universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Kautschuk und Kautschukwaaren

urn:nbn:at:at-ubi:2-6887

Kautschuk und Kautschukwaaren.

Von

Dr. Rob. Henriques in Berlin.

A. Rohkautschuk und vulkanisirter Kautschuk.

Als Kautschuk bezeichnet man die in feste Massen übergeführten (koagulirten) Milchsäfte einer grösseren Reihe von verschiedenen Pflanzen, die zumeist den Familien der Euphorbiaceen, Asklepiadeen und Apocynaceen angehören, und deren Heimath theils in Süd- und Centralamerika, theils in Afrika, theils endlich in Hinterindien und auf den angrenzenden Inseln sich befindet. Man kennt eine grosse Anzahl verschiedener Kautschuksorten, die nicht nur der Herkunft und dem Aeussern nach sich aufs Wesentlichste unterscheiden, sondern die auch in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten zu den Reagentien ganz erhebliche Abweichungen zeigen und denen allen kaum mehr gemeinsam ist als eine mehr oder weniger grosse Elasticität und Widerstandsfähigkeit. Wenn im Folgenden also schlechtweg von „dem" Kautschuk die Rede ist, so darf nicht vergessen werden, dass damit eine ganze Reihe chemisch zwar nahe verwandter, aber keineswegs immer identischer Körper zusammengefasst wird.

Die Erkennung und Bewerthung der einzelnen Rohkautschuksorten, deren Preise oft um das Mehrfache sich von einander unterscheiden, ist dem Fachmann durch mancherlei Merkmale ermöglicht, wie Farbe, Geruch, Elasticität, äussere Form u. s. w.[1]). Es erscheint nicht möglich, im Rahmen des vorliegenden Werkes hierauf näher einzugehen, um so mehr, als die auf solche Kennzeichen begründete Beurtheilung der Rohprodukte als analytische Methode nicht zu bezeichnen ist.

Jeder Rohkautschuk enthält in Mengen, die nicht nur für die verschiedenen Handelssorten, sondern selbst für verschiedene Muster der-

[1]) Vgl. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen. Verlag von Steinkopf und Springer, Dresden 1899.

selben Varietät stark wechseln, einerseits Feuchtigkeit, andrerseits anorganische und organische Verunreinigungen (Sand, Steine, Lehm, Rinde, Blätter, wasserlösliche Substanzen etc.), die ihm im Laufe der fabrikatorischen Reinigung zum grössten Theil entzogen werden, und deren Gesammtsumme als Wasch- oder Walzenverlust bezeichnet zu werden pflegt. Es hat absolut keinen Werth, an kleinen Mustern einer Kautschukpartie den Wasser- oder Aschengehalt dieser letzteren mit den üblichen Hülfsmitteln des Laboratoriums bestimmen zu wollen, da die Vertheilung der Verunreinigungen in einer bestimmten grösseren Partie eine höchst unregelmässige und die Herstellung eines zuverlässigen kleinen Durchschnittsmusters von einigen Grammen vollständig unmöglich ist. Will man den Waschverlust bestimmen, so muss man vielmehr von einem gewogenen Durchschnittsmuster von wenigstens 100—250 g ausgehen und dieses in ganz derselben Weise verarbeiten, wie es in der Technik geschieht, nämlich zwischen zwei kleinen Waschwalzen. Jeder gewaschene Rohkautschuk enthält neben der eigentlichen Kautschuksubstanz noch in wechselnder Menge organische Körper, deren Natur bisher noch wenig aufgeklärt ist und die man als „Kautschukharze" zu bezeichnen pflegt. Je kleiner der Gehalt an diesen Substanzen ist, um so werthvoller ist im Allgemeinen die Kautschuksorte. Die Kautschukharze sind im Gegensatz zur eigentlichen Kautschuksubstanz in Alkohol und in Aceton löslich. Man bestimmt sie daher am einfachsten, indem man 10 g der in kleine Stücke zerschnittenen, gewaschenen und getrockneten Probe im Soxhlet'schen Extraktionsapparat 2—3 Stunden mit Aceton extrahirt, alsdann den ungelösten Kautschuk vom anhaftenden Lösungsmittel im Trockenschrank befreit und den Gewichtsverlust feststellt. Folgende kleine Tabelle enthält den durchschnittlichen Harzgehalt einiger (vorher in der Fabrik gewaschener) wichtiger Kautschuksorten.

Parakautschuk:	1,3 %	Batanga Bälle:	11,4 %
Ceara scraps:	2,1 „	Kassai roth:	3,3 „
I. Rio sheet:	8,3 „	I. Mozambique, Spindeln	3,8 „
Columbia:	5,0 „	I. Java:	3,0 „
Sierra Leone niggers:	5,8 „	III. Borneo:	15,0 „

In der Technik werden dem Kautschuk die Harze nicht entzogen, sondern das harzhaltige Produkt wird direkt verarbeitet. Die Bestimmung des Harzgehaltes erfolgt also nur, um ein Maass für die relative Güte des gereinigten Materials zu erhalten; sie wird bisher von den Fabrikanten — sehr mit Unrecht — nur selten vorgenommen.

Mit diesen wenigen Bestimmungen ist die Analyse des Rohkautschuks, soweit sie bisher möglich geworden ist, eigentlich schon erschöpft, denn es ist noch nicht gelungen, die Kautschuksubstanz, die

zweifellos noch mehrere chemische Individuen enthalten wird, von denen einzelne in jedem Kautschuk vorhanden, andere nur manchen Sorten eigen sein mögen, in diese weiter zu zerlegen.

Der gereinigte Rohkautschuk ist eine amorphe, plastische Substanz vom spec. Gew. 0,92—0,96, lichtgelber bis dunkelbrauner Farbe und grosser, zwischen etwa + 4 und 50° C. sich ziemlich gleichbleibender Elasticität. Unterhalb dieser Temperatur wird er hart, oberhalb derselben aber weich und klebrig; in beiden Fällen wird der ursprüngliche Habitus nur sehr allmählich wieder erreicht. Frische Kautschukflächen haben die Fähigkeit, unter geringem Drucke aneinander zu kleben, so dass die vereinigten Stücke ein Ganzes bilden.

Für die Technik am wichtigsten ist das Verhalten des Kautschuks zu Schwefel, seine Fähigkeit, sich mit Schwefel chemisch zu verbinden, sich zu vulkanisiren. Erhitzt man ihn kürzere Zeit mit verhältnissmässig wenig Schwefel auf Temperaturen von etwa 120—135°, so geht er in den Weichgummi über, dem die Feder- und Zugelasticität des Rohkautschuks in erhöhtem Maasse zu eigen ist, aber nicht nur innerhalb der oben erwähnten engen Temperaturgrenzen, sondern von den niedersten bis zu über 200° liegenden Wärmegraden, bei der die totale Zersetzung des Kautschukmoleküls beginnt. Die Fähigkeit, aneinander zu kleben und äusserer Formveränderung leicht nachzugeben, besitzt der Weichgummi nicht mehr. Behandelt man aber Kautschuk längere Zeit mit grossen Ueberschüssen von Schwefel bei höherer Temperatur (150 bis 160°), so entsteht der Hartgummi (Ebonit), ein harter und spröder Körper, der keine Zug-, sondern nur noch eine gewisse Federelasticität besitzt. Während Rohkautschuk in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich ist, sind seine Schwefelverbindungen so gut wie völlig unlöslich und überhaupt von chemischen Reagentien nur sehr schwer und nur unter völliger Zersetzung angreifbar.

Die chemische Analyse von reinem Weich- oder Hartgummi, von Gemischen also, die lediglich aus Schwefel und Kautschuk bestehen, beschränkt sich neben einer eventuellen Aschenbestimmung auf die Bestimmung des Gesammt- und des chemisch gebundenen Schwefels, neben dem sich stets grössere Mengen freien Schwefels finden. Da dieser letztere in Aceton sich völlig löst, so kann man ihn auf dieselbe Weise entfernen, wie es oben für die sog. Kautschukharze beschrieben ist. Der Gewichtsverlust nach der Behandlung mit Aceton im Extraktionsapparat ergiebt hier die Summe von Kautschukharzen und freiem Schwefel, die Differenz im Schwefelgehalt von der ursprünglichen und der extrahirten Substanz den freien Schwefel allein. Ueber die Ausführung der Schwefelbestimmung selbst s. den nächsten Abschnitt.

Weichgummi enthält zwischen 2 und 7 % Schwefel in chemischer Bindung, während Hartgummi 25—40 % Schwefel gebunden enthält; es lassen sich indessen auch Zwischenglieder zwischen diesen beiden Grenzen herstellen.

Noch ein anderes Verfahren ist bekannt, um Kautschuk zu vulkanisiren: Schwefelchlorür ($S_2 Cl_2$) hat die Fähigkeit, sich schon in der Kälte momentan mit Kautschuk zu verbinden, und zwar in der Art, dass sowohl der Schwefel als das Chlor in chemische Bindung treten. Da diese Vereinigung, wie gesagt, momentan beim Zusammenbringen erfolgt und da der so entstehende kalt vulkanisirte Kautschuk späteren Formveränderungen ebenso schwer zugänglich ist, wie der heiss vulkanisirte auch, so ist es nur möglich, fertiggeformte Gegenstände zu chlorosulfiren, und da ferner der flüssige Chlorschwefel hierbei nur die Oberflächenschichten anzugreifen, nicht aber tief einzudringen vermag, so können lediglich Gegenstände von geringer Dicke auf diese Weise verarbeitet werden. Es gehören dazu in erster Linie die sog. Patentgummi, d. h. Platten, die aus kompakten Blöcken auf mechanischem Wege geschnitten (nicht gewalzt) sind; aber auch die gewalzten Platten, wasserdichte Stoffe etc. werden grossen Theils kalt vulkanisirt. Charakteristisch für den Patentgummi ist die feine, gleichmässige Riefelung, die von der Einwirkung des Schneidemessers herrührt. Eine andere Art, den Kautschuk zu vulkanisiren, ist unbekannt. Wenn sich oft Angaben darüber finden, dass auch Schwefelmetalle (Goldschwefel, Schwefelalkalien oder gar Schwefelblei) die Vulkanisation zu bewirken vermögen, so beruht das auf einem Irrthum insofern, als lediglich der in diesen Verbindungen eventuell enthaltene freie Schwefel vulkanisirend wirkt, während die Sulfide selbst lediglich als Füll- oder Färbemittel anzusehen sind.

B. Analyse der Kautschukwaaren.

Die Kautschukwaaren, die zu den verschiedensten Gebrauchszwecken sich in Fülle im Handel befinden, bestehen nur in den seltensten Fällen aus reinem vulkanisirten Kautschuk. Sowohl Gründe der Billigkeit, als auch Rücksicht auf die verschiedenen Verwendungsarten haben dazu geführt, die mannigfachsten Beimengungen anorganischer wie organischer Natur den mit solchen leicht zu verknetenden Rohkautschuken beizufügen und so Mischungen herzustellen, die im Werth und in den Eigenschaften innerhalb der weitesten Grenzen variiren.

Kaum eine Verbindung der anorganischen und organischen Chemie ist nicht bereits auf ihre Verwendung für die Zwecke der Kautschukfabrikation geprüft worden, und wenn auch der Gebrauch vieler wieder

rasch verlassen wurde, so sind doch noch eine grosse Menge übrig geblieben, die sich theils häufig, theils vereinzelt in Kautschukwaaren finden. Die wichtigsten derselben sind:

anorganische Füllstoffe.	Bleioxyd	Aluminium	Glas
	Mennige	Thonerde	Kaolin
	Schwefelblei	Eisenoxyd	Kieselguhr
	Bleiweiss	Schwerspath	Thon
	Zinkoxyd	Schwefelcalcium	Infusorienerde
	Lithopon	Aetzkalk	Talkum
	Schwefelzink	Kreide	Asbest
	Goldschwefel	Gyps	Glimmer
	Zinnober	Magnesia	Schwefel
	Messing	Magnesiumkarbonat	

anorganische und organische Farbstoffe;

organische Füllstoffe	weisser Faktis	Asphalt
	brauner Faktis	Theer
	fette Oele	Kolophonium
	Mineralöle	Kienruss
	Harzöle	Stärke
	Ceresin	Cellulose
	Paraffin	Altgummi u. regenerirter Gummi.

