

# Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

(„Kolloid - Zeitschrift“)

Wissenschaftliche und technische Rundschau

:: für das Gesamtgebiet der Kolloide ::

Herausgegeben von

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden - A. 21, Behrischstraße 2

Preis für den Band M. 12.-

## Physikalisch-chemische Kautschukstudien.

Von F. Willy Hinrichsen<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 4. Juni 1910.)

Die wissenschaftliche Kautschukforschung hat in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht. Die chemische Konstitution der eigentlichen Kautschuksubstanz, des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{16}$ , ist durch die grundlegenden Arbeiten von C. Harries mit Sicherheit als die eines Dimethyl-Cyklo-Oktadiens erkannt worden. Die bei dem Abbau der Verbindung auf dem Wege der trockenen Destillation sich abspielenden Reaktionen sind eingehend untersucht. In jüngster Zeit endlich sind diese Arbeiten durch die Synthese des Kautschukkohlenwasserstoffes aus dem Isopren, einem der Abbauprodukte der Verbindung, gekrönt worden.

Auf der anderen Seite hat man sich bemüht, in planmäßigen Versuchen Wege zu finden, um die Produktion des natürlichen Kautschuks ergiebiger zu gestalten. Man hat Kautschukplantagen angelegt, um dem in vielen Gegenden noch heute betriebenen Raubbau zu begegnen, der eine geregelte Produktion für die Zukunft in Frage stellt. Man hat erkannt, daß für die Güte des erzielten Materiales in erster Linie die Bodenbeschaffenheit und die Art des angewandten Koagulationsverfahrens ausschlaggebend sind.

Im Gegensatz zum Gebiete der Kautschukgewinnung ist die Technologie des Kautschuks, d. h. die Natur der bei der technischen Verarbeitung des Materials sich abspielenden Vorgänge wissenschaftlich noch außerordentlich wenig bearbeitet. Zwar bestehen bereits

zahlreiche Theorien über diesen Gegenstand, jedoch sind sie in der weitaus größten Mehrzahl experimentell keineswegs genügend begründet, um der Kritik standzuhalten. Gerade hier liegt eine dankbare Aufgabe für den physikalischen Chemiker vor. Im folgenden sei kurz über einige Arbeiten berichtet, die in neuerer Zeit im Kgl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde im Anschluß an analytische Untersuchungen nach dieser Richtung hin ausgeführt worden sind.

Der Kautschuk findet sich bekanntlich im Milchsafte gewisser Pflanzenarten. Aus dem gesammelten Milchsafte wird der Kautschuk auf verschiedene Weise, in der Regel durch Wärme oder durch Einwirkung chemischer Reagentien, abgeschieden. Ueber den Mechanismus dieses Vorganges<sup>2)</sup> hat C. O. Weber die Theorie aufgestellt, daß der Kautschuk im Milchsafte selbst als niedrig-molekularer Kohlenwasserstoff etwa der Formel  $C_{20}H_{32}$  vorhanden sei und erst durch die Koagulation und die weitere mechanische Behandlung zu dem hochmolekularen Produkte „polymerisiert“ werde, das den Hauptbestandteil des technischen Material bilde. Diese Theorie C. O. Weber's erfuhr von seiten namhafter Forscher, wie A. W. K. de Jong und W. R. Tromp de Haas, C. Harries, A. Tschirch, lebhaften Widerspruch. Ihr wurde die Annahme gegenübergestellt, daß der Kautschuk bereits im Latex als solcher vorhanden sei. Eine unmittelbare Untersuchung über die Molekulargröße des Kohlenwasserstoffes im ursprünglichen Milch-

<sup>1)</sup> Auszug aus dem in München auf der Jahresversammlung des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrage.

<sup>2)</sup> F. W. Hinrichsen und E. Kindscher, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 4329 (1909).

safte war aber noch nicht ausgeführt worden. Wir suchten nun in der Weise eine Entscheidung herbeizuführen, daß wir Kickxia-Latex in der Kälte mit Benzol ausschüttelten und die benzolische Kautschuklösung auf ihre Gefrierpunktserniedrigung im E. Beckmann'schen Apparate untersuchten. Nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen berechnete sich für die Molekulargröße des Kautschuks ein Wert, der über 3000 lag. Wenn auch auf die erhaltene Zahl als solche nicht viel zu geben ist, da die Fehler bei so außerordentlich kleinen Gefrierpunktserniedrigungen infolge der Anwesenheit geringster Mengen von Verunreinigungen sehr groß sein können — man ist neuerdings ja sogar im Zweifel, ob Kolloide überhaupt Gefrierpunktserniedrigungen geben und die bisher beobachteten Zahlen nicht ausschließlich durch Verunreinigungen bedingt sind —, so folgt doch jedenfalls mit Sicherheit, daß der Kautschuk bereits im Latex als typisches Kolloid vorhanden ist, wie übrigens auch das Auftreten der Brown'schen Bewegung bei der ultramikroskopischen Beobachtung unser benzolischen Kautschuklösung bewies. Wäre dagegen die C. O. Weber'sche Hypothese richtig, so müßte man jedenfalls erwarten, daß eine Verbindung von so niedrigem Molekulargewicht, wie C. O. Weber angibt, auch meßbaren osmotischen Druck aufweisen und daher auch eine merkliche Gefrierpunktserniedrigung geben müßte. Die C. O. Weber'sche Annahme einer „Polymerisation“ im üblichen Sinne des Wortes ist somit nicht begründet.

