

534. Carl Otto Weber: Zur Analyse des Kautschuks und der Kautschukwaaren.

(Eingegangen am 8. August 1903.)

Schon vor mehreren Monaten veröffentlichte ich an anderer Stelle¹⁾ die Resultate einer Reihe von Versuchen, zur Analyse des Kautschuks, auch im geschwefelten (vulcanisirten) Zustande, die ausserordentliche Leichtigkeit zu verwenden, mit welcher Stickstoffdioxyd mit Kautschuk in Reaction tritt, und mit der sich das resultirende Reactionsproduct²⁾ schon in kaltem Aceton löst. Die bereits an der erwähnten Stelle erbrachten Beleganalysen waren genügend, die vorgeschlagene Methode als geeignet erscheinen zu lassen, um die grösste, heute noch vorliegende Schwierigkeit der Kautschukanalyse, die leichte Trennung des Kautschuks von den in demselben enthaltenen Mineralbestandtheilen und die directe Wägung des vorhandenen Kautschuks, zu beseitigen.

Unlängst hat Harries³⁾ über einen Versuch in derselben Richtung, aber unter Anwendung der zwischen Kautschuk und salpetriger Säure verlaufenden Reaction berichtet. Es ist durchaus nicht unmöglich, dass auch nach dieser Methode ein für die Kautschukanalyse allgemein anwendbares Verfahren gewonnen werden kann, doch scheint mir in der grossen Umständlichkeit und Unsicherheit, nach dieser Reaction ein Kautschukderivat (Nitrosit) von sicherer Zusammensetzung zu erhalten, eine grosse Schwierigkeit zu liegen. Dem gegenüber bietet das Stickstoffdioxydderivat des Kautschuks den grossen Vortheil, dass beim Arbeiten mit Mengen, wie solche für analytische Zwecke in Betracht kommen, die Bildung des Additionsproductes nur wenige Minuten erfordert, und dass dasselbe stets von völlig constanter Zusammensetzung erhalten wird. Es liegt nicht in meiner Absicht, im Nachstehenden einen vollständigen Gang der technischen Kautschukanalyse nach der Stickstoffdioxydmethode zu entwickeln⁴⁾, sondern lediglich einen kurzen Ueberblick über dessen Ausführung und Anwendung zu geben.

Analyse von Rohkautschuk.

Die Bestimmung des Reinkautschuks im Rohkautschuk gestaltet sich nach dem neuen Verfahren ausserordentlich einfach. Das erforderliche Stickstoffdioxyd wird durch Erhitzen von Bleinitrat ent-

¹⁾ Gummi-Zeitg. 17, 207 [1902].

²⁾ cf. Weber, diese Berichte 35, 1947 [1902].

³⁾ Diese Berichte 36, 1939 [1903].

⁴⁾ Dies soll an anderer Stelle geschehen.

wickelt, und sind etwa 20 g desselben per Analyse erforderlich. Das entwickelte Gas wird zunächst durch einen mit glasiger Phosphorsäure beschickten Trockencylinder und von diesem direct in die benzolische Lösung des gewogenen Rohkautschuks geleitet. Zum Gelingen der Operation ist es durchaus nicht erforderlich, dass der Kautschuk völlig homogen gelöst ist. Das Einleiten des Gases wird unterbrochen, sobald die Lösung eine tief rothbraune Farbe angenommen hat. Das Reactionsproduct wird sodann etwa eine Stunde stehen gelassen und bildet nun eine zusammenhängende, intensiv gelbe, aber äusserst leicht zerreibliche Masse, deren Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$ ausgedrückt wird. Das Benzol wird durch ein Filter abgossen und etwa auf das Filter gelangte Theile der Substanz in die Flasche zurückgebracht, die sodann liegend bei etwa 50° getrocknet wird. Nach erfolgter Trocknung wird der Inhalt der Flasche mit Aceton übergossen, worauf fast momentan vollständige Lösung eintritt; doch empfiehlt es sich der Sicherheit halber, einige Minuten auf dem Wasserbade zu erhitzen. Bei kurzem Stehen der so erhaltenen, tief gelben Lösung scheidet sich stets ein grauer Schlamm ab, der aus den in dem Kautschuk enthaltenen Mineralbestandtheilen und Eiweisskörpern besteht. Die Lösung wird nun durch ein gewogenes Filter filtrirt, das Unlösliche auf das Filter gebracht, Letzteres mit warmem Aceton gewaschen, getrocknet und gewogen. Sodann werden das Filtrat und die Waschflüssigkeit in etwa das achtfache Volumen Wasser gegossen, worauf sich das Stickstoffdioxydderivat des Reinkautschuks als ein feinflockiger, leuchtend gelber Niederschlag ausscheidet. Derselbe wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit lauwarmem Wasser gewaschen, bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und sodann gewogen. Derselbe enthält 59.65 pCt. Kautschuk, doch entspricht für technische Zwecke die Zahl 60 allen Anforderungen.

