

wie sie in den einfachen Terpenen vorliegen, wenn sie auch einmal im Roherdöl vorhanden waren, nicht unverändert erhalten bleiben können, da sie sich durch ihre große Reaktionsfähigkeit und durch ihre leichte Polymerisierbarkeit auszeichnen. [A. 86.]

Über einige neuere Verfahren zur Bestimmung des Kautschuks.

Von Oberstabsapotheker Utz, München.

Mitteilung aus dem chemischen Untersuchungsamt der bayer. militärärztlichen Akademie, München.

(Eingeg. 21./5. 1919.)

Pontio (Revue générale de Chimie pur. et appl. **16**, 400—401. [1913]; Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. **33**, 334 [1917]) empfiehlt, den Rohkautschuk in einem geeigneten Benzolhomologen heiß zu lösen, die Lösung heiß zu filtrieren, das Filtrat erforderlichenfalls im Vakuum zur Sirupkonsistenz einzudampfen und den Sirup langsam in absoluten Alkohol oder Aceton einzugießen und auf diese Weise das Gummi auszufällen.

Das Verfahren, aus Kautschuklösungen den Reinkautschuk durch Alkohol auszufällen, ist nicht neu. G. Fendler (Ber. d. Deutsch. Pharm. Gesellsch. **14**, 208 u. ff. [1904]) hat bereits dieses Verfahren angegeben. Er ließ den zu untersuchenden Rohkautschuk usw. in Petroläther lösen, die Lösung durch ein entsprechend vorbereitetes Allihn'sches Röhrchen filtrieren, wodurch die unlöslichen Verunreinigungen abgeschieden und ermittelt werden konnten, und dann den Reinkautschuk durch Hinzufügen von absolutem Alkohol zur Kautschuklösung ausfällen.

Bei den beiden Verfahren — nach Fendler und nach Pontio — ballt sich der ausgeschiedene Reinkautschuk meistens zu einem Klumpen zusammen, der sich nur schwer auswaschen läßt, selbst wenn man ihn mit einem passenden Glasstab knetet. Noch unangenehmer ist es, wenn sich der ausgeschiedene Reinkautschuk an den Wandungen des Gefäßes festsetzt. Von dort ist er quantitativ nur mit großer Mühe und unter erheblichem Zeitverlust zu entfernen. Was aber das Unangenehmste bei diesen Arbeitsweisen ist, die Ergebnisse zwischen verschiedenen vergleichenden Bestimmungen schwanken infolge dieser Umstände, ferner weil der Kautschukklumpen vielfach noch Flüssigkeit eingeschlossen enthält, ganz beträchtlich untereinander. Ich habe bei meinen in dieser Richtung angestellten Versuchen bei demselben Muster von Kautschuk Zahlen erhalten, die zwischen 78,0 und 104,3 % Reinkautschuk schwankten. Auf Grund dieser Tatsachen glaube ich, das Verfahren nach Pontio nicht empfehlen zu dürfen.

R. Marquis und F. Heim (Ann. Chim. anal. **19**, 1519, [1914]; Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **32**, 547, [1916]) hat dann ein Verfahren bekannt gemacht, das auf der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Kautschuk beruht. Hierüber hatten die Verfasser bis dahin nur eine einzige Angabe von Dittmar (Ber. **37**, 2432 [1904]) gefunden, nach der beim Schütteln einer Lösung von Kautschuk in Chloroform mit einem Tropfen Schwefelsäure eine blutrote Färbung unter Bildung von schwefliger Säure erfolgen soll. Bei den von Marquis und Heim angestellten Versuchen bildete sich keine schweflige Säure. Das erhaltene Erzeugnis bildet ein amorphes, weißes, in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lösliches, dagegen in Alkohol, Aceton und Essigsäure unlösliches Pulver, dessen Elementarzusammensetzung einen etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt (87,21%) aufweist, als der Formel $C_{10}H_{16}$ (= 88,23%) entspricht. Vermehrt man die Menge Schwefelsäure, und schüttelt man zu lange, so verwandelt sich der Kautschuk in einen in Chloroform unlöslichen Körper. Die Verfasser (Bll. Soc. Chim. Franc. [4] **33**, 862—866 [1913]; Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **33**, 334 [1917]) arbeiten folgendermaßen. Setzt man zu einer Lösung von 1,0 g Kautschuk in 100 ccm Chloroform 8 g reine Schwefelsäure, schüttelt kräftig 3—5 Minuten lang und gießt dann die Flüssigkeit in 200 ccm Alkohol, so bildet sich ein weißer, flockiger Niederschlag, der nach dem Absaugen der Flüssigkeit, Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° ein Pulver von der oben angegebenen Beschaffenheit darstellt. Die mit Kautschuk, der durch Auflösen in Äther, Ausfällen mit Alkohol und Trocknen an der Luft über Schwefelsäure gereinigt war, angestellten Versuche ergaben, daß der in Chloroform lösliche Körper genau das Gewicht des angewandten reinen Kautschuks besaß. Da dieser Körper sich sehr leicht durch Absaugen im Siebtiegel filtrieren und