Es sei noch besonders hervorgehoben, daß die Ungültigkeit der C. O. Weber'schen Polymerisationstheorie keineswegs ausschließt, daß der Kautschuk in verschiedenen Modifikationen aufzutreten vermag. Diese Tatsache ist ja erst neuerdings durch die Beobachtungen von C. Harries durchaus wahrscheinlich gemacht worden. Nur handelt es sich hierbei um physikalisch verschiedene Formen, für die wir Verschiedenheiten des Molekulargewichts anzunehmen nicht berechtigt sind, solange nicht der eindeutige Beweis hierfür erbracht ist.

Der aus dem Latex abgeschiedene Rohkautschuk wird durch Waschen mit Wasser zwischen Walzen von wasserlöslichen Stoffen und mechanischen Beimengungen befreit und bildet nach dem Trocknen den „technisch reinen“ Kautschuk. Dieser enthält stets in mehr oder weniger hohem Betrage noch gewisse Nebenbestandteile, wie Mineralstoffe, Eiweiß und die sogenannten „Harze“. Mit letzterem Namen bezeichnet man

die in Azeton oder Alkohol löslichen Anteile des Rohkautschuks. Ueber die Natur dieser Kautschukharze war bisher noch nichts näheres bekannt. Anhaltspunkte ergab die physikalisch-chemische Untersuchung, zumal die Prüfung der optischen Aktivität<sup>3)</sup>. Es zeigte sich nämlich, daß die Harze aus den weitaus meisten Kautschuksorten, sowie aus Guttapercha und Balata, in Lösung optisch aktiv waren. Eine Ausnahme bildeten nur die Harze der aus Hevea-Arten stammenden Kautschuksorten, wie Para- und Ceylonkautschuk, die optisch inaktiv waren. Andererseits waren die Harze aus den zuletzt genannten Sorten weitgehend in alkoholischer Lauge löslich, während die azetonlöslichen Bestandteile der übrigen Sorten nur zum geringen Betrage verseifbar waren. Die optische Aktivität reichte sich in den unverseifbaren Anteilen an. Als Bestandteile der Kautschukharze kommen nun einerseits Oxydationsprodukte des Kautschuks, andererseits aus dem Latex stammende Begleitstoffe, wie Zucker usw., in Betracht. Wie von vornherein anzunehmen war und auch durch besondere Versuche bestätigt werden konnte, sind die Oxydationsprodukte des Kautschuks optisch inaktiv. Als der Träger der Aktivität kommen daher in erster Linie nur die Begleitstoffe aus dem Latex in Frage.

Der wichtigste Vorgang bei der fabrikatorischen Verarbeitung des Kautschuks ist die Vulkanisation, denn durch sie erhält das Material erst seine technisch wertvollen Eigenschaften. Auch über diese Fragen liegen im wesentlichen nur Theorien C. O. Webers vor, die jedoch zu schwerwiegenden Bedenken Anlaß geben. C. O. Weber nimmt nämlich an, daß der Kautschuk sowohl mit Schwefelchlorür als auch mit Schwefel je eine Reihe von Verbindungen einzugehen vermag, die z. B. im Falle des Schwefelchlorürs zwischen  $(C_{10}H_{16})_{10} \cdot S_2Cl_2$  und  $(C_{10}H_{16})_{10} (S_2Cl_2)_{10}$  liegen. Nach dem neueren Stande der Kolloidchemie ist es jedoch wahrscheinlicher<sup>4)</sup>, daß bei der Einwirkung von Schwefelchlorür und Schwefel auf Kautschuk in erster Linie Adsorptionsvorgänge in Betracht kommen. Um die Frage zu entscheiden, ob es sich bei diesen Umsetzungen um chemische Verbindungen oder um Adsorptionsverbindungen handelt, wurden zunächst die Gleichgewichte zwischen Kautschuk

<sup>3)</sup> F. W. Hinrichsen u. J. Marcusson, *Zeitschr. f. angew. Chem.* **23**, 49 (1910). F. W. Hinrichsen u. E. Kindscher, *Chem.-Ztg.* **1910**, 230.

<sup>4)</sup> W. Ostwald, *Koll.-Zeitschr.* **6**, 136 (1910).

und Schwefelchlorür in benzolischer Lösung untersucht<sup>5)</sup>.

