponenten aufmischt und vor der Vulkanisation den größten Teil des gebildeten Wassers entfernt. Mit diesen Komplexverbindungen wird der Prozeß sicherer, und der erhaltene Schwammkautschuk weist eine wesentlich gleichmäßigere Zellstruktur auf. Die Anwesenheit sehr geringer Mengen Wasser ist hierbei erforderlich, will man Schwämme mit sehr niedrigen Raumgewichten herstellen. In USA kennt man auch sog. Schwammpasten, welche aus einer eingestellten Mischung von Erweicher, Treibmittel, Beschleuniger und Antioxydants bestehen<sup>11)</sup>. Mit den Carbonaten des Ammoniums getriebene Schwammkautschuksorten erkennt man an ihren meist länglich ausgebildeten Zellen.

### Natriumnitrit

Wegen der schnellen Diffusion der Kohlensäure aus dem Kautschuk wurde bald bevorzugt Stickstoff als Treibgas verwendet, welcher zunächst aus Salzmischungen erzeugt wurde. Bekannt sind hier Salzmischungen aus Natriumnitrit und Ammoniumchlorid oder auch Ammoniumnitrit allein<sup>12)</sup>; von denen erstere in wäßriger Lösung bereits bei

<sup>3)</sup> Th. Hancock, E. P. 11032 v. 1846; E. P. 11 575 v. 1847.

<sup>4)</sup> W. Brockedon, Th. Hancock, E. P. 11 455 v. 1846.

<sup>5)</sup> Rubb. Age [London] 1, 134 [1920]; Forster u. Heartfield, E. P. 2715, 3215 v. 1868; P. B. Cow, J. Hill, E. P. 3301 v. 1868.

<sup>6)</sup> Ind. Rubb. World 1929, Aug. S. 79.

<sup>7)</sup> Caoutch. et Guttapercha 24, 13663 [1927].

<sup>8)</sup> Freedlander u. Goodwin, A. P. 1 536 288 v. 1925.

<sup>9)</sup> Ind. Rubb. World 1929, Okt. S. 53.

<sup>10)</sup> A. F. Hardmann, A. P. 2 200 473 v. 23.3.1936 (Wingfoot Corp.).

<sup>11)</sup> Ind. Rubb. World 1930, Aug. S. 88.

<sup>12)</sup> De Fries, Trans. Inst. Rubb. Industry (London), 6, 476 [1930].

Raumtemperatur Stickstoff abspalten, also recht wenig stabil sind. Dieser Stickstoff ist in geringen Mengen immer von nitrosen Gasen begleitet, welche dann im Kautschuk unerwünschte Veränderungen verursachen. Diese Substanzen sind heute bedeutungslos für die Schwammkautschuk-Herstellung und werden nur noch zur Fabrikation von Hohlkörpern, Bällen und a. m. verwendet.

#### Natriumbicarbonat

Das bis zur Einführung organischer Verbindung am weitesten verbreitete Treibmittel ist das Natriumbicarbonat. Infolge seines nahezu indifferenten Verhaltens gegenüber Beschleunigern und anderen Mischungsbestandteilen, seiner Stabilität in Substanz und beim Mischen sowie seiner Gleichmäßigkeit wegen konnte es sich bis heute in der Reihe der zur Fabrikation von Schwammkautschuk verwendeten Treibmittel halten. Die Kohlensäure-Abspaltung setzt bei ca. 90° ein, so daß es für sich allein in normaler Dosierung keine übermäßig starke Treibwirkung entwickelt. In Gegenwart von Stearin- oder Ölsäure jedoch, welche gleichzeitig erweichend auf die Mischung wirken, erreicht man eine gute Treibwirkung. Natriumbicarbonat wird gewöhnlich in einer Menge von etwa 10–20%, bezogen auf den Kautschukgehalt der Mischung, verwendet, während die Stearinsäure-Menge bis zu 10% des Kautschukgehaltes betragen kann. Auch höhere Dosierungen sind ohne nachteiligen Einfluß auf die Vulkanisation möglich. Beim Bicarbonat ist eine ausreichende Plastizität der Mischung erforderlich, weil es selbst bei Aktivierung mit Säuren noch ein verhältnismäßig langsam wirkendes Treibmittel darstellt. Dies gilt besonders, wenn Schwämme mit niedrigen Raumgewichten hergestellt werden sollen. Die Heizung von bicarbonat-haltigen Mischungen, welche ohne Gasverlust lagerfähig sind, geschieht im allgemeinen unter der Presse, in der man optimale Expansion erreicht, aber auch Heißluftvulkanisation im offenen Rahmen ist möglich. Bevorzugte Beschleuniger für bicarbonat-haltige Mischungen sind mittelstarke Beschleuniger. Für viele Zwecke nachteilig ist der Gehalt der Fertigprodukte an wasserlöslichen Salzen. Neuere Arbeiten geben für Natrium- bzw. Ammoniumbicarbonat-haltige Mischungen, welche Stearinsäure enthalten, die Verwendung sehr kräftiger Beschleuniger wie Zink-dibutyl-dithiocarbamat kombiniert mit Dibenzo-thiazyl-disulfid zur Herstellung von Zellkautschuk an<sup>13)</sup>. Bevorzugt werden hierbei Stearinsäure und Natriumbicarbonat im Verhältnis 1:1 bis 1:2. Eine weitere Verbesserung erreicht man durch äußerst feine Verteilung des Natriumbicarbonates in geruchlosem Mineral- oder Paraffinöl. Die Verteilung in der Mischung tritt dann schneller und vollkommener ein. In dieser Form stellt Natriumbicarbonat auch heute noch in USA ein billiges und vielverwendetes Handelsprodukt dar<sup>14)</sup>.

Diese anorganischen Treibmittel haben durchweg ihre Eigenart darin, daß sie einen porösen Schwammkautschuk, d. h. Produkte mit mehr oder weniger geöffneten Zellen bzw. durchbrochenen Zellwänden liefern.

Gasabsplattende chemische Reaktionen wurden im Laufe der Entwicklung nur versuchsweise benutzt, ohne eine größere Bedeutung zur Erzeugung porösen Kautschuks erreicht zu haben. So wurden z. B. feinstgemahlenes Calciumcarbonat mit Oxalsäure, Carbide und Wasser oder metallisches Aluminium bzw. Zink mit geeigneten Säuren verwendet.

<sup>13)</sup> A. Haehl, Rev. Gen. Caoutch. 27, S. 205 [1950].

<sup>14)</sup> Handelsbezeichnung: Unicel S = fein verteiltes Natriumbicarbonat in Mineralöl (E. I. DuPont de Nemours Co.)

#### Begasung mit indifferenten Gasen

Für die Entwicklung von Zellkautschuk, welcher sich durch geschlossene und meist sehr feine Porenstruktur, durch seine besonderen mechanischen Eigenschaften (z. B. Dämpfung von Schwingungen) sowie durch seine überlegenen thermischen und akustischen Isoliereigenschaften auch in Form von Zellhartkautschuk auszeichnet, waren die Arbeiten von *Pfleumer* grundlegend. Er entdeckte, daß Kautschuk mit indifferenten Gasen, besonders Stickstoff, unter Druck bei mäßig erhöhter Temperatur, wie sie zur Erreichung einer ausreichenden Plastizität der Mischung notwendig ist, begast werden kann. D. h. also, daß diese Gase unter den von ihm angewandten Bedingungen vom Kautschuk aufgenommen werden. Das erste grundlegende Patent wurde von *Pfleumer* 1910 genommen<sup>15)</sup>, welcher dann 1911 seinen neuen Zellkautschuk erstmals nach England brachte. Dort wurde die Weiterentwicklung rasch aufgenommen. Viele ausländische Patente, auch neueren Datums, zeigen die Entwicklung dieses bedeutenden Verfahrens, an dessen Verbesserung man in USA, England und Deutschland gearbeitet hatte. *Pfleumer* nimmt im Prinzip die Herstellung der Kautschukmischungen auf üblichem Wege, aber ohne Zusatz gasabsplattender fester oder flüssiger Stoffe vor. Die vorgeformte Mischung wird in Spezialautoklaven vorzugsweise mit Stickstoff unter 100–300 atü und mäßig erhöhter Temperatur begast, was eine genügende Plastizität der Mischung voraussetzt und längere Zeit erfordert. Daran schließt sich dann eine Vorvulkanisation unter Druck an, welcher eine Porenbildung größeren Maßstabes verhindert. Man erreicht damit, daß bei der nachfolgenden Entspannung des Druckes bzw. Expansion der Mischung die Zellwände der sich bildenden Poren nicht zerrissen werden und man nach Ausvulkanisation einen Zellkautschuk mit vollkommen geschlossenen Poren erhält. Der Expansionsgrad ist vom angewandten Gasdruck, der Dauer der Begasung, der Anfangsplastizität und Art der Mischung abhängig.

Den nächsten Schritt in der Entwicklung des Zellkautschuks stellte dann 1930 in England das *Denton*-Verfahren<sup>16)</sup> dar, welches im wesentlichen als eine Weiterentwicklung des *Pfleumer*-Verfahrens betrachtet werden kann. Im ganzen gesehen ist diese Arbeitsweise recht umständlich in Hinsicht auf die notwendigen Druckapparaturen und vor allem zeitraubend, wenn es in größerem Maßstab ausgeführt werden soll. Trotzdem hat sich dieses Verfahren bis in die neueste Zeit erhalten, weil gerade die physikalischen Eigenschaften des so erzeugten Hart- und Weichzellkautschuks den Anforderungen neuzeitlicher Verwendung entsprechen. Als Handelstypen sind außerordentlich feinporige Zellkautschuksorten mit einer Dichte von ca. 0,08 sowie Hartzellkautschuk mit Dichten von 0,05 bis 0,12 und einer Festigkeit von etwa 5 kg/cm<sup>2</sup> bekannt. Auch in Deutschland wurde die Herstellung von Weich- und Hartzellkautschuktypen, letztere auch in unbrennbarer Form, bis in die neueste Zeit nach diesem Verfahren durchgeführt<sup>17)</sup>. Eine ähnliche Entwicklung erfuhr die Zellkautschuk-Erzeugung nach der Einführung von Porofor N als Treibmittel in die Kautschukindustrie. Als Vorläufer dieser Entwicklung kann ein Zweistufen-Niederdruck-Zellkautschuk-Verfahren betrachtet werden, welches bei gleichzeitiger Verwendung von Natriumnitrit-Ammoniumacetat-Mischungen unter einem äußeren Stickstoff-Überdruck von etwa 15 atü arbeitet<sup>18)</sup>. Es gewann

<sup>15)</sup> *Pfleumer*, DRP 249 777 v. 1910, vgl. auch: *Marshall*, A. P. 1501791 v. 1921.

<sup>16)</sup> *G. P. Denton*, A. P. 1 905 269 v. 14.4.1930; *D. Roberts*, Th. A. Scott, A. P. 2 086 513 v. 27.3.1934 (*Rubutex Prod. Inc.*)

<sup>17)</sup> BIOS-Final Rep. Nr. 1729: Cellular Rubber and Plastics.

<sup>18)</sup> US. Rubb. Prod., E. P. 499 559, Am. Prior v. 7.4.1937 u. 20.11.37.

seinerzeit mit der Einführung der Azonitrile, besonders des Porofo N, an Bedeutung und ermöglichte die Herstellung von Weichzellkautschuk aus synthetischem und natürlichem Kautschuk mit bisher kaum erreichten Dichten von 0,05<sup>23)</sup>).

