

belebung des gebrauchten Reinigungskalkes. Man sucht hier nicht, wie dies früher geschah, den Kalk in Ziegel zu formen und dann als Stücke zu brennen, sondern man lässt ihn in Öfen herabrieseln, die den bekannten Gerstenhöfer'schen Schüttöfen für Staubkies ähnlich sind. Statt der Thonprismen besitzen sie dreikantige, in Lagern bewegliche Eisenstäbe; die Menge des herabfallenden Kalkes wird durch Drehen der Dreikant-Stäbe regulirt und dadurch ein genügendes Brennen gesichert. Der Ofen schien gut zu gehen; doch befand sich die Sache noch im Versuchsstadium. In Williamsburgh soll ein ähnlicher Apparat arbeiten, bei dem die oben abgehenden Gase noch zur Feuerung eines Dampfkessels ausgenutzt werden.

## Über die Vulcanisirung des Kautschuks.

Von

Dr. Carl Otto Weber.

[Schluss von S. 116.]

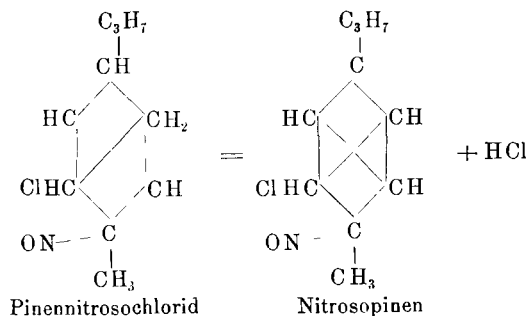
Die Reinigung des Reactionsproductes wurde auf folgende Weise bewirkt. Der gelatinöse Kolbeninhalt wurde in einen Beutel aus Seidengaze gebracht und unter Benzol mit der Hand durch die Gaze gepresst, eine Operation, die keine Schwierigkeit bietet, da das Reactionsproduct nicht mehr klebrig ist. Man erhält dasselbe auf diese Weise in der Form einer feinflockigen Masse. Das nicht in Reaction getretene Schwefelchlorür löst sich hierbei in dem Benzol, und es ist kaum nöthig zu bemerken, dass letzteres ebenfalls wasserfrei sein muss, da sonst eine Zersetzung des überschüssigen Schwefelchlorürs und damit Verunreinigung des Reactionsproductes unvermeidlich ist. Da Wasser aus Schwefelchlorür den Schwefel in einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Form abscheidet, so kann ein auf diese Weise verunreinigtes Reactionsproduct von diesem Schwefel nachträglich nicht durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff befreit werden. Ebenso wenig aber durch Behandlung mit Alkalien, die, wie in der Folge gezeigt werden wird, auf das reine Vulcanisationsproduct anderweitig einwirken. Die erhaltene flockige Masse wird von dem Benzol rasch durch Seidengaze abfiltrirt und mit reichlichen Mengen warmen, wasserfreien Benzols gewaschen, sodann in einen Soxhletextractor gefüllt und mit Schwefelkohlenstoff während 10 bis 12 Stunden extrahirt, aus dem Extractor ohne Weiteres in absoluten Alkohol eingetragen, auf das Wasserbad gebracht,

die Flasche mit einem Kühler verbunden und etwa die Hälfte des angewandten Alkohols abdestillirt, oder bis im Destillat sich mittels der Phenylhydrazinreaction höchstens noch Spuren von Schwefelkohlenstoff nachweisen lassen. Man filtrirt dann den Flascheninhalt, preest den Filtrerrückstand zwischen Filtrirpapier und trocknet im Vacuum; man erhält so das Reactionsproduct in der Form eines zarten gelblichweissen Pulvers. Wird vor dem Trocknen nicht jede Spur Schwefelkohlenstoff aus dem Reactionsproducte entfernt, so erhält man dasselbe in der Form einer hornartigen, sehr harten und unzerreiblichen Masse.