Wir erhalten also auf diese Weise durch directe Wägung das Gewicht des vorhandenen Reinkautschuks, und in dem wie oben angegebenen erhaltenen, unlöslichen Rückstand können wir nun, falls dies wünschenswerth ist, das vorhandene Eiweiss nach der Kjeldahl'schen Methode bezw. die Mineralbestandtheile durch directe Veraschung des gesammten Filterinhaltes bestimmen. Der Harzgehalt des Rohkautschuks wird natürlich in der bisherigen Weise durch Extraction des Musters mit Aceton ermittelt. Ich halte es für rathsam, dies stets an der gewogenen Kautschukprobe auszuführen, diese sodann nach erfolgter Extraction im Leuchtgasstrom zu trocknen und darauf zum Zweck der Kautschukbestimmung in Benzol zu lösen, da die meisten, wenn nicht alle, Kautschukbarze mit Stickstoffdioxyd ebenfalls acetonlösliche Producte liefern.

Analyse des vulcanisirten Kautschuks.

Die Analyse vulcanisirter Kautschukwaaren ist vielfach eine sehr complicirte Aufgabe, welche bisweilen eine sehr grosse Zahl von Einzelbestimmungen erfordert. Der Grund hiervon liegt natürlich darin, dass die Kautschukwaaren neben Kautschuk stets Schwefel und Chlor, sehr häufig eine mehr oder weniger grosse Zahl organischer Beimengungen und fast stets anorganische Füll- oder Farb-Materialien enthalten. In vielen Fällen ist die allerwichtigste Zahl in einer Kautschukanalyse die an den Kautschuk gebundene Menge Schwefel, bezw. Schwefel und Chlor, wenn die betreffenden Kautschukwaaren kalt (mit Chlorschwefel) vulcanisirt wurden.

Die Entfernung und Bestimmung der organischen Beimengungen lässt sich in allen mir bekannten Fällen mittels Aceton ausführen, das gleichzeitig überschüssig vorhandenen Schwefel löst, während die acetounlöslichen *Factis* sich nach Henriques' schöner Methode mittels alkoholischer Natronlauge sehr genau bestimmen lassen. Nunmehr bleibt im allgemeinen nur die Mischung von vulcanisirtem Kautschuk und Mineralbestandtheilen zurück. Zur Trennung dieser Beiden habe ich bereits vor einigen Jahren die Behandlung mit siedendem Nitrobenzol empfohlen, eine Methode, die sich bei Kautschukwaaren von niedrigem Vulcanisationscoefficienten und bei Abwesenheit von Metallsulfiden vielfach bewährte. Ist jedoch der Vulcanisationscoefficient auch nur einigermaassen hoch, so gelingt die Lösung des Kautschuks nur unvollkommen, oder wenn sie durchführbar ist, erweist sich die Filtration der Lösung sehr häufig als unausführbar. Sind dagegen Metallsulfide, wie Goldschwefel oder Schwefelzink, zugegen, so ist die Trennung unter allen Umständen unausführbar, indem dieselben einfach mit durch das Filter gehen. Unter diesen Umständen ist dann auch die Bestimmung des Vulcanisationscoefficienten eine Unmöglichkeit. Die beschränkte Anwendbarkeit und die Unsicherheit dieses Verfahrens wurde bisher sehr schwer empfunden, wird aber durch die Stickstoffdioxydmethode vollständig beseitigt.

Bei deren Anwendung auf Kautschukwaaren wird also wie bisher zunächst das Muster mit Aceton extrahirt und im Extract freie, fette Oele, Mineralöle, Theeröle, Paraffin, Harze und freier Schwefel auf bekannte Weise ermittelt. Sodann wird das extrahirte Muster im Leuchtgasstrom getrocknet und gewogen, zwei Mal mit alkoholischem Normaluatron extrahirt, durch kochendes Wasser neutral gewaschen, wieder im Leuchtgasstrom getrocknet und sodann gewogen. Der Gewichtsverlust repräsentirt die anwesenden *Factis*. Nunmehr wird das Muster in trocknes Benzol eingetragen und mit Stickstoffdioxyd behandelt. Nach etwa 15 Minuten langem Einleiten des Gases zeigt

sich das Benzol mit demselben gesättigt, und die vulcanisirte Kautschuksubstanz ist dann zumeist vollständig in eine flockige, bisweilen sogar schleimige Masse verwandelt. Das Ganze wird nun etwa eine Stunde der Ruhe überlassen, worauf das Benzol möglichst vollständig durch ein Filter abgogossen wird. Der Flascheninhalt wird sodann mit wenig Benzol nachgewaschen und etwa auf das Filter gelangte Theile in die Flasche zurückgebracht, die sodann bei etwa 50° getrocknet wird.