### Das zweistufige Vulkanisationsverfahren

Trotz vieler Abwandlungen der Verfahrenstechnik und der Hilfsmittel einschließlich der damals bekannten Treibmittel traten immer wieder Schwierigkeiten bei der Schwamm- und Zellkautschukfabrikation auf, vor allem beim Arbeiten mit anorganischen Salzen. Vorwiegend war es die schlechte Verteilbarkeit der salzartigen Treibmittel, welche u. a. für Mißerfolge verantwortlich war. Aber auch die gleichmäßige Durchwärmung von Formstücken größerer Dimensionen bei der Vulkanisation war infolge der unzureichenden Wärmeleitfähigkeit der im Treiben begriffenen Mischungen oft ein schwieriges Problem. Anfänglich konnten nur Stücke mit einer Dicke von 3–3,5 cm einwandfrei und gleichmäßig vulkanisiert werden. Eine gleichmäßige Durchheizung ist aber unbedingt erforderlich. Wird beispielsweise in einem ungleichmäßig durchwärmten Stück im Innern bei einer unter dem Zersetzungspunkt des Treibmittels liegenden Temperatur vulkanisiert, so erhält man im Innern nur sehr kleine Poren und eine entsprechend geringere Expansion. Auch im umgekehrten Falle treten Unregelmäßigkeiten in der Struktur auf. Wirksame Verbesserungen wurden durch das von *Lindemann* entwickelte zweistufige Vulkanisationsverfahren für Schwammkautschuk geschaffen<sup>19)</sup>. Es erreicht in der ersten Stufe durch Vulkanisation unter Wasser eine rasche und gleichmäßige Wärmeübertragung und hält gleichzeitig die Wasseroberfläche unter Druck, so daß bei dieser Vorvulkanisation die Porenbildung in der Mischung zunächst stark zurückgehalten wird. In der zweiten Stufe wird dann wie üblich der Druck entspannt und ausvulkanisiert. In weiteren Patenten sind Verbesserungen dieses Verfahrens niedergelegt<sup>20, 21, 22)</sup>.

Einen ungeheueren Aufschwung nahm in neuerer Zeit die Herstellung von Gummischäumprodukten, nachdem es gelungen war, Kautschuk-Latices direkt durch geeignete Arbeitsweise in einen Schaumzustand überzuführen, welcher eine solche Stabilität besitzt, daß er während der anschließenden Vulkanisation nicht zusammenfällt. Die ersten Anfänge des Verfahrens gehen auf das Jahr 1916 zurück und kamen aus England<sup>24)</sup>. Eine Unzahl von Patenten<sup>25)</sup> schützt diesen Prozeß, welcher heute im Ausland bereits in solchem Umfang angewandt wird, daß 1950 etwa 40% des gesamten Weltlatex-Verbrauchs, entsprechend 50000 t Kautschuk<sup>26)</sup>, zu Latexschäumen verarbeitet wurden. Vielfach werden hier zur Erreichung höherer Festigkeiten und Stabilität gegen Deformation, besonders bei Schaumkautschukprodukten für Polsterungen, faserartige Stoffe, wie Textilfaser, Roßhaar und neuerdings auch Glasfasern eingearbeitet<sup>27)</sup>. Obschon die nach diesem Verfahren erzeugte Schaumkautschukmenge beträchtlich ist gegenüber den mit Treibmitteln hergestellten Schwamm-

oder Zellkautschuk-Sorten, soll in der vorliegenden Abhandlung nicht ausführlich darauf eingegangen werden.

Andere Verfahren, welche mit Latex arbeiten, besitzen untergeordnetes Interesse<sup>28)</sup>. Neuere Arbeiten berichten über Versuche zur Herstellung von Latexschäumen unter gleichzeitiger Verwendung von Treibmitteln<sup>29)</sup>.

### Organische Treibmittel

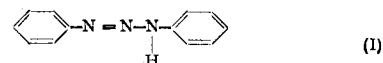
In Anbetracht der unbefriedigenden Eigenschaften anorganischer Salze und anderer zum Treiben verwendeter Substanzen ging man dazu über, dieselben durch organische Verbindungen zu ersetzen, welche hinsichtlich ihrer Verteilung im Kautschuk und ihrer Wirkung und Stabilität wegen wesentliche Vorteile mit sich brachten. Bevorzugt waren hier solche organische Verbindungen, welche bei der thermischen Zersetzung Stickstoff liefern. Diese Treibmittel gewannen mit der Entwicklung des synthetischen Kautschuks und der Kunststoffe besonders auch in Deutschland große Bedeutung und Beliebtheit, vor allem in der Zeit vor und während des letzten Krieges, als Leichtbaustoffe, u. a. für den Flugzeugbau und für andere Anwendungsgebiete gefordert wurden.

### Harnstoff und Derivate

An den Anfang dieser Entwicklung ist Harnstoff und seine Derivate, Aminoguanylharnstoff und Aminoguanidin-carbonat<sup>30)</sup> zu stellen, welche man aber nach der Art der entwickelten Treibgase, Ammoniak und Kohlensäure doch eher zu den anorganischen Treibmitteln rechnen muß. Hinsichtlich der Verteilbarkeit im Kautschuk und in Kunststoffen und ihrer aktivierenden Wirkung auf die Beschleuniger, sowie wegen der gegenüber Stickstoff-Treibmitteln unterlegenen Wirkung haben diese Produkte kaum große Bedeutung erreicht. Harnstoff selbst, welcher in kleinem Umfange da und dort verwendet wird, kann in Mengen von 15–20% bezogen auf den Kautschukgehalt der Mischung einen brauchbaren Zellkautschuk ergeben, wenn die Mischungen unter der Presse geheizt werden<sup>31)</sup>. Eine Mischung von Harnstoff und Biuret wird in Amerika zur Herstellung von Schwammkautschuk als Handelsprodukt geführt<sup>32)</sup>. Über den Umfang der Verwendung ist Näheres nicht bekannt.

### Diazoamino-Derivate

Die bedeutendsten modernen Treibmittel sind im allgemeinen stickstoff-liefernde Treibmittel und gehören zum großen Teil der Klasse der Azoverbindungen an. Eines der ältesten Produkte dieser Reihe ist das Diazoaminobenzol (I), welches in Amerika von *DuPont*<sup>33)</sup> eingeführt und später auch in England von der *I. C. I.*<sup>34)</sup> hergestellt wurde. In Deutschland wurde die Verbindung vor allem nach dem Krieg einige Zeit geführt, als die Azonitril-Treibmittel nicht mehr hergestellt werden konnten<sup>34)</sup>. Neuerdings wird das Produkt auch in Frankreich hergestellt und vertrieben<sup>34)</sup>.



Diazoaminobenzol eignet sich zur Herstellung von Schwamm-, Moos- und Zellkautschuk. Die Handelsprodukte stellen goldgelbe bis braune kristallisierte Produkte

<sup>19)</sup> *H. Lindemann*, Kautschuk 9, 60–70 [1933].

<sup>20)</sup> Derselbe, A. P. 1 951 618 v. 6.6.1931. D. Anm. L. 82 279 v. 20. 10. 1932.

<sup>21)</sup> Derselbe, DRP 613 585 v. 19.1.1933.

<sup>22)</sup> Derselbe, Tschech. P. 51554 v. 2.12.1932; D. Anm. L. 82 279 v. 20.10.1932.

<sup>23)</sup> *Record-Gummiwerke, Lindemann*, D. Anm. L. 106 487 v. 17.1.1942, L. 107 312 v. 8. 5. 1942, L. 108 710 v. 12.8.1942; L. 111 429 v. 8.5.1943.

<sup>24)</sup> *Dunlop Rubb. Comp. Ltd.*, F. P. 694 676 v. 29.4.1930; F. P. 694 768 v. 30.4.1930; *F. H. Untiedt*, A. P. 1. 777 945 v. 26.6.1927.

<sup>25)</sup> Patentübersicht über die Schaumgummi-Herstellung aus Latex: *Rubb.-Stichting Delft* 1950.

<sup>26)</sup> *D. Latex*, *Rubb.-Stichting Delft*, Mitt. 155, 48 [1951].

<sup>27)</sup> *Dunlop. Rubb. Comp. Ltd.*, E. P. 346 810 v. 1929; E. P. 389 487 v. 1931.

<sup>28)</sup> *R. R. Olin*, *Rubb. Age* [New York] 41, 105 [1937].

<sup>29)</sup> *C. Pinazzi*, *Rev. Gén. Caoutch.* 27, 725 [1950].

<sup>30)</sup> *W. R. Pryer*, *Ind. Chim. Belge* 14, 175 [1949].

<sup>31)</sup> *R. H. Koppel*, DRP 563 165 v. 16.7.1931.

<sup>32)</sup> Handelsbezeichnung: *Blowing Agent C. P. 975* = Mischung von Harnstoff und Biuret (*Sherwin Williams Comp.*).

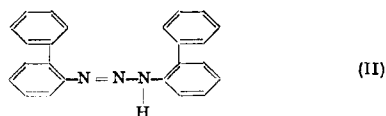
<sup>33)</sup> *Rubb. Age* [New York] 47, 164 [1930].

Handelsbezeichnung: *Unicel* = Diazoaminobenzol (*E. I. DuPont de Nemours Co.*).

<sup>34)</sup> Handelsbezeichnungen: *Vulcel AN* = Diazoaminobenzol (*I. C. I.*) *Porofo DB* = Diazoaminobenzol (*Farbenfabriken Bayer*) *Cellofo* = Diazoaminobenzol (*Sepulchre Freres et Cie.*)

dar, welche je nach ihrer Herkunft und Reinheit mit einem mehr oder weniger starken, isonitril-ähnlichen Geruch behaftet sind. Der Schmelzpunkt bzw. der Zersetzungsbeginn der Handelsprodukte schwankt zwischen 90–96° C (Fp der reinen, aus Alkohol kristallisierten Verbindung: 98°). Die an Treibgas verfügbare Menge beträgt 113 cm<sup>3</sup> Stickstoff pro g Substanz unter Normalbedingungen. Diazoaminobenzol ist in der üblichen Konzentration von 2–3%, wie sie zur Herstellung eines weichen Schwammkautschuks notwendig ist, vollkommen löslich und stellt ein äußerst energisches Treibmittel dar. In höheren Dosierungen neigen die Mischungen zum Ausblühen. Die Verbindung ist bei den üblichen Mischtemperaturen beständig und wirkt gleichzeitig in geringem Maße plastifizierend auf den Kautschuk. Sie ist auch zur Verbesserung von Natriumbicarbonat-haltigen Mischungen geeignet. Das Treibmittel zeigt auf viele Beschleunigertypen, wie Thiazole und Thiurame, einen starken Aktivierungseffekt, nicht aktiviert werden Aldehydamin-Beschleuniger. Ein brauchbarer und sicherer Beschleuniger für Diazoaminobenzol-Mischungen ist Dibenzo-thiazyl-disulfid. Die Wahl der Beschleuniger bei Schwammkautschukmischungen geschieht allgemein unter Abstimmung auf die chemische Natur und den Ablauf der Zersetzung des Treibmittels. Genauer gesagt, sollen Beschleuniger einen anfänglich verzögerten Einsatz zeigen, um die Expansion der noch plastischen Mischungen zu ermöglichen, und dann jedoch rasch einsetzen, um die Struktur des expandierten Kautschuks zu verfestigen. Gute Beschleuniger oder Beschleuniger-Mischungen sollen ein möglichst ausgeprägtes Vulkanisationsplateau zeigen, welches für die vollkommene Vulkanisation und für die Vermeidung einer Übervulkanisation in den äußeren Zonen erforderlich ist. Neben seinen guten Eigenschaften weist Diazoaminobenzol auch Nachteile auf, welche vor allem auf physiologischem Gebiet liegen. Das Treibmittel selbst, die unvulkanisierten Mischungen und auch die Fertigprodukte können zu Hautschädigungen Anlaß geben. Bei der thermischen Zersetzung von Diazoaminobenzol entsteht neben reinem Stickstoff ein Gemisch von intensiv gefärbten Produkten, welches neben einem benzol-löslichen Farbstoff als physiologisch bedenklichen Anteil Anilin enthält<sup>35</sup>). Hinzu kommt die je nach Dosierung mehr oder minder starke orange-gelbe Verfärbung der Schwammkautschuk-Produkte, welche auch auf hellen Unterlagen wie Papier, Textilien, lackierten Oberflächen, Kunststoffen, Linoleum u. a. m. abfärben. Vulkanisiert werden die Mischungen gewöhnlich in der Presse oder in Heißdampf; weniger geeignet ist die Heißluftvulkanisation, weil sie oft zu einer klebrigen Oberfläche führt. Diazoamino-Verbindungen dieser Art eignen sich nicht zur Herstellung von Artikeln, welche mit der Haut oder mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen.