auswaschen läßt, so ist hiermit ein vorzügliches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Reinkautschuk gegeben. Bei mehreren Analysen betrug der Verlust nur 0,25—0,56% vom angewandten Kautschuk. Bei harzhaltigem Kautschuk ist die Menge der Schwefelsäure auf das Zehnfache vom Gewicht des Kautschuks zu bemessen. Da in diesem Falle die Filtration langsamer vonstatten geht, so ist es vorteilhafter, den Kautschuk vorher durch Ausziehen mit Aceton vom Harz zu befreien.

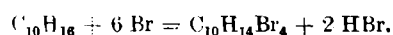
Zu dem vorstehenden Verfahren von Marquis und Heim äußert sich M. Pontio (Gummi-Ztg. **28**, 563 [1914]) folgendermaßen: Das Verfahren von Marquis und Heim beruht auf der Beobachtung, daß reiner Kautschuk in Chloroformlösung durch konzentrierte Schwefelsäure so beeinflusst wird, daß er durch Alkohol als amorphe, leicht filtrierbare Substanz gefällt wird. Die Alkohol-fällung soll das gleiche Gewicht wie der angewandte reine Kautschuk haben. Pontio glaubt nicht, daß dieses Verfahren auch an Rohkautschuk ausprobiert ist, da älterer Kautschuk von den üblichen Lösungsmitteln nur noch unvollkommen gelöst wird. Nach seinen Beobachtungen eignen sich als Kautschuklösungsmittel am besten die Homologen des Benzols, und zwar wird um so mehr gelöst, je mehr der Siedepunkt des Lösungsmittels sich dem Schmelzpunkte des Kautschuks nähert. Man erhält dann in der Wärme leicht filtrierbare Lösungen. Es genügt dann, die Lösung bis zur Sirupkonsistenz, erforderlichenfalls im Vakuum, einzudampfen und dann mit absolutem Alkohol oder Aceton zu fällen, indem man die Kautschuklösung in den Alkohol oder in das Aceton einfließen läßt, aber nicht das Ausfällungsmittel in die Kautschuklösung.

Meine eigenen Versuche mit dem Verfahren von Marquis und Heim haben folgendes ergeben. Ich hatte aus der Zeit vor dem Kriege noch eine größere Reihe von Proben — sowohl von Rohkautschuk als auch von reinem Kautschuk — vorrätig und untersuchte nunmehr, ob die Angaben von Pontio hinsichtlich der Löslichkeit richtig wären. Dabei ergab es sich, daß keine einzige der vielen, nunmehr über 5 Jahre im Laboratorium lagernden Proben schwer oder gar nicht mehr löslich geworden wäre. Hält man sich genau an die von Marquis und Heim gegebenen Vorschriften, so fällt der Reinkautschuk in einer feinpulverigen Form aus, die sich leicht und rasch absetzt und ebenso leicht im Goochtiiegel abfiltrieren und auswaschen läßt. Das Schütteln habe ich stets im Schüttelapparat vorgenommen. Bildung von schwefliger Säure wurde bei der Behandlung der Kautschuklösung in Chloroform mit konzentrierter Schwefelsäure niemals wahrgenommen. Das Trocknen des abfiltrierten Niederschlages geht verhältnismäßig rasch vor sich. Bei harzreichen Kautschuksorten habe ich aus den von den Verfassern angegebenen Gründen stets die zu untersuchende Probe vorher mit Aceton extrahiert. Man kann überhaupt in einer einzigen Probe Wasser (Trocknen über Schwefelsäure), Harze, die unlöslichen Verunreinigungen (Filtrieren der Chloroformlösung durch einen gewogenen Goochtiiegel) und den Gehalt an Reinkautschuk bestimmen.

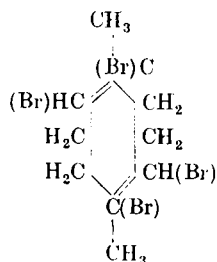
Was die erhaltenen Zahlen anbelangt, so stimmten vergleichende Untersuchungen bei einem und demselben Kautschuk sehr gut miteinander überein. Zum Vergleich wurde ferner der Gehalt an Reinkautschuk nach dem Tetrabromidverfahren bestimmt. Auch hier zeigten die erhaltenen Ergebnisse gute Übereinstimmung. Die Werte sind weiter unten angeführt.

