

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 2.

14. Januar 1910.

Zur Kenntnis der Kautschukharze.

Von

F. WILLY HINRICHSSEN und JULIUS MARCUSSON.

(Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu
Groß-Lichterfelde.)

(Eingeg. 11./11. 1909.)

Als Kautschukharze bezeichnet man die in Aceton oder Alkohol löslichen Bestandteile des aus dem Latex, dem Milchsafte der kautschukliefernden Pflanzen, gewonnenen Rohkautschuks. Über die Eigenschaften dieser Stoffe ist bisher noch verhältnismäßig wenig bekannt. Die eingehenden Arbeiten von Terry¹⁾, Tschirch²⁾, Bourne³⁾, Spence⁴⁾ u. a. beschränkten sich in der Hauptsache auf die Feststellung der Menge der Harzbestandteile in verschiedenen Kautschuksorten, ihr Aussehen, ihre Schmelzpunkte, einige Reaktionen⁵⁾ und in wenigen Fällen auch auf die Formel und die Molekulargröße einzelner aus den Harzen abgeschiedener Verbindungen⁶⁾. Der Hauptwert wurde hierbei auf die Ermittlung der Menge der Harze gelegt, weil im allgemeinen ein Kautschuk technisch für um so wertvoller gilt, je weniger Harze er enthält. Mit Hilfe dieser quantitativen Harzbestimmung hat man auch versucht, verschiedene Kautschuksorten voneinander zu unterscheiden. Jedoch sind die so erhaltenen Ergebnisse unsicher, da die Menge der acetonlöslichen Anteile je nach der Behandlungsweise des Kautschuks (Vulkanisation, Art der Aufbewahrung usw.) sich verändern kann.

Es war nun zu erwarten, daß für die Bewertung von Kautschukmaterialien sicherere Grundlagen geschaffen werden könnten, wenn man nicht nur die Menge, sondern auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Harze berücksichtigte. Insofern bot das nähere Studium der Kautschukharze für die Analyse hervorragendes Interesse. Andererseits dürfte, wie kürzlich auch Chute⁷⁾ ausgeführt hat, die nähere Kenntnis der Eigenschaften der Harze auch technisch von Bedeutung sein, weil es auf Grund dieser Untersuchungen möglich erscheint, die Harze selbst technisch zu verwerten und dadurch harzreichen,

minderwertigeren Kautschuksorten ein neues Feld zu eröffnen.

Im folgenden sei über einige Versuche zur näheren Kennzeichnung der Harze verschiedener Kautschuksorten berichtet.

I. Optische Aktivität.

(Nach Versuchen von E. Kindscher und W. Manasse.)

Harries⁸⁾ hat festgestellt, daß dem Kautschukohlenwasserstoff symmetrische Konstitution zukomme, optische Aktivität also nicht zu erwarten sei. Diese Annahme wurde durch hier ausgeführte Versuche mit nach Harries gereinigtem Kautschuk bestätigt. Dagegen zeigte sich, daß die Kautschukharze zum Teil Aktivität besitzen. Die zu den Versuchen verwendeten Kautschuk- und Harzproben verdanken wir verschiedenen Firmen der Kautschukindustrie. Die Harze, die wir teils bereits ausgezogen erhielten, teils selbst aus den betreffenden Rohkautschuksorten mit Aceton auszogen, wurden in Benzol gelöst, und die Lösungen im Polarisationsapparate untersucht. Erwiesen sich hierbei die Lösungen als zu dunkel, so wurde entweder durch Verdünnen oder durch Kochen mit Fullererde Aufhellung bewirkt. Hierbei ergaben sich die Zahlen der Tabelle 1 auf Seite 50.

