

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 14.

## Zur Analyse vulcanisirter Kautschukwaren.

Von

Dr. Carl Otto Weber.

Die von mir vor einiger Zeit<sup>1)</sup> angegebene Methode zur Trennung des Kautschuks von den mineralischen Bestandtheilen durch Kochen des feingemahlten Kautschukmusters mit Nitrobenzol am Rückflusskühler hat sich als sehr brauchbar erwiesen. Die einzige Schwierigkeit, die mir bei der Ausübung dieser Methode aufstieß, war eine in gewissen Fällen eintretende Schwierigkeit, die unorganischen Bestandtheile von der Lösung der entstandenen Zersetzungsproducte des Kautschuks zu trennen. In den meisten Fällen lässt sich diese Schwierigkeit durch reichliche Verdünnung der Lösung mit Äther vermeiden. Bei Gegenwart gewisser, besonders afrikanischer Kautschuksorten ist indess hierzu eine verhältnissmässig sehr bedeutende Äthermenge erforderlich und zu diesem Übelstand gesellte sich nun eine Erscheinung, die ich vor Kurzem zum ersten Male beobachtete.

Bei der Analyse einer in klebrige Zersetzung übergegangenen Kautschukplatte (Dichtungsplatte) (a) und einer genau auf gleiche Weise fabricirten Platte von tadelloser Qualität (b) wurden folgende Zahlen erhalten:

	a	b
Öliger Extract	8,35	2,82
Kautschuk	9,85	12,73
Mineralbestandtheile	79,90 { 63,11 Proc. Mineralisch	82,34 { 62,81 Proc. Mineralisch
	{ 16,79 Kohle	{ 19,53 Kohle
Schwefel (total)	1,89	2,10

Das Vorhandensein solch bedeutender Procentsätze von Kohlenstoff bez. kohliger Substanz einerseits, und andererseits die unglaublich geringen Procentsätze von Kautschuk erregten erhebliche Bedenken bezüglich der Correctheit dieser Analysen, und genauere Betrachtung derselben konnte diese Bedenken nur verstärken.

Unter gewöhnlichen Umständen würden nämlich die in obigen Analysen für „öliges Extract“ gefundenen Zahlen dem Kautschuk,

aus dem dieses Extract stammt, zugeschrieben werden, da dasselbe jedenfalls für den Fabrikanten einen integralen Bestandtheil des Kautschuks bildet. Nun beträgt aber die in dem zersetzten Muster gefundene Extractmenge fast genau das Dreifache der in dem normalen Muster vorhandenen, und obgleich die Extractmengen in ein und derselben Kautschuksorte, wie ich früher nachgewiesen habe, nicht unerheblich schwanken, ist doch eine Differenz, wie sie sich in diesen beiden Extractzahlen ausdrückt, wenn auch vielleicht nicht unmöglich, doch höchst unwahrscheinlich. Wir sehen nun aber ferner, dass in dem zersetzten Muster der höchsten Extractzahl ein Minimum von Kautschuk entspricht, und hieraus scheint mir fast mit Nothwendigkeit der Schluss zu folgen, dass dieses ölige Extract zum überwiegenden Theil ein Zersetzungsproduct des Kautschuks ist. Weiter ist ersichtlich, dass die gefundenen Procentsätze von Kohle sich annähernd parallel den effectiven Kautschukprocenten bewegen. All dies schien mir sehr stark auf die Annahme zu deuten, dass die in diesen Analysen gefundene Kohle nicht ein in den Mustern vorhandener Körper ist, sondern der Einwirkung des siedenden Nitrobenzols auf den Kautschuk entstammt, möglicherweise auch der hohen Siedetemperatur des Nitrobenzols zuzuschreiben ist.

Versuche, die Lösung der fraglichen Muster in Nitrobenzol bei einer Temperatur

von 170 bis 190° zu erwirken, blieben erfolglos. Entweder war die Lösung unvollständig oder es trat die Kohle wieder auf in ungefähr demselben Betrag wie in den angeführten Analysen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass möglicherweise eine der Nitrobenzolbehandlung vorausgehende starke Schwellung des Kautschukmusters mit Chloroform die eventuelle Aufschliessung des Kautschuks durch das siedende Nitrobenzol erleichtern dürfte, wurden je 3 g von jeder der beiden Proben abgewogen, in die zur Nitrobenzolbehandlung

<sup>1)</sup> Chemzg. 1894, 1696.

dienenden weithalsigen Glasflaschen übertragen, zu jedem Muster 3 cc Chloroform gefügt, die Flaschen verkorkt und sodann eine Stunde sich selbst überlassen. Nach

in obigen beiden Analysenreihen erhaltenen Mineralbestandtheile zeigte indessen sofort, wo die wahre Ursache der Carbonisation zu suchen sei:

		a	b
Reine Nitrobenzolbehandlung	{ Kohlige Bestandtheile	17,22 Proc.	19,93 Proc.
	{ Mineralbestandtheile:	Ca CO <sub>3</sub>	20,78
		Pb CO <sub>3</sub>	21,04
		Pb O	40,27
		Pb S	41,83
		Pb SO <sub>4</sub>	2,10
		1,00	
	Mineralbestandtheile:	63,15 Proc.	63,87 Proc.
Behandlung mit Nitrobenzol-Chloroformgemisch	{ Kohlige Bestandtheile	Spur Proc.	— Proc.
	{ Mineralbestandtheile:	Ca CO <sub>3</sub>	21,02
		Pb CO <sub>3</sub>	21,11
		Pb O	32,22
		Pb O <sub>2</sub>	31,56
		Pb S	9,97
		10,05	
		Pb SO <sub>4</sub>	1,05
		0,88	
	Mineralbestandtheile:	64,26 Proc.	63,60 Proc.

