alkalischen oder erdalkalischen Sulfiten oder Bisulfiten. — Man erhält ein entfärbtes Produkt, das sich vorteilhaft anwenden läßt.

Wenn die Viskose so gereinigt ist, bringt man sie mit alkalischen Laugen wieder in Lösung, so daß man eine sehr homogene durchsichtige und farblose Flüssigkeit erhält.

4. Endlich kann man, indem man die früher beschriebenen Reaktionen zugrunde legt, die Viskose durch eine Behandlung mit gewissen organischen Säuren oder gewissen schwachen Säuren reinigen.

Man weiß zum Beispiel, daß die gewöhnlichen alkalischen Xanthogenate, wie das Xanthogenat $\text{CS} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SNa} \end{smallmatrix}$, von schwachen organischen Säuren nicht zersetzt werden.

Sogar verdünnte Chlorwasserstoffsäure ist ohne Wirkung.

Nach Analogieschlüssen muß ebenso das Zellulosexanthogenat von diesen Säuren unangegriffen bleiben. Und das ist der Fall.

Ganz allgemein werden die Alkalisalze von Xanthogenderivaten der Zellulose weder durch Monokarboxylsäuren der Fettreihe, wie Ameisensäure, Essigsäure usw., noch durch Hydroxykarboxylsäuren, wie zum Beispiel Milchsäure, zersetzt.

Dagegen zersetzen diese Säuren leicht die alkalischen oder sulfurierten Nebenprodukte, die durch die sekundären Reaktionen des Schwefelkohlenstoffes auf die Alkalien entstehen.

Die Viskose kann also durch Behandlung mit einer dieser Säuren gereinigt werden, z. B. mit Essigsäure, die zwar die vorhandenen Alkalisalze und Schwefelalkalien, aber nicht das Alkalizellulosexanthogenat angreift.

Der Angriff wird in Gegenwart von Salzlösung oder Alkohol bewirkt.

Die Zelluloseverbindung fällt als Alkalisalz aus, wird mit Salzlösung gründlich gewaschen, abgepreßt, ausgequetscht und getrocknet.

Dann erhält man eine sehr reine Viskose, die zu verschiedenen Zwecken dienen kann, sei es zum Verspinnen, zu Häutchen oder plastischen Produkten.

Das Gerinnen der Lösungen von Zellulosexanthogenat kann noch mittels der Wärme bewirkt werden. — Bei niedriger Temperatur eingedampft, geben sie ein Koagulum, das sich in Wasser wieder löst. Bei 70—80° und 90° C geht die Gerinnung rasch vor sich, und wenn man sie bei diesen Temperaturen eintrocknet, erhält man dünne Häutchen, die fest an den Oberflächen haften.

Nach den Versuchen von C. F. Cross und E. J. Bevan stellt die regenerierte Zellulose ein Hydratationsprodukt dar, das 2,7 Proz. Wasser mehr enthält, als der Gehalt in der gewöhnlichen Zellulose beträgt. — Ihre Formel wäre diese: $4 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsprechend den Analysenergebnissen:

C = 43,3 Proz.; H = 6,4 Proz.; O = 50,3 Proz.

Diese regenerierte Zellulose tritt leichter in Reaktion als die ursprüngliche; z. B. azetyliert sie sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, wogegen eine Temperatur von 180° nötig ist, um die natürliche Zellulose zu azetylieren.

Jod wirkt auf die Lösung von Zellulosexanthogenat ein, indem es einen flockigen Niederschlag von Zellulosedioxythiokarbonat $\text{CS} < \begin{smallmatrix} \text{OX} & \text{XO} \\ \text{S} & - & \text{S} \end{smallmatrix} > \text{CS}$ gibt, der sich in alkalischen Lösungen in Gegenwart von Reduktionsmitteln wieder löst, um die ursprüngliche Verbindung wieder zu bilden.