Aus den Zahlen dieser Tabelle folgt, daß gerade die Harze aus Para- und Ceylonkautschuk, die zu den besten Handelsmarken gehören, bei unseren Versuchen keine deutliche Aktivität aufwiesen. Die bisherigen Versuche deuten daraufhin, daß zur Erkennung dieser beiden Sorten, die übrigens von der gleichen Pflanzenart Hevea stammen, die Untersuchung der optischen Aktivität der acetonlöslichen Bestandteile von Wert sein dürfte. Diese Frage ist von besonderer Wichtigkeit, weil in vielen Fällen, z. B. für behördliche Lieferungen die Verwendung von Parakautschuk vorgeschrieben ist, ohne daß man bisher in der Lage war, die Innehaltung dieser Bedingung mit Sicherheit nachzuweisen. Freilich bedarf die obige Tabelle noch sehr der Vervollständigung. Wir richten daher zumal an die Kreise der Technik die Bitte, uns für die weitere Prüfung dieses Gebietes möglichst viel verschiedene Rohkautschuksorten zur Verfügung stellen zu wollen.

Die praktische Bedeutung der Unterscheidung des Para- und Ceylonkautschuks von anderen Handelssorten wäre beschränkt, wenn die oben angegebene Beziehung nur für die Rohprodukte, nicht aber für die fertigen Waren, welche den Kautschuk vulkanisiert enthalten, gelten würde. Da unsere eigenen Vulkanisiereinrichtungen zurzeit noch nicht betriebsfertig sind, mußten wir uns bisher mit einigen wiederum von seiten der

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1889, 173.

²⁾ „Die Harze usw.“ Leipzig bei Bornträger, 2. Aufl. 1906, Bd. I, S. 989.

³⁾ India Rubber World 1906, 75.

⁴⁾ Quarterly J. Liverpool 1906, 75.

⁵⁾ A. Wagner, Gummiztg. **21**, 498 (1907), Ditmar, ib. 669.

⁶⁾ Tschirch, a. a. O. Harries, Berl. Berichte **37**, 3847 (1904), Spence, ebenda **40**, 999 (1907).

⁷⁾ India Rubber World 1909, 277.

⁸⁾ Berl. Berichte **38**, 3985 (1905).

Tabelle 1.

Kautschuksorte	Harz g	Benzol ccm	Konzentration g Harz : ccm Benzol	Gefundene Drehung	Spezifische Drehung $[\alpha_D]$
Ceylon a	0,0449	4,81	0,0093	0°	0°
„	0,0378	4,81	0,0079	0°	0°
Ceylon b	0,0854	4,81	0,0178	0°	0°
„	0,0854	4,81	0,0178	0°	0°
Ceylon c	0,0174	4,81	0,0036	0°	0°
„	0,0174	4,81	0,0036	0°	0°
Para	0,0061	4,81	0,0013	0°	0°
„	0,0465	4,81	0,0097	0°	0°
Obercongo	0,0461	4,81	0,0096	+0,12°	+12,5°
„	0,0463	4,81	0,0096	+0,13°	+13,5°
Manaos	0,0177	4,81	0,0037	+0,06°	+16,2°
„	0,0155	4,81	0,0032	+0,06°	+18,7°
Peru	0,0376	4,81	0,0078	+0,23°	+29,5°
„	0,0383	4,81	0,0080	+0,25°	+31,2°
Dead Borneo	0,5769	4,81	0,1199	+5,92°	+49,4°
„	0,6634	4,81	0,1379	+7,02°	+50,9°
Padang	0,0599	4,81	0,0125	+0,35°	+28,0°
„	0,0564	4,81	0,0117	+0,36°	+30,8°
Guayule a	0,2055	4,81	0,0428	+0,59°	+13,8°
„	0,2052	4,81	0,0427	+0,48°	+11,2°
Guayule b	0,1054	4,81	0,0219	+0,34°	+15,5°
„	0,1045	4,81	0,0217	+0,32°	+14,8°
Kassai	0,0908	4,81	0,0189	+0,55°	+29,1°
„	0,0914	4,81	0,0190	+0,58°	+30,5°
Kickxia	0,1432	4,81	0,0298	+0,98°	+32,9°
Balata	0,1678	4,81	0,0349	+0,99°	+28,4°
„	0,1712	4,81	0,0356	+0,95°	+26,7°
Guttapercha	0,1909	4,81	0,0396	+1,84°	+46,5°
„	0,1855	4,81	0,0386	+1,81°	+46,9°

Industrie gelieferten vulkanisierten Proben begnügen. Die Harze wurden mit Aceton ausgezogen, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und polarisiert. Hierbei ergaben sich folgende Drehungswinkel:

Tabelle 2.