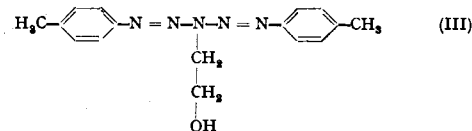
Auch Diazoamino-Verbindungen anderer aromatischer Basen sind bekanntgeworden und sollen in der Verwendung gegenüber dem Diazoaminobenzol gewisse Vorzüge haben. So soll z. B. 1,3-Bis(o-xenyl)-triazen (II) weniger intensiv verfärben<sup>36</sup>). Diese Produkte sind aber auch durch eine nahezu um die Hälfte verringerte Treibgasmenge charakterisiert.



<sup>35</sup>) Heuser, Liebigs Ann. Chem. 260, 227 [1890].

<sup>36</sup>) H. H. Richmond, A. P. P. 2 448 155 v. 18.10.1947; 2 448 154 v. 10.10.1947 (Unit. Stat. Rubb. Co.).

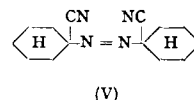
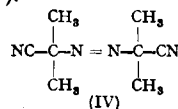
Weiter wurden Pentazdien-Derivate aromatischer Basen<sup>37</sup>) vorgeschlagen, welche aus Aryl-diazoniumchloriden und primären Alkyl- bzw. Oxyalkylaminen leicht dargestellt werden können<sup>38</sup>). Als Beispiel ist das Di-p-tolyl-β-oxäthylpentazdien (III) genannt, welches in Bezug auf



die Treibgasmenge dem Diazoaminobenzol annähernd gleichkommt. Diese Produkte sind jedoch bis heute als Handelsprodukte nicht in Erscheinung getreten, weil ihre Herstellung umständlicher ist und z. T. auch die Ausgangsmaterialien teurer sind als beim Diazoaminobenzol.

### Azonitrile

Eine andere interessante Gruppe von Treibmitteln der Azoklasse sind die Azonitrile. Sie wurden zu Beginn des zweiten Weltkrieges von der früheren I.G.-Farbenindustrie A.G. in Leverkusen<sup>39</sup>) als stickstoff-liefernde Treibmittel in erster Linie für die Herstellung von Schwamm- und Zellkautschuk entwickelt und haben später auch ihre Eignung auf dem Kunststoffgebiet erwiesen. Ihre Verwendung als Treibmittel zur Herstellung von Schwamm- und Zellkautschuk sowie von Kunststoffschäumen während des Krieges in Deutschland ist in Fiat- bzw. Bios-Reports zusammengestellt und veröffentlicht worden<sup>40</sup>). In allerneuester Zeit wurden von amerikanischer Seite Veröffentlichungen<sup>41</sup>) und Patente<sup>42</sup>) bekannt, welche sich mit der Herstellung und Verwendung ähnlicher Verbindungen u. a. auch als Polymerisationskatalysatoren<sup>43</sup>) befassen. Aus dieser Gruppe sind zwei Verbindungstypen, welche als Handelsprodukte in Deutschland in größerem Maßstabe hergestellt wurden, das Azo-isobuttersäurenitril (IV) und das Azo-hexahydro-benzonitril (V) zu erwähnen<sup>44</sup>).



Sie brachten bedeutende Fortschritte gegenüber den damals bereits bekannten Treibmitteln insofern, als sie farblose und geruchlose Verbindungen darstellen und eine gute Lagerbeständigkeit aufweisen. Die Produkte sind bei den üblichen Mischtemperaturen stabil. Die Schmelzpunkte bzw. der Zersetzungsbeginn der Verbindungen liegen in Hinsicht auf die üblichen Arbeitstemperaturen bei der Vulkanisation durchaus günstig, und zwar bei technischem Azo-isobutyronitril bei 95–98° C (Fp der reinen Verbindung: 103–104° C) und bei technischem Azo-hexahydrobenzonitril bei 103–104° C (Fp der reinen Verbindung: 114–115° C). Azo-isobutyronitril war wegen seiner weit aus energischeren Zersetzung und seiner höheren Treibgasmenge, welche 136 cm<sup>3</sup> Stickstoff pro g Substanz unter Normalbedingungen beträgt, dem weniger schnell spaltenden Azo-hexahydro-benzonitril mit 84 cm<sup>3</sup> Stickstoff

<sup>37</sup>) E. S. Blake, A. P. 2 335 730 v. 9.11.1940 (Monsanto Chem. Corp.).

<sup>38</sup>) Goldschmidt, Badl. Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 934 [1899].

<sup>39</sup>) M. Bögemann, R. Schröter, P. Stöcklin, D. Ann. J 70 062 v. 12.7.1941; = F. P. 890 162 v. 15.1.1943 (I.G. Farbenindustrie A.G.).

<sup>40</sup>) BIOS Final Rep. Nr. 1729: Cellular Rubber and Plastics.

<sup>41</sup>) M. DeBell, M. M. Richardson, Ind. Engng. Chem. 40, 652 [1948]; dieselben u. Mc Gloor, German Plastics Practice [1946] (New York).

<sup>42</sup>) W. L. Alderson, J. A. Roberson, A. P. 2 469 358 v. 22.3.1947 (E. I. DuPont de Nemours Co.).

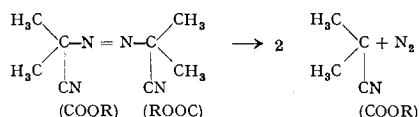
<sup>43</sup>) P. S. Pinkney, A. P. 2 492 763 v. 30.10.1946 (E. I. DuPont de Nemours u. Co.).

<sup>44</sup>) Handelsbezeichnungen: Porofor N = Azo-isobutyronitril; Porofor 254 = Azo-hexahydro-benzonitril (I.G. Farbenindustrie A.G.).

pro g Substanz unter Normalbedingungen auf den meisten Anwendungsgebieten vorgezogen worden. Mit ersterem gelingt es, Weich- und Hartzellkautschuk aus natürlichem und synthetischem Kautschuk herzustellen. Gegenüber den anorganischen Carbonaten und den Diazoamino-Verbindungen zeichnen sich die Azonitrile durch ihr vollkommen indifferentes Verhalten gegenüber Beschleunigern und sonstigen Mischungsbestandteilen und besonders durch ihre nicht verfärbenden und nicht abfärbenden Eigenschaften aus. Gleichzeitig sind die Verbindungen gut in Kautschuk löslich, was besonders wertvoll bei der Herstellung von sehr feinzelligem Kautschuk zu sein scheint. Die Azonitrile sind weiterhin ohne Einfluß auf die Alterung und Haltbarkeit der Vulkanisate. Die Zersetzungsprodukte dieser Verbindungsklasse sind nicht wasserlöslich und chemisch einheitliche, disubstituierte Bernsteinsäure-dinitrile, von denen besonders das Tetramethyl-bernsteinsäure-dinitril aus Azo-isobutyronitril wegen seiner toxischen Eigenschaften bekannt ist<sup>45)</sup>. Bei der Verarbeitung dieser Produkte in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie können Schädigungen jedoch durch besondere Vorsichtsmaßnahmen ohne weiteres vermieden werden, wenn man das Stäuben beim Aufmischen der Treibmittel durch Antegen derselben mit Weichmachern oder Mineralöl verhütet, für gute Belüftung der Vulkanisationsräume und für Absaugen der Dämpfe an den Pressen und Kesseln Sorge trägt. Die Dosierung bei Azo-isobutyronitril kann geringer gehalten werden als bei den seither besprochenen Treibmitteln. Mit einer durchschnittlichen Dosierung von 2–4% Azo-isobutyronitril, bezogen auf Kautschuk, kann man bei weichen Schwammgummimischungen eine Expansion von 500–600% erhalten. Auch für die Herstellung von Profilschnüren aus Mooskautschuk oder Zellkautschuk, sowie zur Erzeugung von sehr leichten Hartgummischäumen mit Raumgewichten von etwa 0,065 ist Azo-isobutyronitril besonders geeignet.

Das Azo-hexahydro-benzonitril war oft wegen der geringeren Giftigkeit seiner Zersetzungsprodukte an Stelle des Azo-isobutyronitrils bevorzugt zur Herstellung von solchen Artikeln verwendet worden, welche mit der Haut oder mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen können. Man muß aber bei dieser Verbindung die geringere Treibgasmenge und vor allem ihre langsamere Zersetzung bei der Einstellung der Mischungen berücksichtigen, wenn man gleich gute Ergebnisse erzielen will.

Die Herstellung dieser Azonitrile geschieht aus Ketonen – für Azo-isobutyronitril aus Aceton und für Azo-hexahydro-benzonitril aus Cyclohexanon – mit Hydrazinsulfat und Blausäure. Dabei werden erst die entsprechenden Hydrazonitrile erhalten, welche dann durch Chlor oder andere Oxydationsmittel in wäßrigem Medium in die Azonitrile übergeführt werden<sup>46)</sup>. Diese Azo-Verbindungen,



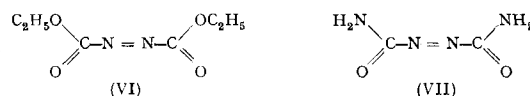
insbes. das Azo-isobutyronitril und die Alkylester der entsprechenden Carbonsäure wurden vor kurzem durch Arbeiten von Ziegler und Mitarbeitern<sup>47)</sup> als wirksame Erreger bei der Polymerisation von Vinyl- und Dien-

Verbindungen bekannt. Ihre Wirkung beruht darauf, daß diese Verbindungen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen freie Radikale zu bilden vermögen.

Weiterhin wurden von diesem Arbeitskreis auch genaue Messungen über die Zerfallsgeschwindigkeiten bekannter Azonitrile ausgeführt und ein Beweis für die Bildung und die Existenz dieser Erreger-Radikale erbracht<sup>48)</sup>.

