

Ueber die Depolymerisation und Umwandlung des Kautschuks.

Von G. Stafford Whitby¹⁾.

(Eingeg. am 22. Januar 1913)

(Chemiker der Société Financière des Caoutchoucs, Eastern Agencies.)

Vorgetragen beim 8. internationalen Kongreß für angewandte Chemie.

Einige Fälle von degeneriertem Kautschuk.

Es wurden noch einige Kautschukmuster untersucht, die eine besonders interessante Degeneration aufweisen. Sie zeigen einen allmählichen Uebergang von Kautschuk zu Harz und können vielleicht, nach der Ansicht des Verfassers, über die Rolle des Kautschuks im physiologischen Haushalt der Hevea-Brasiliensis einige Aufklärung vermitteln. Diese in der Natur angetroffenen Muster bestanden in Crepes, die aus dem an den Einhieben koagulierten Kautschuk bereiteten waren. Sechs Wochen nach dem Einsammeln des Kautschuks wurde der Harzgehalt dieser Muster ermittelt:

| | | | |
|----------|----------|-------|-------------|
| Muster 1 | enthielt | 26,8 | Proz. Harz, |
| " 2 | " | 14,36 | " " |
| " 3 | " | 9,94 | " " |

Die Muster waren alle „leimig“ („tacky“) und von kräftig-brauner Farbe; Muster 1 war halbflüssig. Die extrahierten Harze waren kräftig-gelbbraun und hatten einen gleichen Geruch wie der ursprüngliche degenerierte Kautschuk, von dem sie herstammten, und ähnlich den Harzen von normalem Plantagenpara.

| | | | | |
|-----------------|----------|---------------|---------|-------------|
| 7 Monate später | enthielt | Muster 1: | 35,5 | Proz. Harz, |
| 16 " | " | " | 2: 71,3 | " " |
| | | und Muster 3: | 78,0 | " " |

Zugleich mit dieser Zunahme des Harzgehaltes hatten die Muster ihre „Leimigkeit“ („tackiness“) verloren und waren glänzend, glatt und trocken an der Oberfläche und zuletzt brüchig geworden.

Später wurde noch ein Muster Nr. 1, Crepe (welches etwa 10 lbs. wog [1 lb. = 0,454 kg]) durch Essigsäure koaguliert, und da es eine ähnliche Degeneration aufwies, noch eingehender untersucht. Vier Wochen nach dem Einern des Kautschuks enthielt es 6,59 Proz. Harz. Es war von kräftig-brauner Farbe, leimig und besaß einen Geruch ähnlich dem von Kautschukharz. Zehn Wochen später enthielt das Muster 19,08 Proz. Harz und die Ober-

fläche hatte an Klebrigkeit bedeutend verloren. Die Viskosität dieses Musters war außerordentlich niedrig. Wenn man für Benzin 1 setzt, so betrug die hierauf bezogene Viskosität von 1prozentiger Lösung 1,23, die von 5prozentiger Lösung 1,15 und von 25prozentiger 1,076. Die Viskosität des Kautschuks selbst betrug etwa 230²⁾. Diejenige des normalen Produkts aus derselben Gebietslage beträgt ungefähr 10000 und die einer 1prozentigen Lösung davon über 30.

Wir haben auch einige Nachforschungen begonnen über die Ursache dieser Degeneration. Sicher liegt sie nicht an der Belichtung durch Sonnenstrahlen. Die Muster waren den Sonnenstrahlen während des Trocknens nicht ausgesetzt gewesen (sie wurden mitten aus einem Trockenschuppen entnommen) und wurden während der Untersuchung vor Belichtung geschützt in einem Schrank aufbewahrt. Auch Erhitzung kommt nicht in Frage. Die Ursache muß daher (mit aller Wahrscheinlichkeit) in irgend einem organischen Agens gesucht werden.

