

Bei den Versuchen mit der Blutkohle ist zu bemerken, daß dieselbe zuerst mit etwas Wasser gut anzuteigen ist. Bei Zugabe der Farbstofflösungen in kleinen Portionen ist die Adsorption anfangs eine sofortige, nimmt aber mehr Zeit in Anspruch, je mehr man sich dem Sättigungspunkte nähert, es ist dann nach einigen Minuten nachzuprüfen, ob die Sättigung eine vollständige ist oder nicht. Die Sättigungsprüfung wird vermittelt eines Filtrierpapiers vorgenommen nach der sogenannten Tüpfelprobe, oder man läßt die Blutkohle etwas absitzen. Bei unbeendetem Versuch ist die überstehende

Flüssigkeit oder das Filtrat bei der Tüpfelprobe vollständig farblos, bei Sättigung bleibt nach mehrmaligem Umrühren die überstehende Flüssigkeit sowie das Filtrat bei mehrmals wiederholter Tüpfelprobe schwach gefärbt. Die angegebenen Zahlen sind die zur vollständigen Sättigung gebrauchten Werte. Die tatsächliche Adsorptionszahl ist etwas kleiner, zirka um ein Zehntel, mithin für Kristallponceau 6 R z. B. 22,5 statt 25, welche als Sättigungszahl bezeichnet werden kann.

Paris, 2. Semester 1908.

Ueber einige einleitende Versuche zur Klärung der Ursache des Leimigwerdens von Rohgummi.

Von Dr. D. Spence (Universität Liverpool)

Uebersetzt und teilweise ergänzt von Dr. Werner Esch, Hamburg.

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden schon vor einer Reihe von Monaten ausgeführt, aber es wurde davon Abstand genommen, diese Versuche, deren Fortsetzung geplant ist, alsbald zu veröffentlichen. Der Verfasser dieser Abhandlung ist jedoch durch andere Aufgaben gezwungen, die Fortsetzung seiner Versuche und den Ausbau seiner Beobachtungen für eine Weile ruhen zu lassen und erst nach Erledigung seiner anderen Aufgaben das Thema der vorliegenden Untersuchungen wieder aufzugreifen. Die jetzige Veröffentlichung erfolgt, weil die bisherigen Versuchsergebnisse bereits von solcher Wichtigkeit im Hinblick auf die jüngsten Veröffentlichungen von anderer Seite sind, daß der Verfasser nicht zögern zu dürfen glaubte, sie schon jetzt bekanntzumachen.

Es ist manches Ueberflüssige und Unverdaute geschrieben worden über die Ursache des Leimigwerdens des Rohgummis. Vielfach hat man auf Grund von Vermutungen, die nicht einmal auf einen einzigen sorgfältig ausgeführten Versuch gestützt waren, die fragliche Veränderung des Rohgummis dieser oder jener Ursache zugeschrieben. Nacheinander hat man uns glauben machen wollen, Oxydation, Bakterien, Enzyme und Fäulnis seien — jedes für sich allein — die direkte Ursache des Leimigwerdens des Rohgummis. Ich kann es mir nicht versagen, auf die unwissenschaftlichen und wenig durchdachten „Feststellungen“ einiger „Auch-Gummifachleute“ anläßlich der Konferenz im Anschluß an die Internationale Kautschuk-Ausstellung, London, Sep-

tember 1908, hinzuweisen, welche jene Gummifachleute während der Diskussion über den ausgezeichneten Vortrag des Professors Gabriel Bertrand vom Institut Pasteur, Paris, vorzubringen für gut fanden. Mit jenen Gummifachleuten werde ich noch gründliche Abrechnung halten. Ich kann mir lebhaft vorstellen, mit welchen Gefühlen der große Gelehrte zuhören mußte, wie seine auf Versuche gestützten Feststellungen Widerspruch erfuhren von seiten gewisser Theoretiker, wie seine geliebten Enzyme ohne Unterschied zusammengeworfen wurden mit Bakterien, Fäulnisstoffen und dergleichen. Hätten jene Fürsprecher der Theorie von der bakteriellen Ursache des Leimigwerdens des Rohgummis nur die unwissenschaftlichen Beobachtungen beiseite gelassen und sich der Mühe unterzogen, entsprechende sorgfältige Versuchsreihen anzustellen, so würden sie zweifellos übereinstimmend mit Professor Bertrand gefunden haben, daß Bakterien nicht die direkte Ursache des Leimigwerdens des Rohgummis sein können.