Auf Grund der günstigen Erfahrungen und der guten Ergebnisse stehe ich nicht an, das Verfahren von Marquis und Heim zur Bestimmung des Kautschuks als empfehlenswert für die Praxis zu bezeichnen. Hat man erst einmal die Lösung des zu untersuchenden Kautschuks fertig zur Hand, geht die weitere Arbeit rasch und ohne besondere Schwierigkeiten vonstatten.

Ein drittes Verfahren zur Bestimmung des Kautschuks ist von W. Vauvel (Gummi-Ztg. **26**, 1879—1880 [1911/12]) angegeben worden. Es wird in folgender Weise ausgeführt. 2 g Kautschuk werden in der üblichen Weise in 100 ccm Chloroform gelöst und von der Lösung 20 ccm in einen mit Glasstopfen versehenen Kolben pipettiert. Nach Zusatz von 5 g Bromkalium und 20 ccm verdünnter Salzsäure (1:10) werden 40 ccm 2% starke Kaliumbromatlösung zugegeben, und der Bromüberschuß nach Hinzufügen eines Körnchens Jodkalium mit Sulfidlösung zurücktitriert. Auf 1 Molekül Kautschuk, $C_{10}H_{16}$, werden hierbei rund 6 Atome Brom verbraucht gemäß der Gleichung:



Die 4 Atome Brom, die sich addieren, werden dabei wahrscheinlich an die durch Doppelbindung gebundenen Kohlenstoffatome des Kautschukmoleküls sich anlegen, wie folgende Formel zeigt:



An welcher Stelle die Abspaltung des Wasserstoffs stattfindet, bedarf noch der Klärung. Dieses Verfahren gibt nach Angabe des Verfassers nach der Lösung des Kautschuks bereits in etwa einer Viertelstunde brauchbare Ergebnisse; längeres Stehenlassen ist unnötig, da auch nach 2 stündigem Stehen kein weiterer Bromverbrauch festgestellt werden konnte.

F. Kirchhoff (Gummi-Ztg. 27, 9 [1913]) wies später darauf hin, daß er schon vor Vaubel Versuche zur unmittelbaren Bestimmung des Kautschuks durch Titration mit Brom angestellt habe, und zwar durch Einwirkenlassen von überschüssiger $\frac{1}{5}$ -n Bromlösung (in Tetrachlorkohlenstoff) auf eine Lösung von 5 g extrahiertem Rohpara in 200 ccm des gleichen Lösungsmittels. Nach genügender Einwirkung unter wiederholtem Umschütteln (4—12 Stunden) wurde mit $\frac{1}{10}$ -n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurücktitriert. Die Versuche hätten jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnisse geführt, da die Bromaddition zu sehr von der Einwirkungsdauer abhängt. Die Resultate schwankten zwischen 94,4 und 117% Kautschuk.

Über den Einfluß, den die Zeit auf die Einwirkung von Brom auf Kautschuk ausübt, habe ich in dem mir zur Verfügung stehenden Schrifttum eine Angabe gefunden. F. W. Hinrichsen und E. Kindischer (Z. anorgan. Chem. 81, 70—82 [1913]) haben sich mit dieser Frage näher beschäftigt. Im allgemeinen steigt nach ihren Erfahrungen bei Zimmertemperatur der Bromgehalt des entstandenen Bromids mit der Dauer der Bromeinwirkung an. Unter Eiskühlung ergab sich, daß die Zusammensetzung des gebildeten Bromkautschuks sowohl von der Dauer der Bromeinwirkung, als auch von der Größe des angewendeten Bromüberschusses in weiten Grenzen unabhängig ist.

Daß ein großer Überschuß an Brom bei der Bromierung des Kautschuks erforderlich ist, habe ich bereits in früheren Arbeiten über diesen Gegenstand auseinandergesetzt. Zunächst war also lediglich noch festzustellen, welche Zeitdauer unter den angegebenen Mengenverhältnissen am günstigsten für eine vollkommene Bromierung ist. Ferner war nachzuprüfen, ob die Bromierung wirklich bereits nach einer Viertelstunde vollkommen ist, wie dies von Vaubel angegeben worden ist. Da man in der Praxis fast immer gezwungen ist, bei Zimmerwärme zu arbeiten, wurden sämtliche Versuche bei einer Wärme von ungefähr 17—20° ausgeführt. Bei einer Versuchsreihe mit dem gleichen Kautschuk und den gleichen Lösungen wurden zum Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Broms verbraucht

nach $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung 84,4 ccm Thiosulfat ($\frac{1}{10}$ -n)

1	81,7 ccm
2	81,5 ccm
6	86,1 ccm
7	86,8 ccm
24	87,1 ccm

Am besten stimmte das Ergebnis mit dem auf anderem Wege erhaltenen Werte nach $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung der Bromlösung überein; zur vergleichenden Untersuchung wurde das früher von mir angegebene Verfahren der Bromeinwirkung unter Druck und beim Erwärmen und der Brombestimmung im gewonnenen Bromkautschuk nach Baubigny und Chavanne (Gummi-Ztg. 26, Nr. 25) angewendet. Auch weitere Versuche ergaben, daß nach einer halben Stunde die Addition von Brom bestimmt beendet war. Anfügen möchte ich noch, daß zur Erzielung einer größtmöglichen Gleichmäßigkeit bei den Arbeiten die Bromierung stets unter Verwendung einer Schüttelvorrichtung erfolgte.

