müssen auch die in den vorstehenden Untersuchungen berührten Wirkungen der Haloide usw. als Umhüllungserscheinungen aufgefaßt werden, die verständlicherweise eine um so größere Rolle spielen müssen, je größer die spezifische Oberfläche, also je höher der Dispersitätsgrad des Silbers ist. Wir sahen diese Wirkung von Schutzhüllen zunächst bei der Verhinderung der Agglutination der kleinsten gelbten Silbersolteilchen zu grünen, ferner bei dem starken Einfluß auf die Struktur des Silbergels, das mit steigendem ursprünglichen Dispersitätsgrade in Gegenwart von Haloid oder Zyanid bei der Reduktion reaktionsfähiger gegenüber Quecksilberchlorid wird. Bei jenen Gelen läßt sich zeigen, daß sie die ganze bei der Reduktion zugefügte Chlormenge als Chlorsilber im Niederschlag enthalten. Die die einzelnen Aggregate trennenden Schutzhüllen bestehen demnach aus Chlorsilber. Dies dürfte also auch in den Gelatinesolen der Fall sein, zumal die Wirkung gegen die Agglutination der kleinsten Teilchen in genau gleicher Weise beobachtet wird, ob man die Haloidsalze schon vor der Reduktion anwendet, wobei sich ja selbstverständlich Chlorsilber bildet, oder ob man das Haloid oder auch Zyanid erst während oder sogar erst nach der Reduktion wirken läßt.

Daß Schutzhüllen von Halogensilber in der besprochenen Art schon aus der bloßen Einwirkung auch von Neutralsalzlösungen auf kolloides Silber entstehen können und tatsächlich entstehen, ist durch die vorzüglichen Untersuchungen von P. P. v. Weimarn²⁴⁾ nachgewiesen worden. Dieser Forscher sagt u. a.:

„Aus all dem Dargelegten geht also vollkommen deutlich hervor, daß metallisches Silber, das sich im Zustande einer äußerst feinen Zerteilung befindet, solche Reaktionen eingehen kann, die beim grobzerteilten Silber entweder praktisch gar nicht oder doch nur mit außerordentlicher Langsamkeit vor sich gehen. . . .

²⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 64 (1909).

Salze der gutlöslichen Basen (KOH, NaOH, Ba(OH)₂ usw.) und Säuren, die mit dem Silber schwerlösliche Silberverbindungen liefern (z. B. chlor-, brom-, jod-, rhodan-, chromsaures Silber), reagieren mit dem Silbersol unter Ausscheidung von freiem Alkali. . . . Eine Beachtung verdienen die Koagulate der Silbersole, die durch Einwirkungen gutlöslicher Haloidsalze auf die Sole erhalten werden. Die Struktur dieser Koagulate ist der Struktur der sogen. Photohaloide entgegengesetzt, die Zusammensetzung aber identisch. . . . Lüppo-Cramer lieferte vor kurzem²⁵⁾ eine einfache Darstellungsmethode der Photohaloide durch Reduktion des AgNO₃ in Gegenwart z. B. von AgBr nach der Methode von Carey Lea. Diese Versuche haben meiner Ansicht nach nicht nur die Anschauungen von Lüppo-Cramer bestätigt, daß die Photohaloide normale Haloide sind, die durch ‚kolloides‘ Silber gefärbt sind, sie haben auch bewiesen, daß die Photohaloide nicht ‚besondere Kolloidverbindungen‘ sind, sondern ein einfaches feines Gemisch zweier bestimmter Verbindungen der feinsten Kriställchen des Haloidsilbers und des metallischen Silbers.“

Die oben beschriebene Umwandlung der katalytischen Wirkung des Silbers auf die H₂O₂-Zersetzung durch Emulse in eine rein chemische Reaktion — die Auflösung des Silbers durch das Peroxyd — legt den Gedanken nahe, daß unter den angegebenen Bedingungen vorübergehend kolloider Sauerstoff entstanden sein könnte. Ein analoges Ausbleiben der Gasentwicklung wurde bei der katalytischen Wirkung von Eisen- und Kupferchlorid auf die H₂O₂-Zersetzung innerhalb einer Gelatinegallerte von R. Ed. Liesegang²⁶⁾ beobachtet. Auch hier ist die Hypothese nicht fernliegend, daß innerhalb des Schutzkolloides der entstehende Sauerstoff kolloid gelöst sein und damit die verflüssigende Wirkung auf die Gelatine ausüben könnte.

²⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 3, 360 (1908).

²⁶⁾ R. Ed. Liesegang, Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens (Dresden 1909), 63.

Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks.

Von F. Willy Hinrichsen.

(Eingegangen am 17. März 1911)

Die Frage nach der Natur der bei der Vulkanisation des Kautschuks sich abspielenden Vorgänge ist noch immer nicht völlig geklärt, trotzdem gerade in der jüngsten Zeit zahlreiche

Veröffentlichungen über diesen Gegenstand erschienen sind. Während C. O. Weber¹⁾ die

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 112, 142.

Aufnahme des Schwefels und Schwefelchlorürs durch den Kautschuk als rein chemische Reaktion ansprach, hat zuerst Wo. Ostwald²⁾ in einer interessanten umfassenden Studie die gesamten Erscheinungen der Schwefel- und Schwefelchlorüraufnahme des Kautschuks einheitlich von dem Gesichtspunkte aus zusammenzufassen gesucht, daß es sich hierbei lediglich um Adsorptionserscheinungen handele.

Die Abhandlung von Wo. Ostwald gab F. W. Hinrichsen und E. Kindscher³⁾ Veranlassung, in einer vorläufigen Mitteilung über eigene Versuche zu berichten, die ebenfalls die Prüfung speziell der Kaltvulkanisation vom Standpunkte der Adsorptionstheorie bezweckten. Es gelang ihnen, einerseits die Adsorption von Schwefel, der aus dem Schwefelchlorür durch Feuchtigkeit abgeschieden wird, mit Sicherheit nachzuweisen, andererseits bei der Nachprüfung der Versuche C. O. Weber's durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Kautschuk in benzolischer Lösung die Bildung einer bestimmten Verbindung wahrscheinlich zu machen.

Unmittelbar nach der Abhandlung von F. W. Hinrichsen und E. Kindscher veröffentlichte B. Bysow⁴⁾ mehrere Arbeiten über die gleiche Frage. Bei seinen Versuchen bediente er sich jedoch eines grundsätzlich anderen Verfahrens, als es C. O. Weber und später F. W. Hinrichsen und E. Kindscher angewandt hatten. In Anlehnung an das bei der technischen Kaltvulkanisation übliche Vorgehen tauchte er nämlich abgewogene Stücke festen Parakautschuks in verdünnte Lösungen von Schwefelchlorür und konnte zeigen, daß die Schwefelchlorür- und bei entsprechenden Versuchen auch die Schwefelaufnahme durch den Kautschuk streng nach dem Adsorptionsgesetze

$$\frac{x}{a} = k \cdot c^p \text{ verlief. Spätere Untersuchungen } ^5),$$

bei denen sowohl der Schwefel- wie der Chlorgehalt der mit Schwefelchlorürlösung behandelten Proben ermittelt wurden, ergaben ferner, daß bei Anwendung von technischem, etwas feuchtem Kautschuk stets etwas mehr Schwefel als Chlor aufgenommen war, was in Uebereinstimmung mit den von F. W. Hinrichsen und E. Kindscher ausgeführten, allerdings von B. Bysow nicht erwähnten Versuchen

durch Adsorption von Schwefel gedeutet werden kann, der unter dem Einflusse der Feuchtigkeit aus Schwefelchlorür abgeschieden wurde. B. Bysow selbst gibt für seinen Befund keine Erklärung.