Der so erhaltene Körper ist absolut unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. Dieselben verhalten sich aber doch verschieden gegen denselben. Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin, Aceton, Äthyläther, Äthylacetat, Amylacetat, Eisessig, Essigsäureanhydrid sind ganz wirkungslos. Die Benzolkohlenwasserstoffe, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, die über 110° siedenden Petroleumkohlenwasserstoffe, Terpentinöl und sämtliche Terpene, Cymol und die ätherischen Öle verursachen ein mehr oder weniger bedeutendes Schwellen des Körpers. In keinem Falle tritt in der Kälte oder in mässiger Wärme auch nur theilweise Lösung ein. Beim anhaltenden Erhitzen auf Temperaturen von 140° und höher tritt jedoch, besonders mit Mesitylen, Cumol, Cymol, den hochsiedenden Petroleumkohlenwasserstoffen und sämtlichen Terpenen mehr oder weniger vollständige Lösung ein (vgl. Henriques a. a. O.). Ich bezweifle aber, ob hier die Lösung dieses Reactionsproductes nicht eine Folge von Zersetzung desselben ist, da sich aus diesen sogenannten Lösungen der ursprüngliche Körper nicht wieder gewinnen lässt. Schon der Umstand, dass der Körper an und für sich verhältnissmässig empfindlich gegen Hitze ist, macht es unwahrscheinlich, dass derselbe in den siedenden Lösungen der genannten Stoffe unverändert in Lösung gehen kann. Erhitzt man nämlich den Körper im Trockenschrank auf 80°, so macht sich bereits Zersetzung desselben unter Abspaltung von Salzsäure bemerkbar. Bei 120° geht die Zersetzung unter massenhafter Abspaltung von Salzsäure vor sich, und es hinterbleibt ein brauner, krümeliger Körper. Die Analyse des ursprünglichen Productes ergab die folgenden Zahlen:

	I	II	ber. für $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$
C	43,61	43,51	44,28
H	6,21	6,14	5,90
S	23,88	23,81	23,62
Cl	25,97	26,11	26,19

Das bemerkenswertheste Resultat dieser Analysen ist zunächst die Thatsache, dass das Vulcanisationsproduct S und Cl in molecularem Verhältniss enthält, also genau wie dieselben im Chlorschwefel  $S_2Cl_2$  enthalten sind und ganz analog dem Äthylen- und Amylenchlorosulfid und den durch Einwirkung von Chlorschwefel auf die Glyceride der ungesättigten Fettsäuren dargestellten Chlorosulfiden (Kautschuksurrogaten). Der mit Chlorschwefel vulcanisirte Kautschuk ist also ein Additionsproduct des ungesättigten Kautschukkohlenwasserstoffes, für den ich den passenden Namen Polypren in der Folge benutzen werde, und Chlorschwefel. Vulcanisirter Kautschuk ist also Polyprensulfochlorid. Wie bereits erwähnt, enthält dieser Körper das Chlor nur lose gebunden, indem dasselbe schon bei mässigem Erhitzen in der Form von Chlorwasserstoff entweicht. Ebenso wirkt längeres Kochen mit Kaliumalkoholat Salzsäure abspaltend und nicht substituierend. Es ist dies ganz analog der von Henriques<sup>19)</sup> festgestellten Rückverwandlung der Kautschuksurrogate in ungesättigte schwefelhaltige Körper bez. Fettsäuren unter Abspaltung von Salzsäure und ferner ganz unmittelbar vergleichbar der Salzsäureabspaltung aus den Terpenitrosochloriden, wie z. B.:



Die Analyse des während mehrerer Stunden mit Kaliumalkoholat gekochten Polyprensulfochlorids ergab die folgenden Zahlen:

	I	II	berechnet für $C_{10}H_{14}S_2$
C	59,88	59,93	60,60
H	7,21	7,47	7,07
S	32,11	32,07	32,32

Das erhaltene Product ist also unzweifelhaft Polyprensulfid, das keine Spur von Chlor mehr enthält. Es entsteht nun sofort die Frage, ob dieses entchlorte Vulcanisationsproduct die charakteristischen Eigenschaften des vulcanisirten Kautschuks verloren hat, da nach Thomson (a. a. O.), wie auch nach Terry (a. a. O.) dem Chlor und nicht dem Schwefel des Schwefelchlo- rurs dessen Vulcanisationswirkung zuzu-