#### Azo-dicarbonsäure-Derivate

Eine den Azonitrilen in der Entwicklung folgende, recht vielseitige und interessante Gruppe von Stickstoff-Treibmitteln sind Azo-dicarbonsäure-Derivate und entsprechende Polyazo-Verbindungen<sup>49)</sup>, welche von der früheren I.G.-Farbenindustrie A.G. in Leverkusen entwickelt wurden. Von anwendungstechnischer Bedeutung waren aus dieser Verbindungsgruppe der Azo-dicarbonsäure-diäthylester (VI) und das Azo-dicarbonamid (VII)<sup>50)</sup>.



Diese Treibmittel haben wegen ihrer größeren Stabilität bei erhöhten Temperaturen und ihrer höherliegenden Zersetzungspunkte, welche bei den Azo-dicarbonsäure-estern durch Veränderung der Alkylsubstituenten an den Carboxyl-Gruppen und beim Azo-dicarbonamid durch Substitution am Amidstickstoff innerhalb weiter Grenzen variiert werden können, vor allem Bedeutung als Spezialtreibmittel auf dem Kunststoffgebiet erlangt. Die Herstellung der Mischungen mit dem Treibmittel – besonders bei Kunststoffen wenn ohne Weichmacher gearbeitet wird – ist mit diesen Verbindungen ohne Verlust an Treibgas auch bei höheren Temperaturen möglich. Azo-dicarbonsäure-diäthylester mit einem Zersetzungspunkt von 105–110° C und einer Treibgasmenge von 129 cm<sup>3</sup> Stickstoff pro g Substanz unter Normalbedingungen kommt auch den Anforderungen bei der Verarbeitung von Kautschuk zu Schwämmen und Zellkautschuk recht nahe. Sein Zersetzungsablauf in der Mischung ist jedoch langsamer als beim Azo-isobutyronitril. Azo-dicarbonamid mit einem Zersetzungspunkt von ca. 140° C stellt hinsichtlich der Treibgasausbeute ein recht wirksames Treibmittel zur Herstellung von Schaumkörpern aus Kunststoffen dar. Hier zeigen die Verbindungen den Vorzug der Löslichkeit in hochmolekularen Stoffen und können durch Einführung bzw. Veränderung der Substituenten in der Molekel den zu verarbeitenden Grundstoffen spezifisch angepaßt werden. Die Zersetzungsprodukte dieser Verbindungen sind geruchlos und ungiftig. Weiterhin sind die Verbindungen selbst indifferent gegenüber Beschleunigern und sonstigen Mischungszusätzen bei der Kautschukverarbeitung sowie gegenüber den in der Kunststoffverarbeitung gebräuchlichen Weichmachern.

Azo-dicarbonsäure-ester sind leicht zugänglich und werden gewöhnlich durch Umsetzung von Hydrazin mit Chlorameisensäure-estern hergestellt. Anschließend durch vorsichtige Oxydation, z. B. mit Chlor, werden dann die Azoeester erhalten, welche in der Reihe der niedrigen aliphatischen und cycloaliphatischen Alkohole meistens annähernd geruchlose, im Vakuum destillierbare rote Öle mit verschiedenen Zersetzungspunkten darstellen<sup>51)</sup>. Azo-dicar-

<sup>45)</sup> W. Dox, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1471 [1925]; A. F. Bickel u. W. A. Waters, Rec. trav. chim. Pays Bas 69, 312–320 [1949].

<sup>46)</sup> Hardmann, Rec. trav. chim. Pays Bas 46, 150 [1926]; Overberger, J. Amer. chem. Soc. 71, 2663 [1944]; Thiele u. Heuser, Liebigs Ann. Chem. 290, 25, 36 [1896]; vgl. auch A. P. 2 469 358 v. 22.3. 1947 (E. I. Du Pont de Nemours Co.).

<sup>47)</sup> K. Ziegler, diese Ztschr. 61, 178 [1949]; K. Ziegler, Kunststoffe 39, 45 [1949], Brennstoffchemie 30, 181 [1949]; K. Ziegler, Hechelhammer u. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 61 [1950].

<sup>48)</sup> K. Ziegler, Deparade, Meyer, Liebigs Ann. Chem. 567, 141 [1950].

<sup>49)</sup> E. Müller u. A. Höchtl, D. Ann. J. 74 181 v. 27.1.1943. (I.G. Farbenindustrie A.G.); Müller u. Petersen, diese Ztschr. 63, 18 [1951].

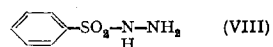
<sup>50)</sup> Handelsbezeichnungen: Porofor 476 = Azo-dicarbonsäure-diäthylester; Porofor 505 A = Azodicarbonamid (I.G. Farbenindustrie A.G.).

<sup>51)</sup> Curtius u. Heidenreich, J. prakt. Chem. (2) 52, 476 [1895] (vgl. auch Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 773 [1894]).

bonamid ist eine feste, fast farblose Substanz und wird entweder aus den vorerwähnten Estern mit Ammoniak oder durch Reaktion von Hydrazin mit Kaliumcyanat und Oxydation des entstehenden Hydrazo-dicarbonamids erhalten<sup>52</sup>). Ähnlich können auch Azo-dicarbonsäure-halbamide und entsprechende Polyazo-Verbindungen hergestellt werden. Mit letzteren kann unter geeigneten Bedingungen außer der Treibwirkung noch eine zusätzlich vernetzende Wirkung erzielt werden, wobei sich beide Vorgänge überlagern können<sup>49</sup>).

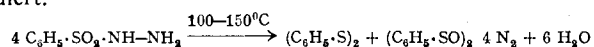
#### Hydrazin-Derivate organ. Sulfosäuren

Nach Kriegsende war die Produktion guter und wirksamer Stickstoff-Treibmittel in Deutschland infolge des Verbots der Hydrazin-Herstellung zunächst unmöglich. Die Lage auf dem Treibmittelgebiet war derart, daß man entweder zu den anorganischen Carbonaten oder zu dem verfärbenden Diazo-aminobenzol greifen mußte. Nach der Aufhebung des Hydrazin-Verbots wurde dann von den Farbenfabriken Bayer eine vollkommen neuartige Gruppe von stickstoff-liefernden Treibmitteln entwickelt, die chemisch nicht zu den Azo-Verbindungen gehören. Es sind Hydrazin-Derivate organischer Sulfosäuren. Sie erwiesen sich als ausgezeichnete Treibmittel zur Herstellung von geruchlosem Schwamm-, Moos- und Zellkautschuk aus natürlichem und synthetischem Kautschuk und eignen sich auch zur Herstellung von Schaumstoffen aus thermoplastischen Materialien<sup>53</sup>). Charakteristisch an dieser Verbindungsklasse ist die reiche und vielseitige Möglichkeit in der Auswahl von Zersetzungspunkten unter den sehr zahlreichen und leicht herstellbaren Derivaten, welche aus aliphatischen und aromatischen Mono- und Poly-sulfochloriden im weitesten Sinne erhalten werden können. Praktisch kann man für Arbeitstemperaturen von 80 bis über 200° C fast jeden gewünschten Zersetzungspunkt erreichen. Als eine recht wirksame Verbindung aus dieser Gruppe wurde das Benzol-sulfohydrazid (VIII)<sup>54</sup>) als neues Treibmittel für die Kautschukindustrie entwickelt und herausgebracht.



Benzol-sulfohydrazid stellt ein farbloses und geruchloses kristallines Pulver dar mit einem Zersetzungspunkt von 95–100° C (Fp der reinen Verbindung: 103–104° C (Zers.)), welches bis zu 80° C vollkommen stabil und unter normalen Bedingungen unbegrenzt lagerbeständig ist. Es läßt sich gut in Kautschuk- und Kunststoffmischungen einarbeiten, übt einen bedeutungslosen Aktivierungseffekt auf die verwendeten Beschleuniger aus, verhält sich indifferent gegen Antioxydantien und sonstige Zusätze und ruft keine Verfärbung in hellen Mischungen hervor. Die Zersetzung des Benzol-sulfohydrazides verläuft stufenförmig. In Substanz bei ca. 100° C und in Mischungen bereits bei etwa 80° C schwach beginnend, wird bei 110–135° C seine maximale Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht. Die Verbindung liefert 115–130 cm<sup>3</sup> Stickstoff je g Substanz unter Normalbedingungen und gehört neben Azo-isobutyronitril und Azo-dicarbonamid mit zu den wirksamsten organischen Stickstoff-Treibmitteln. Sehr empfindlich ist dieses Hydrazin-Derivat vor allem feucht gegen Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Eisen(III)-Salze. Katalytische Mengen Jod in Gegenwart von Wasser oder

OH-haltigen Lösungsmitteln sollen genügen, um schon bei Raumtemperatur den gesamten Hydrazin-Stickstoff in Freiheit zu setzen<sup>55</sup>). Eisen(III)-Salze scheinen jedoch hier in molaren Mengen einzuwirken, indem sie unter Stickstoff-Entwicklung in wäßrig-neutraler Lösung, besonders leicht aber in Gegenwart von Alkalien benzolsulfinsaures Eisen abscheiden. Eigenartig ist, daß die thermische Zersetzung des Produktes in Kohlensäure-Atmosphäre sehr viel gleichmäßiger und ruhiger als in Luft verläuft, wo die Zersetzung nach kurzer Anlaufzeit spontan abläuft. Die Zusammensetzung der Spaltprodukte ist im wesentlichen nach den bisherigen Erfahrungen dieselbe, wie sie bei der Zersetzung des p-Nitro-benzolsulfohydrazids gefunden wurde<sup>55, 56</sup>). Die Zersetzung verläuft allem Anschein nach in erster Stufe über die entsprechende Sulfinsäure, welche dann weiter unter Disproportionierung in Diphenyl-disulfid und Diphenyl-disulfoxyd übergeht<sup>56</sup>). Die Zersetzung kann auch als innere Oxydation der Molekel aufgefaßt werden, bei der die SO<sub>2</sub>-Gruppe unter Bildung von 2- und 4-wertigem Schwefel den Hydrazin-Rest zu Stickstoff oxydiert.



