

Prisma I^c, Korrektionswerte für Heliumlicht in Einheiten der 5. Dezimalstelle.

Rot, Linie r ($\lambda = 667.8$) . . . -	895
	(n_D)
Gelb, » f ($\lambda = 587.6$) . . . +	23.8

Grün, » v ($\lambda = 501.6$) . . . +	1582
	(n_D)

Prisma II^c, Korrektionswerte für Heliumlicht in Einheiten der 5. Dezimalstelle.

Rot, Linie r ($\lambda = 667.8$) . . . -	1536
	(n_D)
Gelb, » f ($\lambda = 587.6$) . . . +	41

Grün, » v ($\lambda = 501.6$) . . . +	2775
	(n_D)

Man hat jetzt diese Korrekturen von den scheinbaren n_D -Werten zu subtrahieren resp. ihnen zu addieren, um die wirklichen Werte für n_r , n_f resp. n_v zu finden.

Wenn man auf diese Weise die drei Brechungsexponenten gefunden hat, läßt sich mit der Cauchyschen Formel der Brechungsexponent n_D berechnen, einfacher und mit ausreichender Genauigkeit auch mit einer der Formeln:

$$n_D = n_f - 0.0255 (n_f - n_r) \text{ oder } n_D = n_f - 0.0155 (n_v - n_f).$$

Utrecht, Pharmazeut. Institut d. Universität, März 1923.

146. C. Harries: Über Aggregation und Desaggregation. Hydrolyse des Schellackharzes. Hydrierung des Kautschuks.

[Aus d. Forschungs-Laboratorium Siemensstadt.]

(Eingegangen am 15. März 1923.)

Der kolloidchemische Zusammenhang der Harze und Kautschukarten ist öfter behandelt worden. Recht unklar sind noch die eigentümlichen kolloiden Zustandsänderungen dieser Verbindungen, welche die Physikochemiker heute meistens mit »Polymerisation« und »Depolymerisation« bezeichnen. Der Ausdruck »Polymerisation« ist indessen seit langem in der organischen Chemie in Gebrauch und bedeutet hier einen ganz bestimmten Vorgang, in dem zwei oder mehrere Moleküle eines Körpers von niedrigerem Molekulargewicht sich zu einem solchen mit höherem Molekulargewicht unter Bindungswechsel kondensieren, z. B. Isopren zu Kautschuk, während man Depolymerisation den umgekehrten Prozeß nennt. Ich halte es nicht für zweckmäßig, dieselbe Ausdrucksweise für verschiedene Erscheinungen in nahe beieinander liegenden Gebieten zu benutzen, da leicht Mißverständnisse dadurch eintreten können. In den oben erwähnten Zustandsänderungen haben wir es mit Erscheinungen zu tun, in denen sich nur die Art der Dispersion verändert. Die dispersen Phasen aggregieren¹⁾ sich oder trennen sich, sie desaggregieren. Dies dürfte sowohl bei den Suspensionsen wie bei den Emulsoiden möglich sein. Bei den Aggregationen können allerdings Systeme entstehen, die eine derartige innere Festigkeit bei der gegenseitigen Absorption durch Oberflächenwirkung erlangen, daß sie eine gewisse Ähnlichkeit mit den polymerisierten Formen annehmen. Der Unterschied zwischen Polymerisation und Aggregation besteht jedoch darin, daß sich Aggregate zu einfacheren

¹⁾ Diese Bezeichnung hat bereits Zsigmondy in der 4. Aufl. seiner Kolloidchemie gewählt.

dispersen Phasen peptisieren lassen, die Polymerisate aber durch Peptisierung keine wahre Depolymerisation erleiden können. Unter »Aggregation« verstehe ich also gegenseitige Absorption zweier oder mehrerer disperser Phasen²⁾, wobei auch diejenige von verschiedenen Systemen nicht außer Acht gelassen werden darf. Man muß in Zukunft die aggregierten Systeme von den einfachen Dispersionen unterscheiden. Peptisation bedeutet danach Abbau der Aggregation zu einfacheren dispersen Phasen.

Ich habe einmal vor langen Jahren gefunden, daß man unlöslich gewordenen Kautschuk durch Kochen mit Eisessig wenigstens zum Teil wieder in Benzol löslich machen kann, also wahrscheinlich eine Dispersitätsänderung durch Peptisierung hervorruft. Mit dieser Beobachtung konnte man seinerzeit nichts Rechtes anfangen, weil nach dem damaligen Stand der Kenntnis der unlösliche und der lösliche Kautschuk keine wesentlich verschiedenen chemischen Eigenschaften aufwiesen. Neuerdings sind nun mehrere Beobachtungen gemacht worden, die sehr interessante Einblicke in diese Zustandsänderungen gestatten.

Hydrolyse des Schellacks.