Die Arbeiten von B. Bysow sowie von F. W. Hinrichsen und E. Kindscher über Kaltvulkanisation stehen insofern in einem gewissen scheinbaren Gegensatz, als nach ersterem die Vulkanisation lediglich auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen wäre, während nach letzteren auch die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung neben Adsorption in Frage käme. Diesen Widerspruch hat Wo. Ostwald⁶⁾ unter Berücksichtigung der in den erwähnten Arbeiten benutzten Konzentrationsverhältnisse der Schwefelchlorürlösungen in der Weise zu beheben versucht, daß er die Ergebnisse beider Arbeiten in einer einzigen Adsorptionskurve, die die Abhängigkeit der aufgenommenen von der angewandten Schwefelchlorürkonzentration wiedergibt, darstellte. Da die typische Adsorptionskurve anfänglich stark, nach einiger Zeit schwächer ansteigt und schließlich parallel zur Abszissenachse verläuft, können die erwähnten Ergebnisse in folgender Weise ihre Deutung finden: Die von B. Bysow bei sehr verdünnten Lösungen beobachtete starke Zunahme des Verbrauchs mit steigender Konzentration entspricht dem ersten Teile, die von F. W. Hinrichsen und E. Kindscher aufgefundene anscheinende Konstanz des Verbrauchs bei konzentrierten Lösungen, unabhängig von der Konzentration, dem letzten, asymptotisch verlaufenden Teile der Adsorptionskurve.

So überzeugend nun aber auch der Erklärungsversuch Wo. Ostwald's erscheint und wenn auch sicherlich bei der Schwefel- und Schwefelchlorüraufnahme des Kautschuks Adsorptionsvorgänge eine wesentliche Rolle spielen, so scheint mir doch die Annahme, daß ausschließlich Adsorptionserscheinungen für die Vulkanisation maßgebend sind, nicht ausreichend zu sein. Eine Reihe von Gründen, die gegen diese Annahme anzuführen sind, habe ich vor kurzem an anderer Stelle zusammengefaßt⁷⁾. Ich kann mich daher hier auf die Hervorhebung der wichtigsten beschränken, um dann noch einige weitere Folgerungen anzuschließen.

Der wichtigste Einwand, der sich gegen die rein physikalische Deutung der Vulkani-

²⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 136 (1910).

³⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 202 (1910).

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 281 (1910); 7, 160 (1910).

⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 8, 47 (1911).

⁶⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 45 (1910).

⁷⁾ „Kunststoffe“ 1, 41 (1911).

sationsvorgänge erheben läßt, ist schon vor einiger Zeit von P. Alexander⁸⁾ erwähnt worden: die Schwierigkeit, die Reaktion der Schwefelaufnahme wieder rückgängig zu machen. In der Tat handelt es sich ja, wie besonders aus den eingehenden Untersuchungen H. Freundlich's⁹⁾ hervorgeht, bei der Adsorption um ein Gleichgewicht, das seiner Definition nach von beiden Seiten her erreichbar sein muß. Handelt es sich beispielsweise um eine Adsorption aus einer Lösung, so muß man erwarten, daß bei nachträglicher Behandlung mit dem reinen Lösungsmittel der adsorbierende Stoff vollkommen von dem adsorbierten Bestandteil wieder zu trennen sein muß. Dies ist jedoch bei dem vulkanisierten Kautschuk keineswegs der Fall. Bekanntlich gelingt es nicht, durch bloße Behandlung mit einem beliebigen Lösungsmittel für Schwefel den bei der Vulkanisation aufgenommenen Schwefel vollständig wieder zu entfernen, ja, die Entschwefelung (Devulkanisierung) des vulkanisierten Kautschuks erfolgt so schwierig, daß die Mehrzahl der praktischen Kautschukchemiker sich seit langem daran gewöhnt hat, die Devulkanisierung, d. h. die Ueberführung des vulkanisierten Kautschuks in eine dem Rohkautschuk entsprechende Form, geradezu als unlösbares Problem anzusehen. Ich möchte mich dieser letzteren Ansicht zwar nicht anschließen, halte vielmehr auch die völlige Entschwefelung des vulkanisierten Kautschuks für sehr wohl denkbar¹⁰⁾, wohl aber bin ich überzeugt, daß dieser Vorgang nicht auf rein physikalischem Wege durch einfache Herauslösung des Schwefels mit einem geeigneten Lösungsmittel, sondern höchstens auf chemischem Wege durchführbar sein dürfte.