Verlauf dieser Zeit hatte eine enorme Schwellung der Kautschukflocken stattgefunden. Es wurde nun ohne vorherige Verjagung des Chloroforms in jede Flasche 50 cc Nitrobenzol gegeben, die Flaschen mit Rückflusskühlern verbunden und das Nitrobenzol im Paraffinbade zum Sieden gebracht. Nach einstündigem Erhitzen wurde die Operation unterbrochen, die Flaschen erkalten gelassen und deren Inhalt sodann nach Zusatz von 100 cc Äther filtrirt. Es wurden nunmehr die folgenden Resultate erhalten:

Mineralbestandtheile      a      b  
63,33 Proc.      63,02 Proc.

Von Kohle war keine Spur vorhanden. Hieraus schien nun einfach hervorzugehen, dass die der Nitrobenzolbehandlung vorausgehende Schwellung des Kautschuks mit Chloroform ausschliesslich die Carbonisation des Kautschuks verhindert habe. Dass eine günstige Wirkung des Chloroforms nach dieser Richtung hin vorliegt, halte ich nicht für zweifelhaft, andererseits aber spielt auch der Umstand, dass durch die Beimischung des Chloroforms zu dem Nitrobenzol eine ganz erhebliche Siedepunktserniedrigung bewirkt wird, gewiss eine ebenso wichtige Rolle. Besondere Versuche haben ergeben, dass obiges Gemenge von Nitrobenzol mit 6 Vol.-Proc. Chloroform bei 170 bis 180° siedet, und die kräftige Aufschliessungswirkung dieser Mischung schreibe ich ganz wesentlich der Einwirkung von Chloroform auf den Kautschuk bei 170 bis 180° zu.

Sonach schien sich nun zu ergeben, dass die Carbonisation des Kautschuks durch das siedende Nitrobenzol lediglich eine Wirkung der hohen Siedetemperatur desselben sei, möglicherweise unterstützt durch eine nicht undenkbare Oxydationswirkung desselben auf den Kautschuk. Die genauere Analyse der

Was hier sofort in die Augen fällt, ist der bedeutende Procentsatz von Bleisuperoxyd in der mittels des Nitrobenzol-Chloroformgemisches isolirten unorganischen Substanz, sowie die so gut wie vollständige Abwesenheit kohligter Substanz. Gerade umgekehrt finden wir nach der reinen Nitrobenzolbehandlung wieder so ziemlich die erstgefundenen Mengen kohligter Substanz, aber keine Spur von Bleisuperoxyd. Es kann hiernach keinem Zweifel mehr unterliegen, dass bei der Temperatur des siedenden Nitrobenzols (208°) das in dem Muster enthaltene Superoxyd den Kautschuk unter Verkohlung oxydirt, eine Reaction, die bei der Temperatur des siedenden Nitrobenzol-Chloroformgemisches (170 bis 180°) offenbar nicht mehr eintreten kann. Das gefundene Bleisuperoxyd ist schwerlich als solches in dem unorganischen Rückstand vorhanden, sondern entsteht höchst wahrscheinlich aus vorhandener Bleimennige bei der Lösung des Rückstands in verdünnter Salpetersäure. Bleimennige wird bei der Fabrikation heiss vulcanisirter Artikel häufig verwendet, besonders, wenn dieselben aus weich vulcanisirenden Kautschuksorten hergestellt werden, in welchem Falle dieselbe eine „härtende“, das heisst ohne Zweifel schwach oxydierende Wirkung ausübt. Bei Umrechnung der gefundenen Mengen Bleisuperoxyd auf Bleimennige ergibt sich daher die Zusammensetzung des unorganischen Rückstandes wie folgt:

	a	b
Ca CO <sub>3</sub>	21,02 Proc.	21,11 Proc.
Pb CO <sub>3</sub>	22,92	22,19
Pb O	19,27	19,42
Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05	0,88
Pb S		
Pb SO <sub>4</sub>		
	64,26 Proc.	63,60 Proc.

Es zeigt dies, dass die ursprüngliche Kautschukmischung annähernd gleiche Gewichtstheile Calciumcarbonat, Bleiweiss und Bleimennige enthielt.

