Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16.—

Chemische Untersuchungen über die Vulkanisation des Kautschuks und die Möglichkeit seiner Regeneration aus Vulkanisaten.

Von C. Harries und Ewald Fonrobert (Köln). (Eingeg. am 21. Juni 1916)

Teil I.

An anderer Stelle ¹⁾ habe ich bereits dargestellt, wie man die Anschauungen über die Vulkanisation des Kautschuks nach zwei Richtungen unterscheiden kann: Die chemische, vertreten von H. Erdmann, D. Spence und W. Scott, S. Axelrod und P. Alexander ²⁾, auch F. W. Hinrichsen und E. Kindscher haben sich mehr dieser Richtung zugewandt, und die physikalisch-chemische, die in der Schwefelaufnahme nur einen Sorptionsvorgang sehen will. Diese hat besonders in Wo. Ostwald und in B. Bysow ihre Vertreter gefunden. — Ich möchte hier nur auf einen Punkt nochmals zurückkommen, weil er von Wichtigkeit erscheint. F. W. Hinrichsen und E. Kindscher fanden nämlich, 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 scheint. Trotzdem hat Wo. Ostwald seine Hypothese, daß auch hier ein Adsorptionsvorgang vorliege, aufrecht erhalten. — Ich habe darauf hingewiesen, daß die Untersuchungen von F. W. Hinrichsen und E. Kindscher insofern nicht einwandfrei seien, da sie mit sogenann-

tem gereinigtem Kautschuk ausgeführt wurden, d. h. mit einem durch mehrfaches Umfällen und Extrahieren nach meiner Vorschrift gewonnenen Präparat. Solcher Kautschuk ist aber nicht mehr mit Rohkautschuk zu vergleichen, wenigstens nicht in kolloid-chemischer Beziehung, da der umgefällte Kautschuk sich in dieser Beziehung außerordentlich gegen den Naturkautschuk verändert. Man müßte die Versuche F. W. Hinrichsen's mit nicht umgefälltem Naturkautschuk wiederholen.

Auch der künstliche Isoprenkautschuk scheint mir nur dem umgefällten, nicht aber dem Naturkautschuk zu entsprechen. Ein künstlicher Kautschuk, der dem letzteren in kolloid-chemischer Beziehung völlig ähnlich wäre, muß noch erfunden werden. Ich weise indessen darauf hin, daß man durch Zusätze den künstlichen Isoprenkautschuk kolloid-chemisch sehr beeinflussen kann. Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf eine Auslassung von Wo. Ostwald aufmerksam machen, der bereits vor mir den synthetischen Kautschuk in gleicher Weise charakterisiert und ihn als Isokolloid oder Isodispersoid bezeichnet hat ³⁾.

Eine Reihe Differenzen, die sich zwischen verschiedenen Forschern ergeben haben, z. B. über die Resultate der Bromierung des Kautschuks und seine Anwendung zu Analysen werden sich jetzt wohl erklären lassen, indem nämlich die einen den Naturkautschuk direkt

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 1196 (1916).

²⁾ R. Dittmar warnt in der Einleitung zu seinem Buche „Der Kautschuk, eine kolloidchemische Monographie“ (Berlin 1912), ausdrücklich vor einer einseitig kolloidchemischen Kautschukforschung, da in der Natur kolloidchemischen Reaktionen stets rein chemische nebenherlaufen.

³⁾ Die Welt der vernachlässigten Dimensionen von Wo. Ostwald (Dresden u. Leipzig 1915), 175.

der Einwirkung der Bromierungsflüssigkeit unterworfen haben, während die andern umgefällten, gereinigten benutzten. Ich will aber auf diese Verhältnisse hier noch nicht näher eingehen. In Folgendem beschäftige ich mich vorläufig nur mit der Heißvulkanisation.

Auch hier muß man noch weitere scharfe Unterscheidungen machen, nämlich gewöhnliche Vulkanisation mit ca. zehn Proz. 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 Uebergang von der ersten 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 Hinrichsen⁴⁾ eingehende Untersuchungen gewidmet. Ferner kann sie nach Seidl⁵⁾ 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 eindeutige Resultat ergeben:

I. Die Primärvulkanisation ist ein Adsorptionsvorgang, denn der Schwefel läßt sich mit Azeton auch ohne Zusatz von Metallen praktisch quantitativ⁶⁾ extrahieren. Diese Beobachtung steht in Uebereinstimmung mit Erfahrungen, die die Chemiker der Continental Kautschuk-Compagnie in Hannover schon vor längerer Zeit gemacht haben⁷⁾.

