

# Über Kautschuk.

Von Rudolf Pummerer.

Vortrag, gehalten in Stockholm am 12. 10. 26.

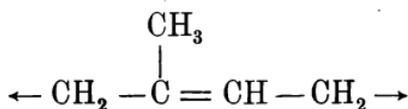
Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

In der organischen Chemie lassen sich heute drei Arbeitsrichtungen als besonders bedeutsam unterscheiden. Valenztheoretische Untersuchungen, die in den Arbeiten über freie Radikale gipfeln und schon weit auf das aliphatische Gebiet übergreifen, katalytische Auf- und Umbaureaktionen, an ihrer Spitze die Hydrierung des Kohlenoxyds zu Methanol, Benzin und höheren Paraffinen. Endlich das weitverzweigte Studium der organischen Naturstoffe. Unter diesen fesselt besonders das Gebiet der organischen typischen Kolloide: Eiweiß, Kohlehydrate, Kautschuk u. a. Es wäre von höchstem valenztheoretischem und kolloidchemischem Interesse, gerade hochmolekulare Kohlenwasserstoffe in reinem Zustand zu erhalten, möglichst gesättigte und ungesättigte von gleicher Molekulargröße, so daß ein Vergleich über die Art und Ursache des Lösungszustandes an diesem einfachen Typus möglich wäre. Die Neigung einer Molekülart ganz oder fast ausschließlich kolloidale Lösungen zu bilden, wie es die typischen Kolloide tun, kann in der Größe, im Sättigungszustand oder in der Form des Moleküls begründet sein.

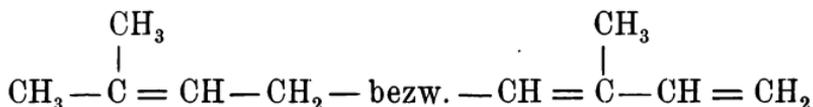
Für eine bei Zimmertemperatur reversible Zusammenlagerung von Molekülen hat man den Ausdruck Assoziation oder Aggregation geprägt, wobei man sich vorstellt, daß die Zusammenlagerung durch größere oder kleinere Beträge von Restvalenz veranlaßt ist. Von diesem Gebiet vorläufig noch nicht scharf zu trennen ist die Polymerisation mancher stark ungesättigter Verbindungen unter Betätigung von Hauptvalenzen, die gewöhnlich erst bei hoher Temperatur reversibel ist, wenn

nicht pyrogene Zersetzung nach verschiedenen Richtungen erfolgt. Es ist möglich, auch manche Assoziationserscheinungen mit Hauptvalenzen zu formulieren, ein Vorgehen, das von einigen Forschern auf der Düsseldorfer Tagung Deutscher Naturforscher und Ärzte empfohlen, von anderen bekämpft worden ist. Beim Kautschuk kommen wir zu einer besseren Verständigung, wenn wir zwischen Polymerisation und Aggregation im obigen Sinne unterscheiden.

Die Polymerisation des Isoprens kann zu einer offenen Kette oder zu einem Ring von Kohlenstoffatomen führen, die wir abgekürzt je nach der Zahl der Isoprenglieder als  $Is_2, Is_3 \dots, Is_6 \dots, Is_m \dots, Is_x$  bezeichnen, wobei  $Is$  nicht das Isoprenmolekül mit zwei Doppelbindungen, sondern die zweiwertige Isoprengruppe mit der mittleren Doppelbindung



bedeutet, die bei der Polymerisation in die Erscheinung tritt, wenn das Isopren in 1,4 Stellung reagiert. Zahlreiche Anlagerungsreaktionen des Kautschuks ergaben, daß pro Isoprengruppe in diesem Kohlenwasserstoff nur mehr eine Doppelbindung vorhanden ist. Am wichtigsten ist die von Harries studierte Ozonspaltung für den Kautschuk geworden, die seinen sehr einheitlichen Bauplan erkennen läßt. Es entsteht nur Lävulinaldehyd und Lävulinsäure. Wenn wir uns den Kautschuk als eine offene Kette vorstellen, so müßte ein Anfangs- bzw. Endglied der Formel



vorhanden sein, das mit Ozon Aceton bzw. Brenztraubensäure liefern sollte. Auch bei Verarbeitung großer Kautschukmengen konnten diese Stoffe nie gefunden werden. Deswegen kam Harries zu der Ansicht, daß im Kautschuk ein Ringsystem vorliegen müsse. Anfangs nahm er einen aus zwei Isoprengruppen bestehenden Kohlenstoff-Achtring an, der die Fähigkeit zur Aggregation haben sollte. Später zeigte sich, daß ein aus dem Kautschuk-hydrochlorid durch Chlorwasserstoffabspaltung hervorgegangener Isokautschuk bei der Ozonisierung Ketone

mit 11 und sogar 15 Kohlenstoffatomen liefert. Deshalb hielt Harries dann einen Ring aus 4—5, schließlich aus noch mehr Isoprengruppen für wahrscheinlich.