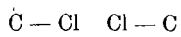
schreiben ist. Thatsächlich aber ändert diese Chlor- bez. Salzsäureabspaltung das Vulcanisationsproduct so wenig, dass die stattgehabte Reaction sich nur durch Analyse nachweisen lässt. Das Polyprensulfid besitzt in seinem ganzen physikalischen und chemischen Verhalten die Eigenschaften vollkommen vulcanisirten Kautschuks, nämlich absolute Unlöslichkeit und ausserordentlich hohe Beständigkeit. Während das Chlor des Polyprenchlorosulfids sich mit grösster Leichtigkeit abspalten lässt, ohne dass der Kohlenstoffkern hierbei angegriffen würde, ist die Schwefelabspaltung nur bei vollkommener Zerstörung des Baues des Molecüls möglich. So lange also unter der Vulcanisation des Kautschuks eine Umwandlung desselben in einen nicht klebenden, innerhalb eines weiten Temperaturintervalles constant elastischen und chemisch fast ganz indifferenten Körpers verstanden wird, kann die Vulcanisationswirkung des Chlorschwefels unmöglich dem nur lose gebundenen Chlor, sondern nur dem Schwefel zugeschrieben werden. Es ist ganz unverständlich, warum weder Thomson, noch Terry, und ebenso wenig Burghardt ihre Behauptung durch eine Untersuchung der Halogenderivate des Kautschuks prüften. Sie hätten dann gefunden, dass obgleich die Chloradditionsproducte und in etwas geringerem Grade die Bromadditionsproducte des Kautschuks in ihren physikalischen Eigenschaften dem vulcanisirten Kautschuk ausserordentlich nahe kommen, diese Producte sich von demselben chemisch auf das Bestimmteste durch die Leichtigkeit unterscheiden, mit der sie ihr gesamtes Halogen unter den verschiedenartigsten Bedingungen verlieren<sup>20)</sup>. Da der Austritt des Halogens, soweit ich denselben näher untersuchte, stets in der Form von Halogenwasserstoff erfolgt, so führt diese Abspaltung nicht wieder zu Kautschuk, sondern zu einem Kohlenwasserstoff, der zum Kautschuk in ähnlicher Beziehung steht, wie das Cymol zu den Terpenen. Im zweiten Theil dieser Abhandlung soll auf die Halogenderivate des Kautschuks ausführlich zurückgekommen werden.

Aus den oben angeführten Analysen ergibt sich für das Polyprensulfochlorid und das Polyprensulfid die Formel  $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$  und  $C_{10}H_{14}S_2$ . Ob diese Formeln die wirkliche Moleculargrösse dieser Körper darstellen, lässt sich direct nicht ermitteln, da dieselben weder unzersetzt flüchtig, noch irgendwie löslich sind. Thatsächlich lässt

<sup>20)</sup> und vielleicht noch mehr durch ihre grosse Löslichkeit in Chloroform, welche unendlich viel grösser ist als die des Kautschuks selbst.

<sup>19)</sup> Chemzg. 1893, 635.

sich aber aus rein chemischen Gründen mit Bestimmtheit sagen, dass jene Formeln den wirklichen Moleculargewichten auch nicht annähernd entsprechen können, da sonst die Molecularformel des Kautschuks selbst  $C_{10}H_{16}$  sein müsste, was sicher unmöglich ist. Die Eingangs dieses Abschnittes erwähnte Anlagerung des Schwefelchlorürs an ungesättigte Kohlenwasserstoffe zeigte, dass dieselbe nur in der Weise stattfinden kann, dass zwei Molecüle des Kohlenwasserstoffs durch ein Doppelatom Schwefel verkuppelt werden



so dass also selbst bei Einwirkung von Chlorschwefel auf Terpene<sup>21)</sup> Körper von der Minimalmoleculargrösse  $C_{20}H_{32}$  entstehen müssen. Nun hat aber ferner Henriques in seinen Studien über die Analyse der Kautschukwaaren (a. a. O.) gezeigt, dass von zwei, aus reinem Paragummi bestehenden und mit Chlorschwefel vulcanisirten Kautschukblättern das 5 Proc. Schwefel enthaltende Blatt übervulcanisirt war, während das zweite, 0,5 Proc. Schwefel enthaltende untervulcanisirt war. Das oben beschriebene Polyprensulfochlorid enthält aber 23,8 Proc. Schwefel und besteht aus genau gleichen Theilen Kautschuk und Chlorschwefel. Ein derartiges Product wird technisch also nie erzielt, da es einer Zerstörung des Kautschuks für praktische Zwecke gleichkäme. Es entsteht nun die Frage, ist ein mit Chlorschwefel technisch vulcanisirter Kautschuk mit einem Maximalgehalt von ungefähr 5 Proc. Schwefel ein homogener Körper oder lediglich als eine Lösung einer entsprechenden Menge (etwa 20 Proc.) unseres Polyprensulfochlorids,  $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ , in unverändertem Kautschuk zu betrachten?