Nach der zweiten Harzextraktion (die 19,08 Proz. ergab) wurde von dem Muster ein Teil abgeschnitten und dessen Gewicht von Zeit zu Zeit bestimmt. Ein anderer Teil wurde eine halbe Stunde lang im Luftbade auf 100° erhitzt und sein Gewicht ebenfalls dauernd kontrolliert. Diese beiden Muster besaßen nahezu gleiche Oberflächenentwicklung. Im Verlauf von drei Monaten nahm das erste Muster um 4,38 Proz. an Gewicht zu, das zweite nur um 1,63 Proz. Es scheint daher, daß der Grad der Erhitzung, dem letzteres Muster unterworfen gewesen war, das für die Umwandlung verantwortliche Agens nicht vollständig zerstört hatte. Das bei der oben erwähnten Harzextraktion benutzt gewesene Muster wurde nach erschöpfender Extrahierung mit siedendem Azeton ebenfalls unter Beobachtung

²⁾ Berechnet nach einer geringen Abänderung (die mir Schidrowitz in einer privaten Mitteilung angab) der Methode von Schidrowitz und Goldsbrough, Journ. Soc. Chem. Ind. 15. Jan. 1909; Koll.-Zeitschr.

¹⁾ Uebersetzt von H. Brehm (Dresden).

gestellt. Der Uebergang von Kautschuk zu Harz verlief fast ebenso schnell, wie bei den anderen kontrollierten Mustern; nach 3 Monaten betrug die Gewichtszunahme 3,29 Proz. (das Muster wurde in einem Desikkator aufbewahrt).

Es wurde bereits erwähnt, daß die Muster in ihren jüngeren Stadien leimig („tacky“) sind; immerhin sind keineswegs alle Fälle von „Leimigkeit“ mit der oben beschriebenen eigenartigen Degeneration verbunden. Trockene oder feuchte Hitze macht rohen Kautschuk weich und fest ohne jede bemerkbare chemische Veränderung. Sonnenlicht hat oft einen ähnlichen Einfluß, hier ruft jedoch längere Einwirkung chemische Vorgänge hervor, wie später noch zu zeigen sein wird.

„Leimigkeit“ bei vom Boden um den Baum herum gesammeltem oder durch Abschaben der Rinde erhaltenem Kautschuk wird wahrscheinlich verursacht durch fermentative Vorgänge in der Masse vor ihrer Reinigung. Spezifische chemische Agentien können diesen Zustand nur selten hervorrufen; Salzsäure (wie in der vorhergehenden Mitteilung [Heft 3] gezeigt), wenn sie in großem Ueberschuß anwesend ist, und bisweilen auch Natriumhydroxyd sind dazu imstande. Die obigen Beispiele sind jedoch gewöhnlich nicht von Gewichtszunahme oder wahrnehmbarer chemischer Veränderung begleitet.

Die Tatsache der Einwirkung von Sonnenlicht ist sehr interessant und dient zur Stützung der Annahme, daß bei den eben besprochenen Veränderungen von Kautschuk Depolymerisation zuerst eintritt und darauf von Oxydation gefolgt ist. Ein Muster von dickem Crepe mit dem normalen Harzgehalt von 2,63 Proz. wurde dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 3 Monaten war der Kautschuk sehr weich geworden, aber der Harzgehalt des am meisten ausgesetzt gewesenen Teils hatte sich nur auf 3,23 Proz. erhöht. Nach 9 Monaten war der Harzgehalt dieses Teils indessen auf 8,33 Proz. angewachsen. Die Oberfläche desselben war trocken, glänzend und weich geworden gleich der von den degenerierten Mustern Nr. 1—4. Die Harze hatten normales Aussehen und Geruch.

Die Fälle, in denen eine Anzahl von Crepes, die zu verschiedenen Zeiten nur an wenigen Stellen geringen Umfanges „leimig“ geworden waren — diese Flecke haben zuerst ein grünliches schimmliches Aussehen — wurden ebenfalls untersucht. Es stellte sich heraus, daß der Harzgehalt an diesen Stellen hoch war, während er über den Rest des Stückes normal

war. So hatte z. B. ein solches Muster an einem derartigen „leimigen“ Fleck einen Harzgehalt von 7,34 Proz. Nun sind diese Flecke nach 14 Monaten trocken und weich und stellen wahrscheinlich abgegrenzte Stellen der hier erwähnten Art von Degeneration dar.

Die Umwandlung des Kautschuks in der Pflanze.