Den von Harries, Leblanc und Kröger u. a. auf das Kautschukgebiet angewendeten Gedanken der Aggregation kann man durch folgendes Gleichgewicht skizzieren.  $m \cdot (Is_x) \rightleftharpoons (Is_x)_m$ , wobei  $Is_x$  das „Stammolekül“ des Kautschuks vorstellt, von dem die Zahl  $m$  zum Aggregat, vielleicht zur „Micelle“ im kolloidchemischen Sinn zusammentreten. Die Hypothese der Aggregation und Desaggregation wird beim Kautschuk nahegelegt durch seinen verschiedenartigen Zustand. Lange gelagerter Kautschuk ist hart und fast unlöslich, technisch mastizierter plastisch und teilweise löslich, bis zur Klebrigkeit „totgewalzte“ in Äther völlig löslich. Im Latextröpfchen ist der Kautschuk zum größten Teil ölig. Das Totwalzen gelingt auch unter Kohlensäure, wobei kein Sauerstoff aufgenommen wird und die Jodzahl völlig unverändert bleibt. Mastizierter Kautschuk muß sich vor der Vulkanisation „erholen“, d. h. durch Lagern wieder einen Teil des verlorenen Nervs zurückgewinnen. All diese Zustandsänderungen sollte die Aggregationshypothese erklären, da man ein Zerreißen des Kohlenstoffskeletts durch die Mastizierwalze nicht annehmen konnte. Heute spielen hier auch Fragen der Koagulation und Verfestigung (Kristallisation) herein.

Die Anlagerung von Wasserstoff an Kautschuk sollte das hydrierte Stammolekül liefern, von dem Harries annahm, daß es destillierbar sein müßte. Er selber sowohl wie Hinrichsen und Kindscher haben sich vergeblich um die Hydrierung bemüht. Sie gelang erst 1922, etwa gleichzeitig Staudinger und Fritsch, sowie mir gemeinsam mit Burkard. Die genannten Autoren hydrierten gewalzten Kautschuk mit Platinmohr bei 270° und 100 Atmosphären Wasserstoffdruck, wir arbeiteten mit sehr verdünnten Kautschuklösungen ( $\%$ )  $< 1$  und Platinmohr bei Zimmertemperatur oder 80°. Das wichtige Ergebnis beider Versuchsreihen ist die Tatsache, daß auch Hydrokautschuk noch ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff ist, wenn die Lösung auch nicht mehr die hohe Viskosität des Kautschuks zeigt. Die Ätherlösung des Hydrokautschuks ist z. B. durch Schottsche Glasfilter filtrierbar. Staudinger

nimmt beim Kautschuk „Makromoleküle“ von mehreren hundert Isoprenen an, während ich noch am Begriffe des Stammoleküls festhalte. Der kalt bereitete Hydrokautschuk ist ziemlich zäh, fast ohne Zersetzung im Hochvakuum destillierbar, ähnlich dem zum Vergleich hergestellten Hexakontan. Das Molekulargewicht des destillierten Hydrokautschuks wurde in schmelzendem Kampher von Fräulein Nielsen zu 12—1600 ermittelt, was einem Skelett von 16—24 Isoprenen entsprechen würde. Diese Zahl hat deshalb ein besonderes Interesse, weil auch die verschiedensten Präparate von reinem Kautschuk selbst in Kampher als Lösungsmittel, kryoskopisch nach Rast geprüft, erhebliche Depressionen geben, die auf die gleiche Molekülgröße 1200—1800 führen. Diese Zahlen sind von der Verdünnung unabhängig und nicht auf Zersetzung des Kautschuks zurückzuführen. Es muß noch bemerkt werden, daß die Hydrierung in der Kälte nicht immer gleich verläuft und auch von der verwendeten Kautschukfraktion abhängig ist. Mit Koch habe ich einmal destillierten Hydro-Kautschuk vom Molekulargewicht 600—700 erhalten, der völlig gesättigt war. Werte zwischen 700 und 1200 sind nie aufgetreten. Man kann noch im Zweifel sein, ob das Stammolekül nicht die mittlere Größe 600—700 hat und die Zahlen 12—1400 einem Doppelmolekül zukommen.