Nach erfolgter Vertreibung des Benzols wird der Inhalt der Flasche in Aceton gelöst, eine Operation, die je nach Umständen von wenigen Secunden bis zu 2 Stunden erfordert. Ist richtig gearbeitet worden, so erhalten wir eine klare, intensiv bräunlich-gelbe Acetonlösung, aus der sich die freien Mineralsubstanzen mit grosser Schnelligkeit vollkommen abscheiden. Eine Ausnahme hiervon tritt nur bei Anwesenheit von Goldschwefel, Zinnober und Zinksulfid ein, indem diese Sulfide, anscheinend colloïdal gelöst, zum grossen Theil in dem Aceton bleiben und auch mit diesem durch das Filter gehen. Deren Abscheidung gelingt aber leicht, indem wir der unter diesen Umständen trüben Acetonlösung eine geringe Menge von in Aceton gelöstem Rhodanammonium zusetzen.

Die Acetonlösung wird nunmehr durch ein gewogenes Filter filtrirt, die Mineralbestandtheile auf das Filter gebracht und mit warmem Aceton nachgewaschen. Das Filter wird sodann getrocknet und das Gewicht der Mineralsubstanzen ermittelt. Liegt eine Mischung von verschiedenen Mineralsubstanzen vor, so ist diese nunmehr natürlich der qualitativen und quantitativen Analyse nach bekannten Methoden zugänglich.

Die mit der Waschflüssigkeit vereinigte Acetonlösung wird nunmehr durch Eingiessen in Wasser gefällt. Merkwürdiger Weise tritt jedoch bei Verarbeitung von vulcanisirtem Kautschuk nicht die früher erwähnte feinflockige Fällung ein, sondern es scheidet sich das Stickstoffdioxid-Additionsproduct als ein dickes, gelbes Oel aus, das nur sehr schwierig zum Erstarren zu bringen ist. Dies lässt sich jedoch vermeiden durch Eingiessen der Acetonlösung in eine nicht mehr als 10-procentige, wässrige Lösung von Chlorammonium.

Nach erfolgter Fällung wird durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, bei 90° getrocknet und sodann gewogen.

Das so erhaltene Product ist nun aber nicht einfach das früher beschriebene Additionsproduct, $C_{10}H_{16}N_2O_4$, sondern enthält, wenn dasselbe heiss vulcanisirten Kautschukwaaren entstammt, auch noch Schwefel, und wenn es kalt vulcanisirten Kautschukwaaren entstammt,

Schwefel und Chlor, sodass seine Zusammensetzung im ersten Fall durch $C_{10}H_{16}N_2O_4.S\frac{1}{n}$, im zweiten Fall durch $C_{10}H_{16}N_2O_4.S\frac{1}{n}Cl\frac{1}{n}$ ausgedrückt werden muss. Die vorhandenen Beträge von Schwefel, bezw. Schwefel und Chlor, procentisch auf die vorhandene Menge von Reinkautschuk berechnet, repräsentiren die von mir als »Vulcanisationscoëfficient« bezeichneten Zahlen, die für die technische Werthbestimmung eines Kautschukartikels von hohem Werth sind und auch fast ausnahmslos den Schlüssel für die Ermittlung von Fabricationsdefecten bieten.

Zur Feststellung einerseits dieser Zahlen, aber andererseits natürlich auch zur Ermittlung des Gehaltes an Reinkautschuk, ist es erforderlich, die in dem erhaltenen Stickstoffdioxid-Additionsproduct enthaltenen Mengen von Schwefel, bezw. Schwefel und Chlor zu bestimmen und in Abzug zu bringen, worauf aus dem Gewicht des um die entsprechenden Beträge verminderten Additionsproductes sich die vorhandene Menge von Reinkautschuk sofort berechnen lässt

Die Bestimmung des Schwefels wird vorgenommen, indem einfach das ganze Additionsproduct sammt dem Filter mit concentrirter Salpetersäure in einer kleinen Schale auf dem Wasserbade oxydirt wird. Es geht diese Operation ohne jegliches Schäumen mit spielender Leichtigkeit vor sich. Die oxydirte Masse wird zur Syrupdicke eingedampft, nochmals mit etwa 10 ccm rauchender Salpetersäure behandelt und zur Trockne verdampft. Es werden sodann 5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumacetat zugesetzt und die Masse nochmals zur Trockne verdampft. Das Schälchen wird sodann vorsichtig über der freien Flamme erhitzt und der kohlige Inhalt mit möglichst wenig Salpeter oxydirt, worauf die Bestimmung der Schwefelsäure in der üblichen Weise vorgenommen wird.

