

Wenn nun die Hypothese, daß alle fetten Öle Gemenge von polymerisierbaren und nicht polymerisierbaren Glyceriden sind, richtig ist, so würden sich also diese beiden Arten von Glyceriden dadurch unterscheiden, daß die ersteren hitzebeständiger sind als die letzteren, denn am Schluß der Destillation sind alle nicht polymerisierbaren Glyceride zersetzt, die andern sind nach Kronsteins Ansicht polymerisiert. Leider macht er über Temperatur und Druck keinerlei Angaben, und ferner kann man den Nachweis, daß der Destillationsrückstand tatsächlich ein Polymerisationsprodukt ist, höchstens beim Holzöl und allenfalls beim Ricinusöl als erbracht ansehen, wenn auch im letzteren Falle schwer zu verstehen ist, warum ein Teil des Ricinolsäure-triglycerids polymerisierbar sein soll, der andere nicht. In allen anderen Fällen fehlt obiger Nachweis und noch mehr derjenige, daß die Polymerisation eine »mesomorphe« ist, denn von dem »mesomorphen Dicköl«, z. B. des Olivenöls, ist mit keinem Worte die Rede, und auch für die Behauptung Kronsteins, die »Gelatinen« aller anderen fetten Öle verhalten sich in betreff der »Depolymerisation« wie diejenige des Holzöls, wird auch nicht die Spur eines Beweises beigebracht.

Man sollte auf die äußerliche Ähnlichkeit von Destillaten und Destillationsrückständen keine weittragenden Theorien aufbauen!

Feuerbach-Stuttgart, im April 1916.

120. C. Harries: Chemische Untersuchungen über die Vulkanisation des Kautschuks und die Möglichkeit seiner Regeneration aus Vulkanisaten. I. Teil.

(Eingegangen am 9. Mai 1916.)

Über das Problem der Vulkanisation des Kautschuks und seiner Regeneration aus Vulkanisaten ist schon solange gearbeitet worden, als man die praktische Verwendung dieses wichtigen Rohstoffes kennt. Man kann zwei Richtungen in den Anschauungen unterscheiden. Die ältere ist die rein chemische; sie nimmt an, daß der Schwefel beim Vulkanisationsprozeß infolge der Hitze vom Kautschukmolekül gebunden wird. Hugo Erdmann stellte später die Hypothese vom Thiozon auf und glaubte, daß die Doppelbindungen des Kautschuks in analoger Weise wie das Ozon O_3 das Thiozon S_3 addieren können. Bei dieser Annahme war es verständlich, warum der vulkanisierte Kautschuk sich so schwer wieder revulkanisieren ließ. Auch Spence und Scott¹⁾

¹⁾ Koll. Ztschr. 8, 304 [1911].

ziehen aus ihrem umfangreichen experimentellen Material den Schluß, daß eine chemische Bindung des Schwefels bei der Vulkanisation erfolgt, wobei allerdings Adsorption des Schwefels als Reaktionsvorausläuferin angenommen wird.

Im Gegensatz hierzu steht die physikalisch-chemische Richtung, die in der Schwefelaufnahme nur einen Adsorptionsvorgang als Folge der kolloidalen Natur des Kautschuks erblickt. Diese hat besonders in Wolfgang Ostwald¹⁾ und in Bysow²⁾ ihre Verfechter gefunden.

Natürlich haben sich auch vermittelnde Stimmen geltend gemacht. So habe ich früher den vulkanisierten Kautschuk, »wenigstens zum Teil, für eine »feste« Lösung im Sinne von van 't Hoff« definiert³⁾. Die Gründe für diese Stellungnahme beruhten entsprechend dem damaligen Stand der Forschung darauf, daß dem vulkanisierten Kautschuk zwar durch Extraktionsmittel ein großer Teil des Schwefels entzogen werden kann, ein anderer aber, ca. 2—4 %, hartnäckig festgehalten wird, und was sehr wichtig erscheint, nach Axelrod⁴⁾ und Alexander⁵⁾ in chemische Umsetzungsprodukte wie Tetrabromid oder Nitrosit übergeht. Hinrichsen und Kindscher fanden ferner 1910⁶⁾, daß bei der Kaltvulkanisation, d. h. bei der Behandlung von in Benzol gelöstem Kautschuk mit Schwefelchlorür, eine Verbindung entsteht, die eine ganz bestimmte Zusammensetzung zu haben scheint⁷⁾. Trotzdem hat W. Ostwald⁸⁾ seine Hypothese, daß auch hier ein Adsorptionsvorgang vorliege, aufrecht erhalten. Man muß W. Ostwald hierin Recht geben, denn die Untersuchung von Hinrichsen und Kindscher ist mit sogenanntem gereinigtem Kautschuk ausgeführt, das heißt mit einem durch mehrfaches Umfällen und Extrahieren nach meiner Vorschrift gewonnenen Präparat. Ich habe mich aber überzeugt, daß solcher umgefällter Kautschuk mit Naturkautschuk nur noch in chemischer, nicht aber in kolloidchemischer Beziehung ver-

¹⁾ Koll. Ztschr. 6, 136 [1910].