Wenn man nach Harries und Evers Kautschukhydrochlorid mit Zink und Chlorwasserstoff behandelt, so entsteht nicht, wie diese Autoren glaubten, ein Hydrokautschuk. Staudinger konnte zeigen, daß dabei, wie auch beim Erhitzen von Kautschuk auf hohe Temperaturen, Cyklisierung eintritt, wodurch Doppelbindungen verschwinden. Diese Isomerisation wirkt auch bei den hohen Hydrierungstemperaturen von Staudinger und Fritschl störend mit. Bei meinem Verfahren tritt, wenn die Hydrierung glückt, keine Cyklisierung ein. Es kommt aber unter der Einwirkung des Platinkatalysators, der für die Konstitutionsbestimmung vielleicht nicht so ganz harmlos ist, und unter der gleichzeitigen Wirkung des Wasserstoffs vor, daß die ganze Reaktion in der Richtung der Isomerisation (= Cyklisierung) verläuft. In zwei Fällen ging die Cyklisierung so weit, daß der erhaltene Cyklokautschuk mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr gab, wenn er auch Brom noch etwas entfärbte. Ein Versuch, mit Platinmohr unter Stickstoff zu

cyklisieren, verlief negativ. Auch halb hydrierte, aber doch schon gesättigte (weil zur Hälfte cyclisierte) Körper, treten bei der Kautschukhydrierung auf. Besonders störend ist die Eigenschaft des Platins, mit Kautschuk als Schutzkolloid bei der Hydrierung in kolloidale Lösung zu gehen und dabei ungeheure Wasserstoffmengen zu absorbieren, manchmal 3—4 l auf 5 g. Das kolloidal gelöste Platin ist nur durch umständliche Klärmaßnahmen von der Hydrokautschuklösung zu trennen. Solcher Hydrokautschuk, der kolloidales Platin enthält, ist luftempfindlich.

Bei den früheren Untersuchungen ist immer der umgefällte und von Harzen durch Azeton befreite Rohkautschuk verwendet worden. Ich habe mit Koch zuerst versucht, den Kautschuk zu fraktionieren, um über die Einheitlichkeit des Materials Aufschluß zu gewinnen. Wenn man in Benzol löst und nachher, wie wir angaben, fraktioniert fällt, so ist es, wie Herr Dr. Miedel festgestellt hat, sehr schwer, das Eiweiß vollkommen abzutrennen, da es mit dem Schutzkolloid Kautschuk auch in organische Solvenzien hereingeht und durch mehrere Fraktionierungen mitläuft. Dagegen ist die Alkalireinigung wirksam. Am besten setzt man sie vor die Fraktionierung und behandelt konservierten Kautschukmilchsaft bei 50° mit 2%iger Natronlauge während mehrerer Tage, abends läßt man den Milchsaft aufrahmen, erneuert anderen Tags die Lauge und trennt schließlich deren letzte Reste durch Dialyse ab. Der so gereinigte Milchsaft ist reiner, stickstoffreier Kohlenwasserstoff, das Verfahren wurde mit Herrn Hans Pahl ausgearbeitet, der Fortschritt der Reinigung durch Messung der Absorptionskurve im Ultraviolett durch Herrn Prof. Scheibe (Erlangen) verfolgt. Reiner Kautschuk zeigt bei Wellenlängen über 230—240  $\mu$  keine Absorption mehr und hat sein Maximum bei  $\log k = 3,9$  unterhalb 200  $m\mu$ .

Mit dem gereinigten Alkalikautschuk, der, sowohl nach der Extinktion wie nach der Hydrochloridbildung zu urteilen, in bezug auf die Doppelbindungen noch intakt ist<sup>1)</sup>, wurde die Fraktionierung in der Weise vorgenommen, wie sie neuerdings

---

1) Er zeigt genau dieselben Extinktionswerte wie besonders reiner von uns gewonnener Feuchterscher „Diffusionskautschuk“ aus Crêpe.