Man hat gegen den zuerst von P. Alexander erhobenen Einwand der Nichtumkehrbarkeit der Reaktion zwischen Schwefel und Kautschuk erwidert, daß es auch unzweifelhafte Adsorptionsvorgänge gebe, die nicht umkehrbar seien, und sich hierbei vornehmlich auf gewisse Beobachtungen von H. Freundlich und G. Losev¹¹⁾ berufen. Wie mir scheint, mit Unrecht. Denn bei den erwähnten Untersuchungen handelt es sich nur um eine scheinbare Nichtumkehrbarkeit. H. Freundlich und G. Losev untersuchten die Adsorption von gelösten basischen Farbstoffen, z. B. von Kristallviolett, durch Kohle. Hierbei fanden sie, daß der nach Ein-

stellung des Gleichgewichtes auf der Oberfläche der Kohle adsorbierte Farbstoff im Gegensatz zu der ursprünglich angewandten Substanz in Wasser nicht mehr löslich war. Als Grund dieser Erscheinung ließ sich aber feststellen, daß hier nicht nur eine einfache Adsorption, sondern gleichzeitig auch eine chemische Veränderung eingetreten war. Das im Kristallviolett vorliegende Salz hatte nämlich in der Lösung die gesamte in ihm enthaltene Säure (Salzsäure) an das Wasser abgegeben, und nur die Farbbase war durch die Kohle adsorbiert worden. Da die Base selbst in reinem Wasser nicht löslich war, konnte sie naturgemäß auf diesem Wege auch nicht von der Kohle entfernt werden. Ersetzte man aber das Wasser durch ein geeignetes organisches Lösungsmittel oder durch Salzsäure, so ging die Farbbase augenblicklich wieder entsprechend in Lösung. Das Adsorptionsgleichgewicht war demnach tatsächlich umkehrbar.

Bei der Aufnahme von z. B. Schwefel durch Kautschuk ist ein ähnlicher Vorgang, wie er im Falle des Kristallvioletts beobachtet worden ist, nicht ohne weiteres wahrscheinlich. Man könnte zwar, entsprechend einer Anregung von E. Heyn, an die Möglichkeit verschiedener Modifikationen des Schwefels denken, die sich dann auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen unterscheiden würden (plastischer, rhombischer und monokliner Schwefel), jedoch sind diese Umwandlungen ja meist an bestimmte höhere Temperaturen gebunden, während die Schwefelaufnahme des Kautschuks, wie weiter unten noch besprochen werden soll, bei beliebiger Temperatur erfolgen kann¹²⁾.

Aber selbst wenn es gelingen sollte, die Löslichkeitsunterschiede, die in der Kautschukanalyse zur Unterscheidung des azetonlöslichen „freien“ und des azetonunlöslichen „gebundenen“ Schwefels geführt haben, etwa durch die Auffindung bestimmter Schwefelmodifikationen zu deuten, so bliebe immer noch die rein physikalisch nicht erklärbare Tatsache, daß der gebundene Schwefel quantitativ in Derivate des Kautschuks überzugehen vermag, ein Punkt, auf den ebenfalls P. Alexander bereits aufmerksam gemacht hat. Da diese Derivate des Kautschuks zum Teil aus Lösungen von vulkanisiertem Kautschuk gefällt werden, z. B. bei der Bromidbestimmung des Kautschuks nach S. Axeirod¹³⁾,

⁸⁾ Chem.-Ztg. 34, 789 (1910).