Da ausserdem meist eine ganze Reihe dieser so verschiedenartigen und zum Theil selbst wieder komplicirten Verbindungen gleichzeitige Verwendung bei der Herstellung eines Musters finden, so begreift es sich, dass für den Analytiker die Untersuchung der Kautschukwaaren noch immer ein sehr schwieriges und wenig betretenes Feld bildet.

Schreiber dieses hat es versucht, in einer Reihe von Arbeiten die noch vorhandene Lücke wenigstens zum Theil auszufüllen. Dieselben sind zumeist in der Chemiker-Ztg. (Jahrgänge 1892—95) erschienen und sollen im Folgenden nicht mehr einzeln citirt werden. Seither ist auch von einigen anderen Forschern auf diesem Felde gearbeitet worden; diese Arbeiten sind, soweit sie hierher gehören, im Folgenden citirt.

I. Herstellung eines Durchschnittsmusters.

Schon die Fabrikation der Kautschukwaaren, darin bestehend, dass der Rohkautschuk mit Schwefel und den übrigen Zusatzmitteln zusammengeknetet wird, macht es begreiflich, dass die technischen Artikel keineswegs immer ein in sich völlig homogenes Material darstellen. Soll die Analyse deshalb die durchschnittliche Zusammensetzung der

Waaren ergeben, so ist die Herstellung eines sorgfältigen Durchschnittsmusters aus nicht zu kleinen Materialproben erste Bedingung. Für diesen Zweck führe man die letzteren, wenn irgend thunlich, in ein möglichst feines Pulver über. Am einfachsten kann man dasselbe erhalten, wenn man über ein kleines Walzwerk verfügt, wie es oben bei Besprechung der Reinigung des Rohkautschuks erwähnt wurde. Aber auch falls ein solches nicht vorhanden ist, kann man die meisten vulkanisirten Waaren unter Verwendung einer groben Eisenraspel gut zerkleinern. Bei Hartgummiartikeln und bei kompakten Weichgummiwaaren gelingt das sehr leicht, aber auch dünnere Weichgummiplatten, Röhren etc. bieten meist keine Schwierigkeiten, wenn man sie zu dickeren Rollen aufrollt, fest zusammenbindet und nun in der Querrichtung raspelt. Lediglich unvulkanisirte Muster, sehr weiche Patentgummis, Kautschukstoffe u. dergl. lassen sich nicht pulverisiren. Man knetet dieselben, wenn angängig, gut durch, schneidet alsdann Streifen in der Richtung der diagonalen und der Mittellinien heraus und zerschneidet dann weiter in möglichst kleine Würfelchen, die gut gemischt werden.

II. Bestimmung der anorganischen Füllmittel.

1. Aschenbestimmung und qualitative Analyse der mineralischen Bestandtheile. Der Aschengehalt wurde früher als wichtigste Konstante einer jeden Kautschukanalyse angesehen. Natürlich giebt er stets annähernde Werthe für die Summe der vorhandenen anorganischen Bestandtheile. Dennoch können sich immerhin Differenzen von mehreren Procenten ergeben, da bei der Veraschung Karbonate und Sulfate mehr oder weniger weit zersetzt, Oxyde geschwefelt werden und flüchtige Metallverbindungen entweichen. Die trotzdem bei beschwerten Waaren als erste Bestimmung stets auszuführende Veraschung kann daher nicht als absolut maassgebend angesehen werden; sie dient indessen einerseits zur Kontrole der anorganischen Einzelbestimmungen, andrerseits ist sie nothwendig für die später zu besprechende Berechnung des Faktisgehalts.

Man glüht zu ihrer Ausführung 0,5 g der Probe in einem flachen Porzellanschälchen von ca. 5 cm Durchmesser mit einem einfachen Bunsenbrenner bei nicht zu hoher Temperatur, bis alle Kohlentheilchen verschwunden sind, wiegt und benutzt die Asche zur Ausführung der qualitativen Untersuchung nach dem üblichen Analysengang. — Bei unbeschwerten Kautschukwaaren ergiebt dagegen die Aschenbestimmung den genauen Gehalt an mineralischen Verunreinigungen, die selbst bei gut gewaschenen Rohkautschuken mehrere Zehntel Procente, ja bei einzelnen Sorten mehrere ganze Procente zu betragen pflegen.

2. Quantitative Bestimmung des Gesammtschwefels und der mineralischen Einzelbestandtheile[1]). Man wiegt 1 g der zu analysirenden Probe ab. Inzwischen hat man ein kleines, aussen unglasirtes Porzellanschälchen von 6 cm Durchmesser und 30 ccm Inhalt mit einem Glasstäbchen versehen, zu einem Drittel mit concentrirter reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 beschickt und auf dem Wasserbade angewärmt. Man trägt nun ein wenig der abgewogenen Substanz ein, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt weiter, bis lebhafte Entwicklung von rothen Dämpfen den Anfang der Zersetzung anzeigt. Jetzt fährt man mit dem allmählichen Eintragen der Substanz unter jeweiliger Lüftung des Uhrglases in der Art fort, dass die Reaktion weder aufhört, noch zu stürmisch wird, indem man das Schälchen je nachdem entweder auf dem heissen Wasserbade belässt oder auch abhebt. Man hat so die Regulirung des Processes ganz in der Hand. Ist alle Substanz eingetragen, so erhitzt man noch einige Zeit bei bedecktem Schälchen weiter, bis die Substanz völlig zergangen ist und die Entwicklung rother Dämpfe nachlässt. Alsdann nimmt man das Uhrglas ab, wischt es sorgfältig mit kleinen Schnitzelchen Filtrirpapier ab, die man in die Säure fallen lässt, und dampft nun bis zur Syrupskonsistenz ein, fügt dann nochmals etwa ebenso viel Salpetersäure hinzu, wie zu Anfang und dampft ein zweites Mal ein, was in allen Fällen genügt. Ist die Salpetersäure möglichst vollkommen verjagt, so verrührt man den Syrup in der Wärme sorgfältig mit einem feinpulvrigen Sodasalpetergemisch (5 : 3) zu einem anscheinend trocknen Pulver, überstreut mit dem Schmelzgemisch, von dem im Ganzen etwa 5 g zur Anwendung kommen, und belässt nöthigenfalls noch auf dem Wasserbad, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Es kommt dann der zweite Theil der Operation, die Schmelze, die im Anfang sehr vorsichtig und unter ganz allmählicher Steigerung der Temperatur vorgenommen werden muss, wenn man plötzliche Verpuffungen vermeiden will. Man setzt hierzu das Schmelzschälchen etwa 5 cm über eine ganz kleine Bunsenflamme, die dann langsam höher geschraubt wird, und überdeckt das erstere noch mit einem zweiten Schälchen derselben Form (Hohlseite nach unten). Wird die Verpuffung dann doch einmal eine heftigere, so bleiben weggeschleuderte Theilchen in der Deckschale, wo sie später für sich mit Sodasalpeter geschmolzen werden. Unter normalen Verhältnissen aber schwärzt sich die Masse allmählich an den Rändern und kann dann kräftiger geschmolzen werden, während in der Deckschale sich nur braune, schwefelfreie Destillationsprodukte festsetzen. Dauer der Schmelze, die man gegen Schluss nach Abnahme der Deckschale durch

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 802.

Rühren des mit der Tiegelzange gefassten Glasstäbchens beschleunigt, 1—1½ Stunden. Bei einiger Uebung kann man, wie gesagt, das unliebsame Verpuffen gänzlich vermeiden. Bedingungen sind ausser dem langsamen Steigern der Temperatur sorgfältig hergestellte Sodasalpetergemische, die keine Salpeterkrystalle umschliessen, und gutes Verrühren des nie ganz säurefreien Syrups mit diesem Gemenge[1]). Die Schälchen halten bei regulärem Gang und nicht zu plötzlichem Erkalten eine ganze Reihe von Operationen aus, während sie bei plötzlichem Verpuffen meist daraufgehen; ihr Preis ist übrigens ein minimaler (15 Pf.). Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit kochendem Wasser behandelt und filtrirt. Es geht dabei der Gesammtschwefel als schwefelsaures Alkali ins Filtrat, während man auf dem Filter sämmtliche Metalle in Form von Oxyden oder Karbonaten hat.

Nur falls grössere Mengen Kieselsäure vorhanden sind, worüber die qualitative Analyse der Asche bereits Auskunft gegeben hat, kann ein Theil derselben gelöst sein. Man dampft alsdann das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zur Trockne, macht so die Kieselsäure in bekannter Weise unlöslich und filtrirt ein zweites Mal. Im Filtrat befindet sich jetzt der gesammte Schwefel in Form von Schwefelsäure; er wird in üblicher Art als schwefelsaurer Baryt gefällt und bestimmt. Da ziemlich viel Nitrate zugegen sind, darf man nicht versäumen, das gefällte Baryumsulfat zur Entfernung von etwa mitgefallenem Baryumnitrat mit heisser Salzsäure auszuwaschen. Bei Hartgummiwaaren oder bei Weichgummiwaaren, die mit grossen Mengen von Sulfaten beschwert sind, empfiehlt es sich, nur einen aliquoten Theil des Filtrats zur Schwefelbestimmung zu benutzen.

Auf den Filtern gesammelt hat man, wie bereits erwähnt, alle in den Kautschukwaaren vorhandenen mineralischen Bestandtheile in Form der Oxyde oder Karbonate, also in leicht löslichem Zustand[2]). Man

[1]) Diese Methode, in einer Behandlung mit starker Salpetersäure und darauf folgender alkalischer Schmelze bestehend, ist in meinem Laboratorium vielfach zur Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen aller möglichen Klassen verwendet worden und hat sich stets als zuverlässig erwiesen. Ich kann dieselbe als bequemste technische Methode unbedingt empfehlen. Nur für leicht flüchtige organische Verbindungen, wie für schwefelhaltige Leuchtöle etc. ist sie in dieser Form nicht brauchbar. Neben dieser Methode ist lediglich diejenige von Carius (Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr) allgemein brauchbar. Dieselbe ist aber für technische Bestimmungen weit umständlicher und penibler als die hier empfohlene.

[2]) Sehr geringe Mengen Blei, Kalk und Antimon wurden mitunter im alkalischen Filtrat der Schmelze gefunden. Ihre Vernachlässigung führt keine irgendwie ins Gewicht fallende Ungenauigkeit herbei, höchstens empfiehlt es sich, in der Mutterlauge von der S-bestimmung in Lösung gegangenes Antimon mit H_2S zu fällen.

wäscht die Filter daher direkt mit heisser verdünnter Salzsäure aus, wobei die Kieselsäure allein ungelöst zurückbleibt, und verwendet die salzsaure Lösung zur quantitativen Bestimmung der übrigen Metalloxyde nach den allgemein bekannten Methoden.

Einzig Quecksilberverbindungen würden bei dieser Art des Arbeitens verloren gehen. Da Zinnober in feineren rothen Gummiwaaren nicht selten vorkommt — so in fast allen Zahngummis, in dem hartgummiartigen Stabilit und vielen anderen rothen Gummiwaaren —, so muss man hier die Schmelze vermeiden und die Quecksilberbestimmung in einer gesonderten Probe vornehmen, in der man die Zersetzung lediglich mit Salpetersäure bewirkt unter schliesslicher Beigabe von etwas Salzsäure, und nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure direkt mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Metall mit Schwefelwasserstoff fällt.