Von den Vermutungen, die ausgesprochen wurden bezüglich der Funktion des Latex im Baum, würde diejenige, welche ihm die Rolle eines Reserve-Nährstoffes zuschreiben möchte, bei weitem die zwingendste Beweiskraft haben, wenn nicht die Schwierigkeit der Annahme bestünde, wie der Kautschuk sich in vom Baum assimilierbare Produkte umwandeln könnte. Auf der allgemeinen Grundlage, daß im rohen Parakautschuk eine Oxydase gegenwärtig ist, nahm D. Spence in seiner wichtigen Arbeit³⁾ an, daß der Latex die Aufgabe habe, als Reserve-Nährstoff zu dienen. Aber die von ihm erkannte, hier „Hevease“ genannte Oxydase wirkt nicht auf den Kautschuk, sondern auf das Protein ein; und so blieb die Behauptung, daß der Kautschuk durch fermentative Einwirkung einer Umwandlung unterläge, eine bloße Annahme. Bei der eben betrachteten Degenerationserscheinung läßt sich indessen eine derartige Umwandlung von Kautschuk in ein sauerstoffreicheres Produkt durch — aller Wahrscheinlichkeit nach — enzymatische Wirksamkeit tatsächlich in seinem Fortschreiten verfolgen.

Der Verfasser sieht diese Veränderung von der Hypothese aus an, daß der Kautschuk zuerst depolymerisiert und dann umso leichter Sauerstoff aufnimmt, als wenn er sich in seinem gewöhnlichen Aggregatzustand befindet.

Die Bezeichnungen „depolymerisiert“ und (wie im Titel dieser Veröffentlichung) „Depolymerisation“ werden hier in dem freieren Sinne gebraucht, der lediglich eine Lockerung des Aggregatzustandes bezeichnen soll. Im strengeren Sinne des Wortes bezieht sich „Polymerisation“ auf eine chemische Veränderung dieser Art, bei der eine einfache Verbindung in eine komplexere übergeführt wird, deren Formel empirisch durch ein Multiplum derjenigen der ersten Verbindung ausgedrückt werden kann. Und demgemäß bezieht sich „Depolymerisation“ auf eine chemische Veränderung, die im gegenteiligen Sinne verläuft.

³⁾ 1. c.

Es wäre besser, in bezug auf Kautschuk den Ausdruck „Depolymerisation“ in dem freieren Sinne, in dem er jetzt gebraucht wird, eben wegen seiner eigentlichen Bedeutung zu verlassen. Der Ausdruck „Desaggregation“; der nur eine Lockerung des Aggregatzustandes bezeichnen soll, wäre jenem vorzuziehen. Auf alle Fälle soll hier nur eine Verkleinerung des Aggregationszustandes des Kautschuks gekennzeichnet werden. Daß diese fragliche Desaggregation hier — wie aus der Viskositätsänderung zu erkennen ist — nur eine physikalische oder höchstens physikalisch-chemische Aenderung in der Größe der Kautschuk-Aggregate bedeutet, ist hinreichend klar.

Es ist also wohl wahrscheinlich, daß jede Desaggregation des Kautschukmoleküls in einem Kautschukmuster letzteres prädisponiert, „leimig“ zu werden. Dabei kann festgestellt werden, daß die meisten dieser Fälle von „Leimigkeit“ in den schlechtesten von den auf einer Plantage geernteten Arten auftreten. Der Kautschuk dieser Arten besitzt gewöhnlich einen sehr niedrigen Aggregationszustand, wie durch seine Viskositätszahl angezeigt wird.

Obgleich sich oben zeigen ließ, daß die Umwandlung von Kautschuk durch natürliche Agentien tatsächlich eintritt, so kann man dennoch die vollkommene Wandlung in einfache, von der Pflanze assimilierbare Körper noch nicht verfolgen. Immerhin verleiht das tatsächliche Bestehen einer solchen Veränderung, wie bei den Harzen, der Annahme eine größere Wahrscheinlichkeit, daß der Milchsaft als Reserve-Nährstoff dient. Denn es ist viel leichter, an den Abbau oxydierter Moleküle, wie solche die Harze bilden, in Körper von Nährwert für die Pflanze zu glauben, als solch einen Abbau für das Kohlenwasserstoffmolekül des Kautschuks anzunehmen. Allerdings werden ja Harze im allgemeinen nicht als reassimilierbar für die Pflanze angesehen; ihnen werden im Gegenteil gemeinhin protektive Funktionen zugeschrieben, soweit sie nicht als Exkrete anzusehen sind.