⁹⁾ „Kapillarchemie“ (Leipzig 1909).

¹⁰⁾ Vgl. z. B. Esch, Chem.-Ztg. 34, 1082 (1910).

¹¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 284 (1907).

¹²⁾ Immerhin sind hier Versuche nach dieser Richtung, z. B. auf mikroskopischem Wege, geplant.

¹³⁾ Gummi-Ztg. 21, 1229 (1907).

so wäre es doch sehr unwahrscheinlich anzunehmen, daß genau das gleiche Adsorptionsgleichgewicht, wie es ursprünglich zwischen festem Kautschuk und Schwefel bestanden hatte, auch bestehen bleiben würde, trotzdem der Kautschuk vorher gelöst und dann wieder ausgefällt wurde.

Endlich ist nicht einzusehen, warum der Kautschuk nicht imstande sein sollte, mit Schwefel und Schwefelchlorür Verbindungen einzugehen, während andererseits wohldefinierte Verbindungen mit Brom, Chlor, Salzsäure, Ozon usw. mit Sicherheit bekannt sind.

Nach alledem erscheint es gerechtfertigt, zur Erklärung der Schwefel- und Schwefelchlorüraufnahme bei der Vulkanisation auch die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen in Betracht zu ziehen. Andererseits muß aber auch, wie aus den Betrachtungen Wo. Ostwald's und den Untersuchungen B. Bysow's, sowie von F. W. Hinrichsen und E. Kindscher übereinstimmend folgt, die Adsorption wie bei allen Kolloiden eine wesentliche Rolle spielen. Der scheinbare Gegensatz zwischen den Ergebnissen der zuletzt genannten Arbeiten erklärt sich dann ohne weiteres aus der grundsätzlichen Verschiedenheit der Versuchsbedingungen.

Die Auffassung, daß als Vorgänge, welche die Vulkanisationserscheinungen bedingen, sowohl Adsorption als auch chemische Umsetzung in Frage kommen, führt aber sogleich einen vielleicht nicht unwichtigen Schritt weiter, sobald man die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt. Denn Adsorptionsgleichgewichte pflegen sich, wie namentlich H. Freundlich feststellen konnte, mit außerordentlich großer Geschwindigkeit einzustellen, während chemische Umsetzungen nicht dissoziierter organischer Stoffe in der Regel langsam verlaufen. Man könnte sich demnach den Verlauf der Reaktion so vorstellen, daß bei der Vulkanisation zunächst rein oberflächliche Adsorption des vulkanisierenden Mittels erfolgt und in zweiter Linie sodann die chemische Bindung der adsorbierten Stoffe vor sich geht. Die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung muß naturgemäß in hohem Grade von den äußeren Versuchsbedingungen (Konzentration des Schwefels bzw. Schwefelchlorüres, Druck und besonders Temperatur) abhängen. Bei der in der Technik angewandten Temperatur der Heißvulkanisation (130° und höher) dürfte die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion zwischen Kautschuk

und Schwefel so groß sein, daß innerhalb der angewandten Zeit (z. B. von einer Stunde) schon merkliche Mengen Schwefel in chemische Bindung übergegangen sein können.

Wenn diese Anschauung richtig ist, so muß man erwarten, daß der zweite Teil der Reaktion, die chemische Bindung des Schwefels, nicht nur bei den in der Technik benutzten Temperaturen der Heißvulkanisation, sondern bei jeder beliebigen Temperatur stattfinden muß. Nur wird naturgemäß die Reaktionsgeschwindigkeit um so kleiner sein, je niedriger die angewandte Temperatur ist. Macht man die Annahme, daß der freie Schwefel dem nur adsorbierten Anteile entspricht — da Adsorptionen nach dem früher Gesagten umkehrbar sind, muß ja der nur adsorbierte Schwefel bei erschöpfender Behandlung mit einem Lösungsmittel (Azeton) dem Kautschuk vollständig entzogen werden können — so müßte sich chemisch die genannte Reaktion dadurch nachweisen lassen, daß die Menge des freien Schwefels mit der Zeit ab-, die des gebundenen Schwefels zunähme.