3. Kohlensäure. Zu den häufigsten Beschwerungen der Gummiwaaren gehören Karbonate, vor Allem Kreide, aber auch Blei-, Zink- und Magnesiumkarbonat. Da neben diesen auch die entsprechenden Oxyde zum Füllen verwendet werden, so muss eine direkte Kohlensäurebestimmung häufig ausgeführt werden. Man benutzt hierzu am besten den bekannten Geissler'schen Apparat, in dem man 1 g der Probe mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Kohlensäure durch den Gewichtsverlust bestimmt. Da auf diese Weise aus Sulfiden (Bleisulfid, Goldschwefel etc.) Schwefelwasserstoff entweichen könnte, so empfiehlt es sich, die Substanz mit Kupfersulfatlösung zu überschichten statt, wie sonst vorgeschrieben, mit Wasser. Lässt man nunmehr die Salzsäure eintreten, so wird aller etwa entstehende Schwefelwasserstoff von der Kupferlauge gebunden. Die Resultate sind recht genaue, aber nur da, wo ein fein zerriebenes Kautschukmuster zur Verfügung steht. Bei unvulkanisirten Mustern und überall da, wo geschnittene Stückchen und kein Pulver zur Analyse vorliegen, versagt die Methode, da die Salzsäure nicht im Stande ist, in das Innere der noch so klein geschnittenen Stückchen einzudringen. In diesem Fall wurde nach dem von C. O. Weber (Chemzg. 1894, 1065) angegebenen Verfahren das Kautschukmuster zuerst durch Kochen mit Nitrobenzol vom Kautschuk ganz oder doch zum grössten Theil befreit und nach dem Auswaschen, Trocknen und Wägen in einem aliquoten Theil der jetzt zergangenen und fein pulvrig gewordenen Substanz nach der oben angegebenen Methode die Kohlensäure bestimmt.

4. An Metalle gebundener Schwefel. In anorganischer Bindung kann Schwefel vorhanden sein:

a) in Form von Sulfiden. Dieselben lassen sich durch Auskochen der Substanz mit Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs zersetzen. Man filtrirt hierauf, wäscht mit Wasser

aus, trocknet, wiegt und bestimmt den Schwefel der so erhaltenen Substanz. Der Sulfidschwefel ergiebt sich aus der Differenz vom Gesammtschwefel. Diese Bestimmung erübrigt sich aber in vielen Fällen. Enthalten die Waaren Bleisulfid, so ist dieses kaum je als solches denselben beigemischt worden, vielmehr ist dasselbe zumeist aus Bleioxyden, die für dunkle Gummiwaaren häufige Verwendung finden, erst im Laufe der Vulkanisation entstanden[1]). In diesem Fall gehört also der an Blei gebundene Schwefel dem „Vulkanisationsschwefel" an. Ist Goldschwefel (Schwefelantimon) verwendet, was bei den meisten rothen Gummiwaaren der Fall ist, so kann man dessen Schwefelgehalt aus dem Antimongehalt berechnen unter der annähernd stets zutreffenden Annahme, dass der technische Goldschwefel die mittlere Zusammensetzung Sb_2S_4 zeigt. Wurde schliesslich Quecksilber gefunden, so ist dies stets in Form von Zinnober HgS vorhanden; auch hier lässt sich also der Sulfidschwefel einfacher berechnen als direkt bestimmen.

b) in Form von Sulfaten. Von Sulfaten kommen eigentlich nur Baryum- und Calciumsulfat als Beschwerungsmittel von Kautschukwaaren vor. Wurden Baryumverbindungen gefunden und erhält man beim Auskochen einer Probe der Substanz mit verdünnter Salzsäure keinen Baryt in Lösung, so ist derselbe in Sulfatform vorhanden; der zugehörige Schwefel lässt sich mithin aus dem Baryumgehalt berechnen. Die an Calcium gebundene Schwefelsäure bestimmt man durch Auskochen einer gewogenen Probe mit Salzsäure und Fällen der Schwefelsäure im Filtrat als Baryumsulfat.

III. Bestimmung der löslichen organischen Füllmittel. Die Kautschuksurrogate (Faktis).

Von den organischen Beschwerungsmitteln der Gummiwaaren spielen die weitaus bedeutendste Rolle die sog. Kautschuk(Oel-)surrogate oder Faktis. Da für die analytische Bestimmung derselben eine nähere Kenntniss dieser eigenthümlichen Verbindungen unumgänglich ist, sei hier eine kurze Charakteristik derselben vorangestellt.

Man benutzt zwei Sorten von Surrogaten, die sog. weissen Faktis und die braunen oder schwarzen. Die ersteren, von hellgelber bis rein weisser Farbe, sind lockere, krümlige, elastische Massen, die beim Behandeln von fetten Oelen, vor Allem Rüböl, mit Schwefelchlorür (Einfachchlorschwefel) erhalten werden. Wie Schwefelchlorür den Kautschuk

---

[1]) Blei ist das einzige Metall, dessen Oxyde bei der Vulkanisationstemperatur durch Schwefel in Sulfid umgesetzt werden.

in der Art zu vulkanisiren vermag, dass er sich demselben direkt anlagert, so sind auch die weissen Faktis als Additionsprodukte der fetten Oele resp. der in diesen vorwiegend vorhandenen ungesättigten Glyceride mit Chlorschwefel zu betrachten. Sie enthalten 6—8 % Schwefel und etwa ebenso viel Chlor und sind in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Behandelt man sie indessen mit alkoholischem Kali oder Natron in der Kälte oder Wärme, so verhalten sie sich genau wie alle Glyceride; sie lösen sich auf unter Bildung wasserlöslicher Seifen. Bei dieser Verseifung wird zugleich das Chlor fast quantitativ abgespalten, während der Schwefelgehalt der mit Säure fällbaren Fettsäuren etwa ebenso hoch liegt, wie derjenige des ursprünglichen Faktis. Das Chlor ist überhaupt in ihnen äusserst labil. Auch beim heissen Vulkanisiren von Gummiwaaren, die weissen Faktis enthalten, wird es zum grössten Theil, wohl in Form von Salzsäure, abgespalten.

Im Gegensatz zu diesen Verbindungen enthalten die braunen und schwarzen Faktis kein Chlor. Sie werden durch Behandeln von fetten Oelen — ursprünglichen oder oxydirten — mit Schwefel bei höherer Temperatur hergestellt, sind also dem heiss vulkanisirten Kautschuk zu vergleichen, wie es die weissen Faktis dem kalt vulkanisirten sind. Sie kommen zumeist in Form von roth- bis gelbbraunen, ziemlich elastischen Platten oder Stücken, aber auch als gemahlenes Pulver in den Handel und zeigen einen stark wechselnden Schwefelgehalt. Neben Mustern mit 15—18 % Schwefel kommen auch solche mit 4—6 % vor. Auch diese übrigens kaum löslichen Körper lösen sich unter Bildung geschwefelter fettsaurer Salze in alkoholischem Alkali. Nicht alle im Handel befindlichen Faktis bestehen aber lediglich aus chlorosulfirten, sulfirten oder oxydirten fetten Oelen. Viele Sorten enthalten noch anorganische Bestandtheile, andere wieder unverseifbare (Mineral-) Oele.

Die Analyse der Faktis geschieht vermittels derselben Methoden, die in der Kautschukanalyse üblich sind, und beschränkt sich zumeist auf die Bestimmung der Asche, des Schwefels und des Chlors. Bei der Bestimmung des Faktisgehalts von Kautschukwaaren kann dieser natürlich nur insoweit Berücksichtigung finden, als der Gehalt an Glyceriden in Frage kommt. Anorganische Bestandtheile oder Mineralöle werden als solche bestimmt, ohne dass eine Entscheidung darüber zu treffen ist, ob sie etwa als Beimischungen der Surrogate den Waaren einverleibt wurden, oder ob sie zum Recept der „Gummimischung“ gehören.

1. Qualitative Prüfung auf Faktis. Zur qualitativen wie zur quantitativen Bestimmung der Faktis in Kautschukmischungen dient deren Löslichkeit in alkoholischem Alkali. Um die Gegenwart der

Surrogate zu konstatiren, kocht man 1—2 g des Kautschukpulvers mit circa 20 ccm alkoholischer Natron- oder Kalilauge (3—4%-ig) ½ Stunde, dampft den Alkohol weg, nimmt mit heissem Wasser auf und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Dabei färbt sich dieser bei Gegenwart von weissem Faktis stark gelb, von braunem Faktis intensiv braunroth. Eine geringe Färbung tritt aber stets auf, theils durch Aufnahme von Schwefel, theils in Folge der Anwesenheit färbender Verunreinigungen im alkoholischen Alkali. Man hebt die Aetherschicht ab und verdunstet sie in einer kleinen Schale. Nur bei Gegenwart von Faktis hinterbleibt hierbei eine irgend ins Gewicht fallende Menge eines braunen Oels, das — im Gegensatz von etwa gelöstem Schwefel — in kaltem Alkohol leicht löslich ist. — Um zwischen weissem und braunem Faktis zu unterscheiden, verschmilzt man eine Probe des Kautschukmusters mit Soda-Salpeter. Die Anwesenheit von Chlor in der Schmelze zeigt das weisse Surrogat an. Wie oben erwähnt, verliert dasselbe allerdings während der Vulkanisation die Hauptmenge seines Chlors. Es ist aber immer noch etwas davon vorhanden und damit die sichere Erkennung ermöglicht. Um Irrthümer zu vermeiden, überzeuge man sich aber zuvor, dass der zur Schmelze verwendete Salpeter chlor- und vor Allem auch chloratfrei sei! Es wird hierzu eine Probe des Soda-Salpetergemisches stark geglüht und hierauf auf die etwaige Anwesenheit von Chlor geprüft.

Bei kalt (mit Schwefelchlorür) vulkanisirten Kautschukwaaren lässt sich aus der Anwesenheit von Chlor natürlich nicht auf diejenige von weissem Faktis schliessen. Hier giebt die quantitative Schwefel- und Chlorbestimmung die Entscheidung, ob weisser oder brauner Faktis verwendet wurde; chlorosulfirter Kautschuk enthält ebenso wie der weisse Faktis etwa gleich viel Chlor und Schwefel, brauner Faktis dagegen neben viel Schwefel kein Chlor.

2. Quantitative Bestimmung von Faktis, fetten Oelen und gebundenem Schwefel. Auch die quantitative Faktisbestimmung beruht auf einer Behandlung mit alkoholischer Alkalilauge. Man verfährt folgendermaassen:

5 g des Kautschukmusters werden in einem Kölbchen mit etwa 30 ccm alkoholischer ½ N.-Natronlauge versetzt und im Wasserbad 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit destillirt man den Alkohol ab, versetzt mit kochendem Wasser, filtrirt und wäscht die ungelöst gebliebene Kautschukmasse, zweckmässig unter Drücken mit einem Pistill oder mit Hülfe der Saugpumpe, so lange mit kochendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt. Alsdann bringt man den Rückstand vom Filter auf ein flaches gewogenes Uhrglas und trocknet ihn im Trockenschrank bei 100—105° bis zur Gewichts-

konstanz[1]). Die Entfernung vom feuchten Filter gelingt zumeist sehr leicht. Sollten aber Theile der Beschwerungsmittel sich vom Kautschuk getrennt haben und auf dem Filter zurückbleiben, so trocknet man dieses für sich und staubt später mit einem weichen Pinsel die anhaftenden Theile ab. Die so erhaltene und gewogene Substanz wird dann zur Bestimmung der unverseifbaren Oele sofort mit Aether gewaschen (s. unter 6) und wieder gewogen.