Aus den Lösungen von Zellulosexanthogenat werden durch Lösungen von Schwermetallsalzen die entsprechenden Metallxanthogenate und regenerierte Zellulose ausgefällt. Die Säuren und die Alkalisalze (Ammoniumsulfat, Natriumsulfat usw.) schlagen ebenfalls die Zellulose nieder.

(Wird fortgesetzt.)

Die Verhütung des Klebrigwerdens von Rohkautschuk.

Von E. Fickendey (Victoria, Kamerun).

(Eingegangen 15. Mai 1911)

Während die Ursache des Klebrigwerdens des Kautschuks früher in einer Oxydation gesucht wurde, hat neuerdings die Auffassung Geltung gewonnen, daß es sich bei diesem Vorgange um eine Umwandlung in einen anderen physikalischen Zustand handle¹⁾. Man kann indes nachweisen, daß die Gegenwart von Sauerstoff

eine der wesentlichsten Bedingungen für das Klebrigwerden ist und daß eine Oxydation dabei stattfindet. Für eine Oxydation spricht schon die Tatsache, daß das Klebrigwerden stets von

¹⁾ Vergl. F. W. Hinrichsen und K. Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung (Leipzig 1910), 46 und 47.

der Oberfläche nach dem Inneren zu fortschreitet und niemals von einem Punkte im Innern des Kautschukstücks seinen Ausgang nimmt, wie man es bei einer einfachen Zustandsänderung erwarten sollte. Direkt bewiesen wird die Oxydation durch folgende Versuche: Glasröhren wurden mit Kautschukstücken beschickt, mit verschiedenen Gasen gefüllt und dann geschlossen der Sonne ausgesetzt. Nach Wochen noch war der Kautschuk in der Wasserstoff-, in der Stickstoff- und in der Kohlensäureröhre unverändert. Der Kautschuk in der Luftröhre dagegen war leimig geworden, schneller und stärker noch der in der Sauerstoffröhre. Brach man die Sauerstoffröhre unter Wasser auf, so wurde das Wasser eingesogen, ein Teil des Sauerstoffes war also verschwunden und dementsprechend hatte der Kautschuk eine Gewichtszunahme erfahren. Das zurückgebliebene Gas erwies sich bei der Analyse als reiner Sauerstoff, Kohlensäure hatte sich bei der Oxydation nicht gebildet.

Kautschuk unter Wasser, d. h. bei Sauerstoffabschluß, bewahrt die Eigenschaft der Elastizität auch in der Sonne. Legt man dagegen Kautschukstücke in Wasserstoffsuperoxyd, so wird er der Sonne ausgesetzt in wenigen Tagen an der Oberfläche klebrig. Auch in diesem Falle wird der Oxydationsprozeß durch Sonnenlicht stark beschleunigt, denn im Dunklen und im diffusen Tageslicht hält sich der Kautschuk unter Wasserstoffsuperoxyd wochenlang, ohne merkbar schmierig zu werden.

Bestreicht man Stücke von gesundem Kautschuk mit leimigem und setzt sie dann unter Ausschluß von Sauerstoff (Wasser, fremde Gase) der Sonne aus, so schreitet der Prozeß des Klebrigwerdens nicht fort. Ebenso kommt dieser Prozeß bei klebrig gewordenen Stücken auch im Sonnenlichte zum Stillstande, sobald man den Sauerstoff ausschließt.

Die Versuche lassen wohl den Schluß zu, daß das Klebrigwerden eine Folge der Sauerstoffaufnahme ist. Mit Recht gibt Fr. Frank²⁾ an, daß das Klebrigwerden, außer durch Licht, durch hohe Temperaturen und ungeeignete mechanische Behandlung hervorgerufen werden kann. Mit Frank bin ich auch der Ansicht, daß bakterielle und enzymatische Einflüsse unter Umständen den Vorgang begünstigen können, wieweil ich bei meinen hierauf gerichteten Versuchen derartiges nie beobachten konnte. Die Behauptung, daß Kupfer- und Eisensalze das Klebrigwerden begünstigen, konnte ich durch

Versuche bestätigen. Jedenfalls sind die Faktoren, welche die Oxydation, d. h. das Klebrigwerden beschleunigen, nicht eindeutig bestimmt, und so kommt es, daß nicht selten einzelne Stücke von einer Partie Kautschuk, die man gleich behandelt zu haben glaubt, klebrig werden, ohne daß eine Ursache aufzufinden ist. Ein Mittel zur Verhütung des Klebrigwerdens hat daher große praktische Bedeutung.