Tatsächlich sind nun Vorgänge bekannt, welche auf eine solche Verschiebung des ursprünglichen Gleichgewichtes mit der Zeit zugunsten des gebundenen Schwefels hindeuten. Es handelt sich hierbei um die jedem Kautschuktechniker bekannten Erscheinungen der Nachvulkanisation.

Im „Königl. Materialprüfungsamt“ liegen die ersten experimentellen Untersuchungen nach dieser Richtung schon ziemlich weit zurück. Den Anstoß gaben die bereits im vorigen Jahre an dieser Stelle erwähnten Versuche, die auf Veranlassung von Herrn Geh. Ober-Reg.-Rat Martens angestellt waren und die Prüfung des Einflusses verschiedener Lagerungsbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften von Kautschuk zum Ziele hatten. Hand in Hand mit den mechanischen Prüfungen wurden damals auch chemische Untersuchungen ausgeführt. Das Probematerial bestand aus einer Mischung von Para + Schwefel ohne weitere Zusatzstoffe. Die für die vorliegende Frage wichtigen Zahlen für den Gehalt an freiem und gebundenem Schwefel, die von R. Bernhardt-Grison und E. Kindscher ermittelt wurden, sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die Bestimmung des Gesamtschwefels erfolgte nach dem früher von mir beschriebenen Verfahren der elektrolytischen Oxydation in Salpetersäure¹⁴⁾. Die Schwefel-

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 33, 735 (1909).

säure wurde gewichtsanalytisch oder meist auf titrimetischem Wege nach P. Raschig¹⁵⁾ (Fällung als Benzidinsulfat und nachfolgende Titration mit Natronlauge) ermittelt. In gleicher Weise wurde auch bei den in der letzten Spalte befindlichen eingeklammerten Zahlen, bei denen der Gehalt an gebundenem Schwefel durch unmittelbare Untersuchung des mit Azeton erschöpfend ausgezogenen Materiales festgestellt wurde, verfahren. Die Titration, die schnell

¹⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, 617 und 818. S. auch v. Knorre, Chem. Industrie 28, 2 (1905).

auszuführen ist, lieferte sehr befriedigende Ergebnisse. Die Bestimmung des freien Schwefels erfolgte in dem nach zehnstündiger Extraktion im Soxhlet-Apparate erhaltenen Azetonauszuge durch Oxydation mit Salpetersäure, Eindampfen mit Salzsäure auf Zusatz von etwas Chlornatrium und nachherige Fällung als Bariumsulfat aus salzsaurer Lösung¹⁶⁾. Die Zahlen der Tabelle 1 stellen in der Regel das Mittel aus je zwei Vergleichsversuchen dar.

¹⁶⁾ Vgl. F. W. Hinrichsen und K. Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung (Leipzig 1910), 116.

Tabelle 1

Einfluß der Lagerung von Kautschuk auf den Gehalt an gebundenem Schwefel.

Nr. des Versuchs	Art der Lagerung	Gesamt-schwefel Proz.	Freier Schwefel Proz.	Gebundener Schwefel Proz.
1	Einlieferungszustand	9,0	4,5	4,5
2	$\frac{1}{2}$ Jahr bei Zimmerwärme dunkel und feucht aufbewahrt	8,9	4,3	4,6 (4,6)
3	$\frac{1}{2}$ Jahr bei Zimmerwärme dunkel und trocken aufbewahrt	9,0	4,1	4,9 (4,7)
4	$\frac{1}{2}$ Jahr auf dem Dache des Amtes aufbewahrt	8,4	2,3	6,1
5	$\frac{1}{2}$ Jahr bei etwa 70° C dunkel und feucht aufbewahrt	8,5	2,0	6,5
6	$\frac{1}{2}$ Jahr bei etwa 70° C dunkel und trocken aufbewahrt	8,6	1,1	7,5