Im ersten Falle sind aber die Harze nicht unwahrscheinlich mehr als ein bloßer Schutzstoff und die letztere Annahme, als Exkrete, bedeutet in ihren Hauptlinien nur ein Bekenntnis der Unzulänglichkeit unserer Kenntnisse über die Rolle, welche diese Harze in der Physiologie der Pflanze vielleicht spielen. Harze können sehr wahrscheinlich in assimilierbare Körper aufgespalten werden, und die Annahme erscheint durchaus als diskutabel, daß diese Umwandlung von sauerstoffreichen Produkten, wie es die

Harze sind, innerhalb der Pflanze nachgewiesen und ihr Verlauf bei längeren und eingehenderen Untersuchungen verfolgt werden könnte.

Daß diese Nutzbarmachung des Kautschuks als Reserve-Nährstoff nach einer derartigen Umwandlung nicht von vornherein unwahrscheinlich zu sein braucht, hat sich herausgestellt bei der Betrachtung gewisser allgemeiner Beobachtungen über die Veränderungen zu gewissen Perioden und auch hinsichtlich der physiologischen Bedürfnisse der Pflanze. So hat sich z. B. gezeigt, daß die Neigung zu raschem Dunkelwerden (an den Einbiegen und in den Gefäßen), welche, wie wir oben gehört haben, auf eine besondere enzymatische Einwirkung zurückzuführen ist, zu der Zeit der „Winterung“ besonders hervortritt, zumal wenn diese „Winterung“ von Dürre begleitet ist. Das trat besonders in Selangor im März 1911 hervor. Weiterhin ist sicher beachtenswert, daß die Hauptmasse der beschriebenen Art von Degenerationen zu einer Zeit zu bemerken war, als die Bäume „winterten“ und unter Dürre zu leiden hatten. Das spricht für die hier vorgebrachte Hypothese über die Umwandlung des Kautschuks innerhalb der Pflanze; ohne weitere Untersuchungsergebnisse hierüber möchte sich der Verfasser jedoch nicht zu stark auf diese Hypothese festlegen. Zum mindesten zeigen die obigen Untersuchungen jedoch, daß die Zusammensetzung des Latex sowohl hinsichtlich seiner enzymatischen Konstituenten wie seiner enzymatischen Gleichgewichtslage Schwankungen unterliegt; daß er sich unter besonderen Umständen abnorm verhalten kann, und daß in der Annahme nichts Unwahrscheinliches enthalten ist, daß zu kritischen Zeiten, zu denen — ex hypothesi — der Kautschuk als Reserve-Nährstoff dient, eine entsprechende enzymatische Wirksamkeit hervorgerufen wird. Auch ist, wie D. Spence ausgeführt hat, zu berücksichtigen, daß der Kautschuk im Latex in seinem niedrigsten Aggregationszustand vorliegt und daher, nach des Verfassers Hypothese, zur Umwandlung besonders prädisponiert ist.

D. Spence nahm an, daß die Oxydase in der Pflanze den Kautschuk in einfache, als Nährstoffe geeignete Kohlenhydrate aufspalten müsse, damit er zu diesem Zwecke assimilierbar wäre. Es liegt nicht außerhalb der Wahrscheinlichkeit, daß bei dem Umwandlungsprozeß der Nährstoffe zuletzt Stoffe wie Kautschuk gebildet werden, aber auf alle Fälle erscheint es als wahrscheinlich, daß sich in der ersten Stufe der Umwandlung die Harze bilden. Ob der normale Prozentgehalt an Harzen (und an irgend

welchen anderen Substanzen) im Latex einem Gleichgewichtszustand entspricht, läßt sich jetzt noch nicht entscheiden.

Der Verfasser möchte an dieser Stelle den Direktoren der Société Financière des Caout-

choucs für die Erlaubnis zur Publikation dieser Ergebnisse, und ebenso auch Herrn E. B. Skinner seinen verbindlichsten Dank aussprechen.