²⁾ Koll. Ztschr. 6, 281 [1910]; 7, 160 [1910].

³⁾ Vortrag, Wien 1910, Gummi-Ztg. 24. Es ist möglich, daß die zünftigen Kolloidchemiker diesen Ausdruck als unkorrekt beanstanden, jedoch wurde er im Sinne der Ostwaldschen Hypothese gebraucht.

⁴⁾ Ch. Z. 21, 1229 [1970]. ⁵⁾ Ch. Z. 34, 784 [1910].

⁶⁾ Koll. Ztschr. 6, 202 [1910]; Gummi-Ztg. 24, 1258 [1910].

⁷⁾ R. Ditmar warnt in der Einleitung zu seinem Buche »Der Kautschuk, eine kolloidchemische Monographie«, Berlin 1912, Julius Springer, ausdrücklich vor einer einseitig kolloidchemischen Kautschukforschung, da in der Natur neben kolloidchemischen Reaktionen stets rein chemische nebenher laufen.

⁸⁾ Koll. Ztschr. 7, 45 [1910].

glichen werden darf, da der umgefällte Kautschuk sich in dieser Richtung außerordentlich gegen den Naturkautschuk verändert¹⁾).

Auf dieses Verhalten ist bisher niemals öffentlich mit genügender Schärfe hingewiesen worden. Manche Kautschuk-Chemiker aus der Praxis haben mich allerdings persönlich schon vor langer Zeit auf dasselbe aufmerksam gemacht. Da ich zunächst aber den chemischen Bau des Kautschuk-Moleküls bearbeitete, so kam es mir auf diesen feineren kolloidchemischen Unterschied noch nicht an. Ich bin der Ansicht, daß die Versuche Hinrichsens mit nicht umgefälltem Naturkautschuk wiederholt werden sollten. — Im Folgenden beschäftige ich mich vorläufig nur mit der Heißvulkanisation.

Auch hier muß man noch weitere scharfe Unterscheidungen machen, nämlich gewöhnliche Vulkanisation mit ca. 10 % Schwefel, Erhitzen auf 145° bis 3 Atm. ca. 30 Minuten, wie sie zur Herstellung vieler wichtiger Gummiwaren, z. B. Autoschläuchen, benutzt wird, und erschöpfende Vulkanisation, z. B. bei den Vollgummireifen. Letzterer Vorgang soll diesmal nur kurz gestreift werden.

Bei der gewöhnlichen Vulkanisation sind dann noch zwei Vorgänge zu beachten: Primärvulkanisation und Nachvulkanisation. Der Übergang von der ersteren in letztere tritt ein beim längeren Lagern an warmen Orten oder beim Gebrauch, z. B. bei Autoschläuchen, infolge von Erhitzung beim schnellen Laufen. Diesen Umständen hat schon Hinrichsen²⁾ eingehende Untersuchungen gewidmet. Ferner kann sie nach Seidl³⁾ durch katalytisch wirkende Zusätze wie Bleioxyd beschleunigt werden.

Will man Klarheit erlangen, so muß zuerst die Primärvulkanisation an frisch vulkanisierten Kautschukproben untersucht werden, denen kein Beschleuniger zugesetzt und deren Nachvulkanisation auch durch Anwendung von niedrigen Temperaturen bei der Extraktion des Schwefels möglichst vermieden wurde. Hier hat sich folgendes eindeutiges Resultat ergeben:

I. Die Primärvulkanisation ist ein Adsorptionsvorgang, denn der Schwefel läßt sich mit Aceton auch ohne Zusatz von Metallen praktisch quantitativ⁴⁾ extrahieren. Diese Beobachtung steht

¹⁾ So gleicht auch der künstliche Isoprenkautschuk nur dem umgefällten Kautschuk, nicht aber dem Naturkautschuk. Ein künstlicher Kautschuk, der dem letzteren in kolloidchemischer Hinsicht völlig ähnlich wäre, soll erst noch erfunden werden.