Trotz allem, was schon über das Leimigwerden geschrieben und geredet worden ist, sind wir noch ziemlich weit entfernt von der Erbringung des vollen Beweises für die wirkliche Ursache dieser unerwünschten Veränderung des Rohgummis. Es hat sogar den Anschein, daß wir wahrscheinlich nicht eher das Rätsel lösen werden, als bis wir mehr über den physikalischen und chemischen Aggregatzustand des Kautschukmoleküls in den verschiedenen Gummisorten wissen. —

Dank den Experimental-Untersuchungen von Bertrand haben wir jetzt nicht mehr viel von Bakterien in bezug auf das Leimigwerden zu befürchten. Zur Beruhigung derjenigen, welche noch immer in treuem Glauben der Theorie des bakteriösen Ursprungs des Leimigwerdens anhängen, sei darauf hingewiesen, daß es erst noch erwiesen werden muß, daß nicht etwa doch die Bakterien eine indirekte Einwirkung haben, insofern als sie möglicherweise ein geeignetes Medium schaffen, in welchem hernach das Leimigwerden entstehen kann. Ich nehme hierbei besonders Bezug auf die Bildung sauer reagierender Stoffe durch Einwirkung von Bakterien auf die Proteinsubstanzen und damit verbundenen Kohlehydrate im Rohgummi. Für mich ist es ganz undenkbar, daß die Bakterien eine direkte Einwirkung auf den Kautschuk selbst haben können, aber dennoch ist es denkbar, daß sie eine gewisse leichte indirekte Einwirkung haben könnten, indem sie Bedingungen schaffen, welche das Leimigwerden begünstigen. Diese Möglichkeit scheint bisher gänzlich übersehen zu sein, und ich bringe sie deshalb vor, weil sie anregt zu weiteren Untersuchungen über die Einwirkungen von Bakterien — nicht auf Kautschuk, sondern — im Kautschuk.

Für diejenigen, welche trotz des Mangels vernünftiger experimenteller Beweise an die enzymische Theorie des Leimigwerdens glauben, will ich darauf hinweisen, daß ich mir die Mühe genommen habe, eine ganze Anzahl von Gummis zu präparieren aus Latices, welche so weit als möglich von Enzymen befreit waren, und daß ich gerade bei denjenigen Präparaten, bei denen ich mir die erdenklichste Mühe mit der Fortschaffung der Enzyme gegeben hatte, bevor ich zur Koagulation schritt, mehrmals ganz besonders starkes Leimigwerden beobachtet habe. Somit haben die Enzyme direkt nichts mit dem Leimigwerden des Kautschuks zu tun, obwohl natürlich hier wiederum die Möglichkeit einer indirekten Einwirkung auf Grund der Gegenwart der Enzyme im Rohgummi in Betracht gezogen werden muß. Es ist noch als möglich zu erachten, daß in einigen Fällen die Enzyme die spätere Entstehung des Leimigwerdens gerade begünstigen, indem sie solche Bedingungen schaffen, welche den Eintritt der Veränderung erleichtern, den hernach Hitze und Sonnenlicht beschleunigen.

Ich kann mich nicht länger bei allen diesen Theorien und Vermutungen aufhalten, welche auf das Leimigwerden von Rohgummi

Bezug haben. Ich verweise nur noch auf die Veröffentlichungen von Brindejone (Bull. Soc. Chim. 3, 29, 42 [1908]) und von Bertrand (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 51, 1941 [1908]). Ich gehe nun über zur Beschreibung meiner eigenen Untersuchungen, welche die Folgerungen von Bertrand und anderen zu bestätigen scheinen, nämlich daß das Leimigwerden auf einer in verschiedener Weise durch äußerliche Einwirkungen beeinflussten Aenderung entweder des physikalischen oder — aber weniger wahrscheinlich — des chemischen Aggregatzustandes des Kautschuks beruht¹⁾.

Als ich vor einiger Zeit eine lange Versuchreihe ausführte über die Einwirkung verschiedener Koagulationsmittel auf die physikalischen Eigenschaften des hierbei erhaltenen Kautschuks, fiel mir zuerst der schädigende Einfluß auf, welchen kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure auf die physikalischen Eigenschaften des mit dieser Säure aus dem Latex ausgeschiedenen Kautschuks hatten, namentlich in bezug auf den sogenannten „Nerv“ des Kautschuks. In nahezu allen Fällen, wo diese Säure zur Gewinnung des Kautschuks benutzt war, schien der Gummi allmählich seine Zugfestigkeit und Elastizität zu verlieren und wurde in einigen Fällen stark klebrig. Auch gründliches Waschen des Kautschuks nach der Koagulation schien nicht die Neigung zur Zerstörung zu beseitigen, und das ist auch nicht verwunderlich in Anbetracht der Rolle, welche die Säure in der Koagulation spielt. Ein großer Teil der angewandten Säure verbleibt adsorbiert in den Kautschukkügelchen, und wie sich das auch bei anderen Emulsionen kolloider Körper zeigt, ist es praktisch unmöglich, die ganze adsorbierte Säure durch bloßes Waschen zu entfernen.

