betreffenden auf der Faser abgelagerten Metall-oxyd zum Farblack gebunden worden sind. Ein mit 1 bis 2 Proz. Farbstoff angesetztes Bad wird auf diese Weise vollständig ausgezogen.

Besonders kräftig färbt das 1. 4. 5.-Trioxanthrachinon in mehr oder weniger tiefen violetten Tönen Ce, Th, Zr, Y, Gl, Al, Ur, Cr, Cu, Bi, Ti, Fe-Beize, weniger intensiv Co, Ni, Zn, Cd, Mn, Pb, Sn-Beize, gar nicht in Sb-Beize.

1. 4. 5. 8.-Tetraoxanthrachinon färbt in blauen bis grünblauen Tönen kräftig Th, Zr, Y, Gl, Cr, Bi, Fe-Beize, etwas weniger intensiv Ce, Al, Ur, Cd-Beize, fast gar nicht Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Sb, Pb, Sn, Ti-Beize.

Die Folgerungen, welche v. Georgievics aus seinen Versuchen bezüglich des Einflusses der Hydroxylstellungen 1,5 und 1,8 in Oxyanthrachinonen auf deren beizenfärbende Eigenschaften zieht, treffen jedenfalls nicht zu.

Ueber die Oxydation von Kautschuk und Kautschukwaren.

Von Dr. Rudolf Ditmar, Graz.¹⁾

Eine der wichtigsten Fragen, welche den Kautschukfabrikanten beschäftigt, ist die Oxydationsfähigkeit des Kautschuks. Wenn man sagt, »der Gummiartikel ist schlecht geworden«, so ist dies in den meisten Fällen gleichbedeutend damit, »das Kautschukstück ist oxydiert«. Die Oxydationsfähigkeit des Kautschuks hängt, wie wir im Nachfolgenden sehen werden, von den verschiedensten Faktoren ab. Die Einwirkung von Sauerstoff auf Kautschuk wurde schon von W. A. Miller und Clark²⁾ J. Spiller, Ch. A. Burghard³⁾, Swan, Dr. C. O. Weber⁴⁾, Dr. Henriques, Edgar Herbst⁵⁾ und in ganz hervorragender Weise von Prof. Harries⁶⁾ studiert.

Allgemein bekannt ist es den Gummifabrikanten, daß der gequollene Kautschuk, sogenannte »Kautschuklösung«, viel rascher oxydiert als Stückkautschuk, weshalb man solche Kautschuklösungen in den Fabriken für die Spreadingmaschinen möglichst rasch verarbeiten muß, weil man sonst keine haltbaren gummierten Stoffe erhält.

In der Technik nennt man den langsamen Oxydationsprozeß, welcher durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Sonnenstrahlen vor sich geht, das »Sonnenbrechen«. Es ist oft nötig, die Neigung von Kautschukartikeln zum Sonnenbrechen zu prüfen; zu diesem Zwecke setzt man die Proben längere Zeit dem direkten Sonnenlichte aus und vergleicht sie dann mit den im Dunkeln gehaltenen Stücken von gleichem Material. Diese Methode ist langwierig und

von den Witterungsverhältnissen abhängig. Dr. Weber⁷⁾ hat deshalb ein bequemerer Laboratoriumsverfahren angegeben, welches dieselben Prüfungsdienste leistet und darin besteht, daß man gewogene Proben 2 Tage lang in ein 14 Tage altes Gemisch von 20 g Aceton und 60 ccm 20 proz. Wasserstoffsuperoxyd taucht, dann mit Aceton wäscht, bei 100° C trocknet und die Gewichtszunahme an Sauerstoff bestimmt, welche ein Maß für die Neigung zum Sonnenbrechen darstellt.

Eine bedeutend einfachere Methode, mit welcher man große Reihen von Kautschukoxydationsprüfungen ausführen kann, wurde von mir ausgearbeitet. Die Oxydation der Proben wird durch zweieinhalbtagiges Behandeln derselben bei 100° C mit Sauerstoff in einem eigens dazu konstruierten Apparat ausgeführt. Die Gewichtszunahme beim Rohkautschuk nach der Oxydation gibt ein Maß für die Güte des betreffenden Rohgummis. Hat man ein Kautschukmuster zu untersuchen, dann verfährt man genau so wie mit Rohkautschuk. Verschiedene Rohkautschuksorten oxydieren verschieden schnell. Vom Harzgehalte wird die Oxydationsgeschwindigkeit wenig beeinflusst. Oxydationsanalysen an im Laboratorium entharzten und an den gleichen unentharzten Kautschuken angestellt zeigten deutlich, daß entharzte Rohkautschuke stärker oxydieren als unentharzte.

Verschiedene Zusätze zu Kautschukmischungen in verschiedener Menge beigelegt zeigen verschiedene Oxydation des Kautschuks. Zinkoxydzusatz bewirkt erhöhte Oxydationsfähigkeit im Vergleich zu einem Muster, welches ohne Zinkoxyd vulkanisiert wurde. Eine Erhöhung des Zinkoxyds bewirkt kaum eine Erhöhung der Oxydationsfähigkeit.

¹⁾ Eigenbericht über einen auf der Naturforscherversammlung in Dresden gehaltenen Vortrag.

²⁾ J. chem. soc. (1865), 18, 280.

³⁾ Dingl. pol. J. 199, 511.