Beim Schellack hat mein Mitarbeiter W. Nagel die merkwürdige Entdeckung gemacht, daß man während der Isolierung des Reinarzes je nach der Art oder der Reihenfolge der angewandten Lösungsmittel disperse Phasen erhalten kann, die entweder in Alkohol leicht löslich sind oder davon nicht aufgenommen werden. Die in Alkohol leicht lösliche ist die von uns schon beschriebene^{2a)} Form, das sog. »Reinharz«; sie wird bei 24-stündigem Stehen mit 5-fachnormal. Kalilauge in der Kälte quantitativ zu einem Gemenge von Oxysäuren hydrolysiert. Die in Alkohol unlösliche Form dagegen wird zwar von der gleichkonzentrierten Kalilauge gelöst, aber Kochen und sogar Erhitzen damit unter Druck auf 160° kann nur ganz unvollkommene Hydrolyse bewirken. Man gewinnt nicht mehr als 3% Aleuritinsäure, während 30% erhalten werden müssen. Diese Beobachtung gibt eine Erklärung dafür ab, warum Tschirch seinerzeit trotz langwieriger verseifender Behandlung aus dem Schellackharz nur 15% Aleuritinsäure isolieren konnte. Er hat demnach eine andere Aggregation des Harzes als wir untersucht, die aus irgendwelchem Grunde entstanden ist.

Man hätte nun der Meinung sein können, daß hier struktur-verschiedene Formen des Schellackharzes vorlägen. Das ist aber nicht der Fall, denn man kann mit einfachen Mitteln das inreaktive, in Alkohol unlösliche Schellackharz in das andere umwandeln. Dies geschieht durch peptisierende Wirkung einer organischen Säure: Eisessig, Ameisensäure, wobei die letzte schneller wirkt als die erste. Das Schellackharz löst sich dabei klar in der Säure auf; fällt man das Harz mit Wasser aus, so ist der Niederschlag nunmehr in Alkohol löslich und wird jetzt nach dem Wiederausfällen aus der Lösung mit Wasser beim Stehen mit 5-fachnormal. Kalilauge quantitativ in das Gemenge der Oxysäuren gespalten. Diese disperse Phase kann man wieder in die inreaktive aggregierte Phase durch Behandlung mit Äther, dem wenig Salzsäuregas zugesetzt ist, zurückverwandeln (koagulieren).

²⁾ Es läßt sich auch noch eine andere Erklärung dafür geben.

^{2a)} B. 55, 3833 [1922].

Es ist dies wohl die erste Feststellung, daß Dispersitätsänderung bei organischen komplexen Gebilden eine völlig verschiedene Reaktionsfähigkeit hervorrufen kann. Obwohl nämlich beide Phasen in Alkali löslich sind, wird die eine leicht und die andere außerordentlich schwer hydrolysiert. Man darf mit H. Wolff³⁾ der Meinung sein, daß auch die kolloidale Lösung des inreaktiven Aggregats durch die Kalilauge teilweise, aber nicht so weitgehend wie durch Ameisensäure, peptisiert ist. Ein Harz, welches bisher als unverseifbar angesehen wurde, braucht also nicht unverseifbar zu sein.

Ich denke mir die Erklärung folgendermaßen: Die in Alkohol unlösliche Phase kommt durch Koagulation zustande, daher können wir sie nach der älteren Vorstellung als grobe Dispersion betrachten. Bei dieser Koagulation absorbieren sich aber mehrere disperse Phasen gegenseitig zu einem Aggregat, in welchem sie sich so ordnen, daß sie rein mechanisch einen ungenügenden Angriffspunkt für von außen kommende chemische Einwirkungen darbieten. Diese Erklärung bekommt weitere Stützpunkte durch das Verhalten des Kautschuks bei der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff.

Hydrierung des Kautschuks.

Es ist bekannt, daß von verschiedenen Seiten, so auch von mir, vor längerer Zeit vergeblich versucht worden ist, den Kautschuk in Lösung mit Platinmohr und Wasserstoff zu reduzieren. Indessen hat kürzlich Pummerer⁴⁾ in einer vortrefflichen Arbeit gezeigt, daß man diese Hydrierung in sehr verdünnter Lösung realisieren kann. Ich habe allerdings das von Pummerer angewandte Verfahren bereits früher aufgefunden und im April 1921 zum Patent angemeldet, bemerke aber ausdrücklich, daß ich mit dieser Mitteilung keinen wissenschaftlichen Prioritätsanspruch gegenüber Pummerer begründen will. Die Untersuchung habe ich in Gemeinschaft mit Fr. Evers durchgeführt. Wir benutzten zuerst, wie auch Pummerer, sorgfältig durch Extrahieren mit Aceton und durch Umlösen aus Benzol-Alkohol gereinigten Kautschuk, da ich die Ansicht hatte, daß die Verunreinigungen des Kautschuks den Katalysator unwirksam machen. Später kam ich auf die Idee, daß die Wasserstoff-Aufnahme des Kautschuks lediglich eine Folge seiner Dispersion oder Aggregation sei. Deshalb ließ ich den Rohkautschuk direkt stark auf der Walze plastizieren. Von solchem plastizierten Kautschuk kann nach Viscositätsmessungen⁵⁾ angenommen werden, daß er nicht mehr die ursprünglich disperse Phase oder das Aggregat darstellt, sondern desaggregiert ist. Wahrscheinlich stört die mechanische Plastizierung die gegenseitige Absorption zweier oder mehrerer disperser Phasen, die nach W. Ostwald im gewöhnlichen Natur-Kautschuk vorliegen, oder hebt sie auf. Die mechanische Plastizierung führt hier also zu einem ähnlichen Endeffekt wie die peptisierende Wirkung einer organischen Säure. Mag diese Überlegung theoretisch richtig sein oder nicht, jedenfalls hat sie sich als praktisch erfolgreich erwiesen.