Uebrigens ist diese Erscheinung der zerstörenden Einwirkung kleiner Mengen von Schwefelsäure auf Rohgummi nicht vereinzelt. Allbekannt sind die Neigungen zum Zerstört-

¹⁾ Ich unterscheide absichtlich zwischen dem physikalischen Aggregatzustand des Kautschuks und dem chemischen Aggregatzustand der Atome zu Molekülen verschiedener Dimensionen. Diesen wichtigen Unterschied hat Schidrowitz in seinen jüngsten Mitteilungen über den „Nerv“ des Kautschuks (siehe diese Nummer der Koll.-Zeitschr. S. 87: Schidrowitz, Die Struktur des Rohgummis) ganz außer acht gelassen. In der Kolloidchemie gehört der erstere zu dem aggregiert dispersen System, der letztere zu dem molekular dispersen System. Von Polymerisationsänderungen darf man erst sprechen, wenn bewiesen ist, daß die äußeren Aenderungen auf chemischem Molekülabbau beruhen, was gemäß vorläufiger experimenteller Beobachtungen nicht der Fall zu sein scheint.

werden bei gewissen Sorten von Maranhóa- und Matto Grosso-Gummi, welche mit Schwefelsäure koaguliert wurden. Ich beschloß daher, der Sache auf den Grund zu gehen und die Wirkung geringfügiger Spuren von Schwefelsäure bei andauernder Einwirkung auf den Latex zu untersuchen, in der Hoffnung, auf diese Weise einen Einblick in die Ursache des Leimigwerdens des Rohgummis zu erhalten.

Der Latex von *Funtumia elastica* erschien mir für meine Zwecke als der am besten geeignete, weil er durchaus noch nicht von geringen Mengen Säure koaguliert zu werden pflegt; diese Veränderung des Latex wollte ich gerade vermeiden, wenigstens so lange, bis die verdünnte Säure bereits einige Zeit eingewirkt hätte. Ich wählte für den Versuch eine Probe eines guten, mittels Ammoniak vollkommen in Emulsion erhaltenen *Funtumia elastica*-Latex. 100 ccm dieses Latex wurden tagelang in fließendem Wasser dialysiert, um ihn auf diese Weise frei von Ammoniak und Salzen zu bekommen. Alsdann wurde der Latex sorgsam pasteurisiert durch zehnminutenlanges Erwärmen auf 80 Grad. Nach Beendigung der Sterilisation wurde der Latex durch einen sterilen Wattebausch in einen sterilen Kolben filtriert, wodurch etwaige während der Sterilisation gebildete kleine Gummiklumpchen zurückgehalten wurden und sich als Filtrat eine vollkommen sterile und homogene „Milch“ ergab.

Von diesem sterilen Latex wurden mittels steriler Pipetten zweimal je 50 ccm in sterile, ausgekochte und mit Wattepfropf verschlossene Erlenmeyer-Kolben übergeführt. In den einen Kolben wurden alsdann 10 ccm $\frac{1}{10}$ normal Schwefelsäure = 0,0498 g H_2SO_4 = rund 0,1 Proz. Säure gegeben, während der andere als Kontrollprobe behandelt und nur mit 10 ccm sterilem Wasser versetzt wurde. Diese beiden Proben wurden dann in einen Brutapparat von 35° Wärme gesetzt und verweilten darin vom 5. März 1908 bis zum 4. April 1908. Von Zeit zu Zeit wurden die in den Flaschen eingetretenen Veränderungen vermerkt. Am Schluß der Brutzeit war der Latex, welchem 0,1 Proz. Schwefelsäure zugesetzt war, vollständig koaguliert; eine zusammenhängende, außerordentlich leimige Masse von Kautschuk schwamm an der Oberfläche des ziemlich klaren Serums. Die Kontrollprobe war aufgerahmt, aber der Rahm war nur zusammengelaufen und konnte durch Schütteln ziemlich leicht wieder zerteilt werden. Anzeichen von Fäulnis waren weder im einen noch im anderen Falle zu bemerken.

In jeden der beiden Versuchskolben wurden je 100 ccm absoluten Alkohols gegeben, worauf die Latices auf 100° erhitzt wurden, um in beiden Fällen vollständige Koagulation herbeizuführen. Die alsdann abfiltrierten Klumpen wurden soviel wie möglich von der Mutterlauge abgepreßt. Nun konnte man bemerkenswerte Unterschiede zwischen den beiden Gummis feststellen. Der Gummi von der Kontrollprobe war eine weiße, elastische Masse mit sehr guter Zugfestigkeit und mit „Nerv“. Es war überhaupt ein Gummi von ansehnlicher Güte, während das andere Muster mehr einer Gummipaste als einem Kautschuk ähnlich war. Es war sehr weich und plastisch und besaß weder Zugfestigkeit noch „Nerv“.