Bei der Behandlung mit Alkali gehen in Lösung: a) Faktis und fette Oele. Letztere werden Weichgummiwaaren als solche kaum je zugefügt. Dagegen verwendet man für Hartgummimischungen niemals weissen, häufiger schon braunen Faktis, zumeist aber fette Oele, wie Rüb- und Cottonöl, die bei der hohen Vulkanisationstemperatur, die für Hartvulkanisation nöthig ist, sich nachträglich schwefeln. b) Der freie Schwefel. Wir haben oben bereits eine Methode kennen gelernt, um den freien vom gebundenen Schwefel zu trennen, die Extraktion mit Aceton. Diese Methode ist bei Gegenwart von Faktis in Kautschukwaaren nicht anwendbar, da alle Surrogate wechselnde Mengen in Aceton löslicher Substanzen enthalten. Da aber auch alkoholisches Alkali freien Schwefel leicht löst, ohne den an Kautschuk gebundenen anzugreifen, so wird durch diese Methode ebenfalls eine Trennung beider bewirkt und im Rückstand der Alkalibehandlung befindet sich der an Kautschuk gebundene und eventuell der in Form von Sulfaten, Sulfiden etc. vorhandene Schwefel, im Filtrat der freie sowie der in dem Faktis vorhandene. Zur Berechnung des Faktisgehalts muss mithin auch noch eine Schwefelbestimmung mit 1 g des Rückstands nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt werden. c) Theile des Kautschuks. Die im Kautschuk vorhandenen natürlichen Harze sind in alkoholischer Natronlauge ebenfalls löslich. Destillirt man dagegen den Alkohol ab und nimmt mit Wasser auf, so bleibt der grösste Theil derselben unlöslich zurück. Immerhin gehen aber kleine Theile der Kautschuksubstanz dennoch in Lösung. Ihre Menge beträgt im Durchschnitt vieler Bestimmungen $2^1/_2$ % von der Kautschuksubstanz, was bei der späteren Berechnung des Faktisgehalts berücksichtigt werden muss. d) Anorganische Bestandtheile. Viele Beschwerungsmittel von Kautschukwaaren, wie Goldschwefel, Zinkoxyd, Calciumsulfat werden durch die Alkalilauge verändert, umgesetzt oder gelöst. Um aus der Gewichtsabnahme bei der Alkalibehandlung daher den Faktisgehalt zu berechnen, muss man sich von den Veränderungen der Aschenbestandtheile unabhängig machen.

---

[1]) Sobald die Masse trocken geworden ist, pflegt sie — durch Sauerstoffaufnahme — langsam an Gewicht zuzunehmen. Ein zu langes Trocknen ist daher zu vermeiden.

Man verascht deshalb $^1/_2$ g des alkaliunlöslichen Rückstandes und zieht die Differenz des ursprünglichen und des hierbei gefundenen und auf die ursprüngliche Substanz berechneten Aschengehalts in Betracht.

Um mithin den Procentgehalt an Faktis einerseits und an Kautschuk und unlöslicher organischer Substanz andrerseits aus der experimentell gefundenen Gewichtsabnahme bei der Alkalibehandlung berechnen zu können, müssen folgende Werthe bekannt sein:

α) der Procentgehalt an Gesammtschwefel,

β) der Procentgehalt an Gesammtasche,

γ) der Procentgehalt der in Natronlauge unlöslichen Substanz,

δ) der Schwefelgehalt derselben (in Procenten der ursprünglichen Substanz berechnet),

ε) die Asche derselben (in Procenten der ursprünglichen Substanz berechnet).

Aus diesen Zahlen findet man dann den Procentgehalt x an Kautschuk (+ anderer unlöslicher organischer Substanz) und den Procentgehalt y an gelöster Fettsäure aus Faktis und aus fetten Oelen durch die Gleichungen:

$$\frac{2{,}5\,x}{100}^{1)} + y = 100 - \gamma + (\varepsilon - \beta) - (\alpha - \delta) \text{ und } x + y = 100 - (\alpha + \beta)$$

die sich auflösen lassen zu

$$x = \frac{100}{97{,}5}(\gamma - \delta - \varepsilon),$$

$$y = 100 - (\alpha + \beta + x).$$

Von dem gefundenen Gehalt x an Kautschuk sind noch die nach 6 bei der Aetherwaschung bestimmte Menge an unverseifbaren Oelen, sowie andere unlösliche organische Füllmittel (Asphalt, Cellulose etc.) in Abzug zu bringen. Um schliesslich den an die Faktis-Fettsäure gebundenen Schwefel annähernd zu bestimmen (die Differenz $\alpha - \delta$ ergiebt die Summe des freien und des hierher gehörigen Schwefels) muss man noch bestimmen:

ζ) den Schwefelgehalt der in Lösung gegangenen Fettsäuren.

Für diese Bestimmung, die aber nur bei sehr ausführlichen Kautschukanalysen von Belang ist, säuert man das wässrig alkalische Filtrat der Faktisbestimmung mit verdünnter Salzsäure an, extrahirt mit Aether die geschwefelte Fettsäure (und etwas freien Schwefel), verjagt den Aether, nimmt mit kaltem Alkohol auf, filtrirt, verdunstet den Alkohol, trocknet, wiegt die zurückbleibende Fettsäure und bestimmt deren Schwefelgehalt ebenfalls nach der oben beschriebenen Methode. Da der Schwefelgehalt der Faktis-Fettsäuren annähernd

[1]) Der oben zu 2,5 % angegebene Faktor für gelösten Kautschuk.

ebenso gross ist, wie derjenige der Faktis selbst, so kann aus der so gefundenen Zahl der den letzteren zukommende Schwefelantheil mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Aus den unter 2 besprochenen Bestimmungen lassen sich also berechnen: der Gehalt an Kautschuk (+ unlöslicher organischer Substanz), an Faktis und verseifbaren Oelen, an gebundenem und an freiem Schwefel.

3. Faktisbestimmung in unvulkanisirten Kautschukmischungen. Während das Verfahren der Faktisbestimmung sich bei der Analyse von vulkanisirten, verbrauchsfertigen Kautschukwaaren stets bewährt und auch unvulkanisirte Patentgummiplatten ohne Anstand sich so analysiren lassen, erhält man bei der Untersuchung von gewalzten unvulkanisirten Mischungen aus Faktis und weichen Gummisorten völlig ungenügende Resultate, da trotz 4stündigem Kochen der Muster mit alkoholischer Natronlauge nur ein Theil des vorhandenen Faktis herausgelöst wird.

Der Grund ist ein mechanischer: die dicke unvulkanisirte Masse macht das völlige Auslaugen der im Innern befindlichen Surrogate unmöglich. Man verfährt in diesen Fällen wie folgt[1]):

5 g der Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Benzol übergossen, 1 Stunde am Rückflusskühler im siedenden Wasserbad erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen. Die Masse hat sich jetzt in einen dicken Kautschukleim verwandelt, der dem Angriff des Alkali kein Hinderniss mehr entgegensetzt. Demgemäss werden am nächsten Morgen 25 ccm alkoholisches $^1/_2$N.-Alkali zugesetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wird der Alkohol und das Benzol auf dem Wasserbad völlig abdestillirt und die zurückbleibende Masse mit heissem Wasser in eine grössere Schale gebracht. Hier wird sie zuerst mehrere Male mit Wasser ausgekocht und die alkalische Lösung abgegossen; ein Filtriren erübrigt sich, da der rückständige Kautschuk zu einem Stück zusammenklebt. Hierauf wäscht man den Kautschuk unter kräftigem Kneten mit einem Pistill immer wieder mit kochendem Wasser, bis schliesslich die alkalische Reaktion völlig verschwunden ist, trocknet bei 100° zum konstanten Gewicht und wiegt.

4. Modifikation der Methoden sub 2 und 3. Bei aschereichen und faktisarmen Kautschukwaaren birgt der sub 2 geschilderte Analysengang immerhin einige Unsicherheiten in sich. Einestheils ist die Gesammtabnahme durch Alkali eine verhältnissmässig so geringe, dass kleine Versuchsfehler übermässig ins Gesicht fallen, andrerseits ergiebt die Differenz der Aschenbestimmung in der ursprünglichen und in der extrahirten Substanz nicht immer ganz zuverlässige Zahlen. Besonders

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, 802.

ist dies der Fall, wenn Sulfate oder Sulfide zugegen sind. Alsdann wird ein Theil des auf diese fallenden Schwefels durch das Alkali gelöst und mithin fälschlich auf Rechnung des freien und des Faktisschwefels gesetzt. Um diese Fehlerquelle zu umgehen, empfiehlt es sich, bei aschereichen Waaren stets folgendermaassen zu verfahren:

5 g Substanz werden mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, abfiltrirt und die Operation so oft wiederholt, als noch anorganische Antheile in Lösung gehen. Schliesslich wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Erst die so von der Hauptmenge der löslichen anorganischen Bestandtheile befreite Substanz wird dann nach 2. resp. 3. weiterbehandelt. In ihr ist dann der Gehalt an Surrogaten bedeutend angereichert und es ist nicht zu befürchten, dass die Alkalibehandlung den noch bleibenden geringen Aschengehalt weiter modificirt.

*5. **Bestimmung von Chlor.*** Chlor ist in Kautschukwaaren lediglich in organischer Bindung vorhanden. Bei unvulkanisirten Waaren weist ein Chlorgehalt auf die Anwesenheit von weissem Faktis hin. Da dieser 6—8 % Chlor enthält, lässt sich der ungefähre Faktisgehalt hier schon aus der gefundenen Chlormenge annähernd bestimmen. Bei heiss vulkanisirten Waaren deutet ein Chlorgehalt ebenfalls auf weissen Faktis, denn Chloride kommen in Gummiwaaren nicht vor. Wie aber bereits erwähnt, geht bei der Heissvulkanisation das meiste Chlor der Surrogate verloren, so dass die dann noch vorhandene Menge nicht auf die Grösse des Faktisgehalts schliessen lässt. Bei kalt vulkanisirten surrogatfreien Waaren ergiebt sich aus dem Chlorgehalt die Menge des chemisch gebundenen Chlorschwefels, da dieser sich, wie oben dargelegt ist, dem Kautschukmolekül glatt anaddirt. Sind zugleich in diesen Waaren Surrogate nachgewiesen, so kann ein Theil des Chlors dem weissen Faktis angehören. In diesem Fall sind ebenfalls Chlor und Schwefel in etwa äquivalenter Menge vorhanden, während die Anwesenheit von braunem Faktis bedingen würde, dass wesentlich mehr Schwefel als Chlor vorhanden wäre. Um in kalt vulkanisirten Mischungen von Kautschuk und weissem Faktis annähernd zu bestimmen, wie viel vom Chlor jedem dieser beiden Bestandtheile zukommt, kann man aus dem nach 2 bestimmten Gehalt an mit Kautschuk verbundenem (unlöslichem) Schwefel den äquivalenten Chlorgehalt berechnen, der auf das Vulkanisirungsmittel fällt, während der Rest dem Faktis angehört.

Zur quantitativen Chlorbestimmung wird die Substanz (1 g) vorsichtig mit Soda-Salpetergemisch verschmolzen. Ein Verlust an Halogen ist dabei nicht zu befürchten. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt und nun entweder dieser Ueberschuss nach Volhard mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanlösung zurücktitrirt oder aber das ausgefällte Chlorsilber

gewichtsanalytisch bestimmt. Man überzeuge sich vorher stets, dass das angewendete Soda-Salpetergemisch nicht nur chlor-, sondern auch chloratfrei sei, dass also eine Probe desselben auch nach längerem Schmelzen keine Chlorreaktion zeigt.