Vom rein chemischen Gesichtspunkte aus bietet die Frage, was bei dieser Nitrobenzol- bez. Nitrobenzolchloroformbehandlung aus dem Kautschuk wird, grosses Interesse, doch fehlte es mir bislang an Gelegenheit, diesen Gegenstand eingehend zu studieren. Kautschuk als solcher ist in der Nitrobenzollösung nicht mehr vorhanden, wie ich wiederholt festgestellt habe, es muss also in dieser Behandlung ein Abbau des Kautschukmolecüls stattgefunden haben. Nun ist es ja bekannt, dass Kautschuk sich fast quantitativ, unter nur äusserst geringer Verkohlung, durch trockene Destillation in Hemiterpen, Dipenten und Polyterpene spalten lässt, und es liegt nahe, anzunehmen, dass eine derartige Spaltung auch bei der Nitrobenzolbehandlung des vulcanisirten Kautschuks stattfindet. Hiergegen könnte vielleicht eingewendet werden, dass bei der Temperatur des siedenden Nitrobenzols unvulcanisirter Kautschuk höchstens sehr zähflüssig weich wird, aber noch keine Destillationsproducte entwickelt, während vulcanisirter Kautschuk hierbei sich überhaupt kaum verändert. Immerhin liegt aber in der Nähe von 200° der Punkt, wo die, wenn auch langsame Zersetzung des Kautschuks beginnt. Es ist ferner auch sehr wahrscheinlich, in Anbetracht der bei der trockenen Destillation des Kautschuks auftretenden Spaltungsproducte, dass das hierbei im Betrage von etwa 15 Proc. des Gesamtdestillates erhaltene Isopren kein unmittelbares Abbauprodukt des Kautschuks selbst ist, sondern, dass die Spaltung zunächst zu hochmolecularen Abbauprodukten (Polyterpenen?) führt, aus denen sodann durch weiteren Zerfall Citren und Isopren entstehen. Dies scheint mir aus dem Umstand hervorzugehen, den ich wiederholt bei der trockenen Destillation der verschiedenen Kautschuksorten constatirte, dass je langsamer die Destillation geleitet wird, also je niedriger die Temperatur, desto geringer ist die Ausbeute an Isopren und Citren. Die besten Resultate werden erhalten, wenn in die in mässiger Rothglut gehaltene Retorte der Kautschuk in kleinen Antheilen eingeworfen wird. Ich glaube aus diesen Thatfachen schliessen zu dürfen, dass der unter dem Einfluss höherer Temperatur stattfindende Abbau des Kautschuks in einer schrittweisen Aufspaltung, nicht in plötzlichem Zerfall in kleine Molecüle besteht. Dann aber müssen bei der Nitrobenzolbehandlung, also bei einer für

Kautschuk sehr niedrigen Spaltungstemperatur, verhältnissmässig noch hochmoleculare Spaltungsproducte, vielleicht nur ein einziges, entstehen. Sollten diese sich als fassbare und charakterisirbare Körper erweisen, so wäre damit nicht nur die Möglichkeit eröffnet, die in einem Kautschukartikel enthaltene Kautschukmenge durch directe Wägung zu bestimmen, sondern auch einen wichtigen Schritt weiter in Bezug auf die Natur und Grösse des Kautschukmolecüls zu thun. Mit dem Studium des Nitrobenzolverfahrens nach dieser Richtung hin habe ich bereits begonnen und gedenke hierüber in der Folge zu berichten.

### Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure im Wasser.

Von

Dr. Adolf Jolles und Dr. Fr. Neurath in Wien.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.

Die im Wasser in Form von Kieselsäurehydrat oder kieselsauren Alkalien enthaltene Kieselsäure wird bekanntlich bestimmt durch Überführung in unlösliche Kieselsäure und Wägung derselben. Wenn nun auch der Gehalt des Wassers an Kieselsäure bei der Beurtheilung desselben als Trinkwasser oder als Kesselspeisewasser in der Regel keine besondere Rolle spielt und sie aus diesem Grunde auch nicht häufig quantitativ bestimmt wird, so dürfte doch ein einfaches Verfahren, welches gestattet, den Kieselsäuregehalt im Wasser direct ohne einzudampfen zu bestimmen, einiges Interesse beanspruchen, zumal eine solche Bestimmung auch dann in Frage kommt, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob und in welchem Maasse Glassorten durch Wasser angegriffen werden.

Wir erlauben uns, eine neue und zwar colorimetrische Methode bekanntzugeben, welche eine rasche Bestimmung geringer Quantitäten gelöster Kieselsäure ermöglicht und in kleinen Flüssigkeitsmengen vorgenommen werden kann.

Die Alkalimolybdate geben bekanntlich mit der Kieselsäure bei Gegenwart von freier Salpetersäure eigenthümliche gelbgefärbte Verbindungen von complicirter Constitution, ähnlich denen mit Phosphorsäure und mit Arsensäure. Unter den Alkalisilicomolybdaten zeichnet sich das Kaliumsilicomolybdat durch die grösste Löslichkeit und, wenn es in wässriger Lösung vorliegt, durch die intensivste Gelbfärbung aus, welch' letztere