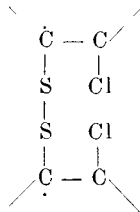
Zur Entscheidung dieser Frage wurden 5 g reiner Parakautschuk in 1000 cc reinem, wasserfreiem Benzol gelöst und zu dieser Lösung 5 g reines Schwefelchlorür gesetzt. In Folge der starken Verdünnung trat die Reaction sehr langsam ein. Nach dreistündigem Stehen war jedoch kein freies Chlorür mehr nachweisbar, doch wurde die gebildete dünne, gelatinöse Masse über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen wurden 400 cc = 2 g des ursprünglich benutzten Kautschuks in Alkohol eingetragen und das ausgeschiedene Polyprensulfochlorid in der früher angegebenen Weise gereinigt.

<sup>21)</sup> Das Studium der Einwirkung von  $S_2Cl_2$  auf Terpene behalte ich mir vor.

Eine Schwefelbestimmung in demselben ergab 23,78 Proc. Schwefel, es war also der Kautschuk in normaler Weise in das Sulfochlorid  $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$  umgewandelt worden. Zu den übrig gebliebenen 600 cc der dünn gallertigen Reaktionsmasse wurde nun eine Lösung von 22,5 g reinem Kautschuk in 200 cc Benzol hinzugefügt und die Masse anhaltend durchgerührt. Die gelatinöse Beschaffenheit des Reaktionsgemisches verschwand hierbei fast gänzlich und die Mischung, welche einen dicken Syrup darstellte, wurde in absoluten Alkohol eingetragen. Der hierbei entstehende voluminöse Niederschlag war von Polyprensulfochlorid äusserlich nicht zu unterscheiden. Derselbe wurde von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, der Filtrückstand, kleine, zarte Klümpchen, wieder in absoluten Alkohol eingetragen und, wie früher, das demselben anhängende Benzol durch Destillation verjagt. Der Rest des Alkohols wurde abfiltrirt und der Filtrückstand getrocknet. Derselbe war nach dem Trocknen ziemlich elastisch, der bei der Analyse gefundene Schwefelgehalt war 4,96 Proc., also ungefähr identisch mit Henriques' hochvulcanisirtem Kautschukblatt. Es fragt sich nun, ob wir es hier in der That mit einem homogen vulcanisirten Product zu thun haben. Zur Entscheidung dieses Punktes wurde der Körper in Benzol eingetragen. Nach 18stündigem Stehen war vollkommene Lösung eingetreten. Dieselbe wurde stark verdünnt und sodann im Heisswassertrichter filtrirt. Das Filtrat war krystallhell, während die Lösung trübe war. Auf dem Filter blieb ein schlammiger Rückstand, der nach wiederholtem Waschen mit warmem Benzol abgenommen und getrocknet wurde und dann weissliche, ziemlich leicht zerreibliche Stückchen bildete. Es wurden im Ganzen 5,8 g dieses Körpers erhalten, dessen Schwefelgehalt zu 23,44 Proc. gefunden wurde. Es ist kein Zweifel möglich, dass hier die Gesamtmenge des mit der Kautschuklösung gemischten Polyprensulfochlorids vorliegt; dies wird ferner bestätigt, dass das daneben erhaltene Filtrat reinen, unveränderten Parakautschuk enthält, der gänzlich frei von Schwefel und Chlor ist. Hiermit ist festgestellt, dass ein Gemenge von Polyprensulfochlorid und Kautschuk sich lediglich wie ein derartiges Gemenge und nicht wie vulcanisirter Kautschuk verhält. Daraus aber folgt nothwendig, dass mit Chlorschwefel vulcanisirter, höchstens 5 Proc. Schwefel haltender Kautschuk ein in dem Sinne einheitlicher Körper sein muss, dass er neben mit Schwefel bez. Chlor vereinigt

ten Kautschukmoleculen keinen unverbundenen Kautschuk mehr enthält.