6. Bestimmung der unverseifbaren Oele. (Mineral- und Harzöle, Ceresin, Paraffin.)

a) In vulkanisirten Mischungen. Die Gegenwart unverseifbarer Oele (Mineral-, Harzöle, Paraffin u. s. w.) in Kautschukwaaren ist eine recht häufige. Nicht nur werden diese vom Fabrikanten oft zugesetzt, um das Durchkneten der unvulkanisirten Mischungen zu erleichtern, auch gewisse Faktissorten, sowie alle sog. regenerirten und entvulkanisirten (aufgearbeiteten) Kautschuke enthalten solche. Ihre Bestimmung schliesst sich an diejenige der in alkoholischer Natronlauge löslichen Faktis eng an. Hat man das Muster nach den früheren Angaben mit Alkali behandelt, getrocknet und gewogen, so knetet man es im Mörser oder in einer Schale direkt mit Aether wiederholt aus, der alle unverseifbaren Oele leicht und vollkommen aufnimmt. Man giesst die Lösung einfach ab — die Kautschukmasse bröckelt nicht ab — und setzt das Auskneten so lange fort, als sich der Aether noch gelb färbt. Alsdann trocknet man die Kautschukmasse kurze Zeit, wägt und setzt den Gewichtsverlust als „unverseifbares Oel“ in Rechnung. Erst mit der so von diesem befreiten Substanz nimmt man alsdann die Bestimmung der Asche und des gebundenen Schwefels vor, die für die Berechnung des Faktisgehalts noch erforderlich sind (s. unter III, 2). Bei Gegenwart von Asphalt und Pech (in schwarzen Waaren) wird die Bestimmung ungenau, da Aether einen Theil dieser Bestandtheile löst. Es kann alsdann nur die Summe von unverseifbaren Oelen und Asphalt (aus 6a und 7 bestimmt) angegeben werden.

b) In unvulkanisirten Mischungen[1]). Da Kautschuk mit Aether aufquillt und sich zum Theil löst, so muss das Verfahren sub a) für diese Fälle ebenfalls abgeändert werden. Da zudem der von Faktis (nach III, 3) befreite unvulkanisirte Kautschuk sich, wenn zugleich unverseifbares Oel vorhanden ist, beim Trocknen leicht verschmiert und schwer direkt zur Wägung zu bringen ist, so empfiehlt es sich, in diesem Fall nicht den Gewichtsverlust, sondern das in Lösung gehende unverseifbare Oel direkt zu wiegen.

Man verfährt wie folgt: Die nach III 3 erhaltene, ausgekochte und noch feuchte Kautschukmasse wird entweder über Nacht an der Luft liegen gelassen oder mit einem weichen Tuch oberflächlich sorgfältig abgewischt und dann, noch feucht und ungewogen, in einer Papier-

[1]) nicht publicirte Abänderung.

hülse im Soxhlet-Apparat mit heissem Aceton extrahirt. Das Lösungsmittel entzieht in 3—4 Stunden nicht nur das anhaftende Wasser, sondern auch die unverseifbaren Oele, und die ungelöst bleibende, nun nicht mehr klebrige Kautschukmasse kann nach einigem Trocknen im Trockenschrank zur Wägung kommen.

Aus der im Kolben verbleibenden wässrigen Acetonlösung wird das Lösungsmittel abdestillirt, der Rückstand mit Hülfe von etwas Petroläther in einen kleinen Scheidetrichter gebracht und die petrolätherische Schicht nach quantitativer Abscheidung des untenstehenden Wassers in einem gewogenen kleinen Becherglas verdunstet. Der Rückstand wird bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet, gewogen und als „unverseifbares Oel" in Rechnung gestellt.

7. Bestimmung von Asphalt und Theer. 1 g der vom Faktis, verseifbaren und unverseifbaren Oelen befreiten, getrockneten und gewogenen Substanz wird in einem kleinen Becherglas mit 30 ccm Nitrobenzol übergossen und unter öfterem Umschütteln 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann giebt man das Ganze auf ein Filter, drückt hier den Kautschuk gut mit einem Pistill aus und wäscht mit weiteren 30 ccm des Lösungsmittels unter jeweiligem Ausdrücken gut aus. Alsdann wäscht man mittels Aether das noch anhaftende Nitrobenzol sorgfältig weg, trocknet und wägt. Der Gewichtsverlust bedeutet den Gehalt an Asphalt, vorkommendenfalls ausschliesslich des des schon von Aether extrahirten Theils (s. unter 6a). Da reiner Kautschuk nicht ganz unlöslich in Nitrobenzol ist, so bringt man durchschnittlich $1^1/_2$ % der vorhandenen Kautschuksubstanz als Löslichkeitsziffer für denselben in Abzug.

8. Bestimmung von Kolophonium. Harze scheinen als Zusätze zu Kautschukwaaren nur selten verwendet zu werden. Wo dieses der Fall ist, dürfte ihre Bestimmung auf grosse Schwierigkeiten stossen, da sie ganz oder zum Theil alkalilöslich sind und Methoden zur Trennung vom Faktis bisher fehlen. Schreiber dieses hat bisher von Harzen lediglich Kolophonium in Kautschukwaaren getroffen (z. B. im sog. Okonit, einem Isolationsmaterial, ähnlichen „Kabelwachsen" und in einigen Radreifenkitten, Adhäsionsfetten etc.). Die annähernd genaue Bestimmung gelang hier durch Extraktion mit 70 %-igem Alkohol und Bestimmung der Säurezahl im alkoholischen Extrakt (s. Band III, S. 120) unter Annahme der mittleren Säurezahl 162 für Kolophonium.

9. Bestimmung der Kautschuksubstanz. Nachdem im Abschnitt I die Bestimmung der mineralischen Einzelbestandtheile des Gesammt- und des anorganisch gebundenen Schwefels besprochen wurde, ist in den folgenden Abschnitten dargelegt worden, wie den Kautschukwaaren nach einander entzogen und einzeln bestimmt werden: die

Kautschuksurrogate, freier Schwefel, fette und unverseifbare Oele, Harze und Asphalt, so dass neben etwaigen unlöslichen mineralischen Bestandtheilen nur noch die Kautschuksubstanz selber zurückbleibt, abgesehen von einigen verhältnissmässig nur selten vorhandenen unlöslichen organischen Fremdkörpern, wie Stärke, Pflanzenfaser oder Kohlenstoff (Kienruss).

Häufig hat aber diese grosse Anzahl von Einzelbestimmungen weniger Interesse, und man will vielmehr auf möglichst einfache Weise erfahren, wie viel Kautschuk in einem Artikel vorhanden ist, und höchstens noch, wie stark er vulkanisirt ist. Für diesen Fall kann man die oben erwähnten Einzeloperationen in folgender, rasch auszuführender Weise zusammenfassen[1]):

5 g des Kautschukpulvers werden mit verdünnter Salzsäure wiederholt ausgekocht und die löslichen anorganischen Bestandtheile, sowie die überschüssige Säure durch Waschen mit heissem Wasser entfernt. Alsdann verdünnt man die Feuchtigkeit durch kurzes Waschen mit Alkohol und extrahirt nun sofort den Rückstand mit alkoholischer Natronlauge, wie unter 3 geschildert. Hierauf filtrirt man, ohne vorher den Alkohol zu entfernen, wäscht mit Alkohol nach, bis das Filtrat farblos abläuft, und behandelt dann sofort mit Aether. Ist Asphalt oder Pech vorhanden (schwarze Waaren), so schliesst sich daran endlich die Nitrobenzolbehandlung und ein nochmaliges Waschen mit Aether. Nun wird getrocknet und gewogen. Bestimmt man in dem so erhaltenen Rückstand nun noch die Asche und den Schwefel (gebundener Vulkanisationsschwefel), so erhält man als Rest die Kautschuksubstanz, der man eventuell 4 % ihres Gewichts als Löslichkeitsfaktor für alkoholische Alkalilauge und Nitrobenzol zuaddirt. Für unvulkanisirte Mischungen erfährt die Methode diejenigen Abänderungen, die sich aus den Abschnitten III 3 und 6b ergeben.

10. Bestimmung von Kienruss. Schwarze Kautschukwaaren enthalten häufig einen Zusatz von Kohlenstaub (Russ). Hat man nach den Methoden III, 9 resp. nach den Methoden III, 2—8 dem Kautschuk nach einander alle löslichen organischen Verbindungen entzogen, so lässt sich in dem Rückstand der überzählige Kohlenstoff durch die Elementaranalyse bestimmen, unter der annähernd zutreffenden Annahme, dass das Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff im Kautschuk ein konstantes ($C : H = 10 : 16$) ist. Man berechnet deshalb aus dem bei der Verbrennung für Wasserstoff gefundenen Procentgehalt den entsprechenden Kohlenstoffgehalt; zieht man diesen von dem faktisch gefundenen Kohlenstoff ab, so erhält man den Gehalt an freiem Kohlenstoff. — Die Me-

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 37.

thode ist weder einfach, noch sehr genau; eine andere Bestimmung siehe unter IV.

IV. Bestimmung unlöslicher organischer Fremdkörper.

Um solche organische Körper zu bestimmen, die durch die unter III zusammengefassten Methoden nicht in Lösung gehen, ist es nöthig, den Kautschuk selbst in Lösung überzuführen und im Rückstand jene Substanzen zu bestimmen. In völlig glatter und allgemein durchführbarer Weise ist dies bisher noch nicht gelungen. Die relativ besten Resultate giebt die von C. O. Weber[1]) vorgeschlagene Methode.

Nach ihm kocht man das ursprüngliche fein zerriebene Muster mit Nitrobenzol längere Zeit am Rückflusskühler, wobei vulkanisirter und unvulkanisirter Kautschuk in Lösung gehen, ebenso Oele, Faktis, Harze, Asphalt und Schwefel, während einestheils alle mineralischen Bestandtheile zurückbleiben, so dass die Natur einer jeden Einzelverbindung leicht zu erkennen ist, andrerseits unlösliche Verbindungen, wie Kienruss, Stärke, Pflanzenfaser (Cellulose) isolirt und erkannt werden können. Die mit Nitrobenzol gekochte Probe wird mit Aether verdünnt, zum guten Absetzen der ungelösten Antheile längere Zeit (am besten über Nacht) stehen gelassen und dann filtrirt und mit Aether ausgewaschen. Auch bei vorsichtigster Behandlung ist aber ein klares Filtriren häufig unmöglich. Durch diese Methode ist ausserdem nur dann eine völlige Entfernung des Kautschuks möglich, wenn derselbe ganz unvulkanisirt oder nur schwach vulkanisirt ist. Bei einigermaassen stärker geschwefelten Waaren, besonders aber bei Hartgummi, gelingt es selbst bei stundenlangem Kochen nicht, alle Antheile in Lösung zu bringen, es hinterbleiben vielmehr ungelöste, stets mehr oder weniger kohlige Massen, die aus dem Kautschuk entstanden sind. Nach einem späteren Vorschlag Weber's[2]) verfährt man so, dass 3 g der Probe mit 3 ccm Chloroform übergossen und sie sodann, um zu quellen, eine Stunde sich selbst überlassen werden. Hierauf werden 50 ccm Nitrobenzol zugegeben und am Rückflusskühler eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten giebt man 100 ccm Aether hinzu und filtrirt.

Auch nach dieser Modifikation hat es mir bisher nicht gelingen wollen, befriedigende Resultate zu erzielen.

Die Nitrobenzolmethode ist aber immerhin sehr geeignet für viele Specialfälle, von denen einige bereits oben angedeutet wurden. In allen Fällen, wo die völlige Löslichmachung des Kautschuks mittels Nitro-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894, 1065.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 313

benzols gelingt, kann man unlösliche organische Verbindungen im Filtrationsrückstand erkennen und bestimmen.

Zu diesen gehört in erster Linie die Stärke, die zur Oberflächendekoration mancher wasserdichter Stoffe Verwendung findet. Da diese durch die Nitrobenzolbehandlung wasserlöslich geworden ist, so löst man sie nach Weber aus dem Rückstand der Nitrobenzolbehandlung mit heissem Wasser aus und bestimmt ihre Menge durch Eindampfen der wässrigen Lösung zur Trockne.