²⁾ Koll. Ztschr. 8, 245 [1911].

³⁾ Gummi-Ztg. 25, 710, 748 [1911].

⁴⁾ Vergl. dazu die Untersuchung von Hinrichsen und Kindscher, welche die Entschwefelung mittels Natronlauge und Metallen realisiert haben wollen. Die Entgegnung von Alexander, der die Möglichkeit bestreitet, hat wohl durch meine Ausführungen ihre Lösung gefunden.

in Übereinstimmung mit Erfahrungen, die die Chemiker der Continental Kautschuk-Compagnie in Hannover schon vor längerer Zeit gemacht haben ¹⁾).

II. Der Schwefel geht bei primärvulkanisiertem Kautschuk nicht in die Derivate über. Sättigt man nämlich ein solches Präparat, welches in Chloroform aufgequollen wurde, mit Chlorwasserstoff, so gewinnt man ein Hydrochlorid, in welchem sich, obwohl es ganz unlöslich bleibt, nur geringe Mengen von Schwefel nachweisen lassen. Der Schwefel wird bei diesem Vorgang vom Chloroform herausgelöst. Auch daraus geht, wie aus der direkten Extraktion hervor, daß der Schwefel nicht chemisch gebunden ist.

Anders verhält sich ein vulkanisierter Kautschuk, der Nachvulkanisation erlitten hat. Dieser geht bei der Behandlung mit Salzsäure in ein unlösliches Hydrochlorid über, in dem je nach der Dauer der Erhitzung mehr oder weniger Schwefel vorhanden ist. Hier besteht also Übereinstimmung mit den Befunden von Alexander und Axelrod.

III. Der Naturkautschuk ist die metastabile Form. Er wird durch die Vulkanisation in eine andre, dichtere ²⁾, träger reagierende Modifikation, das Vulkanisat, die stabile ³⁾ Form, umgewandelt. Die Vulkanisation sollte sich daher auch durch andre Stoffe als Schwefel bewerkstelligen lassen.

Wo. Ostwald hält die Schwefelaufnahme des Kautschuks als eine Folge der gegenseitigen Adsorption zweier disperser Phasen, des emulsoiden Kautschuks und des in ihm in irgendeiner dispersen Form verteilten Kautschuks. Diese Interpretation kommt der Wahrheit nahe, ist aber nicht erschöpfend, weil der Übergang der metastabilen in die stabile Form von einer chemischen Veränderung der Eigenschaften begleitet ist. Die Hydrochloride sind nämlich nicht identisch. Das Hydrochlorid des gefällten und nichtumgefällten Naturkautschuks wird von Chloroform aufgenommen, dasjenige des entschweiften Vulkanisates ist darin vollkommen unlöslich. Die elementare Zusammensetzung beider ist die gleiche, ihre Zersetzungspunkte aber verschieden.

In strukturechemischer Beziehung ist bei beiden Formen ein Unterschied nicht erkennbar, wie durch Oxydation mit Ozon nachgewiesen

¹⁾ Persönliche Mitteilung des Hrn. Direktors Gerlach, Hannover. Auch J. B. Höhn soll diese quantitative Extraktion schon bewirkt haben.

²⁾ Der Ausdruck »dichtere« bezieht sich hier nicht auf eine Änderung des spezifischen Gewichts, obwohl dieselbe wahrscheinlich ist.

³⁾ Nicht zu verwechseln mit der sogenannten unlöslichen Form B des Kautschuks. Innerhalb der metastabilen Grenze gibt es noch drei verschiedene Formen.

werden konnte; indessen wird die stabile Form viel schwerer von Ozon angegriffen.

Die Löslichkeitsverhältnisse der metastabilen und der stabilen Form sind sehr verschieden. Man kann hierfür eine charakteristische Probe anführen, die in der Industrie auch wohl schon lange gebraucht wird. Übersichtet man eine kleine Menge dünn ausgewalzten Naturkautschuks, ca. 1 g, mit einigen Kubikzentimetern Schwefelkohlenstoff, so zergeht derselbe sofort und liefert beim Durchrühren eine dicke, fadenziehende, leimige Lösung. Das entschwefelte ausgewalzte Vulkanisationsprodukt verhält sich anders, es quillt auch stark auf, bleibt aber zusammenhängend flockig, nicht schleimige Fäden ziehend.