Beide Muster wurden fein zerschnitten und 12 Stunden in fließendem Wasser gewaschen; hernach wurden sie im Vakuum getrocknet. Nachdem die Muster getrocknet, waren die Stückchen des leimigen Gummis zu einer einzigen weichharzähnlichen Paste zerflossen, während das andere Muster sich zu einem Kautschuk mit ziemlich guten physikalischen Eigenschaften verfestigt hatte. Kurzum, es waren von einem und demselben Latex zwei ganz verschiedene Proben erhalten worden, die eine intensiv leimig, die andere gesund. Augenscheinlich kann kein besseres Material für die Erforschung des Leimigwerdens des Gummis gefunden werden: beide Proben waren genau gleich behandelt, nur war in einem Falle der notwendige Faktor für das Leimigwerden eingeschlossen worden.

Beide Proben wurden nun weiterer chemischer Untersuchung unterworfen, wobei alle bisher über die Ursachen des Leimigwerdens vorgebrachten Theorien berücksichtigt wurden.

Zunächst wurden die gewaschenen und getrockneten Muster sorgsam von Zeit zu Zeit gewogen, um festzustellen, ob sie noch ferner an Gewicht verlören. Die Gewichte der Proben waren praktisch dieselben, nämlich beim Kontrollmuster 12,0430 g, beim leimigen Muster 12,0294 g. Jedenfalls hatte keine merkbare Gewichtszunahme infolge „Oxydation“ beim leimigen Muster stattgefunden.

Bei beiden Mustern wurden mittels Azetonextraktion die Harze bestimmt, wobei sich für das Kontrollmuster 8,43 Proz., für das leimige Muster 8,50 Proz. herausstellten. Auch eine Vergrößerung des Harzgehaltes bzw. des Gehaltes an azetonlöslichen Substanzen kann nicht der Grund des Leimigwerdens sein, denn die Werte für Harze stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Uebrigens behielt, wie das ja früher bereits von anderer Seite angegeben worden war, das entharzte Muster genau die Leimigkeit bei, die es ursprünglich hatte.

Nunmehr wurde darangegangen, Proben für die Verbrennungsanalyse vorzubereiten. Je 2 g der entharzten Gummis wurden eine Woche lang in der Kälte und im Dunkeln mit 215 ccm Chloroform behandelt. Die kolloiden Lösungen der Gummis zeigten hernach bemerkenswerte Unterschiede in der Viskosität. Sie wurden durch Wattebüsche von den unlöslichen Eiweißkörpern abfiltriert, und in den so erhaltenen homogenen Lösungen wurden roh die Flüssigkeitsgrade bestimmt mittels Viskosimeters. Der Unterschied in der Viskosität war in beiden Fällen so groß, daß eine genauere Messung entbehrlich war. Immerhin wurden mit jeder Lösung vier Einzelbestimmungen gemacht. Ausflußzeit beim Kontrollmuster: 74, 75, 74 und 74 Sekunden, beim leimigen Muster: 46, 46, 45, 46 Sekunden. Die Zähflüssigkeit der Kontrollmusterlösung war also reichlich einhalbmal größer als die der Lösung des leimigen Musters. Dies erscheint von besonderer Wichtigkeit, weil die Viskositätsmessung bisher das einzige Mittel zu sein scheint, um vergleichsweise die Komplexität oder den Aggregatzustand eines Kautschuks zu bestimmen. Schon Axelrod hat auf den Wert der Viskositätsmessungen als Maßstab für die physikalischen Eigenschaften und damit für die Güte von Rohgummisorten hingewiesen.

Nachdem also die Lösung des entharzten Kautschuks durch Filtration auch noch von Eiweißkörpern befreit worden war, wurde der Kautschuk aus den beiden Lösungen mittels absoluten Alkohols niedergeschlagen. Eine abgemessene Menge (100 ccm) von jeder der beiden Gummilösungen wurde in langsamem Strahle in Alkohol gegossen. Der Alkohol wurde inzwischen kräftig gerührt. Beim Kontrollmuster schied sich der Kautschuk leicht ab, ballte sich rasch zusammen und bildete einen kompakten Klumpen elastischen Gummis. Die Lösung wurde dabei vollkommen klar und zeigte nicht den geringsten Schein von Opaleszenz. Bei der Lösung des leimigen Kautschuks hingegen schien sich der Kautschuk schlecht abzuschneiden. Einzelne Teilchen schieden sich wohl nach und nach aus der Lösung ab, aber diese vereinigten sich nicht und die Lösung blieb wolkig getrübt, als ob feine koagulierte Kautschukteilchen noch in Suspension blieben. Selbst als sich im Laufe der Zeit ein weicher

Klumpen von Kautschuk abgeschieden hatte, blieb die Mutterlauge trübe.