*The West Country, Selangor,
Federated Malay States.*

Studien über die Vulkanisation des Kautschuks, II.

Von Gustav Bernstein (z. Z. Wilna).

(Eingegangen am 18. März 1913.)

Die zuletzt erschienenen Arbeiten über die Depolymerisation des Kautschuks und dessen Vulkanisation haben uns bewogen, die Veröffentlichung unserer Untersuchungen ein wenig zu beschleunigen und einige wichtigere Ergebnisse in der folgenden vorläufigen Mitteilung bekanntzugeben.

Das Exposé wird aus nachstehenden 3 Kapiteln bestehen:

- I. Die Depolymerisation von Kautschuk,
 - II. Ein neues Vulkanisationsverfahren, und
 - III. Depolymerisation und Vulkanisation.
- Versuch einer theoretischen Interpretation des Vulkanisationsproblems.

Kapitel I.

Die Depolymerisation von Kautschuk.

1. Depolymerisation durch Wärme.

Ph. Schidrowitz und A. H. Goldsbrough¹⁾ untersuchten den Einfluß der Erhitzung auf die bleibende Viskosität von Gummilösungen. Es wurden verschiedene Kautschuksorten in Benzin gelöst, dann zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und ihre Viskosität nach dem Abkühlen bei 20°C mit einem Ostwald-Viskosimeter gemessen. Die Viskosität einer Lösung von gutem altem Ceylon-Hevea war bedeutend gestiegen, dagegen wiesen die Lösungen von anderen Plantagensorten nach der Erhitzung eine Verringerung der Viskosität auf.

Die Resultate bei dieser Arbeitsweise sind also nicht übereinstimmend. — Infolgedessen verfahren wir folgendermaßen:

Sehr dünne (zirka 0,2 mm) Schichten von Hevea Plantation (A) [Harzgehalt = 1,87 Proz.] und Hevea Plantation (B) [Harzgehalt = 2,8 Proz.] wurden in Abwesenheit von Luft erwärmt. — Man variierte die Temperatur und die Heizdauer. Nach dem Abkühlen bereitete man eine 0,5-prozentige Kautschuk-Xylollösung. Wir bedienten uns eines Ostwald-Viskosimeters, da die Lösung

frei von unlöslichen Bestandteilen war. Die Viskosität wurde bei 18°C gemessen.

Der Viskositätswert der A-Lösung, die aus nichterhitztem, bei 15°C konserviertem Kautschuk bereitet wurde, stellte sich auf 580"; der B-Lösung auf 873".

Nach einer fünfstündigen Erwärmungsdauer findet man folgende Zahlen:

Tabelle I.

| Temperatur in Grad C | Viskosität in Sekunden der Lösungen | |
|-------------------------|-------------------------------------|-----|
| | A | B |
| 15 | 580 | 873 |
| 30 | 617 | 860 |
| 40 | 574 | 843 |
| 50 | 506 | 728 |
| 60 | 417 | 556 |
| 70 | 246 | 318 |
| 80 | 219 | 226 |
| 90 | 216 | 217 |
| 100 | 216 | 216 |

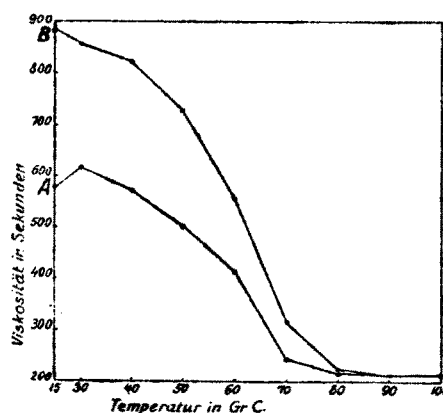


Fig. 1

Aus Tabelle I und Fig. 1 ersehen wir, daß für die beiden Hevea-Plantation-Muster die rascheste Verringerung der Viskosität zwischen 60—70° stattfand. Bei Prüfungen von anderen Gummisorten wurde diese charakteristisch-aktive Verringerung bei einem Madagaskar-Gummi zwischen 60—65°, einem Mexiko-

¹⁾ The Rubber Industry, 260.