Kienruss, der vielen schwarzen Kautschukwaaren zugesetzt wird, kann durch Glühen des nitrobenzol- und wasserunlöslichen, sonst nur noch mineralische Bestandtheile enthaltenden Antheils bestimmt werden, oder aber, falls nur lösliche anorganische Antheile vorhanden sind, durch Entfernen derselben mit verdünnten Säuren und Wiegen des organischen Rückstandes.

In anderen Waaren befindet sich Cellulose (Pflanzenfaser) meist in Form von gemahlener Jute, deren Erkennung mittels des Mikroskops im Nitrobenzolrückstand leicht möglich ist. Zur quantitativen Bestimmung fehlt es bisher an einer brauchbaren Methode. Man benutzt ferner, wie bereits früher unter II 3 erwähnt, den Nitrobenzolrückstand in vielen Fällen zur Bestimmung der Kohlensäure, und kann auch zumeist bequemer als bei den unorganischen Einzelbestimmungen in ihm feststellen, in welcher Form die mineralischen Beschwerungsmittel vorhanden sind. Ganz unverändert befinden sich freilich diese auch nicht immer, da das kochende Nikrobenzol aus den schwefelhaltigen organischen Bestandtheilen Schwefelwasserstoff freimacht, der wiederum zur Entstehung von Sulfiden die Veranlassung giebt.

Eines der häufigsten organischen Füllmittel von Kautschukwaaren entzieht sich aber gänzlich der analytischen Bestimmung und wird sich ihr vermuthlich auch stets entziehen. Es sind das die Gummiabfälle. Altgummi, sowohl von Weich- als von Hartgummiwaaren herrührend, wird fein gemahlen und dann neuen Kautschukwaaren vor dem Vulkanisiren wieder eingewalzt. Als eine Art von Altgummi lässt sich auch ein Produkt bezeichnen, das als „regenerirter, entvulkanisirter Kautschuk“ und unter ähnlichen Bezeichnungen in den Handel kommt und das aus aufgearbeiteten Gummiresten (zumeist von alten Gummischuhen herrührend) besteht. Diese werden durch Kochen mit koncentrirten Säuren von Faserstoffen, einem Theil der Beschwerungsmittel und freiem Schwefel befreit und dann, zumeist unter Zusätzen von Mineral- oder Harzölen, in knetbaren Zustand übergeführt und in Plattenform in den Handel gebracht. Entvulkanisirt aber sind diese Altgummis nicht. Wir kennen überhaupt bisher kein Mittel, um dem Kautschuk den chemisch gebundenen Schwefel ohne Zerstörung des ganzen

Moleküls wieder zu entziehen. Dies vielleicht bedeutendste Problem der Kautschuk-Technologie muss vielmehr der Zukunft anheimgestellt werden. Die Werthbestimmung und Untersuchung des regenerirten Kautschuks erfolgt nach den Methoden, die in Vorstehendem dargelegt sind.

V. Analyse von Kautschukstoffen.

Die Untersuchung von Kautschukstoffen, d. h. von mit Kautschukmischungen überzogenen Geweben, bietet von derjenigen kompakter Kautschukgegenstände wenig Unterschiede. Einzig die Bestimmung des Gehalts an Grundgewebe verdient besprochen zu werden. Dieselbe wird nach Thal[1]) ebenfalls auf Grund des von Weber empfohlenen Verfahrens (s. IV.) wie folgt ausgeführt:

5 g des Kautschukstoffs werden mit 150—200 ccm Nitrobenzol 3 Minuten lang zum Sieden erhitzt, alsdann das Gewebe aus dem Kolben genommen und zweimal mit je 50 ccm 95%-igem Alkohol ausgewaschen, darauf mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser ausgewaschen, bei 100—105° getrocknet und gewogen.

VI. Analyse von Kautschuklösungen und Pasten.

Für die Radreifenindustrie und für mannigfaltige Klebzwecke finden sich kautschukhaltige Lösungen und Pasten verschiedenster Zusammensetzung im Handel. Ihre Analyse bietet, soweit die festen Grundsubstanzen in Frage kommen, keine besonderen Schwierigkeiten. Um die Menge des in ihnen enthaltenen Lösungsmittels zu bestimmen, genügt es, da es sich naturgemäss um flüchtige Substanzen handelt, gewogene Mengen bis zum Verschwinden jeden Geruchs im Trockenschrank zu erwärmen und durch die Gewichtsdifferenz die Menge des Lösungsmittels zu bestimmen. Will man das letztere aber als solches identificiren — es handelt sich wohl ausnahmslos um Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Petroleum- oder Steinkohlenbenzin —, so knetet man nach Thal[2]) eine gewogene Menge in einer Schale vorsichtig mehrere Male mit 95%-igem Alkohol aus und fällt aus den in einen Messcylinder abgegossenen alkoholischen Lösungen die Lösungsmittel mit Kochsalzlösung aus. Bald scheiden sich die obengenannten Körper klar an der Oberfläche ab und können ihren Volumen nach gemessen werden. Bestimmt man zugleich das specifische Gewicht, so erfährt man auch die vorhandene Gewichtsmenge. Die Erkennung der Natur der Lösungsmittel gelingt bei Schwefelkohlenstoff, Aether oder Petroläther leicht durch Bestimmung der Siedepunkte und der anderen charakteristischen Eigenschaften. Ueber die Unterscheidung von Petroleum- und Steinkohlenbenzin s. den nächsten Abschnitt C.

[1]) Pharm. Zeitsch. für Russland 1897; Gummi-Ztg. 1898, XIII, 67 ff.

[2]) Chem.-Ztg. 1898, 737.

C. Prüfung der Rohmaterialien.

Die Prüfung und Analyse der wichtigsten Rohmaterialien, des Rohkautschuks und der Kautschuksurrogate (Faktis) hat bereits im vorigen Kapitel besprochen werden können. Wie die meisten anorganischen Füllmittel auf Reinheit und Brauchbarkeit zu untersuchen sind, braucht hier ebenfalls nicht weitläufig auseinandergesetzt zu werden. Es sei nur darauf hingewiesen, dass alle Füllmittel möglichst wasserfrei dem Kautschuk einverleibt werden müssen, da jeder den Kautschukmischungen anhaftende Wassergehalt bei der Vulkanisation zu den grössten Missständen führt (Poröswerden, Blasenwerfen etc.). Eine ständige Kontrole, ob die Füllmittel trocken sind, resp. vorgetrocknet werden müssen, ist daher von grösster Wichtigkeit.

Es bleiben hiernach nur wenige Rohmaterialien, für die die Art der analytischen Kontrole näher angegeben werden müsste.

1. Goldschwefel. Das technische Schwefelantimon enthält stets mehr oder weniger grosse Mengen freien Schwefels. Selbst reinster technischer Goldschwefel enthält ca. 8% Schwefel, dessen Bildung im Lauf seiner Herstellung nicht zu vermeiden ist. Ausserdem verkaufen aber die Fabrikanten eine grosse Reihe von Sorten Goldschwefel, die sich durch die Menge des ihnen mechanisch beigefügten Schwefels (20, 30, 50% etc.) unterscheiden und deren Gehalt hieran meist den Käufern garantirt wird. Zur Bestimmung des freien Schwefels extrahirt man eine im Exsikkator getrocknete gewogene Probe im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff, trocknet den Rückstand, wägt und bestimmt den Schwefel aus der Differenz. Das Verhältniss des an Antimon gebundenen Schwefels zum Metall ist in den Handelswaaren ein sehr wechselndes, wie folgende in meinem Laboratorium ausgeführten (unpublicirten) Analysen zeigen mögen.

	A	B	C	D	E	Reine Fabrikate eigener Herstellung		
SiO_2:	2,85	—	0,60	1,56	—	—	—	Procent
$CaSO_4$:	15,45	3,38	6,55	14,33	—	—	—	
freier S:	17,10	8,55	11,06	24,00	40,06	8,10	8,80	
Sb:	44,03	61,28	53,54	41,53	40,30	58,24	58,84	
an Sb gebundener S:	19,97	27,57	27,91	18,30	19,09	33,47	32,36	
= Sb_2S_5:	16,54	21,84	43,18	13,64	20,45	66,66	58,14	
+ Sb_2S_3:	47,46	67,01	38,27	46,19	38,94	25,05	33,06	

Was die Ausführung der Analysen angeht, so wurde der Gesammtschwefel nach Analogie des S. 227 angegebenen Verfahrens bestimmt. Es wurden $^1/_2$ g der Probe mit konc. Salpetersäure zweimal eingedampft und dann mit Soda-Salpeter geschmolzen. Die Schmelze wurde mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Weinsäure gelöst, zu 100 ccm

aufgefüllt und in aliquoten Theilen das Antimon als Schwefelantimon, der Schwefel als Baryumsulfat gefällt. Der freie Schwefel wurde durch Extraktion von 1—2 g Substanz mit CS_2 im Soxhlet-Apparat und Differenzwägung bestimmt. Bei den besseren Sorten entspricht die Durchschnittszusammensetzung des vom freien Schwefel befreiten Goldschwefels etwa der Formel Sb_2S_4.

2. Zinnober. Der Zinnober wird zur Herstellung des Zahngummis (Kautschukmassen für Zahnärzte) in einer Reihe von verschiedenen Nuancen verkauft, die alle, soweit es sich um reelle Waaren handelt, aus reinem Zinnober bestehen, der nur z. Th. mit kleinen Mengen wasserunlöslichen Anilinfarben gefärbt ist. Durch Extraktion dieser Waaren mit Aether bestimmt man den Gehalt an organischem Farbstoff. Die Entscheidung darüber, welches Farb-Individuum vorliegt, fällt ins Gebiet der Farbenchemie. Es scheinen meist Azofarbstoffe und Eosine zur Verwendung zu kommen.

3. Schwefelchlorür. Um eine reguläre kalte Vulkanisation zu erzielen, muss der verwendete Chlorschwefel möglichst rein sein. Ist Schwefelchlorid ($S\,Cl_2$) oder, was dasselbe sagen will, ein Ueberschuss von Chlor in ihm vorhanden, so erhält man rissige, spröde (verbrannte) Oberflächen, während freier Schwefel, der sich in unreiner Waare oft in grossen Mengen findet, ein baldiges Ausblühen und Grauwerden der Kautschukflächen bewirkt. Immerhin ist der letztere weniger gefährlich; ein überschüssiger Schwefelgehalt von 3—5% kann noch geduldet werden.

Die Analyse des Schwefelchlorürs hat Weber[1]) ausführlich beschrieben:

Eine kleine gut schliessende Flasche mit Schwefelchlorür wird gewogen, dann 20—30 g daraus in eine etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllte Literflasche abgegossen und der Rest zurückgewogen. Die Literflasche wird nun mit aufgesetztem Stopfen so lange geschüttelt, bis keine öligen Tropfen mehr sichtbar sind, dann kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, nunmehr für jedes Gramm zersetztes Chlorür 1 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,42) hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und erkalten gelassen. Hierauf füllt man zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in einem aliquoten Theil das Chlor gewichts- oder maassanalytisch. Aus dem Chlorgehalt wird der Gehalt an S_2Cl_2 berechnet, ebenso etwaige Ueberschüsse an S oder Cl (als $S\,Cl_2$).

4. Benzin. Für die Zwecke der Kaltvulkanisation kann man sich nicht des koncentrirten Chlorschwefels bedienen, der viel zu energisch wirken würde. Man muss ihn vielmehr mit indifferenten Lösungsmitteln verdünnen, als welche Schwefelkohlenstoff, Petroleum- und Steinkohlentheer-Benzin, sowie Mischungen der beiden letzteren Verwendung finden. Auch mit Chlorschwefeldämpfen arbeitet die Technik. Für die Fabrikation wasserdichter Stoffe bedient man sich derselben Lösungsmittel.