In beiden Fällen wurden die Klümpchen abfiltriert, in Petroleum gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt. Auf diese Weise wurden die letzten Spuren von Chloroform entfernt. Beide Male wurden dann die Gummis behufs Vornahme der Verbrennung im Vakuum getrocknet.

Die von der Fällung herrührenden Mutterlauen wurden eingedampft, um möglicherweise beträchtliche in Lösung gebliebene Kautschukanteile ähnlich dem Gamma-Kautschuk bei der Methode von Dr. Schneider (Hamburg) aufzufinden. Aber entgegen der Erwartung war auch im Falle des leimigen Kautschukmusters so gut wie nichts der Fällung entgangen, denn die tatsächlich gegenüber dem Kontrollmuster gefundene Menge an Verdampfungsrückstand betrug nur 0,002 g, was also nicht in Betracht kommen kann.

Die inzwischen getrockneten Muster zeigten nicht mehr solch auffallende Unterschiede wie zuvor. Das leimige Muster war natürlich leimig geblieben, aber das Kontrollmuster hatte im Laufe der Reinigungsoperationen merklich an seinen bisherigen guten physikalischen Eigenschaften eingebüßt, obwohl es noch immer ein leidlich guter Gummi war. Es ist aber ja den Gummikennern bekannt, daß bei einer solchen Reinigung die Gummis immer etwas angegriffen werden, auch die feinsten Sorten.

Bei der Verbrennungsanalyse wurden folgende Zahlenwerte erhalten:

Kontrollprobe: 0,1284 g Kautschuk gaben
0,4024 g CO₂ und 0,1344 g H₂O

Leimige Probe: 0,1480 g Kautschuk gaben
0,4642 g CO₂ und 0,1534 g H₂O

	Kontrollprobe	Leimige Probe
Kohlenstoff (C) =	85,45 Proz.	85,53 Proz.
Wasserstoff (H) =	11,63 Proz.	11,52 Proz.

Berechnet für C₁₀H₁₆:

Kohlenstoff (C) = 88,24 Proz.

Wasserstoff (H) = 11,76 Proz.

Diese Zahlen zeigen ziemlich deutlich, daß, obwohl wir es in beiden Fällen mit ziemlich stark sauerstoffhaltigen Kautschuksorten zu tun haben, dennoch nicht das Leimigwerden mit einer verstärkten Sauerstoffaufnahme durch den Kautschukkohlenwasserstoff zusammenhängt. Die ganzen bisherigen Resultate sprechen gegen die Theorie, daß das Leimigwerden hervorgerufen werde durch eine teilweise Oxydation des Kautschukkohlenwasserstoffs oder durch eine Verharzung. Zum mindesten kann nicht be-

hauptet werden, daß das Leimigwerden das Ergebnis einer teilweisen Oxydation oder Verharzung des Kohlenwasserstoffs ist.

Weiter wurde das Brom-Additionsvermögen der Proben untersucht, denn offenbar mußte, wenn das leimige Muster mehr Sauerstoff addiert hätte, die nachträgliche Bromaddition des leimigen Musters kleiner sein als beim Kontrollmuster. Zu diesem Behufe wurde mit den beiden Mustern genau nach den Vorschriften von Budde verfahren. In beiden Fällen wurde ein kleiner Bromüberschuß angewandt; die Bromierung wurde durch langsames Einlaufenlassen der Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff in die Kautschuklösung bewerkstelligt, wobei mit Eis gekühlt wurde. Behufs Vervollständigung der Bromaddition wurde die Mischung 12 Stunden in Eiswasser stehen gelassen. Hierauf wurde der Bromkautschuk mit Alkohol niedergeschlagen, in der üblichen Weise von Tetrachlorkohlenstoff und überschüssigem Brom befreit und im Dunkeln im Vakuum getrocknet. Ich füge ausdrücklich hinzu, daß keinerlei Abweichung beim Verlauf der Bromierung bemerkt wurde. Die beiden Proben von Tetrabromkautschuk waren weiße bröcklige Massen. Sie zeigten auch keine Unterschiede in der Zersetzungstemperatur. Sie bräunten sich beide bei 133° (korrigiert) und zersetzten sich dann rasch. Der Bromgehalt beider Muster wurde nach der Methode von Carius bestimmt. Als Bromgehalt wurde gefunden:

beim Kontrollmuster	beim leimigen Muster
66,13 Proz. Br	66,17 Proz. Br
Berechnet aus $C_{10}H_{16}Br_4$	
70,17 Proz. Br	

Diese Werte bestätigen wiederum, daß, wie auch schon die Verbrennungsanalyse ergab, das Leimigwerden schwerlich das Ergebnis einer teilweisen Oxydation des Kautschukkohlenwasserstoffes ist, sondern vielmehr von einer Aenderung des physikalischen Aggregatzustands abhängt.