Kautschuk- sorte	Harz g	Benzol ccm	Konzentration (g Harz : ccm Benzol)	Gefundene Drehung	Spezifische Drehung
Ceylon	0,0824	4,81	0,0171	0°	0°
Para	nur qualit.	bestimmt	0°	0°	0°
Equateur	0,0752	4,81	0,0156	+0,11°	+7,1°
Sudan sheets	0,0847	4,81	0,0176	+0,30°	+17,1°
Guayule	0,0538	4,81	0,0112	+0,08°	+7,1°

Also auch für vulkanisierte Materialien gelten anscheinend ähnliche Beziehungen wie für die Rohsorten. Die spezifischen Drehungen, wie sie in Tabelle 2 berechnet sind, erscheinen allerdings erheblich kleiner, als sich bei der Untersuchung der Rohkautschuke ergeben hatte. Jedoch sind zu den Messungen der vulkanisierten Harze die Acetonauszüge der untersuchten Proben ohne weiteres verpackt worden, die außer den eigentlichen Harzen auch noch erhebliche Mengen von Schwefel enthielten. Infolgedessen ist die Konzentration der Harze tatsächlich kleiner, als in Tabelle 2 angegeben, die spezifische Drehung also größer⁹⁾.

Es ist in Aussicht genommen, bei späteren

⁹⁾ Erwähnt sei noch, daß ein zur Untersuchung eingesandtes technisches Material, das nach An-

Versuchen mit vulkanisierten Proben die Acetonauszüge zunächst mit alkoholischer Lauge zu verseifen und die so von Schwefel und verseifbaren Stoffen befreiten unverseifbaren Anteile, welche, wie weiter unten gezeigt wird, die eigentlichen Träger der Aktivität sind, auf Drehungsvermögen zu prüfen. Die Drehungswerte werden dann voraussichtlich beträchtlich höhere werden.¹⁰⁾

Auf die Frage, worauf die optische Aktivität überhaupt zurückzuführen ist, soll weiter unten eingegangen werden. Jetzt sei nur bemerkt, daß nicht etwa Eiweißstoffe die Träger der Aktivität sind, da die Harze in den untersuchten Fällen keine Stickstoffreaktion gaben.

II. Verhalten gegen Alkalien.

(Nach Versuchen von E. Kindscher und C. Küster.)

Zur Feststellung der Verseifungsfähigkeit der Harze wurden die Rückstände der Acetonauszüge

gabe des Antragstellers Massaikautschuk (vulkanisiert) enthalten sollte, Harze lieferte, die optisch inaktiv waren. Mangel an Material verhinderte die Nachprüfung dieser Erscheinung. Immerhin würden, falls bei weiteren Versuchen noch Kautschuksorten bekannt werden würden, die, wie Para und Ceylon, optisch inaktive Harze liefern, die oben gezogenen Schlüsse betreffs Unterscheidung der Ceylon- und Parasorten von anderen Arten wenigstens insofern von Bedeutung sein können, als jedenfalls das Auftreten von Aktivität bei den Harzen auf Nichtvorhandensein von Ceylon oder Para hindeuten würde.

¹⁰⁾ Inzwischen angestellte Versuche haben die Richtigkeit dieser Annahme erwiesen.

eine halbe Stunde mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge erhitzt und die unverseifbaren Bestandteile nach Hinzufügen der gleichen Raummenge Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit leicht siedendem Benzin nach dem Verfahren von Spitz und Hönig¹¹⁾ gewonnen. Aus der alkalischen Lösung wurden die sauren Bestandteile in üblicher Weise abgeschieden und für sich untersucht.