Aus den Zahlen der Tabelle 1 folgt, daß bei Aufbewahrung des Kautschuks bei etwa 70° (Versuch 5 und 6) und sogar bei gewöhnlicher Temperatur im Lichte (Versuch 4) innerhalb eines halben Jahres eine merkliche Abnahme des freien und Erhöhung des gebundenen Schwefels erfolgt ist. Die geringeren Beträge an Gesamtschwefel bei den zuletzt angeführten Versuchen sind wohl durch Ausblühen und spätere mechanische Entfernung des Schwefels zu erklären.

Eine weitere Versuchsreihe, die bei 80–90° unter Anwendung eines anderen ebenfalls nur aus Kautschuk und Schwefel zusammengesetzten Materials durchgeführt wurde, zeigte, daß bei dieser etwas erhöhten Temperatur schon im Verlaufe weniger Tage die gleiche Erscheinung beobachtet werden konnte. Die Ausführung der Analysen durch R. Bernhardt-Grison und E. Kindscher erfolgte auf gleiche Weise wie bei den vorher beschriebenen Versuchen. Folgende Zahlen wurden erhalten (s. Tab. 2).

Die in eckigen Klammern befindlichen Zahlen (Versuch 2), die nur einmal bestimmt werden konnten, fallen aus dem Rahmen der übrigen so weit heraus, daß wohl ein Versuchsfehler

Tabelle 2

Zunahme des gebundenen Schwefels bei trockener dunkler Lagerung des Kautschuks bei 80–90° C.

Nr. des Versuchs	Dauer des Lagerns Tage	Gesamt-schwefel Proz.	Freier Schwefel Proz.	Gebund. Schwefel Proz.
1	0	6,4	4,7	1,7 (1,7)
2	1	[5,9]	4,7	[1,2]
3	2	6,6	4,5	2,1
4	5	6,4	4,6	1,8
5	10	6,7	3,5	3,2
6	20	6,4	1,9	4,5

anzunehmen ist. Aus den übrigen Zahlen folgt in Uebereinstimmung mit Tabelle 1, daß auch bei Temperaturen, die merklich unterhalb der in der Technik für die Heißvulkanisation benutzten liegen, bereits eine wesentliche Zunahme des gebundenen Schwefels erfolgt.

Diese Beobachtungen geben ein Mittel an die Hand, experimentell noch näher in die Kinetik der Vulkanisationsvorgänge einzudringen. Geht man nämlich von unvulkanisierten Mischungen von Kautschuk und Schwefel aus, so ist man durch Wahl geeigneter Temperaturen imstande, die Schwefel-

aufnahme in chemischer Bindung gerade mit solcher Geschwindigkeit vor sich gehen zu lassen, daß man sie bequem messend verfolgen kann. Derartige Versuche haben, abgesehen von ihrem theoretischen Interesse, auch nicht zu unterschätzende praktische Bedeutung, da sie gestatten, die Vulkanisierfähigkeit verschiedener Kautschuksorten zahlenmäßig miteinander zu vergleichen. Besonders wichtig erscheint ferner die Tatsache, daß hier ein Weg gegeben ist, um den Einfluß beliebiger Arten von Füllstoffen auf die Geschwindigkeit der Vulkanisation ohne weiteres experimentell zu ermitteln. Hier ist noch eine große Lücke auszufüllen. Es ist bekannt, daß gewisse Zusatzstoffe, z. B. Bleioxyd, die Vulkanisation beschleunigen, andere unter Umständen verzögern können. Im Falle des Bleioxyds ist durch die schöne, kürzlich erschienene Arbeit Seidl's¹⁷⁾ sogar schon mit einiger Sicherheit nachgewiesen, worauf die begünstigende Wirkung des Bleioxyds zurückzuführen ist. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten sind aber zurzeit noch nicht bekannt, soweit sie nicht in der Technik durch langjährige Erfahrung festgestellt sind und naturgemäß geheim gehalten werden. Nachdem einige Vorversuche mit Mischungen von Kautschuk und Schwefel, sowie von Kautschuk, Schwefel und Bleioxyd gezeigt haben, daß die planmäßige Verfolgung dieses Problems schon bei 50, 70 und 90° C keine Schwierigkeiten macht, sind zurzeit im Königl. Materialprüfungsamt größere Versuchsreihen im Gange, welche die Erkenntnis des Einflusses zunächst der wichtigsten anorganischen Füllstoffe zum Ziele haben. Die auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Ergebnisse, über die ich bald im Zusammenhange berichten zu können hoffe, haben den Vorzug, daß sie sich unmittelbar an die in der Technik benutzten Verfahren der Vulkanisation anlehnen.