Es muß an dieser Stelle hingewiesen werden auf die Tatsache, daß offenbar keine Abhängigkeit besteht zwischen dem Sauerstoffgehalt eines Kautschukkohlenwasserstoffes und der Bromaddition nach Budde. Wie man aber dieses eigentümliche Verhalten des Kautschukkohlenwasserstoffes gegen Brom erklären soll, weiß ich jetzt noch nicht. Ein um 4 Proz. hinter dem theoretischen Bromgehalt zurückbleibender Bromgehalt stellt schon eine sehr beträchtliche Abweichung dar, wenn man Bezug nimmt auf die Budde'sche Kautschukbestimmungsmethode. Es

sei ferner verwiesen auf die früher von mir beobachteten Abweichungen²⁾, die ebenso wie die jetzige keineswegs auf ungenügende Einwirkungsdauer der Bromlösung auf die Kautschuklösung erklärt werden können, wie es Fendler und Kuhn³⁾ bei von ihnen beobachteten Abweichungen im Bromgehalt erklären wollten.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen ist zu folgern, daß das Leimigwerden des Kautschuks nicht auf chemischen Veränderungen des Kautschuks — chemisch im landläufigen Sinne zu verstehen — beruht, sondern vielmehr zusammenhängt mit einer Aenderung des physikalischen oder auch des chemischen Aggregatzustandes des Kautschukkohlenwasserstoffes, welche durch eine Reihe mehr oder weniger verstandener Agenzien hervorgerufen wird. Sonnenlicht und namentlich Wärme scheinen die wirksamsten Agenzien in dieser Richtung zu sein, aber in dem beschriebenen Falle hat sich verdünnte Schwefelsäure als gleichartiges Agens erwiesen.

Weiter sind wir berechtigt, aus den Beobachtungen über die großen Abweichungen in der Viskosität von Lösungen aus gesundem und aus leimigem Kautschuk den Zusammenhang des Leimigwerdens mit Aenderungen des physikalischen Aggregatzustandes des Kautschukkohlenwasserstoffes zu folgern. Ich gehe sogar noch einen Schritt weiter, indem ich annehme, daß der leimig-pastige Zustand die niedrigste Stufe auf der physikalischen Aggregatzustands-Skala ist, auf welche jener Kautschuk gebracht werden kann. Auf diese Weise lassen sich sehr bequem die Unterschiede verstehen, welche bezüglich des schnelleren oder langsameren Leimigwerdens bei verschiedenen Gummisorten beobachtet wurden. Je niedriger ein Kautschuk vermöge seines Ursprungs oder seiner Gewinnungsweise auf der Aggregatzustands-Skala steht, um so näher ist er dem Leimigwerden.

Sicher ist der physikalische, wahrscheinlich aber auch der chemische Aggregatzustand bei den verschiedenen Kautschuksorten sehr verschieden. Letzteres dürfte sich wohl aus dem verschiedenen Verhalten der Abbauprodukte verschiedener Kautschuksorten ergeben. Die verschiedenen Kautschuksorten geben verschiedene Ozonide, die bei ihrer Zersetzung zwar qualitativ, aber nicht quantitativ in die gleichen Abbauprodukte zerfallen. Bekanntlich nehmen weiter die verschiedenen Kautschuksorten sehr verschieden schnell bei gleichen sonstigen Be-

²⁾ Quarterly Journ. Inst. of Comm. Research in the Tropics Vol. III, Nr. 6.

³⁾ Gummi-Zeitung 22, 711.

dingungen Schwefel auf. Bekannt ist auch, daß die Schwefeladdition durchaus nicht etwa nur differiert infolge des verschiedenen Harzgehaltes des Kautschuks, sondern auch bei Kautschuksorten mit gleichem Harzgehalt, bzw. bei entharzten Kautschuken. Namentlich bei heißluftvulkanisierten Waren hat man schon vor langen Jahren beobachtet, daß beispielsweise Parakautschuk bei viel niedrigerer Temperatur sich vulkanisieren ließ als Santos- oder Kongo-Gummis. Hieraus ist ersichtlich, daß es bezüglich des verschiedenen chemischen Aggregatzustandes des Kautschukmoleküls in den verschiedenen Kautschuksorten sehr wohl einen positiven Hintergrund gibt.