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 8, 245 (1911).

⁵⁾ Gummi-Ztg. 25, 710, 748 (1911).

⁶⁾ Vgl. dazu die Untersuchung von F. W. Hinrichsen und E. Kindscher, welche die Entschwefelung mittelst Natronlauge und Metallen realisiert haben wollen. Die Entgegnung von P. Alexander, der die Möglichkeit bestreitet, hat wohl durch meine Ausführungen ihre Lösung gefunden.

⁷⁾ Persönliche Mitteilungen des Herrn Direktors Dr. Gerlach, Hannover. Auch J. B. Höhn soll diese quantitative Extraktion schon bewirkt haben.

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 Uebereinstimmung mit den Befunden von P. Alexander und S. Axelrod.

III. Der Naturkautschuk ist die metastabile Form. Er wird durch die Vulkanisation in eine andere, dichtere⁸⁾, träger reagierende Modifikation, das Vulkanisat, die stabile⁹⁾ Form umgewandelt. Die Vulkanisation sollte sich daher auch durch andere 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 Uebergang 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 nicht umgefällten Naturkautschuks wird von Chloroform aufgenommen, dasjenige des entschwefelten 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 nachge-

⁸⁾ Der Ausdruck „dichtere“ bezieht sich hier nicht auf eine Aenderung des spezifischen Gewichts, obwohl dieselbe wahrscheinlich ist.

⁹⁾ Nicht zu verwechseln mit der sogenannten unlöslichen Form B des Kautschuks. Innerhalb der metastabilen Grenze gibt es noch drei verschiedene Formen.

wiesen werden konnte; indessen wird die stabile Form viel schwerer von Ozon angegriffen, und infolge der langandauernden Behandlung weitgehend oxydiert.

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. Ueberschichtet 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 Azeton 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 Azeton ein Stoff entzogen werde, der die Vulkanisation begünstige. Setzt man aber den von Azeton 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 anderes ist es, wenn der Schwefel durch Schütteln mit Schwefelammonium entfernt wird, was aber nur unvollkommen gelingt; diese Proben lassen sich besser wiedervulkanisieren. 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 kolloide 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 Regenerationsverfahren 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 kolloiden Eigenschaften wieder zu erzeugen.

Die Entfernung des durch Nachvulkanisation gebundenen Schwefels ist sehr schwer. Da es sich aber hierbei nur um einige Prozente (2—4 Proz.) 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 Proz. 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.

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

Teil II.

Heißvulkanisation von Naturkautschuk.

Der Kautschuk (bester Parakautschuk) wurde zunächst ausgewalzt und dabei ausgiebig mit Wasser gewaschen, darauf wurden die Felle, wie in der Technik üblich, durch Aufhängen an der Luft getrocknet. Diese Felle wurden dann wieder auf der Walze mit zehn Gewichtsprozent Schwefelblumen durch Haarsieb zur möglichst gleichmäßigen Verteilung bestreut und durchgemischt. Darauf wurde die Vulkanisation der Mischung bei ca. 145° unter 3 Atm. Druck im Dampfvulkanisator 30 Minuten in kleinen Ringscheiben von ca. 6 cm Durchmesser

vorgenommen. Die Ringscheiben wurden mechanisch geprüft, sie zeigten die normalen Zahlen für guten Parakautschuk. Die erhaltenen Platten wurden wieder möglichst dünn ausgewalzt und davon 500 g in einem Extraktor mit Azeton behandelt. Der Extraktor, dem Soxhlet nachgebildet, wurde für diese große Mengen besonders konstruiert, er besteht aus einer ca. 2 l enthaltenden, unten tubulierten Flasche, welche bis nahe zur Höhe des Ueberlaufs zur Erhaltung einer gleichmäßigen Temperatur in ein Sandbad gesteckt wird. Die

Fig. 1

Pfropfen müssen vergipst sein, weilsie sonst bei der langen Versuchsdauer undicht werden. Das Azeton wird in einer Metallblase zum Sieden erhitzt, es muß von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden (siehe obenstehende Figur). Der vulkanisierte Kautschuk sintert allmählich bei der fortschreitenden Extraktion zusammen und bildet eine dicke, zähe Masse. Er wurde nach 30 Tagen herausgenommen und ausgewalzt, um neue Angriffsflächen zu bieten.

