

## Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaaren.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für  
Handel und Industrie.

Von

Dr. Rob. Henriques.

In den Jahren 1892 bis 1894 habe ich in der Chemikerzeitung<sup>1)</sup> die Resultate einer Anzahl von Untersuchungen veröffentlicht, die den Weg zu der früher kaum mit Erfolg versuchten analytischen Durchforschung von Kautschukwaaren weisen sollten. Die damals mitgetheilten Methoden haben sich im Allgemeinen gut bewährt, nicht nur in meinen Händen, sondern auch bei einer Anzahl in der Industrie thätiger Collegen. Einige kleine Verbesserungen und Vereinfachungen, die inzwischen bei mir gefunden und ausgearbeitet worden sind, schien mir bisher einer besonderen Publication nicht bedürftig. Da aber indiscrete Mittheilungen über einzelne derselben inzwischen den Weg in die Öffentlichkeit gefunden haben, und da, in einem Falle mindestens, die abgeänderte Methode nicht nur von praktischem, sondern auch von principiellem Interesse erscheint, so seien im Folgenden die wichtigeren dieser kleinen Verbesserungen bekannt gegeben.

1. Bestimmung des Gesamtschwefels und der Metalle. Dieselbe wird seit Jahren wie folgt ausgeführt: Ein halbrundes, äusserlich ungläsrtes Porzellanschmelzschälchen von 6 cm Durchmesser und 30 cc Inhalt wird mit einem Glasstäbchen versehen, zu  $\frac{1}{3}$  mit reiner concentrirter Salpetersäure beschickt und, überdeckt mit einem Uhrgläschen, auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wiegt man 1 g der fein geraspelten (im Notfall geschnittenen) Durchschnittsprobe ab, trägt eine ganz kleine Menge derselben in die Salpetersäure ein und wartet ab, bis unter Entweichen rother Dämpfe die Reaction beginnt. Nunmehr fährt man unter jeweiligem vorsichtigen Lüften des Uhrglases mit dem Eintragen der Substanz fort, derart, dass die Reaction immer in lebhaftem Gang bleibt, ohne zu stürmisch zu werden. Man hat das durch Abheben des Schälchens vom warmen Wasserbad oder weiteres Erwärmen, durch schnelles oder langsames Eintragen völlig in der Hand. Ist die ganze Substanz eingetragen, so erwärmt man weiter auf dem Wasserbad, bis alles zergangen und ein Spritzen nicht mehr zu befürchten ist. Hierauf nimmt man das Uhrglas ab, wischt es mit

einigen Schnitzelchen Filtrerpapier, die man dann in die Säure fallen lässt, sorgfältig rein und dampft den Schaleninhalt weiter bis zum dicken Syrup ab, setzt alsdann nochmals etwa 20 cc Säure zu und dampft wiederum ab, bis die freie Säure möglichst vollkommen verjagt ist.

Alsdann verröhrt man den Syrup in der Wärme sorgfältig mit einem Sodaspetergemisch (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 Sodaspeter 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 Destillationsproducte festsetzen. Dauer der Schmelze, die man gegen Schluss nach Abnahme der Deckschale durch Rühren des mit der Tiegelzange gefassten Glasstäbchens beschleunigt, 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Bei einiger Übung kann man, wie gesagt, das unliebsame Verpuffen gänzlich vermeiden. Bedingungen sind ausser dem langsamen Steigern der Temperatur sorgfältig hergestellte Sodaspetergemische, die keine Salpeterkrystalle umschließen, und gutes Verröhren des nie ganz säurefreien Syrups mit diesem Gemenge. Die Schälchen halten bei regulärem Gang und nicht zu plötzlichem Erkalten eine ganze Reihe von Operationen aus, während sie bei plötzlichem Verpuffen meist darauf gehen; ihr Preis ist übrigens ein minimaler (15 Pf.). Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit kochendem Wasser behandelt und filtrirt. Es geht dabei der Gesamtschwefel als schwefelsaures Alkali ins Filtrat, während man auf dem Filter sämmtliche Metalle in Form von Oxyden oder Carbonaten hat. Nur bei Gegenwart von grösseren Mengen Kieseläsäure kann solche sich in der wässerigen Schmelzlösung vorfinden. Man säuert diese

<sup>1)</sup> Chemzg. 1892, 1595; 1893, 707; 1894, 411 und 905.