Diese Zersetzungsprodukte haben keinen verfärbenden Einfluß auf helle Kautschukartikel und verleihen denselben keinerlei lästigen Geruch. Der bedeutende Fortschritt dieses Treibmittels besteht in erster Linie in der Ungiftigkeit seiner Zersetzungsprodukte, welche auch nicht zum Ausblühen neigen, so daß die Verbindung ohne Bedenken zur Herstellung von Sitzpolstern, Matratzen, Toilettenschwämmen, Badematten, Prothesen, Sohlen und Isolierstoffen auf Hartzellkautschukbasis Verwendung finden kann. Die Verbindung gestattet unter Verwendung von Fettsäureamid-artigen Kondensationsprodukten<sup>57</sup>) die Regulierung bzw. Einstellung einer gewünschten Porengröße. Die Vulkanisation von benzol-sulfohydrazid-haltigen Mischungen ist unter der Presse, in Formen oder in Rahmen, in Luft frei oder für wenige Artikel z. B. Walzen, welche nach der Vulkanisation auf Maß geschliffen werden, auch frei in Dampf möglich. Stets erhält man gleichmäßig poröse Fabrikate mit einer sehr dünnen und geschlossenen Oberflächenhaut. So werden Schwammgummipplatten größerer Abmessungen für Toilettenschwämme in Rahmen unter der Presse vulkanisiert. Durch Abschleifen der sehr dünnen Oberflächenhaut tritt nur ein äußerst minimaler Abfallverlust auf. Moosgummidichtungen in Form von feinporigen Profil- oder Rundschnüren können mit Benzolsulfohydrazid auch kontinuierlich in jeder beliebigen Länge und ohne Verwendung von Formen und sonstigem umständlichem Aufwand in Luft gebläht und vulkanisiert werden. Weiter ist die Herstellung von Zellkautschuk mit einfachen Mitteln möglich, da der zur Bildung von Zellkautschuk erforderliche hohe Druck im Innern der Mischung während der Vulkanisation durch die Zersetzung dieses Treibmittels erreicht wird. Die Mischung wird dabei erst in gasdichten Formen vorvulkanisiert, dann expandiert und weitergetrieben, z. B. bis auf Atmosphärendruck, wobei man gleichzeitig ausvulkanisiert. Naturgemäß kann man die Verbindung auch zur Herstellung von Bällen oder ähnlichen Hohlkörpern verwenden, wobei ihr Vorzug darin besteht, daß die Zersetzungsprodukte die Innenfläche dieser Hohlkörper nicht angreifen.

<sup>52</sup>) Thiele, Liebigs Ann. Chem. 271, 129 [1892]; J. prakt. Chem. (2) 52, 480 [1895].

<sup>53</sup>) F. Lober, M. Bögemann u. R. Wegler, D. Anm. p 38 900 v. 5.4. 1949 (Farbenfabriken Bayer)

<sup>54</sup>) Handelsbezeichnungen: Porofor BSH = Benzol-sulfohydrazid (Farbenfabriken Bayer).

<sup>55</sup>) Witte, Rec. trav. chim. Pays. Bas 51, 299-319 [1932].

<sup>56</sup>) Curtius u. Lorenzen, J. prakt. Chem. (2) 53, 163 [1898].

<sup>57</sup>) Fettsäureamid-artige Kondensationsprodukte, welche löslichmachende Gruppen in der Molekel enthalten, sind Formeinstreichmittel K (Farbenfabriken Bayer) und Levapon T hochkonz. (Farbenfabriken Bayer).



Die nachfolgende Zusammenstellung soll die Wirksamkeit des Benzol-sulfohydrazides selbst (Tabelle 1) sowie den Einfluß von Formeinstreichmittel K auf die Porengröße in weichen Schwammgummimischungen zeigen (Tabelle 2).

Tabelle 1

Treibmittel/100 Gew. Tl. Kautschuk	Volumen-Zunahme	Poren-Beschaffenheit
0,5 Gew.T. ....	175 %	kleinporig
1,0 „ ....	320 %	zieml. kleinporig
2,0 „ ....	550 %	mittl. Porengröße
4,0 „ ....	950 %	großporig

Tabelle 2

(unter Verwendung von Formeinstreichmittel K)

Treibmittel/100 Gew. Tl. Kautschuk	Volumen-Zunahme	Poren-Beschaffenheit
0,33 Gew.T. ....	200 %	feinporig
1,00 „ ....	360 %	„
2,00 „ ....	600 %	„
4,00 „ ....	1200 %	„

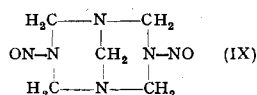
Auch für die Herstellung von Moosgummi-Profil schnüren sowie zur Erzeugung von sehr leichten Hartgummischäumen mit Raumgewichten von etwa 0,05–0,1 ist Benzol-sulfohydrazid gut geeignet.

Ähnlich geeignet als Treibmittel sind allgemein die Hydrazide aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatisch-aliphatischer und aromatischer Mono- und Polysulfosäuren, ferner deren funktionelle Derivate, beispielsweise Kondensationsprodukte mit Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren, soweit ihre Zersetzungstemperaturen für die Verarbeitung günstig liegen.

Die Herstellung des Benzol-sulfohydrazides geschieht aus Hydrazinsulfat und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali-hydroxyden, Alkalicarbonaten oder Alkali-bicarbonaten oder Natriumacetat bei Raumtemperatur. Ebenso gut kann man dabei auch von Hydrazinhydrat höherer Konzentration ausgehen, soweit solches zur Verfügung steht<sup>58)</sup>.

#### Dinitroso-penta-methylen-tetramin

Ein weiteres stickstoff-lieferndes Treibmittel ist das N, N'-Dinitroso-pentamethylen-tetramin (IX), welches seit einiger Zeit in USA, gemischt mit 60% eines inerten Füllstoffes, wie Kaolin oder „Clay“, als feines, schwachgefärbtes Pulver im Handel ist<sup>59)</sup>. Der Zusatz dieser Füllstoffe soll nach Angaben der Hersteller eine Stabilisierung des Produktes beim Lagern bewirken, weil eine einmal begonnene Zersetzung während des Lagerns sich nicht mehr aufhalten läßt. Das entsprechende Handelsprodukt englischer Herkunft<sup>59)</sup> enthält etwa die doppelte Menge an wirksamer Substanz und ist andersartig stabilisiert.



Die Vorzüge dieser Treibmittel liegen vor allem in ihren nicht verfärbenden Eigenschaften und in der physiologischen Unbedenklichkeit der Zersetzungsprodukte, welche aus Stickstoff und Spuren von Formaldehyd und Methylamin bestehen. Das Treibmittel selbst ist bei normaler Anwendung und Handhabung nicht giftig. Es besitzt einen sehr hohen Zersetzungspunkt von ca. 200° C, welcher

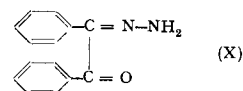
jedoch in Kautschukmischungen wesentlich niedriger – ca. 100° – liegen soll. Die Verbindung entwickelt in Gegenwart organischer Säuren in der Mischung ihre optimale Wirkung, ist aber gleichzeitig in Substanz gegen Säuren, besonders Mineralsäuren, sehr empfindlich. Bei der Anwendung von Naturkautschuk sollen dessen saure Bestandteile zur Aktivierung ausreichen. Ein Zusatz organischer Säuren, besonders von Stearinsäure, zu der Mischung ist jedoch vorteilhaft. Bei üblichem Mischvorgang und den dabei angewandten Temperaturen sind die Handelsprodukte stabil und gut verteilbar, jedoch unlöslich in Kautschuk. Die Treibwirkung der beiden Handelsprodukte ist bei gleicher Dosierung (bezogen auf die 100%ige Substanz) etwas geringer als bei Azo-isobutyronitril und Benzol-sulfohydrazid. Die Produkte müssen, nach ihrem Wirkungsgrad beurteilt, zwischen Diazo-aminobenzol und das Azo-isobutyronitril bzw. das Benzol-sulfohydrazid eingeordnet werden. Dies entspricht auch im wesentlichen den Erfahrungen der Praxis. Charakteristisch für diese Treibmittel ist die äußerst feinporige, gleichmäßige Zellstruktur der getriebenen Artikel, welche man mit Dosierungen von durchschnittlich 1,5–2% an handelsüblichem Treibmittel erhält. Der Unterschied zwischen dem amerikanischen und englischen Handelsprodukt liegt lediglich in der Art der zur Stabilisierung verwendeten Beimischungen und in der Konzentration an wirksamer Substanz.

Sowohl in Naturkautschuk als auch in synthetischen Kautschukmischungen ist ein leichter Einfluß der Produkte auf die Plastizität der Mischung vorhanden. Die Vulkanisate können, besonders unter Verwendung von geeigneten Formeinstreichmitteln, auch hier glatt aus den Formen gelöst werden. Ferner ist ein geringfügiger aktivierender Einfluß auf gewisse Beschleuniger vorhanden, so z. B. soll in Neopren-Mischungen Benzo-thiazyl-disulfid und GR-S-Mischungen Butyr-aldehyd-anilin, Tetramethyl-thiuram-monosulfid und Di-o-tolyl-guanidin aktiviert werden. Die Aktivierung kann durch Zusatz geeigneter Verzögerer wie Salicylsäure u. a. aufgehoben werden. Bei anderen Beschleunigertypen ist der Effekt belanglos. Die Stabilität und Transportsicherheit der Handelsprodukte ist befriedigend, wenn sie nicht bei ungewöhnlicher Wärme gelagert werden oder mit offenem Feuer in Berührung kommen.

Die Herstellung des N, N'-Dinitroso-pentamethylen-tetramins ist aus Hexamethylen-tetramin in wäßrig-essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit möglich<sup>60)</sup>. Die Verbindung scheidet sich dabei als schwach gelbes kristallines Pulver von ausreichender Reinheit aus, welches aus Alkohol umgelöst, bei 207° C schmilzt.

#### Benzil-monohydrazon

Ein neues in Frankreich entwickeltes, weniger wirksames Treibmittel auf Hydrazin-Basis ist das leicht gelb gefärbte Benzil-monohydrazon (X)<sup>60)</sup>, welches leicht aus Benzil und Hydrazin in Alkohol hergestellt werden kann<sup>61)</sup>.



Die Zersetzungstemperatur des technischen Produktes wird mit 150–160° angegeben, während die reine Verbindung bei 149–150,5° C unter Zersetzung schmilzt<sup>61)</sup>. Die

<sup>58)</sup> s. <sup>59)</sup>

<sup>59)</sup> Ind. Rubb. World 116, 369 [1947]; Rubb. Age [New York] 61, 340 [1947]; M. DeBell, M. M. Richardson, Ind. Engng. Chem. 40, 652 [1948]; A. S. Briggs, G. E. Scharff, A. P. 2 491 709 v. 1.11.1945 (I. C. I.), E. P. 587 023 v. 4.11.1944 (I. C. I.) — Handelsbezeichnungen: Unicel ND (E. I. DuPont de Nemours Co) od. Vulcace BN (I. C. I.) = Dinitroso-pentamethylen-tetramin.

<sup>60)</sup> Handelsbezeichnung: Porogène 47 = Benzil-monohydrazon. D. Anm. p. 40 742 D v. 25.4.1949, Fr. Prior. v. 31.4.1948. (Soc. An. des Manuf. des Glaces et Prod. Chim. d. St. Gobain).

<sup>61)</sup> Curtius u. Thiele, J. prakt. Chem. (2) 44, 161 [1887].

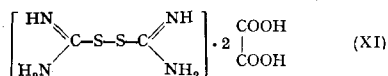
<sup>62)</sup> Griess u. Harrow, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2737 [1888]; Mayer, ebenda 21, 2880 [1888]; Duden, u. Scharff, Liebigs Ann. Chem. 288, 231 [1895].



Verbindung wird daher ausschließlich zur Herstellung von Schäumen aus thermoplastischen Stoffen, besonders Polyvinylchlorid, empfohlen. Als Vorzüge werden die Ungiftigkeit der Verbindung und ihrer Zersetzungsprodukte, sowie ihre gute thermische Stabilität hervorgehoben, die es ermöglicht, das Treibmittel ohne Gasverlust bei 140–145° mit den thermoplastischen Grundstoffen zu homogenisieren. Die mit diesem Treibmittel hergestellten Polyvinylchloridschäume sind gelb verfärbt<sup>60</sup>).