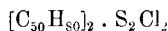
Zunächst war es deshalb wichtig festzustellen, dass mit einer 5 Proc. Schwefel entsprechenden Menge Schwefelchlorürs homogen vulcanisirter Kautschuk von obigem, in analytischer Beziehung damit identischem Gemenge bestimmt verschieden ist. Zu diesem Zwecke wurden 25,5 g reiner Parakautschuk in 1000 cc Benzol gelöst und zu der klaren Lösung 3 g Schwefelchlorür gefügt und die Mischung tüchtig durchgerührt. Dieselbe begann schon nach wenigen Minuten sich zu verdicken. Sie wurde nach mehrstündigem Stehen in absoluten Alkohol eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, in bekannter Weise von anhängendem und eingeschlossenem Benzol befreit und schliesslich im Vacuum getrocknet. Eine Schwefelbestimmung ergab 5,11 Proc. Schwefel und es ist der Körper in seiner Zusammensetzung daher identisch mit der soeben beschriebenen Mischung von Polyprensulfochlorid und Kautschuk. Er besitzt aber eine viel bedeutendere Elasticität als diese Mischung und unterscheidet sich von derselben grundsätzlich durch seine absolute Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln. Zwar schwellen dieselben diesen Körper etwas auf<sup>22)</sup>, aber eine Lösung tritt nie, auch nur theilweise ein. Es ist daher ganz unzweifelhaft, dass dieses nur 5,11 Proc. Schwefel haltende Vulcanisationsproduct im Gegensatz zu jener Mischung ein homogenes Product ist und selbst eine bestimmte chemische Verbindung, verschieden von dem Sulfochlorid  $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ , repräsentirt. Die einzig mögliche Erklärung hierfür ist, dass der Kautschuk eine erhebliche Anzahl von Äthylverbindungen besitzt, die successiv mit Chlorschwefel in Reaction treten und eventuell zu multiplen Conjugationen von der Structur



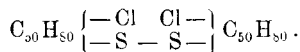
führen unter Zunahme der Härte und chemischen Indifferenz des Vulcanisationsproductes. Dieser unabweisbare Schluss erscheint mir von erheblichem Interesse für die Theorie der Hartgummifabrikation.

<sup>22)</sup> Das Aufschwellen selbst der unlöslichsten Kautschukderivate in Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpen ist eine charakteristische Eigenschaft derselben.

Eine einfache Berechnung zeigt nun, dass ein 5 Proc. Schwefel enthaltendes Vulcanisationsproduct einer Verbindung vom Moleculargewicht 1300 entspricht und dieses stimmt fast genau auf einen Körper von der Formel  $C_{100}H_{160}S_2Cl_2$ . Unter Berücksichtigung des wiederholt erläuterten Mechanismus der Anlagerung des Schwefelchlorürs an den Kautschuk ist diese empirische Formel aufzulösen in



oder



Also mit anderen Worten, das Moleculargewicht des Kautschuks muss hiernach zu  $C_{50}H_{80}$  angenommen werden. Das würde ein niedrigst mögliches Vulcanisationsproduct mit einem Schwefelgehalt von 4,28 Proc. ergeben.

Ein Vulcanisationsproduct von diesem Schwefelgehalt wurde hergestellt, indem eine Lösung von 90,97 g reinstem Parakautschuk in 4500 cc absolut trockenem Benzol mit einer Lösung von 9,03 Schwefelchlorür in 100 cc trockenem Benzol versetzt wurde. Die Reaction begann schon nach wenigen Minuten und war nach einer Viertelstunde anscheinend beendet, doch wurde die Reaktionsmasse vor der Weiterbehandlung einige Stunden stehen gelassen. Die Kautschuklösung bildete nun eine äusserst elastische Gallerte und besass nicht die Spur von Klebrigkeit mehr. Diese Gallerte wurde sodann durch Seidengaze in Alkohol gepresst, wobei sie sich in Form zäher, sehr elastischer Stückchen von faseriger Beschaffenheit abschied. Die ausgeschiedene Masse wurde behufs vollständiger Verdrängung des Benzols wiederholt mit Alkohol digerirt und schliesslich getrocknet.