In der folgenden Tabelle 3 sind die gefundenen Mengen der unverseiften Bestandteile in Gewichtsprozenten angegeben.

Tabelle 3.

Nr. des Versuchs	Kautschukharz	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %
1.	Dead Borneo	100,0
2.	Kassai	92,6
3.	Padang	90,2
4.	Guayule	78,2
5.	Kickxia	74,0
6.	Congo	56,6
7.	Ceylon	20,8
8.	Para	15,0
9.	Guttapercha	83,6

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß auch in der Alkalilöslichkeit der Harze aus verschiedenen

Kautschuksorten sehr erhebliche Unterschiede bestehen. Die Feststellung der Verseifbarkeit nach Spitz und Hönig vermag somit, soweit sich aus den bisher angestellten Versuchen folgern läßt, die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen zu ergänzen. Bemerkenswert ist, daß diejenigen Kautschuksorten, welche sich durch eine merkliche optische Aktivität der Harzbestandteile auszeichnen, auch stets größere Mengen (mehr als 50%) von unverseifbaren Stoffen enthielten. Diese Tatsache veranlaßte uns, auch die optische Aktivität der unverseifbaren, und soweit angängig, auch der verseifbaren Anteile der Kautschukharze für sich zu untersuchen.

III. Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Verseifbarkeit der Harze.

(Nach Versuchen von E. Kindscher und C. Küster.)

Die Untersuchung der optischen Aktivität der unverseifbaren Bestandteile der Harze ergab die in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellten Werte. Vergleichsweise sind in der letzten Spalte auch noch die Mittelwerte der Gesamtaktivitäten der Harze nach Tabelle 1 hinzugefügt.

Tabelle 4.

Nr. des Versuchs	Kautschuksorte	Harz g	Benzol ccm	Konzentration	Gefundene Drehung der unverseifbaren Anteile	Spezifische Drehung	Drehung der ursprünglichen Harze
1.	Ceylon a	0,0974	9,33	0,0104	0°	0°	0°
2.	Ceylon b	0,0386	9,33	0,0041	0°	0°	0°
3.	Para	0,0926	9,33	0,0099	0°	0°	0°
4.	„	0,1003	9,33	0,0108	0°	0°	0°
5.	Dead Borneo	0,0470	9,33	0,0050	+0,25°	+49,6°	+50,1°
6.	„	0,0483	9,33	0,0052	+0,26°	+50,2°	
7.	Kassai	0,1084	9,33	0,0116	+0,40°	+34,4°	+29,8°
8.	„	0,0645	9,33	0,0069	+0,24°	+34,7°	
9.	Padang	0,0720	9,33	0,0077	+0,31°	+40,2°	+29,4°
10.	„	0,1000	9,33	0,0107	+0,43°	+40,1°	
11.	Guayule a	0,0736	9,33	0,0079	+0,22°	+27,9°	+12,5°
12.	„	0,1134	9,33	0,0122	+0,34°	+28,0°	
13.	Guayule b	0,0916	9,33	0,0098	+0,28°	+28,5°	+15,2°
14.	„	0,0590	9,33	0,0065	+0,18°	+27,8°	
15.	Kickxia	0,0746	9,33	0,0080	+0,22°	+27,5°	+32,9°
16.	Ober-Congo	0,0876	9,33	0,0094	+0,24°	+24,5°	+13,0°
17.	Guttapercha	0,3303	9,33	0,0354	+1,79°	+50,6°	+46,7°

Die verseifbaren Bestandteile der Guttapercha erwiesen sich als inaktiv.