Die von Heveabäumen stammenden Kautschuke, namentlich die nach der Paramethode sorgfältig gewonnenen Kautschuke verdanken ihren Vorzug, nur sehr schwer leimig zu werden, teilweise ihrem hohen Stande auf der Aggregatzustands-Skala, dann aber auch der Abwesenheit von Agenzien, welche Aenderungen des Aggregatzustands befördern, die man aber größtenteils nur unvollkommen kennt.

Sowohl vom chemischen wie vom physikalischen Aggregatzustand des Kautschuks hängt sein jeweiliger Wert ab⁴⁾. Dieser Aggregatzustand des Kautschuks ist veränderlich, wie die vorausgehende Untersuchung erwiesen hat. Durch mechanische Bearbeitung, durch Behandeln mit Lösungsmitteln bei längerer Einwirkung, durch Licht, Hitze und wohl noch auf mannigfaltige andere Weise kann der Aggregatzustand des Kautschuks geändert werden, nicht nur nach unten hin, sondern, wie sich wundervoll deutlich an dem Beispiel der Fabrikation geschnittener Patentplatten ergibt, auch aufwärts. Wir haben es mit einer, wenn auch wohl nur innerhalb gewisser Grenzen reversiblen Reaktion zu tun, deren Gleichgewichtspunkt verschieden ist für die verschiedenen Gummisorten und der durch Einwirkung äußerer Kräfte verschoben werden kann⁵⁾.

⁴⁾ Zugunsten der Beibehaltung einer klaren Anschauungsweise sei zunächst abgesehen von einem Eingehen auf die weiteren Faktoren, welche den Wert eines Kautschuks beeinflussen können, als da sind Harze, Eiweißkörper, ätherische Öle usw.

⁵⁾ An dieser Stelle sei auch verwiesen auf die Synthese von Dianthracen aus Anthracen unter dem Einfluß des Sonnenlichts und auf die Dynamik dieser Reaktion. — Luther & Weigert, Sitzungsberichte d. Kgl. Preuß. Akad. Wissensch., Berlin, 1904, S. 828; Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 297 (1903); **53**, 385 (1905). Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. **101**, 337 (1866); **106**, 274 (1869). Orndorff und Cameron, Amer. Chem. Journ. **17**, 658 (1893).

Inwieweit die physikalischen Eigenschaften abhängen vom physikalischen oder von dem chemischen Aggregatzustand des Kautschuks kann noch nicht gesagt werden. Vielleicht bringt binnen kurzem das Ultramikroskop Aufklärung über diesen Punkt. Bis jetzt sind die physikalischen Chemiker außerstande gewesen, direkt die Molekular-Komplexität von Kolloiden wie Kautschuk zu bestimmen, so daß wir zunächst noch genötigt sind, die physikalischen Eigenschaften eines Kautschuks an der Viskosität der Lösungen vergleichsweise zu messen.

Soweit wir bis jetzt sehen können, ist das Leimigwerden nur die äußere Erscheinung, mit welcher sich Veränderungen in der physikalischen Aggregation der Kolloidpartikelchen oder im Grade der molekularen Komplexität des Kautschukmoleküls bemerkbar machen.

Weder am Harzgehalt, noch am Sauerstoffgehalt, noch am Bromadditionsvermögen eines leimiggewordenen Kautschuks merkt man gegenüber dem ursprünglichen gesunden Kautschuk irgend nennenswerte Veränderungen. Diese Faktoren sind aber auch für den Fabrikanten nebensächlich im Vergleich zu der Hauptfrage, welche nun zu beantworten sein wird: In welchem Maße ändert sich mit der durch das Leimigwerden erkennbar gewordenen Veränderung des physikalischen oder chemischen Aggregatzustandes das Schwefeladditionsvermögen des Kautschuks bei der Vulkanisation? Daß sich die Beantwortung dieser Frage nicht aus der Beobachtung über den Sauerstoffgehalt, den Harzgehalt und das Bromadditionsvermögen des leimiggewordenen Kautschuks herleiten läßt, ergibt sich bereits aus dem Umstande, daß schon Klagen über mangelhaftes Vulkanisieren solchen leimigen Kautschuks aus Diskussionen in verschiedenen Fachzeitschriften bekannt geworden sind, und zwar schon vor Jahren.

Weiter wird noch zu untersuchen sein, wodurch das tatsächlich auch beobachtete Leimigwerden bereits vulkanisierten Kautschuks bewirkt oder befördert wird. Hierüber sind sogar bisher nicht einmal Mutmaßungen an die breite Öffentlichkeit gedrungen, obwohl doch sonst die Gummifachleute die Erörterung solcher Fragen trotz des ängstlichen Geheimhaltens aller Mischungsrezepte nicht scheuen. Gelegentlich der Konferenz auf der Internationalen Kautschukausstellung London, September 1908, stellte sich sogar heraus, daß das Leimigwerden von bereits vulkanisiertem, sogar heiß vulkanisiertem Kautschuk, kaum bekannt war.