Probe 1 nach 12 Tagen: 0,2181 g SbSt.: 0,0188 g BaSO_4 . — Probe 2 nach 30 Tagen: 0,2363 g SbSt.: 0,0081 g BaSO_4 . — Probe 3 nach 38 Tagen: 0,2053 g SbSt.: 0,0065 g BaSO_4 . — Probe 4 nach 60 Tagen: 0,2505 g SbSt.: 0,0052 g BaSO_4 .

Daraus berechnet sich für 1. S 1,18, 2. S 0,47, 3. S 0,43, 4. S 0,29.

Für die Bestimmung des Schwefels haben wir allein die Carius'sche Methode, dreistündiges Erhitzen im Einschlußrohr mit ca. 3—5 ccm roter, rauchender Salpetersäure auf 250°, zuverlässig gefunden¹⁰⁾. Alle anderen Methoden ergaben zu niedrige Werte. Hierauf ist übrigens von verschiedenen Seiten schon aufmerksam gemacht worden.

Nach 60 Tagen unterbrachen wir den Versuch, da nur noch sehr geringe Mengen Schwefel (ca. 0,25 Proz.) im Vulkanisat enthalten waren. Wir hielten dieses Produkt für praktisch schwefelfrei.

Das Vulkanisat bildet ausgewalzt vom Azeton befreit ein dichtes, zähes Fell, welches oberflächlich kaum von einem solchen von gewaschenem Naturkautschuk zu unterscheiden ist, der Riß ist aber ein anderer wie etwa bei gepreßtem Leder, die Elastizität ist geringer. Besondere Unterschiede fanden sich in der Löslichkeit, wie schon im Teil I auseinandergesetzt wurde. Alle Versuche, das extrahierte Vulkanisat nach demselben Verfahren wieder zu vulkanisieren, blieben erfolglos. Man erhielt graue bis schwarze, sehr weiche blasige oder schaumige Massen, aber keine Platten. Extrahiert man aber den Parakautschuk selbst erschöpfend mit Azeton, natürlich ohne ihn umzufällen, so erhält man bei der geschilderten Vulkanisation sehr gute Platten. Hieraus geht hervor, daß das entschwefelte Vulkanisat eine andere Modifikation des Kautschuks darstellt.

Verhalten des Vulkanisats gegen Chlorwasserstoffsäure.

Um dies Verhalten zu untersuchen, ist zunächst das wie oben angegeben bereitete, nicht extrahierte Vulkanisat ausgewalzt in kleine Stücke zerschnitten, mit 20 Teilen Chloroform übergossen und nach 24-stündigem Stehen mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt worden. Hierbei quellen die Stückchen stark auf, gehen aber nicht in Lösung. Das Einleiten von Chlorwasserstoff wurde mehrere Tage wiederholt, danach wurden die festen Stücke abgeseiht, mit Chloroform gewaschen und dann mit Alkohol so lange digeriert, bis die Stücke weiß und hart geworden waren. Im getrockneten Zustande ähnelt das Produkt dem des Naturkautschuks, welches auf gleiche Weise dargestellt wurde, äußerlich sehr. Es unterscheidet

¹⁰⁾ Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure befördert die Zerstörung der organischen Substanz ganz wesentlich.

sich durch seine größere Härte. Es ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, während das des nur gewaschenen aber nicht umgefällten Naturkautschuks von Chloroform zu einer dicken, seimigen Lösung aufgenommen wird. Der Zersetzungspunkt liegt oberhalb 200°, während bei ca. 155° die Chlorwasserstoffabspaltung beginnt, also um ca. 10° höher als bei Naturkautschuk.

Zur Analyse wurde das Präparat im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1161 g Sbst.: 0,2450 g CO₂, 0,0886 g H₂O. — 0,2365 g Sbst.: 0,3102 g AgCl. — 0,1784 g Sbst.: 0,0067 g BaSO₄.