Wie aus diesen Zahlen folgt, sind die optischen Aktivitäten der unverseifbaren Bestandteile allein im allgemeinen erheblich größer als die der Gesamtharze. Dies deutet darauf hin, daß in erster Linie die unverseifbaren Anteile die eigentlichen Träger der Aktivität sind. Eine scheinbare Ausnahme bildet nur der Kickxia-kautschuk, den wir selbst aus dem Latex gewonnen haben. Hier ist nämlich die Drehung der Gesamtharze etwas größer als die der alkaliumlöslichen Anteile allein. Diese Tatsache ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in den Gesamtharzen

noch kleine Mengen alkalilöslicher ebenfalls rechtsdrehender Verbindungen, vielleicht Pflanzensäuren, vorhanden waren. Diese Annahme erscheint um so einleuchtender, als der von uns gewonnene Kickxia-kautschuk im Gegensatz zu allen übrigen „gewaschen“ aus der Technik bezogenen, hier verwendeten Proben, nicht ausgiebig mit Wasser war.

Ferner läßt sich aus den Versuchen schließen, daß im Durchschnitt die alkalilöslichen Bestandteile, wie ja im Falle der Guttaperchaharze auch unmittelbar durch den Versuch bestätigt werden konnte, keine oder nur sehr geringe optische Aktivität aufweisen. Das Fehlen der Aktivität bei den untersuchten Ceylon- und Parasorten dürfte mit ihrem hohen Gehalt an verseifbaren Anteilen im engen Zusammenhange stehen.

Die vorstehend angeführten Beobachtungen

¹¹⁾ H o l d e, Mineralöle und Fette, Berlin, bei J. Springer. 2. Aufl. 1905, S. 176.

lassen einige allgemeinere Annahmen über die eigentliche Natur und Entstehung der Kautschukharze zu. Als Bestandteile der letzteren kommen, wie auch schon mehrfach in der Literatur hervorgehoben worden ist, einerseits die natürlichen Begleitstoffe des Kautschukohlenwasserstoffes im Latex, Pflanzenharze, Zucker, Terpene, Alkohole der Cholesterinreihe u. dgl., andererseits Stoffe in Betracht, die sich durch Oxydation oder sonstige Umwandlungen des Kautschuks gebildet haben.

Da der Kautschukohlenwasserstoff an sich optisch inaktiv ist, so ist von vornherein zu erwarten, daß auch diejenigen Verbindungen, welche durch Oxydation oder andere Vorgänge aus ihm entstanden sind, ebenfalls inaktiv sein müssen. Träger der Aktivität müßten demnach ausschließlich die aus dem Latex stammenden ursprünglichen Begleitstoffe sein.

Diese Annahme konnte in folgender Weise unmittelbar durch den Versuch bestätigt werden.

Aus der vorerwähnten Latexprobe von Kickxia wurde der Kautschuk durch Behandeln mit Wasser¹²⁾ abgeschieden und mit Aceton 100 Stunden lang erschöpfend ausgezogen. Die erhaltenen Harze, im ganzen 5,22%, zeigten die spezifische Drehung $[\alpha]_D = 32,9^\circ$.

Der von den Harzen vollständig befreite Kautschuk wurde etwa einen Monat der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt. Nach dieser Zeit hatte sich das ursprünglich rein weiße, sehr dehnbare und kaum klebrige Material in eine bräunliche, stark klebrige Masse umgewandelt. Ein erneutes 10-stündiges Ausziehen des so veränderten Kautschuks mit Aceton ergab 3,11% neugebildete acetonlösliche Stoffe, die äußerlich keine wesentlichen Unterschiede gegen die ursprünglichen Harze erkennen ließen. Die optische Untersuchung der benzolischen Lösung ergab das Fehlen jeglicher Aktivität.

Über die Natur der beim Liegen des Kautschuks an der Luft gebildeten acetonlöslichen Stoffe sind weitere Untersuchungen im Gange. Aus der bereits vorliegenden Literatur geht hervor, daß jedenfalls verschiedene Oxydationsstufen des Kautschuks auftreten können¹³⁾. Von diesen scheinen die Verbindungen der Formel $(C_{10}H_{16}O)$ in Alkalien unlöslich, solche mit höherem Sauerstoffgehalt (z. B. Spillersches Harz)¹⁴⁾ löslich zu sein.