W. Frank und Ed. Marckwald³⁾ bemerken, daß „ein gewisser Rückhalt von Wasser im Rohkautschuk einen Schutzkörper gegen das Klebrigwerden bildet“. Dies ist leicht verständlich, da der Sauerstoffzutritt durch das Wasser erschwert ist. Man braucht daher den Kautschuk nur feucht zu verschiffen, um ihn vor dem Klebrigwerden zu behüten. Indessen stößt dieses Verfahren doch auf Schwierigkeiten, da dann eine weitgehende Desinfektion erforderlich ist und vor allem, weil infolge des in weiten Grenzenschwankenden Wassergehalts eine sichere Bewertung ohne große Mühe ausgeschlossen ist.

Die Tatsache, daß das Klebrigwerden eine Folge der Oxydation ist, legt den Gedanken nahe, dem Kautschuk einen Stoff beizufügen, der sich leichter oxydieren läßt, als der Kautschuk selbst. Da Kristalloide im allgemeinen dem Kautschuk schaden, ist es wünschenswert, ein Kolloid zu wählen, und weiterhin müßte der Stoff auch zur Koalisation beitragen. Diese Bedingungen erfüllt in hohem Maße das Tannin. In der Tat gewährt eine Beimischung von 2 bis 5 Proz. Tannin zur Milch einen weitgehenden Schutz gegen das Klebrigwerden. Legt man derartig aufbereiteten Kautschuk in die Sonne, so ist er nach Tagen noch unversehrt, während unbehandelter längst klebrig geworden ist. Diese Versuche wurden mit Hevea-, Kickxia- und Ficuskautschuk ausgeführt. Die Stärke des Schutzes steigt mit der Menge des beigelegten Tannins. Ein Stück Kickxiakautschuk, mit einem Gehalt von ca. 4 Proz. Tannin, war nach 8 wöchentlichem Lagern an der Sonne noch nahezu unverändert. Es hat keine Schwierigkeiten, bei jeder Art von Milch eine Methode zu finden, um eine Lösung von Tannin einzurühren. Ficus-Milch koalisiert nach meinen Versuchen auf Zusatz von 2–3 Proz. Tannin in wässriger Lösung. Hevea-Milch erfordert 10 g pro Liter Milch zur Koalisation. Bei diesem Latex ist es zweckmäßig nur 2 bis 5 Proz. zuzusetzen und die Koalisation dann durch Essigsäure zu bewirken. Bei Kickxiamilch erfolgt die Koalisation erst auf Zusatz von 20 g

²⁾ Tropenpflanzer 13, 453 f. (1909).

³⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 191 (1909).

pro Liter. Derartig aufbereiteter Kautschuk ist sehr gut bewertet worden, doch wird man gut tun, nur 5 bis höchstens 10 Proz. Tannin in wässriger Lösung einzurühren und dann noch 15 bezw. 10 ccm Formalin pro Liter Milch zur Vollendung der Koalisation zuzufügen.

Das Verfahren hat den Nachteil, daß sich der Kautschuk infolge der Oxydation des Tannins braun färbt und somit an gefälligem Aussehen verliert. Es ist aber doch wohl zu erwarten, daß die Kautschukindustrie die Qualität über das Aussehen stellt.

Beiträge zur Chemie des Kautschuks, II. Physiko-chemische Untersuchung der Harzextraktion.

Von D. Spence und J. H. Scott.

(Eingegangen am 19. April 1911)

(Mitteilung aus dem Untersuchungslaboratorium der Diamond Rubber Co.)