Feuchter im Anschluß an Caspari vorgeschlagen hat, nämlich durch fraktioniertes Lösen und nicht durch vorheriges Lösen und dann fraktioniertes Fällern. Feuchter erhielt mit etwa 78—82% Ausbeute einen „Diffusionskautschuk“, in dem er den Träger aller Kautschukeigenschaften sieht, der Rest, Gelskelett genannt, enthält alle Verunreinigungen des Kautschuks, so daß es fraglich erschien, ob hier nicht bloß Verunreinigungen mit adsorbiertem Kautschuk vorliegen.

Uns interessierte gerade dieser in Äther unlösliche „Rest“, und unser gereinigter Alkalikautschuk gab uns die Möglichkeit, diesen Rest, dessen Menge bis 40% der Gesamtmasse betragen kann, in reiner Form (Gelkautschuk) zu isolieren und festzustellen, daß er auch der Formel  $(C_5H_8)_x$  entspricht. Diese Feststellung hat großes Interesse für die Zweiphasentheorie des Kautschuks, die auch dessen Elastizität erklären will. Freundlich und Hauser haben nachgewiesen, daß die Latexkügelchen aus einer festen, elastischen Haut bestehen, in der viskoser flüssiger Kohlenwasserstoff eingeschlossen ist. Die Hüllsubstanz ist im gewalzten Kautschuk in der ursprünglich flüssigen Hauptmasse dispergiert und teilweise gequollen. Der Gelkautschuk stellt jedenfalls zu einem guten Teil die schwerer lösliche Hüllsubstanz in reiner Form dar, von der wir jetzt wissen, daß sie auch reiner Kautschuk ist, optisch dem ätherlöslichen vollkommen gleich. Ein Unterschied besteht in der Löslichkeit, ein anderer im Verhalten gegen Tetranitromethan. Solkautschuk liefert einen Tetranitromethankörper, in dem auf 6 Isoprene ein Tetranitromethan kommt. Beim Gelkautschuk trifft indes schon auf 5 Isoprene ein Tetranitromethan.

Die Untersuchung des Gelkautschuks hat es uns auch ermöglicht, der Frage der sogenannten Desaggregation experimentell näher zu treten. Ist doch offenbar der Gelkautschuk die „unlösliche Form“ des Kautschuks. Er läßt sich, wie wir fanden, durch Totwalzen ätherlöslich machen, aber auch durch Dauerbehandlung mit Lösungsmitteln. Diese Lösung wird sehr beschleunigt durch den Zusatz gewisser Basen, wie Piperidin, Äthylamin, Trimethylamin u. a. Diese Erscheinung dürfte für die Vorgänge bei der Vulkanisation, beim Walzen und Lösen auch von Wichtigkeit sein, da ja die Vulkanisationsbeschleuniger größtenteils basischer Natur sind. Die primäre Heißvulkanisation

zu Weichgummi ist — nebenbei bemerkt — höchstwahrscheinlich ein kolloidchemischer Vorgang, bei dem Schwefel zunächst nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße vom Kautschuk chemisch gebunden wird.

Zum Schluß muß ich noch die kristallographische Seite des Kautschukproblems kurz berühren. Ich habe gemeinsam mit Koch vor 2 $\frac{1}{2}$  Jahren einen kristallisierten Kautschuk aus smoked sheet in geringer Menge erhalten und beschrieben. Ein halbes Jahr darauf veröffentlichte Katz die hochinteressante Tatsache, daß jeder gedehnte Kautschuk ein sehr deutliches Faserdiagramm gibt, also kristallisierte Substanz enthält. Hauser und Mark haben das große Verdienst, neuerdings diese Tatsache systematisch untersucht und die Diagramme auch ausgewertet zu haben. Sie fanden, daß sich die beobachteten Interferenzen aus einer rhombischen Kristallform des Kautschuks ableiten lassen, und vermuten, daß der Elementarkörper 4 oder 8 Isoprenreste oder jedenfalls ein Vielfaches von 4 enthält. Sie sehen, daß die Röntgenographen dem Organiker noch einiges zu tun übrig lassen. Im ungedehnten Kautschuk dürfte die kristallisierte Phase durch Quellen in der amorphen unsichtbar geworden sein.

Die Erforschung des Kautschuks ist ein so vielgestaltiges Problem, daß sie die stete Zusammenarbeit des Organikers mit dem Kolloidchemiker und Röntgenographen erfordert. In der Vielheit der wissenschaftlichen und technischen Fragen, die uns der Kautschuk zu lösen aufgibt, beruht sein universelles Interesse.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1926-1927

Band/Volume: [58-59](#)

Autor(en)/Author(s): Pummerer Rudolf

Artikel/Article: [Über Kautschuk. 335-341](#)