IV. Jodzahlen¹⁵⁾.

(Nach Versuchen von G. Oehler.)

Die Ermittlung der Jodzahlen erfolgte in üblicher Weise nach dem Verfahren von v. Hübl-Waller¹⁵⁾. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt:

Tabelle 5.

Kautschuk- sorte	Angewandte Menge g	Verbrauch an $Na_2S_2O_3^{16)}$ ccm	Jodzahl
Dead Borneo	0,2000	4,90	30,6
Para	0,2094	19,75	118,0
Padang	0,2166	15,10	87,1
Kassai	0,1930	16,45	107,0
Guayule	0,2457	18,50	94,1

Irgendwelche Regelmäßigkeiten lassen sich aus den bisher ermittelten Jodzahlen nicht ableiten. Die im allgemeinen verhältnismäßig hohen Werte weisen auf stark ungesättigte Natur der Harze hin.

Es wurde auch versucht, die Brechungs-exponenten der verschiedenen Harze zu ermitteln. Jedoch war die Ausführung der Messungen in den meisten Fällen wegen zu dunkler Färbung der Stoffe nicht möglich. Aus diesem Grunde sei auf die Wiedergabe der wenigen festgestellten Werte an dieser Stelle verzichtet.

Die ausführliche Veröffentlichung der vorstehend nur im Auszuge wiedergegebenen Versuche wird demnächst in den „Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Groß-Lichterfelde-West“ erfolgen. [A. 213.]

Die Zusätze für die Wasserreinigung.

Von Dr. PAUL DRAWE, Öffentliches Chemisches
Laboratorium, Görlitz.

(Eingeg. d. 12/11. 1909.)

In seinen kritischen Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers (diese Z. 1902, 193 ff.) weist Pfeiffer mit Recht auf die Wichtigkeit hin, die die abgekürzten Bestimmungsmethoden für die Ermittlung der Zusätze bei der Reinigung haben. Er ist der Meinung, daß diese Methoden eine ernstere Beachtung verdienen, als man ihnen allgemein beimißt, da sie zur Ermittlung der Zusätze genügen. Dagegen behaupte ich, daß solche Methoden mehr leisten können als die Berechnung der Zusätze aus der Analyse und daher gar nicht entbehrt werden können. Denn bei der Berechnung aus der Analyse wird nur auf den Gehalt des Wassers an Calcium, Magnesium, Kohlensäure, sowie auf die unorganischen Säuren Rücksicht genommen, die in Verbindung mit Calcium und Magnesium die „Nichtcarbonathärte“ bilden, wofür ich seit längerer Zeit den kürzeren und auf seine Ermittlung hinweisenden Ausdruck „Resthärte“ gebrauche. Vernachlässigt werden bei der Berechnung aus der Analyse die Zusatzstoffe, die zur Fällung von Eisen, Aluminium, Mangan, organischen Stoffen, Kieselsäure und zur Neutralisation freier organischer und unorganischer Säuren des Rohwassers verbraucht werden. An eine zweckmäßige abgekürzte Methode kann und muß man die Anforderung stellen, daß sie die gesamte Menge der erforderlichen Zusätze angibt, ohne danach zu fragen, welche besonderen Stoffe dadurch aus dem ge-

¹²⁾ Die Fähigkeit, durch Wasser abgeschieden zu werden, ist für Kickxiakautschuk bekannt. Vgl. Kinzelbach und Zimmermann, Gummiztg. 23, 1464 (1909).

¹³⁾ Tschirch, „Die Harze“, a. a. O. Harries, Berl. Berichte 37, 3847 (1904). Herbst, ib. 39, 523 (1906).

¹⁴⁾ Spiller, J. chem. soc. 1865, 44.

¹⁵⁾ Siehe auch Eduardoff, Gummiztg. 21, 635 (1907).

¹⁶⁾ Hold e, Mineralöle und Fette, Berlin, bei J. Springer. 2. Aufl. 1905, S. 316.