#### Bis-(imino-amino-methyl)-disulfid

In diesem Zusammenhang noch erwähnenswert ist ein neuerdings in USA als Handelsprodukt von der *Monsanto Chem. Co.* angekündigtes Treibmittel<sup>61</sup>), welches jedoch nicht in die Klasse der Stickstoff-Treibmittel gehört. Bei seiner Zersetzung entsteht ein Gemisch von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Diese Verbindung stellt das saure oxalsäure Salz des Bis-(imino-amino-methyl)-disulfides (XI) dar.



Diese Verbindung zeigt einen Zersetzungsbeginn von ca. 120–125° C, welcher jedoch erfahrungsgemäß in der Kautschukmischung niedriger liegt. Das Produkt stellt – vor allem hinsichtlich seiner Treibgasmenge und seiner Treibgaswirkung – ein äußerst wirksames Mittel dar. Nachteilig ist, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen an Carbonat-Treibmitteln, die rasche Diffusion der Kohlen-säure aus dem Vulkanisat, besonders bei Freiheizung der Mischungen. Spezifikationen sowie Erfahrungen mit diesem Produkt stehen noch nicht zur Verfügung.

Die Verbindung kann durch Oxydation von Thioharnstoff mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Oxalsäure erhalten werden, wobei sich dann das Oxalat langsam kristallin abscheidet<sup>64</sup>).

#### Entwicklung der Schaumstoff-Herstellung aus Kunststoffen

Leichte Kunststoffschäume gewannen in den letzten 10–15 Jahren mit der steigenden Verwendung der Kunststoffe selbst, vor allem während des letzten Krieges, eine hervorragende Bedeutung. Auch in den Jahren nach dem Krieg hielt sie in unvermindertem Ausmaße an. Sie muß mit der Vielseitigkeit dieser Stoffe und ihren Eigenschaften begründet werden. Die Verfahren zur Erzeugung solcher Stoffe sind recht zahlreich und hochentwickelt. Teilweise wurden sie in Anlehnung an die aus der Kautschukindustrie bekannten Arbeitsweisen durch Weiterentwicklung und Anpassung an die physikalischen Eigenschaften der thermoplastischen Grundstoffe bis zu ihrer heutigen Vollkommenheit geführt. In Anbetracht des großen Umfanges dieses Gebietes soll hier nicht über spezielle Erfahrungen mit einzelnen Kunststoffschäumen berichtet werden. Vielmehr soll ein Überblick über die Herstellungsmethoden von Schaumstoffen, welche eine technische Bedeutung erlangt haben, und über deren besondere Eigenschaften, sowie über die Verwendungsmöglichkeiten von Treibmitteln auf diesem Gebiet gegeben werden. Die Kunststoffindustrie des In- und Auslandes verwendet heute sehr viele technisch leicht zugängliche Grundstoffe zur Schaumstoffherzeugung, wie Harnstoff-, Melamin-, Phenol-formaldehyd-Harze, polymere Vinyl-Verbindungen wie Polyvinylchlorid, Polyvinylacetale, Polyvinylester und Polystyrol, weiter Acetylcellulose, Viskose und Polyesterisocyanat-Mischungen. In technischem Maßstabe wurden in Deutschland während des Krieges Moltopren, ein Polyesterisocyanat-Schaum, sowie sehr leichte Schäume aus Hart- und Weichpolyvinylchlorid und aus Harnstoff-Formaldehyd-Harzen

hergestellt, deren Dichte in der Größenordnung von 0,035 lag<sup>65</sup>).

Die vielseitigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kunststoffe und auch der daraus hergestellten Schaumstoffe<sup>66</sup>) ermöglichen ihre ausgedehnte Verwendung als Bauteile in der Flugzeugindustrie, als thermische und akustische sowie elektrische Isolierstoffe an Stelle von Kork oder anderen Materialien. Viele technisch erzeugte Schaumstoffe besitzen jedoch nur geringe, für Wärmeisolierungen nicht ausreichende Wärmefestigkeit. Eine Ausnahme machen die thermisch recht beständigen Phenolharz- und Polyester-isocyanat-Schäume. Nicht zuletzt ist auch die Verwendung von billigen Polystyrol-Schäumen für dekorative Zwecke erwähnenswert.

Die bekannten Schaumstoff-Herstellungsverfahren können der Übersichtlichkeit halber in Grundtypen zusammengefaßt werden, was hier an einigen Beispielen gezeigt werden soll.

Eines der frühesten Spezialverfahren auf dem Kunststoff-Gebiet, das man heute ausschließlich zur Herstellung der bekannten Viscose-Schwämme anwendet, benutzt als porenbildende Stoffe wasserlösliche Salze, meist kristallisiertes Glaubersalz. Letzteres wird dabei in eine gereifte, 10% Cellulose enthaltende Viscose-Lösung eingearbeitet, die entstandene Mischung dann verformt und bei erhöhter Temperatur entweder in Dampf oder in gesättigten warmen Salzlösungen unter Druck koaguliert. Zur Verstärkung der Struktur und zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit solcher Schwämme können faserartige Stoffe bei der Herstellung der Mischungen mit eingearbeitet werden<sup>67</sup>). Viscose-Schwämme zeichnen sich gegenüber Naturschwämmen durch überlegene Saugfähigkeit und Haltbarkeit, vor allem in alkalischen Lösungen, sowie durch eine mindestens ebenbürtige Weichheit aus. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist in zahlreichen Patenten niedergelegt, welche sich entweder mit der Weicherhaltung solcher Schwämme durch Imprägnierungen<sup>68</sup>) oder mit der Vervollkommenung des Koagulationsprozesses<sup>69</sup>) bzw. mit der Vermeidung nachträglicher Schrumpfungen<sup>70</sup>) befassen.

Eine andere Art der Schaumstoffherzeugung ist die Herstellung von Schäumen aus wäßrigen Lösungen niedrig kondensierter, wärmehärtbarer Kondensationsprodukte, besonders aus Harnstoff oder Melamin. Geschäumt wird mittels Luft, etwa nach dem vom Latex-Schaumverfahren her bekannten Prinzip. Auf diese Weise wurden bereits 1936 in Deutschland sehr feinzellige Harnstoff-Formaldehyd-Schäume mit einer Dichte von etwa 0,02 hergestellt, welche sich durch gute Kälteisolfähigkeit auszeichneten, jedoch eine geringe mechanische Festigkeit im Vergleich zu anderen Schaumstoffen besaßen<sup>71</sup>). Die Wärmefestigkeit dieser Schäume reicht bis ca. 50° aus, so daß sie für Wärmeisolierungen in dieser Form nur geringes Interesse bieten.

Harnstoff-Schäume stellt man her aus einem zweistufig sauer kondensierten Harnstoff-Formaldehyd-Produkt, welches so weit kondensiert ist, daß es in der Reaktionsmischung noch gelöst bleibt. Diese Lösungen werden dann durch Schlagen oder schnelles Rühren in die sog. Schäumlösungen eingemischt, welche neben wenig Resorcin und einem Härtungskatalysator, meist Phosphorsäure, ein Dispergiermittel wie Isopropyl-naphthalinsulfosaures

<sup>65</sup>) Frühere Handelsbezeichnung: Troporite (Dynamit A.G. vorm. Nobel u. Co.), vgl. auch BIOS Final. Rep. Nr. 1729: Cellular Rubb. a. Plastics.

<sup>66</sup>) Kunststoffe 38, 45–48 [1948].

<sup>67</sup>) Mostny, DRP 435 487 v. 25.2.25 (I.G. Farbenind. A.G.); Skutezky, E.P. 308 838 v. 23.3.29, D. Prior. 30.3.28. (I.G. Farbenind. A.G.); A. Foulon, Kunststoffe 22, 147 [1932]; C. A. Minors, Brit. Plast. 16, 549 [1944] (Ausführ. Patentszusammenstellung).

<sup>68</sup>) P. Esselmann, H. Hecht, DRP 702 747 v. 19.2.38 (I.G. Farbenind. A.G.).

<sup>69</sup>) I.G. Farbenind. A.G., E. P. 338 490 v. 17.5.1929.

<sup>70</sup>) P. Esselmann, H. Hecht, DRP 694 812 v. 19.7.1935 (I.G. Farbenind. A.G.).

<sup>71</sup>) I.G. Farbenind. A.G., DRP 636 658 v. 28.12.1933. Handelsbezeichnung: Iporka = Harnstoff-Formaldehyd-Schaumstoff.

<sup>63</sup>) M. W. Harman, A. P. 2 195 623 v. 1.10.1937 (Monsanto Chem. Co.); Chem. a. Ind. 65, 580 [1949].

<sup>64</sup>) Storch, Mh. Chemie 11, 465 [1890].

Natrium oder andere enthalten. Die Schäume müssen nach dem Schlagen sofort geformt und bei erhöhter Temperatur ausgehärtet werden. Aus den so hergestellten Formkörpern können durch mechanische Bearbeitung Platten jeder gewünschten Dimension hergestellt werden<sup>72</sup>). Wie erwähnt, ist die geringe mechanische Festigkeit und die Fähigkeit zur Aufnahme von Feuchtigkeit sehr nachteilig. Letzteres kann durch Überziehen der Schäume mit wasserdichten Deckschichten vollkommen abgestellt werden. Die Verwendung von Melamin an Stelle von Harnstoff bei der Vorkondensation soll Schäume mit erhöhten mechanischen Festigkeiten ergeben<sup>73</sup>).

Zahlreiche Verfahren, welche zum Schäumen von Kunststoffen entwickelt wurden und z. T. auch heute noch zur Produktion von Kunststoffsäumen verwendet werden, arbeiten mit flüchtigen Lösungsmitteln, unter denen besonders häufig Alkohole, aber auch Wasser<sup>74</sup>), sowie geeignet siedende Äther und Ester, aliphatische, chlorierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden, so z. B. bei der Herstellung von Polystyrolsäumen<sup>75</sup>). Gelegentlich werden diese Lösungsmittel auch in Verbindung mit festen, meist anorganischen Treibmitteln, besonders mit Ammoniumcarbonat und Ammoniumbicarbonat zur Herstellung von Polystyrolsäumen verwendet<sup>76</sup>). Man vermischt die Lösungsmittel mit dem Kunststoff hier in geeigneten Misch- oder Knetmaschinen, wie sie in der Kunststoffindustrie gebräuchlich sind, so daß der Prozeß ohne große Lösungsmittelverluste möglich ist. Die fertigen Mischungen werden in geschlossenen, gasdichten Formen unter Druck geheizt oder in Spezialstrangpressen zu Schaumstoffen verarbeitet.

Ein in England entwickeltes Verfahren zur Herstellung geruchloser und unbrennbarer Chlorkautschuk-Säume<sup>77</sup>) mit Dichten von 0,087 bis 0,1 verwendet zur Erzeugung der Schaumstruktur niedrigsiedende Lösungsmittel, besonders Benzol oder Alkohole in einer Menge von 5–20%. Die Mischungen werden entweder in Formen unter Druck oder halbkontinuierlich in einer Schneckenpresse verarbeitet, wobei der Schaum nach dem Verlassen der Presse zwischen planparallelen Metallbändern geführt wird und so die Form einer Platte erhält. Neuerdings sind auch polymerisierbare Lösungsmittel mit thermoplastischen Materialien auf ähnliche Weise zu Schaumstoffen verarbeitet worden. Dabei werden meist die dem polymeren Grundstoff entsprechenden monomeren Verbindungen unter gleichzeitigem Zusatz von Peroxyden als Polymerisations-Katalysatoren mit den thermoplastischen Stoffen vermischt. Unter der Wärmeeinwirkung expandieren die Monomeren die Mischung und bauen sich gleichzeitig durch Polymerisation in das Gefüge des entstandenen Schaumstoffes ein. Acrylsäure- und Metacrylsäureester, Styrole, Allyl- und Vinylester sind als geeignete Verbindungen angegeben<sup>78</sup>).