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, 631.

Bei Auswahl der Benzine ist sehr darauf zu achten, dass dieselben weder zu niedrig, noch zu hoch sieden. In ersterem Fall erleidet man durch die zu grosse Flüchtigkeit unverhältnissmässige Verluste; auch ist die Löslichkeit der niedrig siedenden Produkte für Kautschuk eine geringere, was für die Herstellung wasserdichter Stoffe von Belang ist. Ein zu hoher Siedepunkt aber hat noch viel schlimmere Folgen: die höher siedenden Antheile ertheilen den Stoffen einen unangenehmen, nur sehr schwer aus ihnen wieder zu entfernenden Geruch. Man wählt deshalb für beide Klassen von Benzinen zweckmässig die zwischen 100—140° siedenden Fraktionen aus und sorgt vor Allem dafür, dass höher siedende Antheile keinesfalls vorhanden sind. Steinkohlentheerkohlenwasserstoffe sind für Kautschuk ein weit besseres Lösungsmittel als Petrolbenzin, dagegen zeichnen sich letztere durch grössere Billigkeit aus. Um beide Klassen von Lösungsmitteln zu unterscheiden und um in Mischungen, wie sie die Technik viel verwendet, das Verhältniss beider quantitativ zu bestimmen, empfiehlt Henriques[1]) folgendes Verfahren:

In einem engen, hohen, mit Glasstopfen verschliessbaren Mischcylinder von 25 ccm, der in $^1/_5$ ccm getheilt ist, füllt man 5—7 ccm der zu analysirenden Flüssigkeit, fügt das doppelte Volumen einer 5 % Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure hinzu, schliesst und schüttelt einige Minuten kräftig. Nach dem Absetzen und eventuellen Abkühlen liest man das Volumen des ungelösten Kohlenwasserstoffes direkt ab und wiederholt das Schütteln noch so oft, als eine Aenderung des Volumens erfolgt. Man bestimmt so direkt die Volumprocente der in der Schwefelsäure unlöslichen Petroleumkohlenwasserstoffe, während die Theerkohlenwasserstoffe rasch und leicht gelöst werden.

D. Chemische, physikalische und mechanische Prüfung der Kautschukwaaren.

1. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Diese am häufigsten ausgeführte Bestimmung — viele Fabrikanten sind der Meinung, ein vorliegendes Muster genau genug nachgeahmt zu haben, wenn sie eine Waare gleicher Schwere herstellen — bedarf in ihrer Ausführung kaum der näheren Besprechung. Betont muss nur werden, dass die Kautschukwaaren selbst in fein vertheiltem Zustand enorme Mengen Luft einzuschliessen pflegen, die ihnen vor der Wägung im Pyknometer durch längeres Kochen mit Wasser entzogen werden muss. Auch unbeschwerte Kautschukwaaren und Rohkautschuke, die

[1]) Chem.-Ztg. 1895, 958.

leichter als Wasser sind, lassen sich am sichersten im Pyknometer mit Wasser bestimmen. Die Substanz schwimmt dann zwar obenauf, doch können die Stückchen so gross genommen werden, dass sie nicht in die Kapillare des Apparates mit hinaufsteigen. Die Wägung kompakter Stücke mit der Mohr'schen Senkwage giebt wegen der grossen Lufteinschlüsse nur sehr annähernde Werthe, ebenso die Heinzerling'sche Methode[1]), nach der man sich ein für alle Male eine Reihe von Flüssigkeiten von bekanntem spec. Gewicht herstellt (z. B. 1,000—1,075 bis 1,050 etc.) und die zu prüfenden Stücke nacheinander in die einzelnen Flüssigkeiten bringt, bis man diejenige gefunden hat, die der Dichte des Kautschukgegenstandes möglichst entspricht.

Einen recht einfachen Apparat hat neuerdings L. Minikes[2]) angegeben. Er besteht aus einem graduirten Reagensglas, das links im unteren Drittel die Marke 2,00 und darüber die Marken 1,95—1,45, rechts im oberen Drittel 1,50 und absteigend die Marken bis 1,00 trägt. Für schwerere Gummigegenstände füllt man bis zum untersten Strich (2,0) mit einer Chlorzinklösung vom spec. Gew. 2,00, bringt ein Stückchen der zu untersuchenden Probe hinein und setzt nun unter fortwährendem Schütteln so lange Wasser zu, bis das Gummitheilchen in der Mitte der Flüssigkeit schwebt. Es gleicht dann sein spec. Gew. dem links angegebenen Theilungsstrich. Bei specifisch leichten Proben füllt man umgekehrt mit Wasser bis zum Theilstrich rechts 1,00 und fügt nun Chlorzinklösung (spec. Gew. 2,00) hinzu, bis wieder die Schwebelage erfolgt; man liest dann das spec. Gewicht der Probe rechts ab.

2. Verhalten zu verdünnten Säuren.

Viele der Prüfungsmethoden werden sich dem jedesmaligen Gebrauchszwecke der betreffenden Kautschukgegenstände anschliessen, denn es ist ganz klar, dass Gummipuppen, Bälle oder Schuhelastiks (Gummifäden) vollkommen anderen Bedingungen werden genügen müssen, als Druckschläuche, Hartgummikämme oder Akkumulatorenkästen. Auf alle solchen speciellen Erfordernissen angepasste Prüfungsmethoden kann natürlich hier nicht eingegangen werden, es sollen vielmehr nur die wichtigeren Erwähnung finden.

Eine häufig ausgeführte Prüfung ist die auf Säurebeständigkeit, wie sie beispielsweise für das Material zu Akkumulatorenkästen von Wichtigkeit ist. Man führt sie, wie folgt, aus: 5 g des geraspelten Materials werden mit etwa 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) übergossen und 48 Stunden lang im bedeckten Becherglass auf 50—60°

[1]) Untersuchung der Kautschukwaaren S. 188.

[2]) Gummi-Ztg. 1898, XII, 97.

erhitzt. Hierauf filtrirt man, wäscht gut aus und trocknet bei 100 bis 105°. Der Gewichtsverlust darf höchstens 4 % betragen.

3. Verhalten beim Erwärmen an der Luft (trockene Wärmeprobe).

Nach dieser von den Marineverwaltungen verschiedener Länder eingeführten Probe dürfen Weichgummiwaaren beim Erhitzen auf höhere Temperatur ihre Weichheit und Elasticität nicht ändern. Nach Lobry de Bruyn[1]) führt man die Probe derart aus, dass 3 g des in dünne Blättchen geschnittenen Artikels 2 Stunden lang auf 135° im vorher erwärmten Ofen erhitzt werden. Der abgekühlte Kautschuk soll seine Eigenschaften ganz beibehalten haben. Die weitere Forderung Lobry de Bruyn's, dass die Stückchen höchstens 1,5 % ihres Gewichts an aschefreiem Kautschuk verlieren dürfen, lässt sich kaum vertheidigen. Freier Schwefel ist bei dieser Temperatur reichlich flüchtig. Gegenstände, die grosse Mengen davon enthalten — und das ist für viele Gebrauchszwecke kein Fehler —, werden darum stärker abnehmen als andere, die vielleicht übrigens minderwerthig sind.

4. Verhalten beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf.

Auch diese Probe entstammt wohl den Vorschriften der Marineverwaltungen. Nach Lobry de Bruyn wird ein beliebiges unzerkleinertes Stück des Kautschukgegenstandes in einem halb bis zu zwei Drittel mit Wasser gefüllten Rohr 4 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Kautschuk soll auch hierbei seine Eigenschaften nicht verändern.

5. Reissfestigkeit und Tragmodul.

Bei Kautschukringen und dergl. lässt sich das zum Zerreissen erforderliche Gewicht, zugleich aber auch die grösste Länge, zu der das Muster sich ausziehen lässt, sehr einfach bestimmen, indem man den zu prüfenden Gegenstand an einem S-Haken aus polirtem Eisen an der Decke befestigt, an ihn mittelst eines zweiten Hakens derselben Art eine kleine Wageschale von bestimmtem Gewicht anhängt, auf die man dann allmählich Gewichte auflegt bis zum endlichen Reissen des Ringes, bis wohin man jeweilig die Länge desselben misst.

Aehnlich ist der Apparat, dessen sich Heinzerling und Pahl[2]) bedienen (Fig. 47) und der zugleich zur Bestimmung des Tragmoduls Verwendung findet. Man versteht darunter die maximale Belastung, bezogen auf den Flächeninhalt des Querschnitts, bei welcher die Elasticitätsgrenze noch nicht überschritten wird.

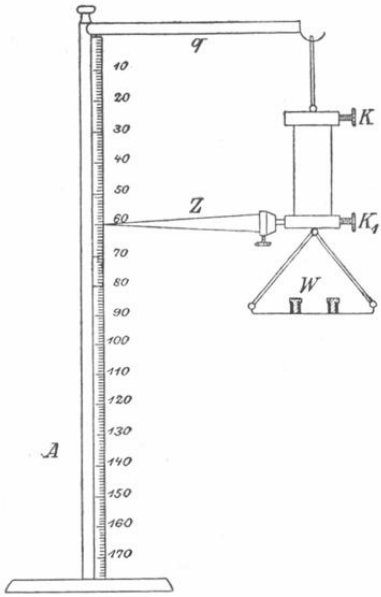
---

[1]) Chem.-Ztg. 1894, 329.

[2]) Verhandl. z. Beförder. d. Gewerbefleisses 1891, 370.

A ist ein eisernes Stativ, das unten einen festen Fuss hat, oben ist dasselbe mit einem Querbalken *q* versehen, in dessen Ende die Klemme *K* hängt. An der Seite des Stativs ist ein Millimeterstab angebracht, der es ermöglicht, die Dehnung, welche der Kautschuk erfährt, auf einen Millimeter abzulesen. In die zwei Klemmen *K* und K^1 wird ein 5 mm breiter Kautschukstreifen eingespannt, dessen Länge so berechnet wird, dass dieselbe nach dem Einspannen in die Klemme genau 20 mm beträgt. Die Wageschale *W* wird alsdann von 100 zu 100 g belastet und nach 15 Sekunden langer Belastung wird beobachtet, ob der Kautschukstreifen wieder auf seine ursprüngliche Länge zurückgeht. Zur Beobachtung einer verbleibenden Verlängerung und Feststellung der grössten Dehnung ist, um das Ablesen von der Millimeterskala zu erleichtern, an der unteren Klemme K_1 der Zeiger *Z* angebracht. Tritt nach nochmaliger Belastung und Wiederwegnehmen derselben eine nach 15 Sekunden noch bleibende kleine Verlängerung des Kautschukstreifens ein, so wird daraus das Tragmodul berechnet. Vor dem Einspannen des Kautschukbandes wurde durch ein Mikrometer die Dicke desselben genau gemessen, aus der Dicke, multiplicirt mit der Breite, der Flächeninhalt berechnet und dann auf die Einheit von einem Quadratmillimeter bezogen.

Fig. 47.



Nach Thal führt man die Bestimmung der Reissfestigkeit am besten im Schopper'schen Reissapparat aus, dessen Beschreibung sich im Kapitel „Papierprüfung" befindet. Thal hat die Reissfestigkeit von Geweben bestimmt, von denen er die Deckschicht an Kautschukmasse durch Kochen mit Nitrobenzol (s. S. 241) losgelöst hatte. Er hat dabei die wichtige Beobachtung gemacht, dass die Reissfestigkeit solcher Gewebe, deren Deckschicht heiss (mit Schwefel) vulkanisirt war, durch die Nitrobenzolbehandlung kaum gelitten hatte, während diejenige von Stoffen, die kalt (mit Chlorschwefel) vulkanisirt waren, wohl durch Einwirkung nascirender Salzsäure, bedeutend gesunken war. Da nun bei solchen Gegenständen der Gesammtschwefel- und -Chlorgehalt oft ein

so geringer ist, dass sich hieraus keine Rückschlüsse auf die Vulkanisationsart machen lassen, so giebt dieses physikalische Verfahren in vielen Fällen einen sicheren Anhaltspunkt für die chemische Zusammensetzung. Für die Reissfestigkeit von Gummiplatten, Fäden etc. kann derselbe Apparat dienen oder einer der vielen ähnlich konstruirten. Vgl. z. B. M. Rudeloff, Prüfung von Gummischläuchen für Dampfheizungskuppelungen an Eisenbahnwagen (Mittheil. d. k. techn. Versuchsanstalt zu Berlin 1899, 108).