C₁₀H₁₆ 2HCl. Ber. C 57,4, H 8,64, Cl 33,92, S — Gef. C 57,55, H 8,54, Cl 32,45, S 0,52

Hieraus geht hervor, daß der Schwefel praktisch bei diesem Verfahren durch das Chloroform herausgelöst wird.

Anders verhält sich ein Vulkanisat, welches längere Zeit, ca. drei Stunden, auf 145° unter drei Atmosphären Druck erhitzt wurde. Dasselbe, ebenso wie vorher geschildert, mit Chlorwasserstoff behandelt, lieferte ein unlösliches Hydrochlorid von ganz gleichen Eigenschaften. Es ergab aber einen Gehalt von 2 Proz. Schwefel.

0,1967 g Sbst.: 0,0293 g BaSO₄.

Analog verhalten sich die technischen Vulkanisate, von denen eine Anzahl in ähnlicher Weise untersucht wurde. Bei ihrer Behandlung mit Salzsäuregas hat sich aber gezeigt, daß man immer zweierlei Hydrochloride erhält, ein in Chloroform lösliches und ein unlösliches schwefelhaltiges. Bei altem, rotem Autoschlauch beträgt die Menge des ersteren bis über 20 Proz. Dies ist ein Zeichen, daß die Vulkanisation hier nur unvollkommen durchgeführt wurde. Aber selbst bei Vollgummi kann man immer noch kleine Mengen lösliches Hydrochlorid nachweisen. Der eine von uns ¹¹⁾ hatte früher ein Verfahren zur Regeneration von Kautschuk aus Altkautschuk ausgearbeitet, welches darauf beruhte, daß der ausgewalzte Altkautschuk mit Chloroform übergossen und mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde. Der gelöste Anteil des Hydrochlorids wurde dann mit Pyridin oder einer andern Base erhitzt, wobei ein schwefelfreies Regenerat erhalten wurde. Bei eingehender Untersuchung mit Ozon hat sich aber herausgestellt, daß hierbei Umlagerungen der Doppelbindungen eintreten ¹²⁾. Man findet unter

den Spaltungsprodukten der Ozonide das Diazetylpropan neben Lävulinaldehyd und Lävulinsäure. Die Regenerate lassen sich zwar gut vulkanisieren, die Platten geben aber bei der mechanischen Prüfung nur unbefriedigende Zahlen, so daß eine praktische Verwendung der auf diesem Wege gewonnenen Regenerate ausgeschlossen war. Auch die unlöslichen schwefelhaltigen Hydrochloride sind untersucht worden, wobei sich gezeigt hat, daß der gebundene Schwefel in das Hydrochlorid und nach dem Abspalten der Chlorwasserstoffsäure mit Base wieder bis zu 3 Proz. in das Regenerat übergeht. Da aber die technischen Kautschukwaren stets eine beträchtliche Menge Sulfide und andre anorganische Bestandteile enthalten, so ist hier nicht klar zu sagen, ob der Schwefel chemisch am Kautschuk gebunden ist.

Vergleichende Untersuchung des Vulkanisats und des rohen Naturkautschuks gegenüber Ozon.

Diese Untersuchung verfolgte mehrere Ziele. Zunächst sollte festgestellt werden, ob bei der Heißvulkanisation durch den Schwefel eine Verschiebung der Doppelbindung erfolge. Dies hätte man leicht an dem Auftreten von Diazetylpropan oder dessen Anhydrierungsprodukt, dem Methylzyklohexanon, feststellen können. Wie gleich vorweggenommen werden soll, ist dies nicht der Fall, höchstens können Spuren von Methylzyklohexanon unter den Spaltungsprodukten des Ozonids zugegen sein. Es findet also in dieser Beziehung keinerlei chemische Veränderung bei der Primärvulkanisation statt. Das mit Azeton entschwefelte Vulkanisat wird aber in Essigester-Suspension außerordentlich schwer angegriffen, so daß man zur vollkommenen Lösung desselben, d. i. Ueberführung in Ozonid, sehr lange Zeit und sehr starkes Ozon gebrauchen muß ¹³⁾.