Nunmehr war noch nachzuprüfen, ob es möglich wäre, die Bromaddition in einer Viertelstunde zu beenden. Dabei ergab sich,

daß in 4 Versuchsreihen von 6 die Bromierung innerhalb einer Viertelstunde beendet war; denn zum Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Broms wurden in jedem Falle 84,1—84,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n Thiosulfatlösung verbraucht. In den beiden übrigen Fällen wurden 89,5 und 87,2 ccm verbraucht — ein Beweis, daß selbst unter genauester Beachtung der gleichen Einwirkungsverhältnisse die Bromaddition innerhalb einer Viertelstunde nicht immer vollkommen ist. Endlich wurde noch untersucht, ob etwa die Art des Lösungsmittels einen Einfluß auf die Bromierung ausübt. Vergleichende Untersuchungen ergaben, daß es gleichgültig ist, ob man Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zum Lösen des Kautschuks verwendet. Chloroform hat gegenüber dem Tetrachlorkohlenstoff nur einen Vorteil, namentlich den, daß der Bromkautschuk sich in der Flüssigkeit viel feinflockiger verteilt, und daß infolgedessen die Titration gegen das Ende zu viel rascher vor sich geht als bei Tetrachlorkohlenstoff. Das Flüssigkeitsgemenge ist bei Verwendung von Chloroform auch viel leichtflüssiger als bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff; das Arbeiten ist unter diesen Umständen mit Chloroform viel angenehmer als mit Tetrachlorkohlenstoff.

Zum Schlusse seien noch die Ergebnisse einiger vergleichender Untersuchungen angeführt.

	Reinkautschuk, bestimmt nach Marquis und Heim	Vaubel
Hard cure fine Para	85,76%	85,87%
Kongo	61,78%	61,72%
Kongo, entharzt	76,8%	76,91%
Adeli (Togo)	79,32%	80,03%
Ceylon Crepe fine pale gew.	90,47%	90,72%
Para hard cure fine gew.	92,96%	92,54%
Mollendo gew.	88,79%	88,92%
Südkamerun	69,45%	69,50%
Para I	94,50%	94,62%
Para II	96,08%	96,22%
Para III	92,17%	92,30%
unbekannter Herkunft	85,70%	86,07%
desgleichen	53,93%	54,04%
desgleichen	71,46%	71,33%

Zusammenfassung:

1. Das Verfahren von Pontio ist nicht empfehlenswert.
2. Das Verfahren von Marquis und Heim gibt gute Werte und ist daher für die Praxis zu empfehlen.
3. Ebenso empfehlenswert ist das Verfahren von Vaubel. Die Addition von Brom ist in einer halben Stunde sicher beendet; es hat daher keinen Wert, die Bromlösung länger einwirken zu lassen.

[A. 85.]

Die fossilen Brennstoffe und ihre Verwertung in den Kriegsjahren 1914—1918.

Von Dr. A. FÜRTH.

(Fortsetzung u. Schluß von Seite 229.)

Gewinnung, Behandlung und Verwertung der Nebenprodukte.

Ammoniak. O. Simmersbach (Glückauf 50, 801—805) untersuchte den vom glühenden Koks auf gasförmiges Ammoniak ausgeübten zersetzenden Einfluß. Bei 900° sind schon 90% des Ammoniaks zerstört. Wasserdampf wirkt schützend auf das Ammoniak. Kropf (J. f. Gasbel. 59, 158) nimmt an, daß das Gaswasser aus Vertikalretorten mehr flüchtige Ammoniakverbindungen enthält, was für die Verarbeitung vorteilhaft ist. E. Terres (J. f. Gasbel. 60, 399—404, 409—412) veröffentlicht die Ergebnisse von Untersuchungen an einer Ammoniakverdichtungsanlage und stellt eine Wärmebilanz derselben auf. Während des Krieges waren infolge Schwefelsäuremangels die meisten Gaswerke gezwungen, ihre Sulfaterzeugung einzustellen und ihr Ammoniakwasser zu verdichten. R. W. Hilgenstock (J. f. Gasbel. 58, 115—117) bespricht die bei dieser Fabrikation geltenden Prinzipien und beschreibt eine Verdichtungsanlage der Firma Zimmermann & Jansen in Düren. — Bei den Verfahren von C. Stille (D. R. P. 297 311), bei dem zwei auf-