Hierbei ergab die Analyse der durch Fällen der Kautschuklösung mit überschüssigem Schwefelchlorür unmittelbar erhaltenen Körper stets wechselnde Werte. Infolgedessen gingen wir zur indirekten Analyse über. Zu diesem Zwecke wurden abgemessene Mengen benzolischer Kautschukquellung mit Schwefelchlorürlösung versetzt, der entstehende Niederschlag absetzen gelassen und die darüberstehende klare Lösung auf unverbrauchtes Schwefelchlorür untersucht. Es zeigte sich, daß unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen der Verbrauch derselben Kautschukmenge unabhängig von der Größe des angewandten Schwefelchlorürüberschusses konstant war. Diese Beobachtung deutet auf die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung hin, da im Falle einer Adsorptionsverbindung Abhängigkeit der verbrauchten von der angewandten Schwefelchlorürmenge bei gleicher Kautschukkonzentration, entsprechend der bekannten Formel  $\frac{x}{a} = k \cdot c^m$  zu erwarten

gewesen wäre. Die erhaltenen Zahlen stimmten recht gut auf die Formel  $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ , die den von Guthrie entdeckten Additionsverbindungen von Schwefelchlorür an organische, ungesättigte Körper, z. B. Äthylen, entspricht, bei denen ebenfalls ein Molekül Schwefelchlorür mit zwei Molekülen des ungesättigten Körpers zusammentritt.

Sobald Luftfeuchtigkeit hinzutreten kann, wie bei den ersten direkten Versuchen, so wird aus dem Schwefelchlorür Schwefel abgeschieden, der dann adsorbiert wird. Die technischen Kautschukwaren sind demnach als Adsorptionsverbindungen aufzufassen<sup>6)</sup>.

<sup>5)</sup> F. W. Hinrichsen und K. Meisenburg, Chem.-Ztg. 1909, 736. F. W. Hinrichsen u. E. Kind-scher, Koll.-Zeitschr. 6, 202 (1910).

<sup>6)</sup> Auf die inzwischen in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeiten von Bysow und Wo. Ost-

Das Studium der Heißvulkanisation ist erst begonnen. Den einzuschlagenden Weg hat E. Stern<sup>7)</sup> gewiesen, der die Gleichgewichte zwischen Kautschuk und Schwefel bei höheren Temperaturen in Lösung untersuchte. Durch die Anwendung eines Lösungsmittels erhält man ein homogenes System und wird dadurch von den durch die Beschaffenheit und Vorbehandlung des Ausgangsmaterials bedingten Ungleichmäßigkeiten unabhängig. Die bisher erhaltenen Zahlen deuten, wie Wo. Ostwald<sup>8)</sup> gezeigt hat, auf reine Adsorptionsverbindungen hin. Jedoch kann erst die weitere Prüfung zeigen, ob nicht außerdem auch noch die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen anzunehmen ist.

Die Auffassung der Vulkanisationsvorgänge vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre führt zu der Vorstellung, daß die Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefel auch bereits bei niedrigeren Wärmegraden als dem Schmelzpunkte des Schwefels, wenn, auch mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit, erfolgen müsse. In der Tat deuten einige auf Veranlassung von A. Martens angestellte Dauerversuche darauf hin, daß die Reaktion bereits bei etwa 70° nach einigen Tagen in merklichem Maße stattfindet.

Andererseits liegt die Annahme nahe, daß es auch möglich sein müsse, die Reaktion unter bestimmten Bedingungen umzukehren, d. h. dem vulkanisierten Kautschuk auch den gebundenen Schwefel wieder zu entziehen. Auch hierfür haben sich Anhaltspunkte ergeben, die vielleicht für die Theorie der Regenerationsprozesse von Altgummi von Bedeutung werden können.

wald zur Theorie der Kaltvulkanisation soll demnächst in einer besonderen Abhandlung eingegangen werden.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 736.

<sup>8)</sup> a. a. O.

## Ultramikroskopie der Jodlösungen II.

Von J. Amann, Lausanne.

(Eingegangen am 23. Juni 1910)

Seit der Veröffentlichung meiner ersten Beobachtungen<sup>1)</sup> über ultramikroskopische Erscheinungen beim Auflösen des Jods in verschiedene Lösungsmittel, hatte ich Gelegenheit diese Beobachtungen zu vervollständigen, worüber ich hier kurz berichten möchte.

<sup>1)</sup> Koll.-Zeitschr. 6, 235 (1910).

Violette und rotviolette Lösungen.

Mit Chloraldehyd<sup>2)</sup> bei Zimmertemperatur behandelt, bedeckt sich das Jod-

<sup>2)</sup> Das Studium der Jodlösungen in Chloraldehyd, Chloralalkoholat und Chloralhydrat habe ich auf die gefl. Veranlassung des Herrn Professor Ed. Schar, Straßburg i. E., unternommen.