Hierdurch wird fast alles Ozonid in Oxozonid umgewandelt. Das Oxozonid liefert aber bei der Spaltung mit Wasser wenig Aldehyd und viel Säure ¹⁴⁾. So darf man sich nicht wundern, wenn die Resultate zwischen Vulkanisat und Rohkautschuk in dieser Beziehung von

¹¹⁾ Harries, D. R.-P.

¹²⁾ Vergl. Harries und E. Fonrobert, A. 406, 200 (1914).

¹³⁾ Wenn man das Diazetylpropan bei der Spaltung des Ozonids isolieren will, muß man Essigester und nicht Chloroform anwenden, da sonst die bei der Ozonierung auftretende Salzsäure das Diazetylpropan in Methylzyklohexanon umwandelt.

¹⁴⁾ Harries und Hagedorn, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 45, 936 (1912).

einander differieren. Die Ozonierung des natürlichen Rohkautschuks sollte schon lange ausgeführt werden, um festzustellen, ob in ihm noch andre Produkte als im gereinigten extrahierten und mehrfach umgefällten Kautschuk enthalten sind. Außerdem bestand die Absicht, hierbei mit großen Mengen und nach den neuen Isolierungsmethoden¹⁵⁾ zu arbeiten, um ja alle etwaigen Spaltungsprodukte wirklich fassen zu können. Früher war die Spaltung des Kautschukozonids mit nur 5–50 g ausgeführt worden.

Naturkautschuk wurde also nur zur Vorbereitung für die Ozonierung wie für die Vulkanisierung auf der Walze ausgiebig gewaschen und dann wieder getrocknet. Als Resultat ergab sich, daß der untersuchte Parakautschuk sehr rein war; bei einem solchen Produkt ist die ganze früher geübte umständliche Reinigung durch Umfällen und Extrahieren mit Azeton eigentlich unnötig. Der Rohkautschuk wird nur etwas schwerer in Essigesteraufquellung von Ozon angegriffen als der sogenannte gereinigte. Infolge der längeren Ozonierungsdauer erhält man auch hier Oxozonid und daher unverhältnismäßig mehr Lävulinsäure als Lävulinaldehyd, wie in Chloroformsuspension. Irgendwelche anderen Spaltungsprodukte, wie bereits früher gefunden, konnten auch jetzt nicht beobachtet werden (vergleiche die Uebersicht). Die Versuchsreihen zeigten, daß durch die Primärvulkanisation eine Strukturveränderung nicht eintritt. Wahrscheinlich nimmt der Kautschuk beim Uebergang in das Vulkanisat eine andere Molekulargröße an.

I. Azetonextrahiertes Vulkanisat.

Von dem vorher beschriebenen Azetonextrahierten Vulkanisat, welches nach der Analyse nur noch ca. 0,25 Proz. Schwefel enthielt, wurden 300 g, in 10 Portionen, mit der 20-fachen Menge Essigester übergossen und zunächst mit gewaschenem Starkozon behandelt. Nach vierwöchentlicher Behandlung waren etwa 50 bis 100 g unangegriffen. Diese wurden abfiltriert, mit Chloroform übergossen und weiter mit Rohozon ozonisiert. Dabei wurde das Präparat schneller angegriffen. Es verblieb ein bräunlicher Schlamm als Rückstand, insgesamt 16 g, der zum Teil anorganischer Natur war.

Die Essigester und die Chloroformlösungen wurden getrennt weiter bearbeitet. Sie wurden im Vakuum eingedampft, wobei als Essig-

esterrückstand das Rohozonid hinterblieb. Dieses wurde ohne weitere Reinigung in zwei Portionen mit der fünffachen Menge Wasser durch Kochen unter Rückfluß gespalten; dabei gehen durch den Kühler beträchtliche Mengen Kohlendioxyd und Azetaldehyd (letzteres von der Oxydation des Essigesters herrührend) fort. Das Ozonid löst sich fast ganz auf. Der Rückstand betrug nur 3,5 g Harz.