Das so erhaltene Präparat enthielt 4,26 Proc. Schwefel und 4,71 Proc. Chlor und besitzt die Eigenschaften eines vorzüglich vulcanisirten Kautschuks, nämlich einen ganz ausserordentlichen Grad der Elasticität, die sich auch innerhalb eines weiten Temperaturintervalls nur sehr wenig ändert. In den bekannten Lösungsmitteln für Kautschuk quillt dieses Präparat ausserordentlich, aber Lösung tritt nie, auch nur theilweise ein<sup>23)</sup>. Es liegt also hier unzweifelhaft ein keinen freien Kautschuk mehr enthaltendes Kaut-

<sup>23)</sup> Während beispielsweise Kautschuk beim Befeuchten mit Benzol in Folge dessen Lösungswirkung sofort schleimig wird, fühlt sich das in Benzol stark gequollene Vulcanisationsproduct auch nach wochenlangem Stehen in Benzol völlig „trocken“ an.

schukderivat  $C_{100}H_{160}S_2Cl_2$  oder vielmehr  $(C_{50}H_{80})_2S_2Cl_2$  vor. Dem früher beschriebenen Vulcanisationsproduct mit 23,6 Proc. Schwefel muss daher die Formel  $(C_{50}H_{80})_2(S_2Cl_2)_{10}$  zukommen, so dass zwischen diesen beiden Endproducten acht weitere Vulcanisationsstufen möglich sind, deren jede ein Kautschukderivat von bestimmter Zusammensetzung repräsentirt, und es wird eine Aufgabe von hohem technischen Interesse sein, die Eigenschaften der sämtlichen 10 Polyprenchlorosulfide eingehend zu ermitteln, da es unzweifelhaft ist, dass der Verwendung eines Kautschukartikels dessen Vulcanisationsgrad angepasst sein sollte. Dies ist ein Punkt, der dem Fabrikanten durchaus nicht unbekannt ist, dem aber noch lange nicht die Aufmerksamkeit geschenkt wird, die derselbe verdient. Dies nicht zum geringsten aus dem Grunde, weil der Vulcanisationsvorgang selbst bisher garnicht verstanden oder direct missverstanden wurde und auch dementsprechend die Mittel und Wege, um jederzeit einen bestimmten Vulcanisationsgrad zu erreichen, im höchsten Grade verbesserungsfähig sind. Ich muss mir versagen, jene oben erwähnten, den 10 Polyprenchlorosulfiden entsprechenden Vulcanisationsproducte hierin ihrer technischen Bedeutung eingehend zu besprechen, da dies für sich selbst der Gegenstand einer ausgedehnten Arbeit sein würde und es mir in vorliegender Arbeit nur daran liegt, den Grund zu legen für die Bearbeitung derartiger technischer Punkte auf wissenschaftlicher Basis. Darauf hinweisen will ich aber, dass momentan die Kautschukwarenfabrikation von der Schwefelchlorürvulcanisation nur beschränkten Gebrauch machen kann, da die Durchvulcanisation dickerer Kautschukschichten und selbst eine homogene Vulcanisation dünner Schichten bei der energischen Wirkung des Schwefelchlorürs auf Kautschuk nicht möglich ist. Trotzdem möchte ich jetzt schon die Ansicht aussprechen, dass die Vulcanisationsmethode der Zukunft für alle Artikel ein aus der Schwefelchlorürvulcanisation heraus entwickeltes Verfahren sein wird, dem gegenüber die Heissvulcanisation mit Schwefel sich nicht wird halten können, vermuthlich selbst nicht in der Hartgummifabrikation.