Weiter oben ist schon darauf aufmerksam gemacht, daß Lösungsmittel gewisse Aenderungen des Aggregatzustandes des Kautschuks herbeiführen können. Es gibt auch Lösungsmittel, welche mit dem Kautschuk zusammen vulkanisiert werden können. Auch für den Fall, daß also die Einwirkung des Lösungsmittels auf Kautschuk in der Hitze erfolgt, ist eine Aenderung des Aggregatzustandes zu erwarten.

Diejenigen Agenzien, welche den Aggregatzustand von Rohgummi beeinflussen, scheinen nicht durchaus in gleicher Weise den Aggregatzustand des vulkanisierten oder des in der Vulkanisation begriffenen Kautschuks zu beeinflussen. Es fällt z. B. sofort ins Auge, daß schon geringe Mengen von Schwefelsäure auf vulkanisierten Kautschuk, welcher nicht besonders durch wasser- und säureabstoßende Zusätze geschützt ist, außerordentlich rasch verhärtend einwirken. Ebenso wirkt weißer Faktis, sofern nicht besondere basische Zuschläge wie Kreide oder Magnesia

der Mischung zugesetzt sind, in der heißen Vulkanisation infolge der Abspaltung saurer Gase auf den in der Vulkanisation begriffenen Kautschuk verhärtend und „verbrennend“ ein. Die Wirkung von Rückständen von Fluorwasserstoffsäure, welche bei der Purub-Methode zur Gummikoagulation verwandt wird, dürfte beim Fehlen von basischen Zuschlägen in der Mischung mindestens den Einflüssen der Faktisgase gleichkommen.

Bei den weiteren Untersuchungen über das Leimigwerden von Kautschuk wird also immer zu berücksichtigen sein, daß man vielleicht erst einige wenige Agenzien kennt, welche das Leimigwerden von Rohgummi begünstigen oder veranlassen, daß man aber noch ohne jegliche Kenntnis ist bezüglich derjenigen Agenzien, welche vulkanisierenden und vulkanisierten Kautschuk leimig machen bzw. seinen Aggregatzustand verändern. Die Beobachtungen am Rohgummi werden kaum übertragbar sein auf vulkanisierenden und vulkanisierten Gummi.

Die Beziehungen der Kolloidforschung zur Agrikulturchemie. II.

Von Paul Ehrenberg, Breslau.

In einem früheren Heft dieser Zeitschrift¹⁾ hatte ich auf die Kolloide des Ackerbodens hingewiesen und versucht, einen kurzen Ueberblick über die Tatsachen und experimentellen Ergebnisse zu bringen, welche bereits ein Eingehen der modernen Kolloidforschung auf dies Gebiet erwünscht und aussichtsvoll erscheinen lassen.

Wenn ich mich so mehr mit einem besonderen Teil der Agrikulturchemie, als mit dieser Wissenschaft in ihrer Gesamtheit beschäftigte, so lag dies, worauf ich bereits hinwies, daran, daß für ihre weiteren großen Zweige, die angewandte Tier- und Pflanzenphysiologie, noch ein zu geringes Material nach der hier in Frage stehenden Richtung vorliegt. Das weiter noch in Betracht kommende vierte Sondergebiet der Agrikulturchemie endlich, die landwirtschaftliche Technologie, glaubte ich, ihrer verhältnismäßig beträchtlichen Selbständigkeit wegen, in einem besonderen Abschnitt behandeln zu sollen, was ich hiermit versuchen will.

Im voraus sei bemerkt, daß die Schwierigkeiten dabei noch größer erscheinen, als für das Gebiet der Bodenforschung; einmal weil die wissenschaftliche Behandlung der landwirtschaftlichen Gewerbe verhältnismäßig recht jungen Datums ist, jedenfalls erheblich jünger als wissenschaftliche Bestrebungen auf anderen Gebieten der Agrikulturchemie. Dann aber weil die großen Erfolge, welche in den landwirtschaftlichen Gewerben durch die moderne Biologie, zumal durch die Hefenreinzüchtung, erzielt werden konnten, vielfach das ganze Interesse der Forschung absorbiert haben. So liegen nur wenig zahlreiche Beobachtungen und noch weniger wissenschaftliche Untersuchungen vor, die ich hier als Beispiele verwenden könnte, und häufig werde ich mich mit allgemeinem Hinweise begnügen müssen, wo eingehendere Beweiserhebung auf dem Wege des Experimentes zwar notwendig, aber noch der Zukunft vorbehalten ist.

Die Sonderzweige der landwirtschaftlichen Technologie, die ich zur Ausführung meines Themas hier zu berücksichtigen habe, sind zunächst die gesamten Gärungsgewerbe, also

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 3, 193 u. ff.