alsdann an, dampft zur Trockne, nimmt wie üblich auf, filtrirt die Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrat den Schwefel als Ba SO<sub>4</sub>. Die Metalloxyde werden auf dem Filter mit warmer Salzsäure ausgelöst, wobei nur Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und dann nach dem gewöhnlichen Verfahren getrennt und bestimmt. Falls in den Kautschukwaaren Quecksilber (als Zinnober) vorhanden ist, das bei der Schmelze entweicht, muss dieses für sich bestimmt werden, indem man die Substanz mit Salpetersäure zersetzt, jedoch nicht verschmilzt, sondern direct mit Wasser aufnimmt, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff fällt, und die Schwefelmetalle nach dem üblichen Verfahren trennt. Da nicht nur sämmtliche Zahngummis und einige feinere Hartgummiartikel (Stabilit) Zinnober enthalten, sondern auch den billigeren rothen Gummiwaaren neben Goldschwefel und Japanroth (Eisenoxyd) kleine Mengen davon zugesetzt werden, um den Glanz der Farbe zu erhöhen, so ist die Gegenwart von Quecksilber nicht eben selten.

2. Faktisbestimmung in vulcanisierten Mischungen. Das früher<sup>2)</sup> von mir beschriebene Verfahren ist ziemlich unverändert beibehalten worden. So zeitraubend dasselbe ist, so haben sich doch wesentliche Vereinfachungen nicht finden lassen, da jede derartige Abänderung die Genauigkeit wesentlich beeinträchtigt. Eine kleine Änderung, die ich übrigens gelegentlich bereits erwähnt habe (Chemzg. 1898, 1019) besteht nur darin, dass die mit Alkali extrahirten Kautschuke nicht auf trocken gewogene Filter filtrirt und nach dem Trocknen mit diesen gewogen werden, sondern dass man gewöhnliche Filter nimmt, von denen sich nach mässigem An trocknen die Kautschukmassen ohne jeden Substanzverlust entfernen lassen, um dann für sich weiter getrocknet und gewogen zu werden.

3. Bestimmung unverseifbarer Öle in vulcanisierten Mischungen. Die Gegenwart unverseifbarer Öle (Mineral-, Harzöle, Paraffin u. s. w.) in Kautschukwaaren ist eine recht häufige. Nicht nur werden diese vom Fabrikanten oft zugesetzt, um das Durchkneten der unvulcanisierten Mischungen zu erleichtern, auch gewisse Faktissorten, sowie alle sog. regenerirten und entvulcanisierten (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 direct mit Äther wiederholt aus, der alle unverseifbaren Öle 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 Äther noch gelb färbt. Als dann trocknet man die Kautschukmasse kurze Zeit, wägt und setzt den Gewichtsverlust als „unverseifbares Öl“ 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 (a. a. O. 1894, 411).

4. Faktisbestimmung in unvulcanisierten Kautschukmischungen. Während das von mir angegebene Verfahren der Faktisbestimmung sich bei der Analyse von vulcanisierten, verbrauchsfertigen Kautschukwaaren stets bewährt hat, und auch unvulcanisierte Patentgummiplatten ohne Anstand sich so analysiren lassen, erhielt ich bei der Untersuchung von gewalzten unvulcanisierten Mischungen aus Faktis und weichen Gummisorten völlig ungenügende Resultate. Trotz 4 stündigem Kochen der Muster mit alkoholischer Natronlauge wurde noch nicht die Hälfte des vorhandenen Faktis herausgelöst, und demgemäß ergab eine erneuerte Behandlung mit dem Reagens einen abermaligen Gewichtsverlust, der aber noch immer nicht der ganzen unextrahirten Faktismenge entsprach. Da die völlige Löslichkeit der verseifbaren Theile der Faktis ebenso feststeht, wie die Unlöslichkeit der Kautschuksubstanz, so konnten nur mechanische Gründe das Verfahren in diesem Falle stören: die dicke, weiche unvulcanisierte Masse musste das Auslaugen des im Innern befindlichen Surrogats unmöglich machen. Demgemäß gelang es leicht, das Verfahren so abzuändern, dass die hierdurch entstehende Gefahr vermieden blieb. Ich verfuhr folgendermaassen:

5 g der Substanz wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 cc Benzol übergossen, 1 Stunde am Rückflusskühler im siedenden Wasserbad erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen. Die Masse hatte sich jetzt in einen dicken Kautschukleim verwandelt, der dem Angriff des Alkali kein Hinderniss mehr entgegensezte. Demgemäß wurden am nächsten Morgen 25 cc alkoholisches N.-Alkali zugesetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Als dann wurde der Alkohol und das Benzol auf dem Wasserbad völlig abdestillirt, und die zurückbleibende Masse mit heissem Wasser in eine grössere Schale gebracht. Hier wurde sie zuerst mehrere Male mit Wasser ausgekocht

<sup>2)</sup> Chemzg. 1892, 1625; 1894, 411.

und die alkalische Lösung abgegossen; ein Filtriren erübrigte sich, da der rückständige Kautschuk zu einem Stück zusammenklebte. Hierauf wurde dieser Kautschuk unter kräftigem Kneten mit einem Pistill immer wieder mit kochendem Wasser gewaschen, bis schliesslich die alkalische Reaction völlig verschwunden war, dann bei  $100^{\circ}$  zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Dass auf diese Weise der Faktis leicht völlig zu entfernen war, zeigte sich erstlich daran, dass bei erneuter Behandlung keine weitere Gewichtsabnahme eintrat. Sodann aber erwies sich auch der extrahierte Kautschuk als völlig schwefelfrei, der beste Beweis, dass der schwefelhaltige Faktis entfernt war. Die Übereinstimmung von je 3 Analysen bewegte sich innerhalb eines Procents.