Ich verhehle mir nicht, dass das im Vorstehenden zu  $C_{50}H_{80}$  angegebene Moleculargewicht des Kautschuks, obgleich vom chemischen Standpunkt aus gegen die Ableitung dieser Zahl wenig einzuwenden sein dürfte, doch so lange noch der Bestätigung bedürftig erachtet werden muss, bis eine der bekannten Methoden zur Bestimmung

des Moleculargewichts endgiltiges Material zur Beurtheilung dieser wichtigen Frage beibringt. Zwar haben Gladstone und Hibbert (a. a. O.) Moleculargewichtsbestimmungen des Kautschuks mit Hilfe der Gefrierpunktmethode ausgeführt, aber die beobachtete Depression des Gefrierpunktes war so gering, dass sich hieraus ein Moleculargewicht berechnet, das mindestens das Hundertfache von dem der normalen Terpene  $C_{10}H_{16}$  ist. Es schien mir deshalb von Interesse, diese Bestimmung des Moleculargewichts zu wiederholen und gleichzeitig mittels der Siedepunktmethode zu controliren.

Die erhaltenen Resultate sind sehr unbefriedigend. Sowohl die Gefrierpunkts- wie auch die Siedepunktverzögerungen, die mit Lösungen der verschiedensten Concentration erhalten werden, sind so ausserordentlich gering, dass sich daraus ein ganz fabelhaftes Moleculargewicht berechnet. Dies ist zweifellos der colloidalen Beschaffenheit dieser Lösungen zuzuschreiben, da Ostwald<sup>24)</sup>, Lüdeking<sup>25)</sup> u. a. nachgewiesen haben, dass die Lösungen colloidaler Substanzen nur fast unmessbar geringe Gefrier- und Siedepunktverzögerungen aufweisen. So lange es also nicht gelingt, gut lösliche und nicht colloidale Polypren-derivate darzustellen, dürfte die Aussicht, das Moleculargewicht des Polyprens auf physikalischem Wege zu ermitteln, sehr gering sein. Die auf chemischem Wege abgeleitete Formel  $C_{50}H_{80}$  kann also, streng genommen, vorläufig nur einen Minimalwerth repräsentiren, und das wirkliche Moleculargewicht des Polyprens wäre dann ein Multiplum jener Formel. Ich erwarte, bald in der Lage zu sein, diesen wichtigen Punkt definitiv zu entscheiden.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Einwirkung des Chlorschwefels auf Polypren verläuft in derselben Weise, wie die Einwirkung von Chlorschwefel auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, das heisst, es werden zwei Molecüle Polypren durch ein oder mehrere Doppelatome Schwefel verkettet, unter Lösung von ebenso vielen Äthylenbindungen in jedem Polyprenmolecül, als die Anzahl der in Reaction tretenden Molecüle Chlorschwefel beträgt.

2. Es existiren mindestens zehn Polyprensulfchloride, in denen je 2 Molecüle Polypren durch ein bis zehn Doppelatome Schwefel verkettet sind.

<sup>24)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 1885, I., 527.

<sup>25)</sup> Ann. Phys. Chem. 1888, 35, 562.

3. Die Vulcanisirung des Kautschuks mittels Chlorschwefel beruht auf der Bildung dieser Polypren-sulfchloride. Der Vulcanisationszustand des Kautschuks beruht in den zwei Polypren-molecule ein- oder mehrfach verkettenden Doppel-atomen Schwefel. Das nebenbei noch addirte Chlor des Chlorschwefels ist für den Vulcanisationszustand unwesentlich, obgleich es zu dessen Zustandekommen indirect beiträgt, indem es die Ursache der Reactionsfähigkeit des Schwefels im Chlorschwefel ist.

4. Die Methode der praktischen Vulcanisation mit Chlorschwefel ist in ihrer gegenwärtig ausgeübten Form sehr unvollkommen, da sie eine homogene Vulcanisation des Kautschuks absolut ausschliesst. Ein Verfahren zur homogenen Vulcanisirung des Kautschuks mittels einer auf der Wirkungsweise des Chlorschwefels basirten Reaction wäre von unberechenbarem technischen Werth.

## Über den Nachweis der Borsäure, insbesondere in der Weinasche.

Von

Dr. P. Kulisch.