In der Verwendung von gasabspaltenden anorganischen und bes. in neuerer Zeit von organischen Treibmitteln zur Herstellung sog. Hochdrucksäumen aus Kunststoffen wurde u. a. in Deutschland eine recht umfangreiche und fruchtbare Entwicklungsarbeit geleistet; die Anwen-

dung von organischen Treibmitteln hatte sich auch auf dem Kunststoffgebiet als besonders wirtschaftlich und vorteilhaft erwiesen. Anorganische Carbonate sind im Versuchsmaßstab zur Herstellung von Polystyrol- und Phenolharz-Säumen benutzt worden und lieferten nur mittelmäßige Ergebnisse. Besser war auch hier die Wirkung der Carbonate, wenn sie mit organischen Lösungsmitteln verarbeitet wurden<sup>79</sup>). So wurden mit Ammoniumcarbonat Polystyrol-Säume mit einer Dichte von 0,04 und auch Phenolharz-Säume mit einer Dichte von 0,06 erhalten<sup>80</sup>). Diese Schäume zeigten u. a. eine gute Wärmefestigkeit und befriedigende thermische sowie elektrische Isoliereigenschaften. Amerikanische Verfahren zur Herstellung von Phenolharz-Säumen verwenden eine Kombination des Härtungskatalysators, meist organischer Sulfosäuren mit Natriumbicarbonat bzw. auch Sauerstoff-abspaltenden Verbindungen oder arbeiten ohne jeden Zusatz an Treibmitteln, indem sie die Treibwirkung des bei der Härtung entstehenden Wasserdampfes ausnützen<sup>81</sup>).

Beachtliche Fortschritte brachte dann die Verwendung der oben näher beschriebenen organischen Treibmittel auch auf dem Kunststoffgebiet. Diese Verbindungen brachten eine recht gute Verteilung und sehr oft auch eine Löslichkeit in den Kunststoffmischungen mit sich, waren nicht verfärbend und gewährleisteten zumeist eine sehr energische Gasabspaltung, welche zur Erzeugung des notwendigen hohen Drucks im Innern der Mischungen ausreicht. Ein weiterer Vorzug besteht in der Möglichkeit der Anpassung des Zersetzungspunktes organischer Treibmittel an die Verarbeitungstemperaturen der Kunststoffe. Diazo-aminobenzol, Azo-isobutyronitril, Azo-hexahydrobenzonitril, Azo-dicarbonester und Azo-dicarbonamid liefern in den meisten Fällen gute Ergebnisse bei der Erzeugung leichter Schaumstoffe aus den gebräuchlichsten Grundstoffen, soweit deren Verarbeitungstemperaturen nicht extrem hoch liegen. Auch das neuerdings entwickelte Benzol-sulfohydrazid ist ein gutes Treibmittel zur Herstellung von Kunststoffsäumen, mit der Einschränkung, daß es in manchen Fällen, vor allem bei den Polyvinylchlorid-Säumen eine Geruchsbildung verursacht. Oft waren auch Mischungen von Azo-isobutyronitril mit Diazo-aminobenzol hinsichtlich ihrer Wirkung und der erzeugten Zellstruktur erfolgreicher als die Komponenten allein, wobei man jedoch die Verfärbung des Diazo-aminobenzols in Kauf nehmen mußte. Das Azo-isobutyronitril erwies sich bezüglich seiner verarbeitungstechnischen Eigenschaften als eines der universellsten Treibmittel, mit welchem aus vielen Kunststofftypen, wie Weich- und Hartpolyvinylchlorid<sup>82</sup>), versuchsweise auch aus Polystyrol und Acetylcellulose Schaumstoffe erzeugt worden sind. Auch Azo-hexahydrobenzonitril mit seiner weniger kräftigen Wirkung ist zur Herstellung von Kunststoffsäumen geeignet. Azo-dicarbonsäure-diäthylester und Azo-dicarbonamid stellen Spezialtreibmittel für den Kunststoffsektor dar und haben gegenüber dem Azo-isobutyronitril den Vorzug geringerer Temperaturempfindlichkeit und größerer Verarbeitungssicherheit.

In großem Umfang war das Azo-isobutyronitril im Krieg zur Herstellung von leichten Polyvinylchlorid-Säumen nach einem in dieser Zeit entwickelten Spezialverfahren verwendet worden. Mit diesem von den Continental-Gummiwerken einerseits und von den Record-

<sup>72</sup>) BIOS Final Rep. Nr. 1729 s. 113; Cellular Rubber and Plastics. CIO Target Nr. 22/1663: The Manufacture and Physical Properties of Iporka, a light weight Insulation Material.

<sup>73</sup>) Oe. P. 163 175 v. 12.12.1946 (Ciba A.G.).

<sup>74</sup>) St. G. Foord, G. A. Valsey, F. P. 939 448 v. 20.11.1946 (Intern. Elast. Co.); Kelley, Cooper, A. P. 2 442 940 v. 1.6.1945 (Destillers Ltd. Co. u. Expanded Rubber Co.).

<sup>75</sup>) C. G. Munters, F. P. 744 864 v. 17.8.1932.

<sup>76</sup>) Dynamit A.G. vorm. A. Nobel u. Co., Oe. P. 140 584 v. 11.5.1934 D. Prior. 27.6.1933.

<sup>77</sup>) Schydrowitz u. Redfarn, J. Soc. Chem. Ind. [London] 54, (Aug.) 263 [1935].

<sup>78</sup>) C. C. Sachs, Mod. Plastics, 23, (Dez.) 175 uff. [1945].

<sup>79</sup>) Dynamit A.G. vorm. A. Nobel u. Co., Oe. P. 140 584 v. 11.5.1934.

<sup>80</sup>) Troporit T = Polystyrolschaum  
Troporit P = Phenolharzschaum (Dynamit A.G. vorm. A. Nobel u. Co.).

<sup>81</sup>) Plastics 15, Nr. 155, 93-95 [1950].

<sup>82</sup>) I.G. Farbenindustrie A.G., D. Anm. 77 306 v. 29.4.1944.

Gummiwerken andererseits entwickelten Zweistufen-Treibverfahren<sup>83)</sup> wurden mit diesem Treibmittel Weichpolyvinylchlorid-Schäume mit einer Dichte bis zu 0,05 ohne Schwierigkeiten hergestellt. Die mit dem Treibmittel vorgemischte Polyvinylchlorid-Paste wird in geschlossenen Formen unter hohem Druck, welcher vor allem im Innern der Mischung durch die Zersetzung des Treibmittels erzeugt wird, auf 150–170° C erhitzt, dann in der Presse auf Raumtemperatur abgekühlt und aus der Form genommen. Dabei tritt bei normalen Dosierungen eine durchschnittliche Volumenzunahme bis zu 600% ein, und der Schaum zeigt das Bestreben, aus der Form zu springen. Nach ein- oder mehrstündigem Lagern bei Raumtemperatur wird entweder in Wasser bei 80° oder in Luft bei 100–120° nachbehandelt, wobei eine zusätzliche Volumenvergrößerung erreicht wird.

An einigen Mischungsbeispielen wird die Anwendung des Azo-isobutyronitrils zur Herstellung leichter Weichpolyvinylchlorid-Schäume gezeigt:

Dichte g/cm <sup>3</sup> .....	0,1	0,05	0,05
PVC-Type P .....	60,0	60,00	48,00
Triäthylphosphat .....	40,0	40,00	24,00
Mepasinsulfophenolat .....	—	—	8,00
Azobutyronitril (Porofor N) ...	10,00	10,00	20,00

N,N'-Dinitroso-pentamethylentetramin ist nur bedingt zur Herstellung von Polyvinylchlorid-Schäumen geeignet<sup>84)</sup>, weil es infolge seiner Empfindlichkeit gegenüber Säuren mit Polyvinylchlorid nur mit guten Stabilisatoren ohne Verminderung seiner Wirkung gemischt und verarbeitet werden kann. Erfahrungen mit diesem Treibmittel an anderen Kunststoffen sind bis heute nicht bekannt.

Polyäthylen und Polyisobutylen sowie Polyvinylcarbazol wurden lediglich im Versuchsmaßstab unter Verwendung von Azodicarbonamid als Treibmittel geschäumt<sup>85)</sup>.

Weiterhin können auch hier feine Metallpulver wie Aluminium oder Magnesium in die Kunststoffe eingemischt werden, welche dann bei gleichzeitiger Verwendung saurer, harzartiger Bindemittel oder geeigneter organischer Säuren unter Wasserstoff-Entwicklung feinporige Schäume ergeben<sup>86)</sup>.

Eine andere Möglichkeit, Kunststoffschäume zu erzeugen, liegt in der Anwendung von inerten Gasen unter hohem Druck nach dem Prinzip von *Pfleumer*, was allerdings auch hier infolge der erforderlichen hohen Drucke etwas umfangreichere Apparaturen notwendig werden läßt. Ein von der *Dow-Chemical Co.* entwickeltes modernes Verfahren<sup>87)</sup> zur Herstellung von sehr leichten Polystyrol-Schäumen mit einheitlicher Zellstruktur, vorwiegend geschlossenen Zellen und guten mechanischen Eigenschaften<sup>88)</sup> arbeitet nach einem ähnlichen Prinzip<sup>89)</sup>. Polystyrol wird dabei in Gegenwart von niedrig-siedenden chlorierten aliphatischen Chlorwasserstoffen wie Chlor-methyl, Methylenchlorid, niedrigsiedenden aliphatischen Äthern oder gasförmigen Olefinen bei 50–125° C im geschlossenen Gefäß behandelt. Die so verflüssigten Mi-

schungen läßt man durch zylindrische Öffnungen austreten, wobei dieselben zu baumstamm-ähnlichen Polystyrol-Schaumkörpern expandieren, aus welchen dann durch die entsprechende mechanische Bearbeitung Platten jeder gewünschten Dimension hergestellt werden können. Das Verfahren gestattet je nach Wahl des Treibmittels und der Arbeitsbedingungen die Veränderung bzw. Regulierung der Zellgröße, der Wandstärke der Zellen und der Dichte der Schäume. Polystyrol-Schaum wird nach diesem Verfahren, in neuester Zeit in USA in bedeutendem Umfang erzeugt. Es stellt ein recht billiges Kunststoffmaterial dar, welches vor allem zur Kälteisolierung sowie für Bauzwecke, wo es auf gute mechanische Festigkeiten ankommt, und schließlich für dekorative Zwecke verwendet wird. Nachteilig ist die Brennbarkeit dieses Schaumstoffes.