⁴⁾ Gummi-Zeitung Dresden (1903), Nr. 47.

⁵⁾ Berl. Ber. (1906), Jahrg. 39, Nr. 2, S. 523–525.

⁶⁾ Berl. Ber. 37, 2708 (1904); Berl. Ber. 38, 1195 (1905).

⁷⁾ Gummi-Zeitung Dresden, 18. Jahrg., S. 911.

Erhöhter Zusatz von Baryumsulfat erhöht die Oxydationsfähigkeit der Mischung.

Glasmehl verhält sich ziemlich indifferent.

Bei einem Zusatz von Steinkohlenteerpech in verschiedenen Mengen ansteigend verläuft die Oxydation sehr unregelmäßig, zeigt jedoch im allgemeinen keinen großen Unterschied von der von Steinkohlenteerpech freien gleichen Probe.

Erhöhter Faktiszusatz bewirkt eine Herabsetzung der Oxydationsfähigkeit des Kautschuks. Wir haben somit im Faktis ein Mittel, die Oxydationsfähigkeit minderwertiger Kautschuksorten zu verringern.

Ich habe auch Oxydationsversuche an einem Regenerat angestellt, welches 23 Proz. Kautschuksubstanz, an Kautschukgebundenen Schwefel 1,46 Proz. und 0,02 Proz. freien Schwefel enthielt. Es wurde mit verschiedenen Prozentsätzen von Schwefel 44 Minuten auf 4 Atmosphären vulkanisiert. Die Oxydationsfähigkeit dieses Regenerates nahm bei erhöhtem Schwefelzusatz anfangs zu, bei weiterer Erhöhung ab. Dies dürfte jedenfalls aber mit dem großen Gehalt an freiem Schwefel zusammenhängen. Es kommt nämlich bei den Oxydationen vor, wenn sehr viel freier Schwefel vorhanden ist, daß dieser durch den Sauerstoff als Schwefeldioxyd

wegoxydiert wird, daß also die Oxydation negativ ausfällt. Für die Praxis hat ein solches Resultat ebenfalls großen Wert, weil ein Produkt, bei welchem der freie Schwefel in so großer Menge vorhanden ist, daß er fortwoxydiert wird, absolut unrichtig vulkanisiert ist. Ein vulkanisierter Kautschuk soll nur wenig freien Schwefel enthalten. In normalen Fällen ist dann die Oxydation stets positiv.

Interessant ist das Verhalten der vulkanisierten, im Laboratorium entharzten Kautschuke bei der Oxydation und ein Vergleich mit den gleichen vulkanisierten, unentharzten Produkten. Es zeigte sich, daß die vulkanisierten entharzten Kautschuke bloß eine Spur rascher oxydieren als die unentharzten vulkanisierten Kautschuke.

Zum Schlusse wollen wir noch einen Vergleich zwischen verschiedenen Kautschuksorten, die mit 4 Proz. Schwefel bis zur knappen Ausvulkanisation einmal bei 4 Atmosphären und ein zweitesmal bei 15 Atmosphären vulkanisiert waren, anstellen. Es zeigt sich, daß eine Vulkanisation bei höherem Atmosphärendruck zu einem Produkte führt, welches oxydationsfähiger ist, als wenn man bei niedrigerem Druck vulkanisiert.

Ueber die Zulässigkeit von Regeneraten zu Gummimischungen, aus welchen hygienische Gummiartikel hergestellt werden sollen.

Von Dr. Rud. Ditmar, Graz.¹⁾

Veranlassung zu diesem Vortrage waren Anfragen von Gummiwarenfabrikanten an mein Laboratorium, ob man regenerierten Kautschuk zu Gummikompositionen für hygienische Artikel verwenden kann.

Bevor wir uns mit dieser Frage beschäftigen, müssen wir uns darüber klar werden, was eigentlich »Regenerate« sind. Die Frage läßt sich nicht so einfach beantworten, denn es existieren eine große Anzahl von patentierten Regenerationsverfahren, welche sehr verschieden sind und infolgedessen auch verschiedene Qualitäten von regeneriertem Gummi liefern. Um die zahlreichen Regenerationsverfahren eingehend zu behandeln, dazu ist die Zeit zu knapp bemessen. Es soll darüber ausführlich in der Cöthener Chemikerzeitung referiert werden. An dieser Stelle wollen wir uns bloß mit einer

kurzen Einteilung begnügen, in welcher die zahlreichen Patente nach gewissen Gesichtspunkten geordnet aufgeführt werden.

I. Säureverfahren:

Clapp,
Brown,
Mitchell.

II. Neutrales Verfahren:

Albert Theilgaard, Kopenhagen, D. R. P. Nr. 112017, 150271 und 112500, Kl. 39.

III. Alkali-Verfahren:

Adolf Kittel, Wien, D. R. P. Nr. 172866, Kl. 39b, Gruppe 2.

Arthur Marks, Akron (Ohio V. St. v. Amer.), D. R. P. Nr. 119127.

A/S Gummi-Regenerations-Gesellsch. (System Reesen-Steenstrup), Franz. Patent Nr. 351816 (1905).

H. F. Gregory und T. M. Thorn, Engl. Pat. Nr. 8378.

¹⁾ Eigenbericht eines auf der Naturforscherversammlung zu Dresden gehaltenen Vortrags.