Für den Nachweis der Borsäure in der Weinasche sind von M. Ripper (Weinbau und Weinhandel, 1888, VI, 331) ausführliche Mittheilungen gemacht. Seine Methode weicht von den älteren Vorschriften für die Prüfung auf Borsäure darin ab, dass er, um den störenden Einfluss der Eisensalze und anderer Verbindungen zu beseitigen, nur ganz schwach gefärbtes Curcumapapier anwendet. Auch gibt er an, dass die Empfindlichkeit der Reaction wesentlich gesteigert werde durch einen grösseren Überschuss von Salzsäure in der zu prüfenden Lösung<sup>1)</sup>. Seine Vorschrift geht dahin, dass man die Asche von 25 bis 50 cc Wein in 10 cc destillirten Wasseis aufnehmen und mit 2 cc Salzsäure 1,19 versetzen soll. Die so erhaltene Lösung ist mit Curcumapapier in bekannter Weise zu prüfen.

Ich habe, genau nach diesen Angaben arbeitend, selbst in der Asche von 50 cc Wein die Borsäure bisweilen nicht auffinden können, in sehr vielen Fällen war die Rothfärbung des Curcumapapiers und die nach Behandlung mit Alkalien sich einstellende blauschwarze Farbe so gering, dass die Anwesenheit von Borsäure zweifelhaft blieb. Dies gab mir Veranlassung, die Methode eingehender zu prüfen, wobei ich in mehreren

Punkten zu Ergebnissen gekommen bin, die von den Behauptungen Ripper's abweichen.

Zunächst habe ich gefunden, dass die Empfindlichkeit der Reaction viel weniger von der Gegenwart grösserer Salzsäuremengen, als von der Concentration der Lösung abhängig ist. Daher ist es unzweckmässig, die Asche, welche auf Borsäure geprüft werden soll, erst in 10 cc Wasser aufzunehmen. Ich erhielt in allen Weinen eine deutliche, oft sogar sehr starke Reaction, wenn die Asche nur mit 1 bis 2 cc Salzsäure 1,12 aufgenommen wurde, während in denselben Weinen bei Beobachtung der Ripper'schen Vorschrift Borsäure gar nicht oder nicht sicher nachzuweisen war. Es ist daher bei der Prüfung auf Borsäure vor allen Dingen darauf zu sehen, dass man eine möglichst concentrirte Lösung derselben anwendet. Es ist nicht erforderlich, dass die zu prüfende Asche sich vollständig löse.

Was die Menge der zu verwendenden Salzsäure anbetrifft, so bin ich bezüglich der Empfindlichkeit der Reaction bei Gegenwart eines geringen Salzsäureüberschusses zu etwas anderen Resultaten gekommen als Ripper. Nach meinen Beobachtungen genügt es, wenn die Flüssigkeit ausgesprochen sauer ist.

Es ist zuzugeben, dass die Färbung des Curcumapapieres, zumal bei Gegenwart von Salzen, in dem getrockneten Papier sich länger erhält, wenn man grössere Salzsäuremengen anwendet. Auf die Empfindlichkeit der Reaction ist das aber ohne wesentlichen Einfluss, da man, um geringe Spuren aufzufinden, die Färbung in dem Augenblick beobachten muss, wenn das Papier eben trocken wird. Vergleicht man die Färbung der Papiere zu diesem Zeitpunkt, so findet man in derselben Borsäurelösung bei Anwendung verschiedener Salzsäuremengen meist keinen, praktisch in Betracht kommenden Unterschied, wofern die Flüssigkeit überhaupt nur sauer ist.

Ripper stützt seine gegentheilige Behauptung auf eine Reihe von Versuchen, deren Ergebniss er tabellarisch mitgetheilt hat. So konnte er in 10 cc einer wässrigen Borsäurelösung, welche 10 mg enthielt, bei Zusatz von 0,1 bis 0,5 Salzsäure 1,19 keine Rothfärbung beobachten, bei Zusatz von 0,6 bis 0,8 cc wurde das Papier schwach roth, bei 0,9 cc stärker und bei 2 cc schön roth. Ich habe bei genau gleicher Versuchsanstellung schon bei Zusatz von 0,1 cc Salzsäure eine deutliche Reaction erhalten, bei Anwendung von 0,5 cc wurde bereits das Maximum der Färbung erreicht, während

<sup>1)</sup> Fresenius schreibt vor (Anleitung zur qualitativen Analyse, 14. Aufl., S. 219), mit soviel Salzsäure zu versetzen, bis die Lösung schwach, aber deutlich sauer reagirt.