Weiter wurden zur Schaumstoffherzeugung Kondensationsreaktionen herangezogen, bei welchen entweder gasförmige oder flüssige Reaktionsprodukte abgespalten werden. Bei der angewandten hohen Kondensationstemperatur liegen diese flüssigen Reaktionsprodukte dampfförmig in der Mischung vor und expandieren den Kunststoff. Von diesem Prinzip wird oft bei niedrig kondensierten Harnstoff- oder Phenolharzen, wie schon oben geschildert, Gebrauch gemacht. Neuerdings sind in Amerika von verschiedener Seite flüssige Phenolharzprodukte entwickelt worden, welche am Ort der Anwendung durch Verrühren mit einer den Härtungskatalysator und das Schäummittel enthaltenden Mischung bei nur mäßig erhöhten Temperaturen bzw. bei Raumtemperatur geschäumt und erhärtet werden können<sup>90)</sup>. Die Härtungskatalysatoren sind meist saurer Natur und die Schäummittel stellen u. a. sauerstoff-abgebende Substanzen dar. In dieser Form werden Phenolharze zum Ausfüllen von Hohlräumen in der thermischen und akustischen Isoliertechnik verwendet, wobei die hohe Temperaturbeständigkeit, die Unbrennbarkeit, die Wasser- und Chemikalienfestigkeit als besondere Vorzüge hervorzuheben sind. Im großen und ganzen haben die Produkte außer auf einigen Spezialgebieten bis heute eine überragende Bedeutung auf dem Schaumstoffgebiet nicht erlangt.

Eine bedeutende deutsche Entwicklung auf diesem Gebiet stellen die von den Farbenfabriken Bayer in Leverkusen entwickelten Polyester-isocyanat-Schäume<sup>91)</sup> dar, welche ohne Schwierigkeiten mit einer Dichte von 0,02 hergestellt werden können und sich durch bisher nicht erreichte mechanische Eigenschaften auszeichnen. Man erhält sie durch Reaktion eines Polyesters aus einer Dicarbonsäure und einem dreiwertigen Alkohol, der sowohl freie OH-Gruppen als auch Carboxyl-Gruppen enthält, und einen Diisocyanat wie Toluyl- oder Hexamethylen-diisocyanat<sup>92)</sup> in exotherm verlaufender Kondensation. Das Isocyanat addiert sich dabei an die OH-Gruppen unter Bildung von Urethan-Brücken und reagiert gleichzeitig mit den Carboxyl-Gruppen unter Bildung von Säureamid-Brücken, wobei Kohlensäure abgespalten wird. Dabei wird die Masse unter fortschreitender Vernetzung aufgetrieben und erhärtet. Diese Stoffe sind zunächst bei erhöhter Temperatur noch verformbar.

In der Praxis verwendet man als Polyester-Komponente Desmophen-S-Typen, welche sich durch einen Gehalt an freien Carboxyl-Gruppen auszeichnen. Durch Veränderung der Säurezahl kann man dabei in gewissem Maße

<sup>83)</sup> *Continental Gummiwerke*, D. Ann. C 58 654 v. 30.10.1943, C 58 686 v. 16.11.1943; vgl. auch *DeBell, Goggin u. McGloor*: *German Plastics Practice* (1946), S. 458. *H. Lindemann*, D. Ann. L 110 285 v. 21.1.1943, L 113 422 v. 30.12.1943, L 113 424 v. 30.12.1943, L 113 425 v. 31.12.1943, L 113 442 v. 24.12.1943.

<sup>84)</sup> *W. R. Pryer*, Ind. Chim. Belge 14, Nr. 5, S. 175 uff. [1949].

<sup>85)</sup> *BIOS Final Rep.* Nr. 1729: Cellular Rubber and Plastics.

<sup>86)</sup> *H. A. Gardner*, A. P. 2 394 993 v. 18.9.1942.

<sup>87)</sup> *F. P. 969 459 v. 21.7.1948* (*Dow Chemical Comp.*)

<sup>88)</sup> Handelsbezeichnung: Styrofoam = Polystyrolschaum mit Dichten von 0,2–0,3 (*Dow Chemical Co.*).

<sup>89)</sup> *O. R. McIntire u. R. N. Kennedy*, Chem. Engng. Progr. 44, 727 730 [1948]; *D. W. McCraig u. O. R. McIntire*, Mod. Plastics 22 (März), 106–109, 202 [1945].

<sup>90)</sup> *Mod. Plastics* 28, Nr. 2, 83–86 [1950]; *Plastics* 15, Nr. 155, 93–95 [1950].

<sup>91)</sup> Handelsbezeichnung: Moltoprene (*I. G. Farbenind. A. G.*); *O. Bayer*, diese Ztschr., 59, 267 [1948]; vgl. auch *BIOS Final Rep.* Nr. 1729 S. 24, Cellular Rubber and Plastics; *DeBell, Goggin u. McGloor*, *German Plastics Practice* [1946].

<sup>92)</sup> Toluylendiisocyanat = Desmodur T. = Hexamethylen-diisocyanat = Desmodur H.

das Raumgewicht der Schaumstoffe regulieren, weil nämlich die Anzahl der Carboxyl-Gruppen für die Menge des entwickelten Kohlendioxids bei der Isocyanat-Reaktion bestimmend ist. Als Isocyanat-Komponente wird ausschließlich Desmodur T, das Toluylendiisocyanat, benutzt. Um sehr niedrige Raumgewichte zu erhalten, ist der Zusatz von Füllstoffen, wie Carboraffin mit einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt von Bedeutung. Der Härtings- und Schaumprozeß kann weiter durch Zugabe geeigneter Aktivatoren, welche den Ablauf der Isocyanat-Reaktion beschleunigen, wesentlich abgekürzt werden. Der Zusatz von Füllstoffen wie Metallpulver, Kieselgur, keramische Erden oder von Pigmenten hat sich bewährt, um eine gleichmäßige Porenstruktur zu erhalten. Durch Zugabe normaler Desmophen-Typen, welche keine freien Carboxyl-Gruppen, d. h. keine Säurezahl haben, lassen sich die Raumgewichte und die mechanischen Eigenschaften weiterhin variieren.

Solche Moltopren-Schäume ertragen ohne weiteres erhebliche Dauerbelastungen durch Druck, Zug und Schub. Wärme und Kälte sind ohne Einfluß auf den einmal erzeugten Schaum, welcher gleichzeitig außerordentlich hitzebeständig ist, besonders wenn er bei 150–200° C nachbehandelt wurde. Die Schäume sind nicht hyroskopisch, zeigen jedoch eine gewisse Wasseraufnahmefähigkeit, welche durch teilweise geöffnete Poren bedingt ist. Sie sind

beständig gegen Wasser, Öl, Treibstoffe und aliphatische und teilweise auch gegen aromatische Kohlenwasserstoffe, dagegen nicht gegen Alkohole, konz. Säuren und Laugen sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe. In Estern und alkoholhaltigen Lösungsmitteln ist Moltopren quellbar.

Die Verwendungsmöglichkeiten dieser Schäume mit ihren hervorragenden Eigenschaften ist recht vielseitig und erstreckt sich, in großen Zügen gesehen, auf das Gebiet der gesamten Isoliertechnik und Konstruktion, auf denen man auch mit besonderem Vorzug Schichtstoffe einsetzen kann. Derartige Schichtstoffe werden auch hier durch Kombination der Schäume mit sehr dünnen Deckschichten aus Stahl, Leichtmetall, Kunststoffen oder Sperrholz unter Anwendung geeigneter Klebstoffe leicht erhalten.

Die Herstellung dieser Schäume ist einfach und ohne großen Aufwand an Hilfsmitteln zum Beispiel durch Handguß oder kontinuierlich mit geeigneten Schneckenpressen oder durch Verdüsen der Komponenten sowie durch Schwingmischen<sup>93)</sup> möglich. Als besonderer Vorzug dieses Schaumverfahrens ist zu erwähnen, daß auch hier die Schaumherstellung infolge der Einfachheit der Arbeitsweise am Ort der Anwendung ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Eingegangen am 25. Oktober 1951 [A 394]

<sup>93)</sup> P. Hoppe, D. Anm. p 52 288 v. 17.8.1949.

#### Analytisch-technische Untersuchungen

## Die elektrolytische Titration ohne äußere Stromquelle

### Bestimmung von Säuren, von Schwefel

### und die elektrolytische Reduktion von Mangan, Chrom und Vanadin

Von Prof. Dr. W. OELSEN, H. HAASE und Dr. G. GRAUE

Aus dem Institut für Eisenhüttenkunde und Gießereiwesen der Bergakademie Clausthal/Harz

Bei der elektrolytischen Titration wird eine chemische Substanz durch den elektrischen Strom an den Elektroden neutralisiert, oxydiert oder reduziert. Ihre Menge ergibt sich dann nach dem Faradayschen Gesetz aus Stromstärke mal Zeit. Die Anwendung von Titerlösungen wird also überflüssig. Notwendig ist aber eine gute Stromkonstanz, wofür vielfach umfangreiche Apparaturen entwickelt wurden. Diese werden jedoch unnötig, wenn man den elektrischen Strom im Analysengefäß selbst erzeugt, indem man eine von der Lösung durch ein Diaphragma getrennte Zinkelektrode über ein Ampèremeter mit einer eintauchenden Platinelektrode kurzschließt. Die Stromstärke läßt sich durch die Eintauchtiefe der Zinkelektrode leicht regulieren.

#### Die elektrolytische Neutralisation ohne äußere Stromquelle

Es wurde bereits geschildert, daß man Säuren und Laugen, also auch Schwefel und Kohlenstoff nach der Verbrennung, elektrolytisch titrieren kann<sup>1)</sup>, wobei dem Faradayschen Gesetz entsprechend aus Stromstärke mal Zeit die umgesetzte Menge berechnet wird. Die Genauigkeit dieser Methode hängt weitgehend von der Stromkonstanz ab. Sie läßt sich mit Hilfe eines Schiebewiderstands regulieren, doch sind, insbes. von amerikanischen Autoren, auch verwickeltere Apparaturen vorgeschlagen worden, um die Stromkonstanz zu sichern. Man kann indessen manchen Schwierigkeiten aus dem Weg gehen, wenn man den Strom für die Elektrolyse nicht einer äußeren Stromquelle entnimmt, sondern im Analysengefäß selbst entwickelt.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 557 [1951] und 64, 24 [1952] sowie W. Oelsen und P. Göbbels: Stahl u. Eisen 69, 33 [1949].

Bringt man ein Metall, z. B. Zink, in eine Säure und verbindet es leitend mit einer im gleichen Lösungsmittel befindlichen zweiten Metallelektrode, etwa aus Platin, so bildet sich ein Stromkreis. Sind nun in der Lösung edlere Ionen als Zink vorhanden, so werden diese elektrolytisch auf dem Platin abgeschieden. Hierauf beruht ein Verfahren, Metalle durch „innere Elektrolyse“ abzuscheiden und dann durch Wägung zu bestimmen. Die Methode benötigt jedoch viel Zeit und ist zuweilen nicht quantitativ<sup>2)</sup>.

Man kann die Reaktion aber auch anders lenken und ausnutzen.

Bringt man nämlich eine Zink-Elektrode, die mit einer feuchten Kollodiumhaut überzogen ist, in eine Lösung, die außer einer genügenden Menge Alkalisulfat etwas Schwefelsäure enthält, und schließt den Stromkreis über ein Ampèremeter gegen eine Platin-Netzelektrode, so

<sup>2)</sup> A. Schleicher, Z. analyt. Chem. 130, 1, 425 [1949]; 131, 325 [1950].