³⁾ Z. Ang. 35, 556 [1922].

⁴⁾ R. Pummerer und P. A. Burkard, B. 55, 3458 [1922]. Der von Staudinger, Helv. 5, 785 [1922], eingeschlagene Weg, Reduktion des auf 250° erhitzten Kautschuks ohne Lösungsmittel bei 100 Atm. Druck ist etwas ganz anderes. Er führt zur Reduktion von pyrogenen Zersetzungprodukten des Kautschuks. Ich halte deswegen die von Staudinger an seine Resultate geknüpften theoretischen Schlußfolgerungen für verfrüht.

⁵⁾ van Rossem, Koll. B. 10, 83 [1918].

Stark plastizierter, nicht gereinigter Kautschuk läßt sich nämlich in einem Rühr-Autoklaven bei gewöhnlicher Temperatur in Petroläther-Lösung mit Platinmohr, unter einigen Atmosphären Wasserstoff-Druck bequem reduzieren. Man hat nicht einmal Sorge zu tragen, daß die Lösungen sehr verdünnt sind. Dadurch ist der Perhydro-kautschuk ein leicht zugänglicher Körper geworden, der wegen seiner merkwürdigen Eigenschaften vielleicht noch einmal technischen Wert erhalten wird. Die Elastizität des Kautschukpräparats, welcher durch Plastizieren verloren wurde, wird teilweise wieder hergestellt. Das Produkt ist gegen Brom gesättigt und besitzt einen viel höheren Zersetzungspunkt, der von ca. 150° auf 220—230° steigt.

Die oben wiedergegebene Anschauung läßt sich erweitern. Wahrscheinlich hängt leichte oder schwere Vulkanisation eines Kautschuks ebenfalls nur von der Aggregation verschiedener disperser Phasen ab, welche durch Plastizieren auf der Walze beeinflußbar sind⁶⁾. In der Gummiforschungsstelle Hagen i/W. sind Versuchsreihen im Gange, die in dieser Richtung Aufklärung bringen werden. Ich stehe jetzt auf dem Standpunkt, daß auch die bei der Vulkanisation eintretende, von mir beobachtete Veränderung des Kautschuks — ich⁷⁾ habe sie als Übergang der metastabilen Form des Natur-Kautschuks in die stabile Form, das »Vulkanisat«, bezeichnet — eine Aggregat-Verschiebung⁸⁾ ist. Diese Aggregation ist aber anderer Natur als diejenige, welche beim längeren Liegen des Natur-Kautschuks selbst auftritt und sich dadurch kenntlich macht, daß die Masse unlöslich wird. Solcher unlöslich gewordener Kautschuk läßt sich mit organischen Säuren peptisieren, wie vorhin ausgeführt wurde.

Das Aggregat, welches im »Vulkanisat« vorliegt, muß höherer Ordnung sein, denn seine Peptisierung (Regeneration) zum Natur-Kautschuk erfolgt schwieriger; man könnte für diese Art disperser Systeme die Bezeichnung »Agglomerate« vorschlagen.

Mir erscheint die Interpretation Ostromysslenskis⁹⁾, daß das Wesen der »Vulkanisation« in einer Oxydation beruht, irrtümlich zu sein. Die von ihm aufgefundene »Vulkanisation« ohne Schwefel mittels Dinitrobenzols beruht wahrscheinlich auf einer ähnlichen Agglomeration wie diejenige mit Schwefel. Auf die Beziehungen zwischen meinen Untersuchungen¹⁰⁾ und denen Ostromysslenskis ist merkwürdigerweise noch niemand aufmerksam geworden.

Ich beabsichtige, diese Mitteilungen in erweiterter Form mit ihren praktischen Anwendungen anderenorts zu veröffentlichen.

⁶⁾ vergl. Axelrod; Spence hat dies bestritten.

⁷⁾ B. 49, 1196 [1916]; Harries und Fonrobert, B. 49, 1390 [1916].

⁸⁾ vergl. dazu Bernstein, The Rubber Ind. London 1914, 164; Kirchoff, Koll. Z. 14, 35 [1914]; Bunschoten, Koll. Z. 23, 31 [1918].

⁹⁾ M. 47, 1453 [1915].

¹⁰⁾ s. a. o.