6. Verhalten gegen hohen Druck.

Für Buffer und andere Gummiwaaren, für die grosse Elasticität gefordert wird, verlangt man, dass die bei grosser Belastung eintretende dauernde Deformation eine möglichst geringe sei. Man prüft solche Gegenstände, indem man sie in einer hydraulischen Presse kurze Zeit einem möglichst starken Druck aussetzt. So pressen Heinzerling und Pahl 5 qcm grosse Stücke von ca. 1 mm Dicke eine Minute unter einem Maximaldruck von 4900 kg und bestimmen bei der hierdurch mehr oder weniger deformirten Kautschukplatte die mittlere Dicke des so entstehenden Randes, die Stärke des Centrums und die Entfernung der verdickten Ränder von einander.

7. Verhalten gegen Stosswirkung.

Ein 1 qcm grosses Kautschukstück wird unter einen 2 kg schweren Hammer mit 25 cm Fallhöhe gelegt und ihm hier 50 Schläge ertheilt. Die Deformationen und ihre Messung sind denjenigen bei 6. ähnlich.

8. Isolirfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit.

Für Gummiwaaren, die als Isolirmaterialien und für andere Zwecke der Elektrotechnik dienen, sind Messungen ihrer diesbezüglichen Eigenschaften von höchstem Werth. Die hierzu dienenden Apparate näher zu beschreiben, ist hier nicht der Platz; es sei daher lediglich auf die Wichtigkeit und Nothwendigkeit derartiger Messungen hingewiesen.

Anhang: Guttapercha.

Ein dem Kautschuk verwandter, aber doch chemisch durchaus von ihm verschiedener Stoff ist die Guttapercha, der eingetrocknete Milchsaft einer Reihe von Pflanzen aus der Familie der Sapotaceen, die zumeist den Arten Palaquium (Isonandra, Dichopsis) und Payena angehören. Der Fundort für Guttapercha beschränkt sich auf einen kleinen

Bezirk, der den südlichen Theil der Halbinsel Malakka und die angrenzenden Inseln des malayischen Archipels, Sumatra, Borneo u. s. w. umfasst.

Von dem Kautschuk unterscheidet sich die Guttapercha vor Allem durch die Fähigkeit, bei mässiger Wärme (unter 70°) weich und plastisch zu werden, um dann beim Erkalten wieder zu erstarren, ohne spröde zu sein. Dagegen ist die Elasticität der Gutta eine sehr geringe, ihre Isolationsfähigkeit aber eine bedeutend grössere als die des unvulkanisirten Kautschuks.

Die rohe Guttapercha des Handels enthält Wasser, Schmutz, die eigentliche Gutta, sowie einige organische Bestandtheile, die auch hier als Harze bezeichnet werden. Die Bestimmung des Wassers durch mässiges Erhitzen im Trockenschrank oder durch längeres Liegenlassen im Vakuumexsikkator bietet weiter keine Schwierigkeit. Die Harze der Guttapercha werden ähnlich entfernt und quantitativ bestimmt wie beim Kautschuk, nämlich durch Extraktion mit einem die Gutta nicht lösenden Mittel, wie kochendem Alkohol oder Aceton, kaltem Aether oder Petroleumäther und durch Feststellung der Gewichtsabnahme. Während aber die Bestimmung der Kautschukharze in der Technik nur selten erfolgt, ist sie für die Guttaperchaharze bereits die Regel geworden. Eine grössere Anzahl derartiger Analysen theilt E. Obach in seinen trefflichen Cantor Lectures on Gutta Percha[1]) mit. Um endlich den Schmutz zu bestimmen, wird die Gutta mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in Lösung gebracht; die zurückbleibenden Fremdkörper werden abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen.

Von den Guttaperchaharzen sind als Hauptbestandtheile zwei Verbindungen isolirt worden, das krystallisirende Alban, dessen Formel nach Oesterle[2]) $C_{40}H_{64}O_2$, nach Oudemans[3]) und Obach aber $C_{10}H_{16}O$ ist, und das amorphe Fluavil, dessen genaue Zusammensetzung noch nicht feststeht. Nach Oesterle soll zwar die Anwesenheit von Alban, nicht aber die von Fluavil die Qualität guter Gutta beeinträchtigen, doch bemisst Obach, dem wohl die grössten technischen Erfahrungen auf diesem Gebiet zu Gebote stehen, den Werth einer Rohguttapercha einfach nach ihrem Gehalt an Gutta und dem Verhältniss dieser zu den Harzen. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass beide Harze den Schmelzpunkt der Gutta, deren Elasticitätsgrenze und Haltbarkeit bedeutend herabsetzen, während sie die Isolationsfähigkeit nicht beeinträchtigen.

Die technische Reinigung der Guttapercha bezweckt ähnlich, wie beim Kautschuk, die Entfernung der Schmutzbestandtheile und des

[1]) London 1898. In deutscher Uebersetzung: Die Guttapercha von Dr. Eugen Obach. Verlag von bei Springer & Steinkopf, Dresden 1899.

[2]) Arch. Pharm. 1892, 641.

[3]) Jahresb. d. Chem. 1859, 517.

Wassers durch eine mechanische Behandlung und darauf folgendes vorsichtiges Trocknen; der erzielte Waschverlust kann bis zu 50 % betragen. Die gereinigte Waare enthält im Wesentlichen nur noch die Harze und reine Gutta und zwar in sehr wechselnden Mengen. Das Verhältniss schwankt für die gewöhnlichen Handelssorten etwa von 1 : 3,8 bis 1 : 1,37. Man hat neuerdings auch eine technische Entfernung der Harze ins Werk gesetzt, ebenfalls durch Extraktion mit Petroläther, und so harzarme Guttas gewonnen, denen wesentlich werthvollere Eigenschaften als den nicht entharzten Mustern zukommen. Es sind aber ebensowenig alle Sorten harzfreier Gutta von gleicher Güte und gleicher Beschaffenheit, wie das Entsprechende für die verschiedenen Kautschuke der Fall ist.

Die analytische Behandlung der gereinigten Gutta ist natürlich wesentlich dieselbe, wie die der rohen. Man walzt die Probe in ein dünnes Plättchen aus und bestimmt den geringen Wassergehalt durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrom, die Harze durch Extraktion mit kaltem Aether, Petroläther oder Aceton und direkte Wägung nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels oder durch indirekte Wägung der zurückbleibenden Gutta. Diese letztere löst man in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, filtrirt, destillirt ab und trocknet im Vakuum. Schliesslich presst man sie in Plattenform und prüft sie auf Stärke und Elasticität.

Für die rasche, annähernd genaue Bestimmung der Harze in gereinigter Guttapercha hat Obach[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, das darauf beruht, eine gewogene Menge Material mit einem bestimmten Volumen an Lösungsmittel zu überschichten und nach längerem Stehen das specifische Gewicht dieser Lösung zu bestimmen. Der von ihm verwandte Apparat besteht aus zwei mit Stopfen versehenen Glascylindern, die durch Röhren kommuniciren. Der eine wird mit der Guttapercha, der andere mit einer gemessenen Menge Aether gefüllt. Man drückt dann diesen in den ersten Cylinder hinüber, wo er längere Zeit über der Guttapercha verweilt. Dann wird er in den zweiten Cylinder zurückgedrückt und das specifische Gewicht direkt mit einer in diesem befindlichen Spindel, die mit Thermometer versehen ist, abgelesen. Der Apparat steht in einem Holzgehäuse mit Glasscheiben vorn und hinten, auch ist dafür gesorgt, dass eine Verdunstung des Aethers ausgeschlossen ist. In für diesen Specialzweck angefertigten Tabellen liest man aus dem gefundenen Gewicht der ätherischen Harzlösung sofort den Harzgehalt in Procenten ab.

Die Guttapercha ist ebenso wie der Kautschuk befähigt, sich mit Schwefel zu verbinden, sich zu vulkanisiren; ein praktischer Gebrauch aber wird von dieser Eigenschaft kaum gemacht. Ebenso wenig spielen

---

[1]) a. a. O. S. 57.

beschwerte Guttaperchawaaren im Handel irgend eine Rolle, und höchstens Mischungen mit organischen Fremdkörpern kommen vor. Wird doch Guttapercha so gut wie ausschliesslich als Isolationsmaterial gebraucht, für welchen Zweck Beimischungen ebenso ausgeschlossen bleiben, wie für die ebenfalls üblichen Fabrikationen von Golfbällen, Guttaperchataften und -Flaschen, die Benutzung als Formmaterial in der Galvanoplastik, zu zahnärztlichen Zwecken etc. Mischungen dagegen von Guttapercha mit anderen Materialien liegen vor in gewissen Compoundmassen (Isolationsmischungen zum Verbinden von Metalldrähten mit Kautschuk- und Guttaperchabedeckungen), wie dem Chatterton-Compound, das aus Kolophonium, Kientheer und Guttapercha besteht, ferner in den für Treibriemen benutzten Mischungen (meist auf Segeltuch gestrichene Lösungen von Kautschuk, Guttapercha und Balata) etc. Wo eine Analyse solcher Gemische überhaupt angängig ist, geschieht sie ganz analog den in der Kautschukanalyse üblichen Verfahren.

Die Prüfung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der gebrauchsfertigen Guttapercha, resp. der daraus gefertigten Waaren geschieht im Allgemeinen nach denselben Methoden wie bei den Kautschukwaaren. Die Prüfung auf Säurebeständigkeit, die Bestimmung des Tragmoduls gehören hierzu. Von Wichtigkeit ist die Bestimmung des Punktes, bei dem die Probe plastisch wird. Dass dies bei um so niedrigerer Temperatur erfolgt, je harzreicher die Probe ist, wurde bereits erwähnt. Obach führt die Bestimmung derart aus, dass er gleiche Streifen verschiedener Sorten in einem Rahmen durch Federn unter Tension hält. Der Apparat, der in einem mit Thermometer versehenen und zu erwärmenden Wasserbade steht, ist derart eingerichtet, dass in dem Augenblick, wo die Feder die weichgewordene Guttapercha wegdrücken kann, ein elektrisches Läutwerk ertönt, worauf man die Temperatur abliest. Auch die Zeit, die eine geschmolzene Probe gebraucht, um wieder zu härten, wird gemessen.

Vor Allem aber bedürfen selbstverständlich die elektrischen Eigenschaften, der Isolationswiderstand, die Induktionskapacität und die Durchschlagsfestigkeit genauester Messung nach exakten Methoden. Auch hierbei zeigen die verschiedenen Sorten die weitgehendsten Unterschiede, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

Ein der Guttapercha sehr ähnliches Produkt ist die Balata, der koagulirte Milchsaft der in Guayana heimischen, aber auch in Venezuela, Trinidad und Jamaica gefundenen Mimusops Balata. Die Balata charakterisirt sich als eine an Harzen sehr reiche Gutta. Nach Obach enthält sie auf 1 Theil Harz 0,9—1,3 Theile Gutta von grosser Zähigkeit und Stärke. Gebraucht wird die Balata meines Wissens lediglich in der Treibriemenindustrie, hier aber in ganz erheblichem Umfang.