Der kolloide Charakter des Kautschuk-Kohlenwasserstoffs führt natürlich dazu, die Oberflächenkonzentration oder Adsorption von verschiedenen Gesichtspunkten aus zu betrachten, wie sie für die Aufgaben der Kautschukchemie passen. Daß Kautschuk gemeinsam mit anderen Kolloiden die Fähigkeit der Adsorption in bemerkenswertem Grade besitzt, glauben wir in unserer neulichen Mitteilung in dieser Zeitschrift über den Prozeß der Extraktion von freiem Schwefel aus vulkanisiertem Kautschuk genügend deutlich gezeigt zu haben¹⁾.

In bezug auf den Zustand, in welchem die Harze des Kautschuks in dem Kautschuk vorkommen, ist praktisch gegenwärtig nichts bekannt. Vor einiger Zeit wurde von einem von uns²⁾ darauf hingewiesen, daß dieser azetonlösliche Teil in Lösung (fester Lösung) im Kautschuk besteht, aber ein Beweis für diese Theorie wurde nicht geliefert.

Es ist eine vollkommen feststehende Tatsache, daß die vollständige Extraktion der Harzstoffe aus dem Kautschuk ein überaus langwieriger Prozeß ist. Vom analytischen Standpunkte ist das von bedeutender Wichtigkeit, und wir finden infolgedessen, daß verschiedene Autoren ihre Aufmerksamkeit auf die Notwendigkeit der verlängerten Extraktion mit von Zeit zu Zeit erneuerten Lösungen gelenkt haben, wenn die größte Sorgfalt im analytischen Arbeiten gewünscht wird³⁾. Die Extraktion der harzigen Bestandteile des Kautschuks ist also analog der Extraktion von Salzen aus Gelatine⁴⁾ durch

Wasser, und die Methoden, die verwendet werden, um die Natur des Extraktionsprozesses in diesem Falle zu bestimmen, können ebensogut für die Erforschung des Zustandes des azetonlöslichen Bestandteiles des Kautschuks gebraucht werden.

Wer vertraut ist mit dem Charakteristikum des Adsorptionsphänomens, dem sind die Versuche über die analytische Erforschung des azetonlöslichen Bestandteiles ein Beweis für die Adsorption. Trotzdem sind quantitative Versuche nötig, um die Tatsache zu bestätigen, und deshalb haben wir mehrere Versuche über die Extraktion von rohem Kautschuk durch Azeton gemacht, deren Resultate wir in der folgenden Mitteilung wiedergeben.

Experimenteller Teil.

Bei unseren Untersuchungen über die Extraktion des azetonlöslichen Bestandteiles des Kautschuks sind wir denselben allgemeinen Methoden gefolgt, die wir in Verbindung mit unserer Arbeit über die Adsorption von Schwefel durch vulkanisierten Kautschuk⁵⁾ verwendet haben. Der Kautschuk wurde einer wiederholten Extraktion mit einem bestimmten Volumen von siedendem Azeton so lange unterworfen, bis das Azeton weitere Quantitäten von löslichen Bestandteilen nicht mehr anzog. Das durch die aufeinanderfolgende Behandlung mit Azeton extrahierte Material wurde vom Azeton befreit, getrocknet und gewogen.

Der zunächst bestimmte Punkt war die Zeit, die erforderlich ist, um ein Gleichgewicht zwischen der Lösung des Harzes in siedendem Azeton, dem Kautschuk und dem Harz des Kautschuks zu erreichen.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Portionen von je 5 g einer fein geschnittenen, gewaschenen und getrockneten Probe von Kaut-

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 8, 304 (1911).

²⁾ D. Spence, Lectures on India Rubber (London 1909).

³⁾ C. O. Weber, The Chemistry of India Rubber (London 1902), 117; D. Spence, Methods of Analysis of Raw Rubber (Liverpool 1907).

⁴⁾ „On some aspects of adsorption phenomena“, W. M. Bayliss, Biochem. Journ. 1, 179 (1906).

⁵⁾ loc. cit.