¹⁷⁾ Gummi-Ztg. 25, 710, 748 (1911); siehe ferner W. Esch, Gummimarkt 4, 71 (1910), sowie W. Esch und M. Auerbach, ib. 5, 123 (1911).

Vielleicht nicht ohne praktische Bedeutung dürften ferner weitere Versuchsreihen sein, die ebenfalls hier in Vorbereitung sind und den Einfluß höherer Drucke auf die Vulkanisation zum Ziele haben. Die zurzeit auf dem Gebiete des Kautschuks herrschende überaus rege experimentelle und literarische Tätigkeit veranlaßt mich, schon jetzt die Richtlinien für unsere Arbeiten bekannt zu geben.

Neben diesen Versuchen, die in erster Linie das Problem der Heißvulkanisation beleuchten sollen, sind wir auch mit der weiteren Durchprüfung der Theorie der Kaltvulkanisation in der schon früher von uns eingeschlagenen Richtung beschäftigt. Die Veranlassung hierzu boten vornehmlich einige Beobachtungen, welche zeigten, daß das von uns bei den früheren Versuchen angewandte Chlorbestimmungsverfahren unter Umständen merkbare Fehler aufweisen kann. Ueber diese Versuche wird ausführlicher an anderer Stelle berichtet. Gewisse neuere Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen, daß die in unserer vorläufigen Mitteilung angenommene Formel der chemischen Verbindung zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür vielleicht nicht in allen Fällen zutrifft. Allerdings sind zu den neuen Versuchen andere Kautschuksorten als früher verwendet worden. Hierüber kann aber erst nach Ausführung umfassender Untersuchungen Sicheres ausgesagt werden. An dieser Stelle sei nur noch erwähnt, daß zum Zwecke der Vereinfachung der früher beschriebenen umständlichen Versuchsanordnung zur Bestimmung des Schwefelchlorürs von R. Bernhardt-Grisson ein einfaches titrimetrisches Verfahren ausgearbeitet worden ist, das auf der Zersetzung der benzolischen Schwefelchlorürlösung durch alkoholische Natronlauge in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd und nachfolgender Titration des Chlors mit Silbernitrat und Rhodanammium beruht. Auch über diese Versuche wird später im Zusammenhange berichtet werden.

Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation. Bemerkungen zu der Veröffentlichung von B. Bysow.

Von F. Willy Hinrichsen, Groß-Lichterfelde.

(Eingeg. am 15. April 1911)

In Heft 4 dieser Zeitschrift kommt B. Bysow¹⁾ auf Grund eigener Versuche über den Einfluß von Feuchtigkeit auf die Menge des bei der

Kaltvulkanisation gebundenen Schwefels zu dem Schlusse, daß im Gegensatz zu einer angeblich von mir geäußerten Ansicht bei Anwendung feuchter Reagenzien weniger Schwefel gebunden wird, als in trockenem Zustand. Eine Ansicht

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 8, 209 (1911).