Die filtrierte Lösung wurde sofort mit gefällttem Kalziumkarbonat unter Turbinieren neutralisiert, filtriert und im Vakuum, wie früher angegeben, eingedampft. Das wässrige Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Aether zehnmal ausgeschüttelt (I.), sodann bis zum Verschwinden der Pyrrolreaktion mit Wasserdampf behandelt. Die Wasserdampfdestillate wurden zur Isolierung des übergegangenen Lävulinaldehyds mit essigsaurem Phenylhydrazin und wenig Salzsäure versetzt, wodurch sich 2,1 g Phenylmethyldihydropyridazin abscheiden ließen. Dies entspricht 1,25 g freiem Lävulinaldehyd. Die beim Eindampfen im Vakuum zurückbleibenden Kalziumsalze wurden pulverisiert und im Soxhlet erschöpfend mit absolutem Aether extrahiert (II.). Die Aetherrückstände von I und II betrugen 77 g, die Kalziumsalze getrocknet 650 g.

I. Verarbeitung der Aetherextrakte. Destillation im Hochvakuum bei 0,5–1 mm Druck.

Fraktionen 1: in der Aether- und Kohlensäure-	
Vorlage	
2: bis 50°	13 g
3: 50–100°	14 „
4: 100–130°	14 „
5: 130–170°	24,4 „
6: Rückstand Harz	4 „
	7 „

Die einzelnen Fraktionen wurden darauf zuerst bei gewöhnlichem und später bei 10 mm Druck weiter rektifiziert; dabei ergab:

1. Sdp. 20–101° unter 750 mm Druck ein Gemenge von Azetaldehyd und Ameisensäure; bei der Titration mit *n*-KOH: 5,98 g Ameisensäure;
2. Fraktion a) bis 25° unter 14 mm, 11 g; darin durch Titration 6,82 g Ameisensäure nachweisbar, Rückstand 3 g zu Fraktion 3 gegeben;
3. Fraktion a) 25–50°, 14 mm, 6 g, enthält noch 4,36 g Ameisensäure;
 - b) 50–75°, 0,5 g Lävulinaldehyd;
 - c) 75–100°, 6 g, entfärbt Brom, reduziert Fehling sehr schwach, liefert ein Semikarbazon aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 151–152°.

¹⁵⁾ Harries und Fonrobert, loc. cit.

Dieses Produkt ist nach der Analyse Lävulin-säureäthylester-semikarbazon, dessen Entstehung leicht zu erklären ist.

0,1804 g Subst.: 0,3101 g CO₂, 0,1196 g H₂O. —
0,1421 g Subst.: 24,7 ccm N (12°, 764,5 mm).

C₈H₁₅O₃N₃. Ber. C 47,7, H 7,5, N 20,9.
Gef. „ 46,9, „ 7,4, „ 20,7.

Der Rückstand wurde zu 5 gegeben.

5. Fraktion a) 100—150° unter 14 mm 22 g fast reine Lävulinsäure.

b) 150—170° unter 0,5 mm Druck, wenige g hellgelben Oeles, nicht erstarrend, feste Derivate waren nicht zu erhalten.

II. Verarbeitung der Kalziumsalze (aus dem Essigesterazonid 650 g).

Die Kalziumbestimmung ergab einen Gehalt von 19,9 Proz. Ca.

Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren: Trennung von Ameisensäure und Essigsäure. 10,33 g der Salze wurden in Wasser gelöst mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat auf 1000 ccm aufgefüllt und direkt titriert, darauf mit Quecksilberoxyd oxydiert, angesäuert, abgeblasen und wieder titriert.

Man erhielt so

0,74prozentige Ameisensäure, oder auf das Ganze berechnet 21,91 g, und
37,6 „ Essigsäure, oder auf das Ganze berechnet 244,4 g.

Bestimmung der höher siedenden Säuren: Hierzu wurden das Kalziumsalz, 600 g in 300 g Wasser, gelöst mit Schwefelsäure (305 ccm konzentrierte H₂SO₄ + 300 g H₂O) eisgekühlt versetzt. Vom ausgeschiedenen Gips wurde abgepreßt, der Gips mit 250 ccm Wasser nachgewaschen. Beim Eindampfen der wässrigen Flüssigkeit in vacuo hinterblieben 170 g ölige Säuren, welche über 50° bei 12 mm siedeten. Diese wurden in 1300 g Methylalkohol, der drei Prozent Salzsäuregas enthielt, drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, sodann im Vakuum bis 50° eingedampft. Der Rückstand wog ungefähr 300 g. Dieser wurde in zwei Teile geteilt und nach zwei verschiedenen Methoden verarbeitet.