Sehr merkwürdig erschien früher, daß das durch Aceton entschwefelte Vulkanisationsprodukt sich nicht wieder heiß vulkanisieren läßt. Man gewinnt immer blasige oder spröde Produkte. Früher habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß dem entschwefelten Vulkanisat bei der Extraktion durch Aceton ein Stoff entzogen werde, der die Vulkanisation begünstige. Setzt man aber den von Aceton und Schwefel sorgfältig befreiten Extraktionsrückstand (eine geringe Menge eines braunen Sirups) dem entschwefelten Vulkanisat wieder zu, so gelingt es auch dann nicht, die Wiedervulkanisation herbeizuführen. Etwas anders ist es, wenn der Schwefel durch Schütteln mit Schwefelammonium entfernt wird, was aber nur unvollkommen gelingt; diese Proben lassen sich besser wieder-vulkanisieren. Wahrscheinlich liegt dann aber der Grund darin, daß durch das alkalische Schwefelammonium auch eine teilweise Rückverwandlung des Vulkanisats in den metastabilen Zustand (Regenerierung) erfolgt ist. Die mechanische Prüfung zeigt indessen, daß man keine wahre Neuvulkanisierung erzielt hat. Elastizität, Dehnbarkeit, Zerreißfestigkeit und Belastungsfähigkeit sind viel geringer als bei einem frisch vulkanisierten Präparat.

Man kann jetzt folgende Erklärung für diese Tatsachen geben. Nur die metastabile Form des Kautschuks hat diejenige kolloidale Beschaffenheit nach Wo. Ostwald »emulsoide Form«, welche den Schwefel adsorbiert, wobei das Vulkanisationsprodukt solche Zähigkeit und Elastizität erlangt, die allgemein technisch als Norm angesehen werden.

Die Lösung des Problems, die Regeneration des Kautschuks aus vulkanisiertem Kautschuk zu ermöglichen, beruht deshalb in erster Linie darauf, die stabile in die metastabile Form zurückzuverwandeln. Die Entfernung des Schwefels tritt theoretisch eigentlich in zweite Linie, obwohl man praktisch auf die Herauslösung des kolloid gebundenen Schwefels zuerst Rücksicht nehmen muß. Bei allen Rege-

nerationsverfahren spielt nämlich die Anwendung der Wärme eine große Rolle. Aus der früheren Auseinandersetzung geht aber hervor, daß, wenn der kolloid adsorbierte Schwefel aus dem Vulkanisat nicht vorher entfernt wird, durch die Wärme Nachvulkanisation stattfindet. Nach meiner jetzigen Erfahrung ist zwar die Rückumwandlung der stabilen in die metastabile Form in mehr oder minder vollkommenem Grade möglich. Die Schwierigkeit besteht hauptsächlich darin, die dem natürlichen Kautschuk innewohnenden kolloidalen Eigenschaften wieder zu erzeugen¹⁾.

Die Entfernung des durch Nachvulkanisation gebundenen Schwefels ist sehr schwer. Da es sich aber hierbei nur um einige Prozente (2—4 %) handelt, erscheint dieser Punkt nicht von solcher Wichtigkeit. Ich habe berechnet, daß bei einem Molekül von 3 ($C_{25}H_{40}$) = 1020 ein Atom Schwefel 3 % betragen würde. Es kann deshalb keine reguläre Verbindung vorliegen. Auf die Einzelheiten der sehr umfangreichen und kostspieligen Untersuchungen, welche nach den angeführten Gesichtspunkten die technische Regeneration des vulkanisierten Altkautschuks erzielen wollten, will ich hier nicht näher eingehen, weil sie noch weiter verfolgt werden sollen. Ich möchte aber nicht verfehlen, hervorzuheben, daß die Continental Kautschuk- und Guttapercha-Compagnie, Hannover, insbesondere Hr. Direktor Dr. Gerlach, meine Arbeiten nach den verschiedensten Richtungen mit Rat und Tat gefördert hat. Auch gab sie meinem Mitarbeiter, Dr. Ewald Fonrobert, Gelegenheit, in monatelanger Arbeit in ihren Fabrikanlagen die Laboratoriumsresultate im größeren Betriebe praktisch auszuprobieren und die Regenerate den genauen mechanischen Prüfungsmethoden zu unterziehen. Hierfür spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

Der experimentelle Teil ist im Chemischen Institut der Universität Kiel 1914/15 ausgeführt worden.

¹⁾ Etwas Ähnliches scheint schon Ditmar vorgeschwebt zu haben, als er in seinem vorher zitierten Buch erklärte, daß die mechanische Beanspruchung der bestimmende Faktor der Regeneration sei, welche ein Wiederbeleben unter Berücksichtigung der Dispersion des Systems sein müsse. Sehr klar ist aber die Sache nicht ausgedrückt.