Enthält das Additionsproduct Schwefel und Chlor (von der Kaltvulcanisation), so wird dasselbe in zwei annähernd gleiche Theile von bekanntem Gewicht zerlegt. In dem einen Theil wird der Schwefel wie angegeben, in dem zweiten Theil das Chlor nach Carius bestimmt, natürlich unter Umrechnung der gefundenen Beträge auf das Gesamtgewicht der Substanz.

Es gestattet also diese neue Methode auf diese Weise eine äusserst genaue Bestimmung des Vulcanisationscoëfficienten eines Kautschukfabricats, eine Bestimmung, die nach den bisherigen Methoden der Kautschukanalyse häufig absolut unmöglich war.

Zur Illustration gebe ich nachstehend die Analyse eines rothen, kalt vulcanisirten Kautschukblattes, das nach den bisherigen Methoden vollständig überhaupt nicht analysirt werden konnte:

1. Acetonextract: 2.302 g des Musters wurden in fein zermahlenem Zustande mit Aceton extrahirt. Gefunden 0.295 g = 12.81 pCt. Extract.

2. Extraction mit alkoholischem Natron: Das wie vorstehend mit Aceton extrahirte, im Leuchtgasstrom getrocknete Muster wog 2.009 g. Es verlor bei der Behandlung mit alkoholischem Natron 0.531 g an Gewicht, was, auf die ursprüngliche Substanzmenge berechnet, einem Verlust von 23.06 pCt. (Factis) gleichkommt.

3. Behandlung mit Stickstoffdioxyd: Das von Factis befreite Muster wurde in der angegebenen Weise mit Stickstoffdioxyd behandelt. Es wurden erhalten 0.164 g = 7.12 pCt. Sb_2S_5 und aus der Acetonlösung 2.174 g des Stickstoffdioxyd-Additionsproducte. In Letzterem wurden ermittelt 0.016 g Schwefel und 0.012 g Chlor. Die Summe dieser Beiden = 0.028 g muss also von dem Gewicht des Additionsproductes in Abzug gebracht werden. Wir erhalten so $2.174 - 0.028 = 2.146$ g reines Kautschukadditionsproduct und hieraus berechnet sich die in dem Muster enthaltene Menge von Reinkautschuk zu 1.280 g = 55.66 pCt. Die in dem Additionsproduct gefundenen Mengen von Schwefel und Chlor ergeben 0.69 bezw. 0.52 pCt. dieser Bestandtheile, auf das ursprüngliche Gewicht des Musters berechnet.

| | |
|---------------------------------|------------|
| Reinkautschuk | 55.66 pCt. |
| Vulcanisationschlor | 0.52 » |
| Vulcanisationschwefel | 0.69 » |
| Acetonextract | 12.81 » |
| Factis | 23.06 » |
| Antimonpentasulfid | 7.12 » |
| Verlust | 0.14 » |

Der Vulcanisationscoëfficient dieses Musters berechnet sich zu 2.17 pCt. Für fabricatorische Zwecke ist es natürlich erforderlich, den Acetonextract weiter zu charakterisiren. In demselben enthaltener freier Schwefel entstammt dem technischen Antimonpentasulfid und ist daher auch technisch diesem anzurechnen. Ebenso ist ein erheblicher Theil der öligen Bestandtheile des Acetonextractes den Factis, als diesen entstammend, anzurechnen. Dies ist jedoch ein Punkt, dessen Discussion ausserhalb des Rahmens meiner heutigen Mittheilung liegt.

Crumpsall, Manchester, 31. Juli 1903.

535. Carl Otto Weber: Zur Chemie des Kautschuks. III.

(Eingegangen am 8. August 1903.)

Kautschuk ist ein in seinen physikalischen Eigenschaften so merkwürdiges Product, dass ich schon seit Jahren dessen Präexistenz in der Kautschukmilch stark bezweifelte. Leider ist die Verschiffung dieser Milch in unsere Breitengrade so gut wie unmöglich, da stets Gährung und Coagulation eintritt. Es kommt ja wohl ausnahmsweise einmal vor, dass eine Flasche mit noch flüssigem Inhalt anlangt, je-