Teil A.

150 g wurden mit der aus 100 g Silbernitrat erhaltenen Menge feuchten Silberoxyds neutralisiert, filtriert, eingedampft, der Rückstand mit Aether aufgenommen. Er war voll-

kommen löslich. Der Aetherauszug, vom Aether befreit, wurde nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Hochvakuum (1—4 mm) fraktioniert.

1. Vorlauf bei	40°	6 g
2. „ „	40—100°	45 „ wasserhell
3. „ „	100—130°	2,5 „ hellgelb
4. „ über	130°	6,0 „ dunkel
		59,5 g

Der Vorlauf enthielt noch 2 g Lävulin-säuremethylester, nachgewiesen durch das Phenylhydrazon, Schmp. 98°.

Fraktion 2 bestand aus 82 Prozent Lävulin-säuremethylester und 4,5 Prozent Bernsteinsäuredimethylester, wie nach der früher geschilderten Methode vermittelt Phenylhydrazin nachgewiesen werden konnte¹⁶⁾.

Fraktion 3 enthielt etwas Lävulinsäure.

Fraktion 4 konnte nicht weiter identifiziert werden.

Teil B.

150 g Rohester wurden mit der aus 160 g BaCl₂ + 2 H₂O frisch bereiteten Menge feuchten BaCO₃ versetzt, filtriert und mit Aether behandelt. Der Aetherrückstand, mit Magnesiumsulfat getrocknet, fraktioniert.

1. Vorlauf bis	40° unter 12 mm Druck	20 g
2. „	40—100° „ 1—4 „ „	34 „ farblos
3. „	100—160° „ 1—4 „ „	1,5 „ hellgelb
4. „ Rückstand		4,0 „ dunkel
		59,5 g

Der Vorlauf lieferte 2,6 g Lävulinsäure-methylesterphenylhydrazon, Schmp. 98°.

Fraktion 2 enthielt 88 Prozent Lävulin-säuremethylester und etwas Bernstein-säuredimethylester, wie vorher getrennt.

Fraktion 3 enthielt geringe Mengen Lävulinsäure.

Der Rückstand war nicht zu identifizieren.

Der in Chloroform ozonisierte Anteil wurde in ganz gleicher Weise verarbeitet, die hierbei gewonnenen Werte sind unter II in der Uebersicht aufgeführt, während in I die in Essigester erhaltenen Werte dargestellt sind.

Uebersicht über die Resultate, welche bei der Spaltung des von 300 g entschwefeltem Vulkanisat erhaltenen Oxozonids gewonnen wurden:

¹⁶⁾ C. Harries und E. Fonrobert, A. 404, 222—223 (1914).

Rückstand beim Ozonisieren I.	16,0	Summe	16,0 g
Rückstand beim Spalten . I.	3,5	II. 2,4	5,9 „
Aldehyd aus Pyridazin ber. I.	1,25	II. 7,7	8,95 „
roher Aldehydanteil . . . I.	77,0	II. 6,0	83,0 „
Kalziumsalze I.	650,0	II. 60,0	
davon ab Kalzium I.	130,0	II. 8,2	
Essigsäure ¹⁷⁾ I.	244,4	II. 10,3	
Säuren aus Kautschuk . . I.	275,6	II. 41,5	317,1 „
Ausbeute: 430,95 g			

Darin sind näher charakterisiert worden:

Lävulinaldehyd (rein) . . I.	1,75	II. 10,8	Summe 12,55 g
Ameisensäure I.	21,91	II. 1,68	23,59 „
(Essigsäure I.)	244,4	II. 10,3	317,1 „
Lävulinsäure I.	105,0	II. 7,25	112,25 „
deren Aethylester I.	6,0	II. —	6,00 „
Bernsteinsäure I.	1,5	II. —	1,5 „