**5. Bestimmung unverseifbarer Öle in unvulcanisierten Mischungen.** Bei unvulcanisierten Mustern ist das oben beschriebene Auskneten derselben mit Äther zur Entfernung von Mineralöl u. s. w. natürlich unmöglich, da der Kautschuk selbst dabei theilweise in Lösung geht. Hier kocht man die von Faktis und freiem Schwefel vorher nach dem Verfahren sub 3. befreite und getrocknete Substanz so lange mit Aceton aus, als neue Mengen des Lösungsmittels sich noch färben. Da der ungelöste klebrige und unvulcanisierte Kautschuk hierbei schlecht zur Wägung zu bringen ist, so wiegt man die gelösten Anteile direct. Man filtrirt hierzu die heißen Acetonextracte in einen Kolben, dampft das Lösungsmittel ab, nimmt mit wenig Äther auf und filtrirt durch ein kleines Filter in ein gewogenes Becherglas. Nach dem Verdunsten des Äthers und nach kurzem Trocknen werden die in Lösung gegangenen Anteile direct gewogen. Aceton löst die Mineralöle in der Kälte recht schwer, leichter jedoch beim Kochen, so dass die völlige Entfernung des „Unverseifbaren“ auf diesem Wege leicht und quantitativ erfolgt.

**6. Bestimmung von Kohlensäure.** Carbonate sind häufige Beschwerungsmittel in Kautschukwaaren. Besonders Kreide und kohlensaure Magnesia, aber auch Bleiweiss und Zinkcarbonat finden sich vor. Da nun auch die diesen Carbonaten entsprechenden Oxyde viel verwendet werden, so ist eine genaue Bestimmung von Kohlensäure oft angezeigt. Dieselbe wurde stets in dem bekannten Geisslerschen Apparat<sup>3)</sup> vorgenommen und ergab bei sorgfältiger Ausführung auch genügend genaue Resultate bei vulcanisierten, fein zu raspelnden Mustern. Nur eine kleine Änderung er-

wies sich als nöthig. Viele Kautschukwaaren enthalten Schwefelmetalle, die theils als solche zugesetzt werden (Lithopone, Schwefelzink u. dgl.), theils — bei Gegenwart von Bleioxyden — im Vulcanisationsprocess entstehen. Es würde also bei dem obigen Verfahren mit der Kohlensäure Schwefelwasserstoff entweichen. Man vermeidet dies einfach dadurch, dass man die Substanz im Zersetzungsgefäss nicht, wie üblich, mit Wasser, sondern mit dünner Kupfervitriolösung überschichtet. In der alsdann entweichenden Kohlensäure konnten nie auch nur Spuren von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Auch dies Verfahren versagte bei unvulcanisierten Mustern, 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. Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, das Weber'sche Verfahren, weder in der ihm ursprünglich gegebenen Form, noch mit einer später publizirten Verbesserung (Z. anal. 1898, 313) als ein allgemein ausführbares in den systematischen Gang, nach dem Vorschlag ihres Entdeckers, einzureihen. Während unvulcanisirter und schwach vulcanisirter, wenig beschwerter Kautschuk sich in kochendem Nitrobenzol völlig lösen, gelingt es weder Hartgummi in Lösung zu bringen, noch aus stark beschwerten Weichgummiaaren den gesammten Kautschuk herauszulösen, ganz abgesehen davon, dass bei Mustern der letzteren Art die Filtration unüberwindliche Hindernisse bot. Gerade für solche Fälle aber wäre ein Verfahren zur Entfernung aller organischen Anteile von hohem Werth gewesen. Für Einzelfälle lässt sich das Verfahren mithin sehr gut verwenden — hierher fallen auch die von Thal<sup>4)</sup> ausgeführten Analysen —, in vielen anderen Fällen aber versagt es.

Berlin, Juli 1899.

<sup>4)</sup> Pharm. Zt. f. Russland 1897; s. Gummi-Ztg. 1898, 67; 1899, 146.

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. 60, 35; Fresenius, Quantit. Analyse, 6. Aufl. I, 447.