Ozonisierung von Rohkautschuk: Der Kautschuk (dieselbe Probe, welche zur Herstellung des Vulkanisats benutzt war) wurde vor der Ozonisierung nur ausgewalzt und dabei ausgiebig gewaschen, dann in Fellen getrocknet und 330 g davon in kleine Stücke zerschnitten. In Portionen von 56 g mit ca. 1000 g Essigester übergossen, wurde er mit starkem Rohozon behandelt, wobei auf 1 g ca. 2,5 Stunden Einleiten bis zur Lösung entfielen. Hierbei blieben im ganzen ca. 30 g unangegriffen. Die Ozonidmenge sämtlicher Portionen wurde, wie vorher beschrieben, weiter verarbeitet. Beim Zersetzen mit Wasser hinterblieben 10,5 g als harziger Rückstand. Mit CaCO_3 neutrali-

¹⁷⁾ Die Essigsäure stammt von dem als Lösungsmittel angewandten Essigester.

siert und eingedampft erhielt man 630 g Kalziumsalze mit einem Gehalt von 19 Prozent. Ca. Der ausgeätherte, rohe Aldehydanteil betrug 154 g. Durch Wasserdampf wurde aus dem mit Kochsalz versetzten ausgeätherten Destillat von den Kalziumsalzen noch etwas Lävulinaldehyd übergetrieben, der mit Phenylhydrazin 10 g Phenylmethylpyridazin ergab.

Es wurden so erhalten (angewandt 330 g Rohkautschuk):

Ozonisierungsrückstand	30 g
Harz bei der Ozonidspaltung	10,5 „
Aldehyd aus Pyridazin	6,0 „
roher Aldehydanteil	154,0 „
Kalziumsalze	630 g
davon ab: Kalzium	119,7 „
Essigsäure	233,7 „
Säuren aus Kautschuk	276,6 g 276,6 „
Summe 467,1 g	

Darin sind näher charakterisiert worden:

Lävulinaldehyd (rein)	53,0 g
Lävulinsäure	248,0 „
Ameisensäure	6,2 „
Bernsteinsäure	1,2 „
(Essigsäure)	233,7 „
	542,1 g
ohne Essigsäure	308,4 „

Es bleibt also ein Verlust von 158,0 g, der erst bei der Verarbeitung entstand. Derselbe ist besonders auf Kosten des Lävulinaldehyds und des Lävulinsäuremethylesters, der sehr flüchtig ist, zu setzen. Wir glauben aber sicher annehmen zu können, daß sich trotz dieses Verlustes irgend welche andere Körper von Wichtigkeit in den Spaltungsprodukten der Untersuchung nicht entzogen haben dürften.

Mikrogefüge und Kolloidnatur der Kohle und Kohlengesteine.

Von H. Winter (Bochum).

(Eingegangen am 9. Juni 1916.)

Gelegentlich der mikroskopischen Untersuchung der Kohle im auffallenden Licht¹⁾ wurde sowohl bei Torf und Braunkohle, als auch bei jüngerer und älterer Steinkohle ein eigentümliches Maschengewebe von rundlichen Mikrozellen beobachtet, von denen ich zunächst annahm, daß es sich hier um Erhaltungszustände der stark zusammengerotteten Pflanzenzelle handelte. Nun fand ich jedoch in einzelnen Kohlen polyedrische Umrisse, die wohl zweifellos solche Erhaltungszustände der Zellwand darstellen; diese enthielten aber auch das Gewebe der fraglichen Mikrozellen. Unter Berücksichtigung nicht nur der Genesis der rezenten Torfbildungen allein, sondern auch der Chemie der rezenten Pflanzen und ihrer Verrottung, kam ich zu folgender Ueberlegung:

¹⁾ H. Winter, Die mikroskopische Untersuchung der Kohle im auffallenden Licht (Glückauf 1913, Nr. 35/36).

zustände der stark zusammengerotteten Pflanzenzelle handelte. Nun fand ich jedoch in einzelnen Kohlen polyedrische Umrisse, die wohl zweifellos solche Erhaltungszustände der Zellwand darstellen; diese enthielten aber auch das Gewebe der fraglichen Mikrozellen. Unter Berücksichtigung nicht nur der Genesis der rezenten Torfbildungen allein, sondern auch der Chemie der rezenten Pflanzen und ihrer Verrottung, kam ich zu folgender Ueberlegung: