Die Kautschukchemie in den Jahren 1909, 1910.

(Kritischer Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie in den Jahren 1909, 1910.)

Von R. Ditmar, Graz.

(Eingeg. am 12. September 1910)

Seit Dr. C. O. Weber hat die Kautschukchemie keine solchen Fortschritte und Erfolge aufzuweisen wie in den Jahren 1909, 1910. Viel mehr denn je erregte diese komplizierte Chemie das Interesse der Chemiker in den letzten Jahren, und die Publikationen auf diesem Gebiete sind so groß geworden wie nie vorher. Mit besonderer Genugtuung ist es zu begrüßen, daß das Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde bei Berlin eine Spezialabteilung für Kautschuk errichtet hat. Dieses Amt hat es sich zur Aufgabe gestellt, nicht nur die vorhandenen Arbeiten auf dem Gummigebiete nachzuprüfen, sondern auch neben analytischen Untersuchungen rein theoretische und praktische Fragen zu bearbeiten. Dementsprechend wurde die Gummichemie gerade durch dieses Amt sehr wesentlich bereichert. Einen anderen wichtigen Fortschritt weist die Kautschukchemie durch die theoretischen kolloidchemischen Ueberlegungen Wo. Ostwald's auf. Sollten sich die Anschauungen Wo. Ostwald's, daß der Vulkanisationsprozeß einen Adsorptionsvorgang darstellt, als richtig erweisen, dann würde dies für die Kautschukchemie eine vollständige Umwälzung bedeuten.

Ich will im Nachfolgenden die wichtigsten Abhandlungen der letzten zwei Jahre kurz besprechen und zwar zunächst Abhandlungen, welche sich auf die Kautschukpflanze und auf den Milchsaff beziehen. C. Kinzelbach und A. Zimmermann¹⁾ studierten die Koagulation des Milchsaffes von *Manihot Glaziovii* durch Sisalsaff, Purub, wilde Zitronen und angesäuerte Karbolsäure und kommen zu dem Resultate, daß das unter dem Namen „Purub C“ in den Handel gebrachte Koagulationsmittel den Milchsaff von *Manihot Glaziovii* besser koaguliert als die übrigen Koagulationsmittel. So günstig sich Purub zum Milchsaff von *Manihot Glaziovii* verhält, so ungünstig wird der Milchsaff von *Kickxia elastica* durch Purub koaguliert. Dieser Milchsaff läßt sich wieder am besten durch Verdünnung mit Wasser koagulieren²⁾

¹⁾ Pflanze 5, 17—26.

²⁾ C. Kinzelbach und A. Zimmermann: Ueber die Gewinnung des Kautschuks aus dem Milchsaff von *Kickxia elastica*. Pflanze, 5, 33—37.

V. Grafe und K. Linsbauer³⁾ untersuchten den Kautschukgehalt von *Lactuca viminea* Presl, einer zweijährigen Komposite, die in der Umgebung von Wien häufig vorkommt. Sie fanden ca. 0,5 Proz. Reinkautschuk, berechnet auf die Trockensubstanz. Der Kautschukgehalt übertrifft somit den relativen Kautschukgehalt der milchsaffführenden, fremdländischen Kautschukpflanzen, wie beispielsweise *Hevea brasiliensis*. Theodore Whittelsey⁴⁾ beschreibt die Stammpflanze des Guayulekautschuks (*Parthenium argentatum*) und seine Gewinnungsmethoden. Aus der Rinde des Stammes isoliert er 21,4 Proz., aus der Wurzelrinde 19,5 Proz., aus den Zweigen und Blättern 9,7 Proz., aus dem Holze des Stammes 0,0 Proz., aus dem Wurzelholze 2,0 Proz. reinen Kautschuk. Chas E. Swett⁵⁾ fand im Guayuleholz 4,5 Proz. Wasser, 3,56 Proz. Asche, 9,57 Proz. acet unlösliche Substanzen, 2,2 Proz. unverseifbare Substanz, 5,04 Proz. Kautschuk und 6,1 Proz. wasserlösliche Substanzen. Dr. Fickendey⁶⁾ untersuchte den Milchsaff von *Kickxia elastica*. Die verschiedenen Koagulierungsmethoden, so auch das am meisten gebräuchliche Verfahren des Auskochens, leisten beim *Kickxia*-Latex nicht Befriedigendes. Der in der Trockenzeit gezapfte Milchsaff reagierte schwach sauer und zeigte ein spezifisches Gewicht von 0,979—0,988 bei 25° C. Die qualitative und quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

Wasser	47,68 Proz.
Mineralbestandteile	0,99 „
Bleiazetatfällung (Glykosid (?) u. organische Säuren	1,98 „
Peptone	3,25 „
Kautschuksubstanz	40,72 „
Harze	4,46 „

³⁾ Zeitschrift f. landw. Vers.-Wesen, Oesterreich, 12, 126—141.

⁴⁾ Journ. of Ind. and Engin. Chem. I. 245—247, 247—249. Evanston, Ill., Northwestern Univ.

⁵⁾ Journ. of Ind. and Engin. Chem. I. 315—316.

⁶⁾ „Zur Kenntnis des Milchsaffes von *Kickxia elastica*“. Tropenpflanzer 13, Nr. 5 (1909).

Eiweißstoffe	nicht nachweisbar
Albumosen	
Stärke	
Zucker	
Oxydase	
Die Mineralbestandteile der Asche ergaben:	
Reaktion	alkalisch
Aluminiumoxyd	Spuren
Kalziumoxyd	4,20 Proz.
Magnesiumoxyd	39,41 „
Schwefelsäure (SO ₃)	17,02 „
Chlor (Cl)	5,42 „
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	5,67 „
Kohlensäure	Rest
Alkalien sehr geringe Mengen.	

Vulkanisationstemperatur während des Vulkanisationsprozesses Rechnung getragen. Nach S. Axelrod besitzt der durch Wärme veränderte Kautschuk ein höheres Schwefeladditionsvermögen als der ursprüngliche. Vom ersten Momente der Erwärmung an verändert sich bei der Vulkanisation der Kautschuk unabhängig von der Schwefelaufnahme und zwar um so schneller, je höher die Vulkanisationstemperatur ist und je schneller die Steigerung der Temperatur vor sich geht. Daraus folgt, daß eine und dieselbe Mischung von Kautschuk und Schwefel, bei verschiedenen Temperaturen vulkanisiert, Produkte von verschiedenen physikalischen Eigenschaften liefert, wenn auch die

Kautschukbaum	Größe der Milchktigelchen Durchmesser	Aufraumungsgeschwindigkeit
Castilloa elastica . . .	2—3 μ	Vollständige Scheidung von Rahm und Wasser nach 12 Stunden
Ficus elastica	2—3 μ	Wie Castilloa elastica
Sapium spec. ?	Größe wechselnd von 0,5 bis 4 μ , die meisten 2—3 μ	Nach 24 Stunden vollständige Trennung, der Rahm liegt z. T. am Boden des Glases
Hevea brasiliensis . .	0,5—1 μ , einzelne auch bis 2 μ	Nach 8 Tagen dicke Rahmschicht, Trennung jedoch unvollständig
Kickxia africana . . .	0,5—1 μ , einzelne auch unter 0,5 μ	Nach 8 Tagen dünne Rahmschicht

Die Milch enthält vorwiegend Magnesiumsalze. Der Kickxiamilchsaft zeigt besondere Widerstandsfähigkeit chemischen Agentien gegenüber. Dies scheint damit begründet zu sein, daß die Kickxiamilch die kleinsten Kugelchen gegenüber anderen Milcharten aufweist.

Der zweite Grund für die Wirkungslosigkeit der gebräuchlichen Koagulationsmittel scheint im Fehlen der Eiweißstoffe im Kickxialatex zu liegen. Für die Aufbereitung des Kickxiakautschuks in der Praxis kommen daher folgende Methoden in Betracht: Koagulieren durch Kochen, Koagulieren durch Räuchern, Koagulieren durch Metaphosphorsäure, Koagulieren durch Dialyse. Bei der Auswahl der Methode wird die Technik ein entscheidendes Wort mitzureden haben.

Nun sollen die rein theoretischen Arbeiten besprochen werden. „Beitrag zur Erklärung des Vulkanisationsprozesses“ v. Dr. S. Axelrod⁷⁾. In den bisher vorhandenen Theorien über den Vulkanisationsprozeß ist nach der Ansicht von S. Axelrod mit keinem Worte dem Schicksal des Kautschuks unter dem Einfluß der

Quantität des gebundenen Schwefels die gleiche ist. Dies geht aus folgender Tabelle hervor.

Geb. S. in Proz.	Vulkanisation bei 130° C		Vulkanisation bei 135° C	
	Festigkeit in kg b. 600 mm Dehnung	Dehnung in mm bei einer Belastung v. 10 kg	Festigkeit in kg b. 600 mm Dehnung	Dehnung in mm bei einer Belastung v. 10 kg
1	4,4	710	—	—
2	8,6	618	8,3	632
3	14,8	455	11,5	575
4	32,2	400	25,5	480

Der Kautschuk verändert sich aber bei der Erhitzung nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Dauer der Erhitzung. Diese Abhängigkeit ist sehr unregelmäßig, bald findet bei einer und derselben Temperatur eine langsame, bald eine schnelle Schwefeladdition statt, daher in den Weber'schen Kurven die bekannten Knicke. Veranlassung zum Auftreten dieser Knicke gibt nicht der Schwefel, sondern der Kautschuk. Der Kautschuk erleidet parallel mit der Schwefelaufnahme eine gewisse Veränderung unter dem Einfluß der Temperatur und der Dauer der Erhitzung, welche sich im Schwefelaufnahmevermögen äußert. Der Vulkanisationsprozeß besteht aus zwei nebeneinander und in gewisser Abhängigkeit voneinander verlaufenden

⁷⁾ Gummizeitung, 24, 352 ff. (1909).

Prozessen, welche ihrerseits gleichzeitig von der Temperatur und Dauer der Erhitzung abhängig sind. Der erste Prozeß der Veränderung des Kautschuks unter dem Einfluß der Wärme muß in Uebereinstimmung mit der Ansicht von D. Spence über das Leimigwerden des Kautschuks als eine Aenderung des physikalischen Aggregatzustandes des komplizierten Kautschukmoleküls betrachtet werden; der Kautschuk wird also unter dem Einfluß der Wärme depolymerisiert. Unter dem Einflusse des Schwefels wird die Depolymerisation aufgehoben, es findet also ein dem ersten entgegengesetzter Prozeß d. h. eine Polymerisation des Kautschukmoleküls statt unter gleichzeitiger Bildung eines Schwefeladditionsproduktes. Die warme Vulkanisation ist also als eine Depolymerisation des Kautschuks unter dem Einflusse der Wärme und eine Polymerisation unter dem Einflusse des Schwefels bei gleichzeitiger Bildung eines Schwefeladditionsproduktes zu betrachten. Die Weber'schen Knicke erklären sich in folgender Weise: zuerst wird Kautschuk unter dem Einfluß erhöhter Temperatur depolymerisiert; dieser Prozeß geht sogar schon bei Temperaturen unter 100°C vor sich; sobald der Schwefel zu wirken anfängt, addiert Kautschuk in der ersten halben Stunde weit mehr, als er in den nachfolgenden Zeiten bis zum Auftritt der Knicke und nach denselben zu addieren vermag, er ist jetzt unter dem Einflusse des Schwefels bis zu einem gewissen Grade polymerisiert, die Vulkanisationshitze wirkt jetzt schon auf ein polymerisiertes Kautschuk-schwefeladditionsprodukt ein, welches bei derselben Temperatur weit schwieriger depolymerisiert wird und auch weniger Schwefel aufzunehmen vermag. Je nach der Temperatur tritt früher oder später der Zustand ein, bei welchem der teilweise vulkanisierte Kautschuk so weit depolymerisiert wird, daß er wieder mehr Schwefel aufnehmen kann als früher. Bei der Kaltvulkanisation wird der Kautschuk durch die bei der Spaltung des Chlorschwefelmoleküls in Schwefel und Chlor entwickelte Wärme depolymerisiert und gleichzeitig unter der Einwirkung des Schwefels und des Chlors polymerisiert, wobei gleichzeitig eine Verbindung des Kautschuks mit Schwefel einerseits und mit Chlor andererseits entsteht. In zwei Arbeiten „Ueber den gegenwärtigen Stand der Kautschukchemie⁸⁾“ und „Die künstliche Bereitung des Kautschuks⁹⁾“ von Prof. C. Harries entwickelt dieser eine

Synthese des Kautschuks aus Isopren, welche sich nur in der Ausführungsform von der längst bekannten Kautschuksynthese von Tilden unterscheidet, welche C. Harries bei einer Nachprüfung nicht bestätigen konnte, obwohl sie von anderen Forschern bereits bestätigt wurde. C. Harries konnte aus unlöslich gewordenem Kautschuk wieder löslichen dadurch herstellen, daß er ihn einige Zeit mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid behandelt. Dieser Kautschuk ist dann sogar ätherlöslich. C. Harries unterscheidet drei Modifikationen des Kautschuks: eine lösliche, eine unlösliche und eine ölige Modifikation, die entsteht, wenn man Kautschuklösungen längere Zeit in der Wärme stehen läßt und dann mit Alkohol ausfällt. Auch die Kautschukharze geben in einer Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung mit Ozon schwer lösliche Ozonverbindungen, während Kautschuk leicht lösliche Ozonverbindungen liefert. Beim Zersetzen mit Wasser zerfallen erstere in ganz unlösliche Produkte, während das Kautschukozonid vollständig in Lösung geht. Die Elberfelder Farbenfabriken stellen bereits nach einem Geheimverfahren von F. Hofmann künstlichen Kautschuk her. Veranlaßt durch diese in die Öffentlichkeit gelangten Proben verfolgte auch C. Harries die künstliche Bereitung des Kautschuks aus Isopren weiter und legte seine Versuche in einer Patentanmeldung beim deutschen Reichspatentamte nieder. Er erhitzt Isopren mit Eisessig im geschlossenen Rohre und erhält bei etwas über 100°C ein Produkt, welches in jeder Beziehung Kautschuk ist. Der Vorgang ist dabei folgender: Das Isopren geht zunächst in Dimethylcyclooctadien über, indem Kondensation an den Kohlenstoffatomen in 1,4-Stellung wie bei allen Additionsreaktionen von Körpern mit konjugierter Doppelbindung erfolgt. Es wird jedenfalls gelingen, viele derjenigen Kohlenwasserstoffe, die eine konjugierte Doppelbindung besitzen, nach dem gleichen Verfahren in kautschukartige Produkte, sogenannte Homologen-Kautschuke, umzuwandeln. Samuel Shrowder Pickles¹⁰⁾ faßt die Konstitution und Synthese des Kautschuks anders auf als C. Harries. Isopren verwandelt sich im Laufe von dreieinhalb Jahren in eine syrupöse Masse, aus welcher sich mit Alkohol Kautschuk ausscheidet. Letzterer wurde bewiesen als Kautschuk-Tetrabromid und Nitrosit. Die Polymerisation des Isoprens, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$, erklärt S. Pickles

⁸⁾ Oesterr. Chem.-Ztg., 13, Nr. 9 (1910).

⁹⁾ Chemiker-Ztg., 34, Nr. 36, 315–316 (1910).

¹⁰⁾ Journ. Chem. Soc. London 97, 1085–1090.

so, daß sich lange Ketten $\cdots \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} \cdots$ bilden, bei denen die Zahl der beteiligten C_5H_8 für die verschiedenen Kautschukarten charakteristisch ist. Die geringste Zahl an C_5H_8 beträgt 8. Die beiden Enden der Kette sind nach S. Pickles ringförmig verbunden, wobei bloß ein Ring im Molekül vorhanden ist, im Gegensatz zur Harries'schen Auffassung. Die Ursache des Leimigwerdens von Rohkautschuk führt D. Spence¹¹⁾ auf die Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure schon bei der Koagulation des Gummis zurück. Jedenfalls beruht nach ihm das Leimigwerden des Gummis auf Veränderungen in der physikalischen Aggregation der Kautschukkolloidpartikelchen. Während D. Spence das Leimigwerden bloß am Rohkautschuk studierte, untersuchte Kai Bing¹²⁾ die freiwilligen Veränderungen im vulkanisierten Kautschuk und kommt zu dem gleichen Resultate, daß das Leimigwerden des vulkanisierten Kautschuks stets mit der Bildung von Schwefelsäure verknüpft ist. Er wies nach, daß die Menge der gebildeten Schwefelsäure dem Grade des Leimigwerdens entspricht und daß das Hart- und Brüchigwerden von vulkanisierten Kautschukprodukten und die Bildung von Schwefelsäure durch die Gegenwart von Kupfersalzen stark beschleunigt werden. Fritz Frank¹³⁾ stellt sich der Ansicht von D. Spence und Kai Bing entgegen. Seine Untersuchungen wirken nicht überzeugend. In einem „Beitrag zur Kenntnis der Kautschuklösungen“ zeigt F. Ahrens¹⁴⁾, daß eine Gummilösung ihre physikalische Güte verliert, wenn der Gummi zuerst auf der Walze bearbeitet wurde, wodurch seine Struktur verloren geht und die Nervigkeit abnimmt. Die Konsistenz und das Adhäsionsvermögen sind bei einer 10-prozentigen Strukturkautschuklösung die gleichen wie bei einer 18prozentigen Lösung, deren Kautschuk zwischen heißen Walzen längere Zeit heiß geknetet wurde. Ueber die Viskosität und die Koagulation von Kautschuklösungen wurden von H. W. Woudstra¹⁵⁾ verschiedene Beobachtungen angestellt. Da die Eigenschaften von Kolloiden in hohem

Maße von ihrer Vorgeschichte abhängig sind, bestimmte H. W. Woudstra die Viskosität von Kautschuksorten verschiedener Herkunft, Alters und Bereitungsweise im gleichen Lösungsmittel zu gleichstarken Lösungen. Die innere Reibung der Kautschuklösungen nimmt mit der Zeit allmählich ab. Dies ergibt sich aus den mit bestimmten Intervallen gemessenen Ausflußzeiten mittels des Ostwald'schen Viskosimeters im durchsichtigen Thermostaten. D. Spence¹⁶⁾ zeigt in einer Arbeit „Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid, Einfluß des Proteins bei der Bestimmung“, daß der unlösliche Teil im gewaschenen Kautschuk nichts weiter als koaguliertes Eiweiß ist. Brom fällt im allgemeinen Pflanzeneiweiß, indem es mehr oder minder beständige Bromderivate bildet. Der bekannte Gummichemiker Gerhard Hübener¹⁷⁾ liefert einen „Beitrag zur Aufklärung der Erscheinungen bei der Heißvulkanisation“. Er untersucht, inwiefern die Wirkung bei der Vulkanisation auf die Mischung durch verschiedenen Gehalt an Kautschuk und Schwefel bei gleicher Dauer, gleichem Druck und gleicher Temperatur beeinflusst wird. G. Hübener konnte feststellen, daß die Menge des gebundenen Schwefels bei sonst gleichen Bedingungen abhängig ist nicht allein von der Menge des zugesetzten Schwefels, sondern von dem Verhältnis zwischen der Quantität des vorhandenen Kautschuks und der Quantität des vorhandenen Schwefels. Aus den Analysen der bei gleichen Bedingungen vulkanisierten Hartgummistücke:

Nr.	Kautschuk Proz.	Schwefel Proz.	geb. S. Proz.
1	30,23	22,00	3,92
2	29,01	24,39	5,52
3	26,58	24,44	5,01
4	19,21	22,96	2,88

geht hervor, daß bei fast gleichem Kautschukgehalt und verschiedenem Schwefelgehalt der gebundene Schwefel bei höherem Schwefelgehalt zugenommen hat. Gerhard Hübener¹⁸⁾ vulkanisierte eine Kautschukmischung, welche 30 Proz. Reinkautschuk enthielt, einmal 7, dann 8 1/2, dann 9 und 10 Stunden lang. Die Schwefelbestimmungen zeigten, daß sich die Probe 1 nur wenig von den Proben 2, 3 und 4 im Gehalte an Vulkanisationsschwefel unter-

¹¹⁾ D. Spence, „Ueber einige einleitende Versuche zur Klärung der Ursache des Leimigwerdens von Rohkautschuk.“ Koll.-Zeitschr. 4, 70–76 (1909).

¹²⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 232–235 (1909).

¹³⁾ Fritz Frank, „Beitrag zur Klärung der Frage der Ursache des Leimigwerdens von Rohgummi“. Der Pflanz. 5, 177–182.

¹⁴⁾ Chemiker-Ztg. Cöthen, 34, 266–267 (1910).

¹⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 31 (1909).

¹⁶⁾ Gummi-Ztg. 24, 212 und 213 (1909).

¹⁷⁾ Gummi-Ztg. 24, 214 (1909).

¹⁸⁾ „Ueber hartvulkanisierten Kautschuk. III. Beitrag zur Aufklärung der Vulkanisationsvorgänge.“ Gummi-Ztg. 24, 627–629 (1909).

scheidet, die letzteren enthalten nahezu die gleiche Menge Vulkanisationsschwefel. Bei Probe 1 stimmt der Kautschukgehalt fast mit dem Kautschukgehalte der Rohmischung überein, während bei den Proben 2, 3 und 4 ein scheinbares Schwinden des Kautschukgehaltes zu konstatieren war. Diese Differenz erklärt sich mit der Annahme, daß der zweifach geschwefelte Kautschuk nicht die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}S_2$, sondern die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}S_2$ besitzt. A. Reychler¹⁹⁾ studierte „Ueber die Absorption von Schwefligsäureanhydrid durch Kautschuk und durch Wolle.“ Da die Arbeit zum größten Teile von W. Ostwald in der Kolloid-Zeitschrift schon referiert wurde, brauchen keine weiteren Worte darüber zu fallen. Eine interessante Arbeit wurde „Ueber die Unterscheidung des Para- und Ceylon-

kautschuks von anderen Kautschuksorten“ von W. Hinrichsen und E. Kindscher²⁰⁾, sowie von J. Marcusson durchgeführt. Danach zeigte es sich, daß die Kautschukharze zum Teil Aktivität besitzen. Die Harze aus Para- und Ceylon-Kautschuk weisen aber keine deutliche Aktivität auf. Auch die Kautschukharze, welche man aus vulkanisiertem Kautschuk extrahiert, sind bei Para- und Ceylon-Kautschuk nicht aktiv, bei den anderen Kautschuksorten hingegen aktiv. Damit haben wir ein Mittel in der Hand, Para- und Ceylon-Kautschuk von anderen Kautschuksorten im vulkanisierten Gummi zu unterscheiden.

²⁰⁾ Sonderabdruck aus der Chemiker-Ztg. 1910, Nr. 27, 230. W. Hinrichsen und J. Marcusson „Zur Kenntnis der Kautschukharze.“ (Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde). Sonderabdruck aus der Zeitschr. f. angew. Chem. 23. 49 ff. (1910).

¹⁹⁾ Journ. de Chim. physique 8, 3-9.

Kautschuksorte	Harz g	Benzol ccm	Konzentration g Harz: ccm Benzol	Gefundene Drehung Grad	Spezifische Drehung (α_D) Grad
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
Pedang	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

Die in benzolischer Lösung polarisierten Harze aus vulkanisiertem Gummi ergaben folgende Resultate:

Kautschuksorte	Harz g	Benzol ccm	Konzentration g Harz: ccm Benzol	Gefundene Drehung Grad	Spezifische Drehung (α_D) Grad
Ceylon	0,0824	4,81	0,0171	0	0
Para		nur qualit. bestimmt		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

Die spezifischen Drehungen erscheinen hier erheblich kleiner als beim Rohkautschuk. Dies scheint daher zu kommen, daß die Acetonauszüge noch erhebliche Mengen von Schwefel enthalten. Weiter untersuchte W. Hinrichsen das Verhalten der Kautschukharze nach der Verseifung. In nachstehender Tabelle sind die gefundenen Mengen der unverseiften Bestandteile in Gewichtsprozenten angegeben.

Nummer des Versuches	Kautschukharz	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen Proz.
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

Die verseiften Bestandteile der Guttapercha erweisen sich als inaktiv. Die optischen Aktivitäten der unverseifbaren Bestandteile allein sind 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. Diejenigen Kautschuksorten, welche sich durch eine merkliche optische Aktivität der Harzbestandteile auszeichnen, enthalten stets größere Mengen von unverseifbaren Stoffen. E. Kindscher studierte auch die Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Verseifbarkeit der Harze. Die Untersuchung der optischen Aktivität der unverseifbaren Bestandteile der Harze ergab nachfolgende Werte:

Die alkalilöslichen Bestandteile weisen keine oder nur sehr geringe optische Aktivität auf. Träger der Aktivität dürften demnach ausschließlich die aus dem Latex stammenden ursprünglichen Begleitstoffe sein. Der Acetonextrakt eines entharzten und einen Monat oxydierten Kautschuks ergab 3,11 Proz. Bei diesem Extrakte fehlte jegliche Aktivität. Oehler untersuchte die Jodzahlen nach dem Verfahren von Hübl-Waller, die Ergebnisse waren folgende:

Kautschuk-sorte	Angewandte Menge g	Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 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

Die hohen Werte weisen auf stark ungesättigte Natur der Harze hin. Gewisse Zusätze im Kautschuk sind imstande, große Veränderungen der Harzzahlen zu bewirken, so bedingt Ceresin eine erhebliche Vermehrung der azetonlöslichen Kautschukanteile. Drei Proz. Ceresinzusatz gab eine Vermehrung des Harzgehaltes durch die Vulkanisation um annähernd 2 Proz.

Nun sollen die Arbeiten rein kolloidchemischen Charakters angeführt werden, welche wahrscheinlich eine vollständige Umwälzung in der heutigen Gummichemie zur Folge haben werden. Ich will bloß die Arbeiten zitieren, nicht aber weiter ausführen, da sie ohnehin in der Kolloid-Zeitschrift erschienen sind: „Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks I“,

Nummer des Versuchs	Kautschuk-sorte	Harz g	Benzol ccm	Konzentration	Gefundene Drehung der unverseifbaren Anteile Grad	Spezifische Drehung Grad	Drehung der ursprünglichen Harze Grad
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	"	0,0390	9,33	0,0065	0,18	27,3	
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	Guttaperche	0,3303	9,33	0,0354	1,79	50,6	46,7

von Wolfgang Ostwald, Leipzig²¹⁾; „Zur Theorie der Kaltvulkanisation des Kautschuks“ von W. Hinrichsen und E. Kindscher²²⁾; „Zur Theorie der Kaltvulkanisation“ von B. Bysow²³⁾; „Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks II“ von Wolfgang Ostwald²⁴⁾.

Wenden wir uns nun den analytischen Arbeiten zu. „Kontrolle des Kautschukmaterials für isolierte Leitungen“ von W. Hinrichsen²⁵⁾. Mit dem 1. Januar 1910 ist eine Vereinbarung in Kraft getreten, welche die vereinigten Fabriken isolierter Leitungen mit dem Königl. Materialprüfungsamte in Groß-Lichterfelde getroffen haben, und welche den Zweck hat, die Zuverlässigkeit isolierter Leitungen für die Elektrotechnik zu sichern. Die Verfahren zur Untersuchung des für isolierte Leitungen verwendeten Kautschukmaterials erstrecken sich auf die Probenahme und Probevorbereitung, auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, auf die qualitative Prüfung auf Mineralöle, Asphalte und ähnliche Stoffe, auf die Bestimmung der in Azeton löslichen Anteile, der

Füllstoffe und der in $\frac{n}{2}$ -alkoholischer Natronlauge löslichen Bestandteile. „Zur Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in Kautschukwaren“ arbeiten F. Frank und K. Birkner²⁶⁾ ein Anlehnungsverfahren an eine Arbeit von Coolbaugh und Betterton zur Bestimmung von Antimon in Erzen durch Persulfat aus. Die Bestimmung des Zinnobers und Goldschwefels in Kautschukwaren wird immer in gesonderten Proben ausgeführt, weil bei dem Verfahren zur Ausmittlung der übrigen mineralischen Füllstoffe sich diese beiden Substanzen mehr oder weniger mit verflüchtigen. K. Birkner trachtet die Zerstörung der organischen Substanzen so schnell wie möglich bei niederen Temperaturen durchzuführen, was ihm durch Hinzufügen von etwas rauchender Salpetersäure zur Mischung aus Kautschuk und Ammonpersulfat leicht gelingt. Der Analysengang ist folgender: 0,5 g der Hart- oder Weichkautschukprobe werden mehr oder weniger zerkleinert, mit 10 g Ammonpersulfat in einen Rundkolben von 100—150 ccm Inhalt getan und 10 ccm rauchende Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 darüber gegossen. Sogleich

beginnt in der Kälte die Einwirkung der Salpetersäure, die dann die Reaktion des Persulfates mit einleitet. Nach kurzer Zeit ist die Hauptreaktion vorüber und sie muß nun durch mäßiges Erhitzen auf dem Sandbade weiter geführt werden, bis die lebhaft Gasentwicklung vorüber ist. Es zeigt sich aber häufig, daß noch rote Mineralteilchen in der Flüssigkeit treiben und es kommt auch vor, daß noch organische Substanz kohlenartig vorhanden ist. Um in solchen Fällen die Reaktion durchzuführen, ist es erforderlich, im Verlauf von weiteren 10—15 Min. noch 2—3 g Ammonpersulfat in Form der üblichen Kriställchen einzeln in das Reaktionsgemisch einzutragen, wobei die Reaktion dann gleichfalls nicht zu lebhaft werden darf. Nachdem hierbei höchstens die 3 g verbraucht worden sind, ist sicher die Oxydation vollendet und meist ist auch die Salpetersäure bereits abgeraucht. Andernfalls erhitzt man zu diesem Zwecke noch etwas, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen und die Schmelze wasserklar ist. Zu starkes und langes Erhitzen ist entschieden zu vermeiden, da es zur Bildung unlöslicher Verbindungen führen kann, die nicht näher untersucht wurden. Die ganze Arbeit ist in längstens einer Stunde, auch bei den beständigsten Gummimischungen vollendet. Die Masse erstarrt zu einem weißen Kuchen, der sich leicht in warmem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure, auflöst. Am besten wird nicht das vollkommene Erstarren abgewartet, sondern es werden, sobald die ersten Kriställchen anschießen, 10 ccm Salzsäure (1,124) und nach der Lösung warmes Wasser zugegeben. In jedem Falle löst sich bei richtiger Arbeit alles bis auf die unlöslichen Mineralbestandteile der Mischung. Von diesen wird abfiltriert, es wird reichlich verdünnt und in üblicher Weise die Bestimmung als Sulfid, bezw. Oxyd zu Ende geführt. Für technische Zwecke genügt es meist, Quecksilber und Antimon zusammen als Sulfide zu fällen, quantitativ vom Schwefel zu befreien, zusammen zu wiegen, dann das Antimon durch Polysulfid herauszulösen und das Quecksilbersulfid, nachdem wieder der Schwefel herausgezogen wurde, zurückzuwiegen. (Für genaue Bestimmungen ist dies natürlich nicht angängig.) Nun sei eine Reihe von Arbeiten erwähnt, welche sich auf die Bromidmethode beziehen. Zunächst die Arbeit „Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid“ von Gerhard Hübener²⁷⁾.

²¹⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 136 (1910).

²²⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 202 (1910).

²³⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 281 (1910).

²⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 45 (1910).

²⁵⁾ Chem.-Ztg. 34, 184—185 (1910).

²⁶⁾ Chem.-Ztg. 34, 49—50 (1910).

²⁷⁾ Gummi-Ztg. 23, 1598—1599.

Dieser polemisiert gegen die Untersuchungen von C. Harries und Rimpel und ist der Anschauung, daß die nach der Tetrabromid-Methode gefundenen Werte und nicht die nach der Nitrositmethode gefundenen die richtigen sind. Auch die sorgfältigst gereinigten Proben von Parakautschuk enthalten nitrosierbare Verunreinigungen, so z. B. vielleicht Pflanzeneiweiß. Auch Th. Budde²⁹⁾ polemisiert in der Arbeit „Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid“ gegen die Angaben von C. Harries und Rimpel. Th. Budde gibt eine neue abgeänderte Vorschrift für seine Tetrabromidmethode: 0,15 g der feingeschnittenen, trockenen Kautschukprobe läßt man mit 50 ccm CCl_4 24 Stunden lang stehen. Auf den gequollenen Kautschuk läßt man 6 Stunden lang 50 ccm Bromierungsflüssigkeit (1000 ccm CCl_4 , 6 ccm Br, 1 g Jod) unter zeitweisem Bewegen der Flüssigkeit einwirken. Dann versetzt man mit dem halben Volumen Alkohol, schüttelt kräftig um und läßt über Nacht stehen. Die nun vollkommen klare Flüssigkeit wird durch ein halogenfreies, quantitatives Filter filtriert, der Rückstand mit einem Gemisch aus zwei Teilen CCl_4 und einem Teil Alkohol nachgespült, darauf mit reinem Alkohol ausgedrückt und nun mit 30–40 ccm CS_2 übergossen. Nach 3–4 stündigem Stehen versetzt man mit 50 ccm Benzin, filtriert die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch das Filter der Alkoholfällung, befreit den Rückstand im Kolben, sowie den Filterinhalt durch Abspülen mit Alkohol völlig von Bromresten, gibt Filter samt Inhalt in den Kolben, fügt 25 ccm $\frac{1}{5}\text{n}$ AgNO_3 -Lösung und 20 ccm konzentrierte HNO_3 (D. 1,40) hinzu und erhitzt auf dem Asbestdrahtnetze, während der Kolben mit einem Trichter bedeckt bleibt. Wenn alle zusammenhängenden Bromkautschukstückchen in gelbes Bromsilber übergegangen sind, wird das Erhitzen unterbrochen und nach dem Erkalten unter Zusatz von Ferriammoniumsulfat mit $\frac{1}{5}\text{n}$ Rhodanammonium nach Volhard das nicht verbrauchte AgNO_3 zurücktitriert. Aus dem verbrauchten AgNO_3 wird das Brom und aus dem Brom der Kautschuk berechnet. $\text{Brom} \times 0,425 \text{ g} = \text{Kautschuk}$. Gerhard Hübener³⁰⁾ widerspricht in seiner Arbeit „Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk als Tetrabromid“ den Behauptungen von G. Fendler und Kuhn, daß bei der Budde'schen Bromidmethode bloß der beim Mazerieren mit Tetrachlorkohlenstoff zur Lösung

gelangte Kautschuk bestimmt würde. G. Fendler³⁰⁾ „Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid“ hält die von G. Hübener ausgeführten Versuche nicht für beweiskräftig. Zur Bestimmung der Füllstoffe arbeitete W. Manasse³¹⁾ folgende Methode aus: 1 g des fein geschnittenen Materiales wird in einem mit Luftkühler versehenen gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen von 100 ccm Inhalt mit 25 ccm Petroleum (von 230–260° übergehende Anteile) im Paraffinbade so lange zum Sieden erhitzt, bis aller Kautschuk gelöst ist. Nach dem Erkalten wird der Kolben mit Benzol aufgefüllt und über Nacht zum Absetzen des Niederschlages stehen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wird sodann auf einem mit doppelten Filterscheibchen versehenen gewogenen Gooch-Tiegel abdekantiert, Kölbcheninhalt und Rückstand auf dem Gooch-Tiegel wiederholt mit heißem Benzol, Petroläther, endlich mit Alkohol und Äther gewaschen, Tiegel und Kölbchen werden sodann bei 105° C getrocknet und gewogen. W. Manasse erhält mit Petroleum folgende Analysenresultate:

Nr. des Versuches	Füllstoffe	
	Gefunden Proz.	Vom Antragsteller angegeben. Proz.
1	70,8	70
2	72,1	70
3	49,7	48,5
4	67,7	67,5
5	45,5	44,5
6	68,6	68,3
7	48,9	48,24
8	53	54,7
9	61,9	61
10	60,2	61,6

Daß die gefundenen Zahlen in der Regel etwas höher liegen, ist zum Teil auf die Einwirkung des Schwefels auf Oxyde während der Vulkanisation zurückzuführen. Damit der freie Schwefel der Mischung nicht noch während der Auflösung des Materiales auf die übrigen Bestandteile oder das Petroleum selbst einwirkt, ist es notwendig, den Azetonauszug vor Behandlung der Probe mit Petroleum vorzunehmen, um den freien Schwefel zu entfernen. Falls im Laboratorium eine Zentrifuge zur Verfügung steht, kann die Trennung der Füllstoffe von der Kautschuklösung durch Zentrifugieren erheblich beschleunigt werden. Man braucht dann nur die überstehende Lösung nach dem Zentrifugieren abzudekantieren, den Rückstand

²⁹⁾ Gummi-Ztg. 24, 4–6.

³⁰⁾ Gummi-Ztg. 24, 740–742.

³⁰⁾ Gummi-Ztg. 24, 931–932.

³¹⁾ Chem.-Ztg. Nr. 81 (1909).

wiederholt mit heißem Benzol usw. zur Entfernung der letzten Reste des Kautschuks aufzukochen und von neuem zu zentrifugieren. Die Füllstoffe bleiben im Kölbchen zurück und werden darin gewogen. Bei Kautschuksorten, die sehr schwer durch Petroleum angegriffen werden, empfiehlt sich die Anwendung eines höher siedenden Lösungsmittels, z. B. Paraffinöl, das dann in gleicher Weise, wie beim Petroleum beschrieben, weiter zu behandeln ist. In sehr vielen Fällen genügt es auch, ein niedriger siedendes Lösungsmittel zu benutzen, um Verkohlungerscheinungen auszuschließen. Als besonders brauchbar hat sich zu diesem Zwecke Kampferöl (Siedepunkt etwa 175°C) erwiesen. Man erhält hiermit in der Regel helle, leicht absetzende Lösungen. F. Frank und M. Marckwald³²⁾ „Beiträge zur Analyse von Kautschukwaren“ kritisieren Manasse's Arbeit und glauben, daß die Methode nur dann anwendbar ist, wenn sie nach ihrem Verfahren modifiziert wird. Sie meinen die Ergebnisse sind bei Verwendung von Paraffinöl als Lösungsmittel und Benzin als Verdünnungsmittel besser. Marcusson und W. Hinrichsen³³⁾ „Zur Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen“ zeigen, daß die Bestimmung der Füllstoffe im Kautschuk nach den oben angegebenen Verfahren nicht anwendbar ist, wenn die Füllstoffe zersetzliche Sulfide oder Karbonate enthalten. Das Lösungsmittel muß in solchen Fällen einen möglichst niedrigen Siedepunkt haben. Mehrstündiges Erhitzen mit Anisol oder Phenetol (fettaromatischen Aethern) auf $90\text{--}120^{\circ}$ schließt selbst gut vulkanisierten Parakautschuk leicht auf, wobei aber zugesetzter Goldschwefel vollkommen unverändert bleibt. Die Bestimmung geschieht in folgender Weise: Von dem azetonextrahierten Kautschuk wird 1 g mit 20—30 ccm Anisol oder Phenetol in einem gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen von 100—200 ccm Inhalt auf $90\text{--}120^{\circ}$ erwärmt, bis aller Kautschuk in Lösung gegangen ist und sich der Goldschwefel nebst sonstigen Füllstoffen am Boden des Kölbchens als feines Pulver abgesetzt hat. Hierzu sind in der Regel 1—2 Stunden, je nach der Art des zu untersuchenden Kautschuks erforderlich. Nach erfolgter Lösung wird mit Benzin aufgefüllt und zentrifugiert. Die klare Lösung wird abgossen, der Rückstand noch mehrfach mit Benzin, zuletzt mit Alkohol und Aether aufgerührt und wieder zentrifugiert. Schließlich

wird der Kolben mit Rückstand bei 105° getrocknet und gewogen. Auch eine Bestimmungsmethode des Gesamtschwefels durch elektrolytische Oxydation wurde im Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde³⁴⁾ ausgearbeitet. Das Verfahren, das für die Schwefelbestimmung in organischen Stoffen, auch in Kautschuk, von Gasparini vorgeschlagen wurde, macht die stark oxydierende Kraft der an der Anode aus Salpetersäure abgeschiedenen NO_3 -Ionen für die Zerstörung der organischen Stoffe nutzbar. Man verfährt zweckmäßig in folgender Weise: In ein Becherglas von 100—150 ccm Inhalt hängt man als Anode ein an einem Platindraht befindliches Körbchen aus Platindrahtnetz, in welchem sich das zu untersuchende abgewogene Material befindet. Als Kathode dient ein Platinspatel. Nunmehr wird soviel starke, am besten rauchende Salpetersäure hinzugegeben, daß das Körbchen davon bedeckt ist, und eine Spannung von 6—8 V. angelegt. Die Oxydation ist in der Regel in einer halben bis einer Stunde beendet. Die weitere Behandlung hängt von der Gegenwart und Art der Füllstoffe ab. Ist die Probe frei von Bleiverbindungen und Schwerspat, so dampft man die Salpetersäure auf Zusatz von Chlornatrium ab, um die Schwefelsäure als Sulfat zurückzuhalten, nimmt mit Salzsäure auf, filtriert und fällt im Filtrat mit Chlorbarium. Ist Gegenwart von Bleiverbindungen oder Schwerspat anzunehmen, so setzt man von vornherein festes Bariumnitrat zu, um sämtliche Schwefelsäure im Rückstande zu haben, engt die Lösung ein, verdünnt mit Wasser, filtriert und schließt den auf dem Filter befindlichen Rückstand auf. Der Aufschluß wird in bekannter Weise weiter behandelt. Gerhard Hübener³⁵⁾ arbeitete ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Vulkanisationschwefels in heißvulkanisierten Gummiwaren aus. Seine Methode gestattet nur die Mengen des überschüssigen Schwefels, der Sulfide und der wasserlöslichen Sulfate ohne die wasser- oder unlöslichen Sulfate, jedoch mit dem Vulkanisationsschwefel zu bestimmen. Dadurch ergibt sich der Gehalt des Vulkanisationsschwefels direkt aus der Differenz der beiden Schwefelbestimmungen.

An sonstigen Arbeiten sind zu erwähnen „Theorie und Praxis der Regeneration des Kautschuks“ von Paul Alexander³⁶⁾. Die

³²⁾ Gummi-Ztg. 23, 1522—1524.

³³⁾ Chem.-Ztg. 34, 839—840 (1910).

³⁴⁾ Chem.-Ztg., Nr. 81 (1909).

³⁵⁾ Gummi-Ztg. 24, 213—214 (1909).

³⁶⁾ Chem.-Ztg. 34, 789—791; 798—801 und 807—809 (1910).

Anschauungen, welche Paul Alexander hier entwickelt, machen einen etwas veralteten Eindruck. L. E. Andés gibt einen Bericht über Kautschuk-Lacke³⁷⁾. Am besten bringt man nach ihm Kautschuk in Lösung, wenn man gut gewaschenen, zerkleinerten und getrockneten Kautschuk in Schwefelkohlenstoff quillt und nachher mit Benzol behandelt.

Unter den physikalischen Arbeiten sei besonders die „Prüfung von Kautschuk für elektrotechnische Zwecke“ von A. Schwartz³⁸⁾ zu nennen. Die Untersuchung erstreckt sich auf Dehnungsteste und Hysteresisteste. Daneben sind noch die sorgfältigen Untersuchungen „Beiträge zur Frage der mechanischen Prüfung von Weichgummi“ von Memmler und Schob³⁹⁾ zu verzeichnen.

³⁷⁾ Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17, 101 102.

³⁸⁾ Gummi-Ztg. 24. 1429—1437 und 1465—1469 (1910).

An Patenten sind zu nennen: „Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kautschuk aus dem Milchsafte von Gummibäumen“, Thomas Cockerill, Colombo, Ceylon, Kl. 39 b, Nr. 218927. „Verfahren zur Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse aus Harzen, Wachsarten und Füllkörpern“, Curt Heinrichsdorff, Berlin, und Rudolf Zimpel, Groß-Lichterfelde-Ost bei Berlin, Kl. 39 b, Nr. 219305. „Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk“, Ignaz Bloch, Tirschenreuth, Kl. 39 b, Nr. 219525. „Verfahren zur Verbindung von Weichgummi mit Metallen“, Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer, Harburg a. E., Kl. 39 a, Nr. 223080. „Verfahren zur Herstellung eines alkali- und chlorbeständigen Hartkautschuks“, Meyer Wildermann, London, Kl. 39 b, Nr. 216227.

³⁹⁾ Mitteilungen aus dem Königl. Materialprüfungsamt 1909, H. 4.

Referate.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Lockemann, Georg, Ueber die Adsorption von Arsen durch Eisenhydroxyd. (Vortrag, gehalten auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Königsberg.)

Die früher gemeinsam mit M. Paucke begonnenen Untersuchungen wurden in bezug auf das Adsorptionsvermögen des Eisenhydroxyds gegenüber dem Arsen noch eingehender verfolgt. Es wurden die Mengen Eisenhydroxyd ermittelt, die zur Adsorption von gelöstem Arsen (als Arsenit oder Arseniat) bei verschiedenen Temperaturen erforderlich sind, wenn das Eisen durch Zusatz von Ammoniak ausgefällt wird. Die auf diese Weise gewonnenen Zahlen gaben beim Eintragen in ein Koordinaten-System als Kurve eine Hyperbel, die sich durch folgende Formel zum Ausdruck bringen läßt: $E = \beta \cdot A^p$.

Hierbei bedeuten: $E = \text{mg Eisenhydroxyd in } 100 \text{ ccm}$; $A = \text{mg Arsen in } 100 \text{ ccm}$; $\beta = \text{eine Konstante, mit der Temperatur wechselnd}$; $p = \text{ein Exponent, für alle Temperaturen gleich } = 0,57$. Als Werte für β ergaben sich bei $0^\circ = 70$, bei $25^\circ = 90$, bei $80^\circ = 130$.

Die experimentell gefundenen Werte stimmen mit den nach dieser Formel berechneten ziemlich überein, und zwar innerhalb einer Konzentrationsdifferenz von 0,1 bis 500 mg Arsen in 100 ccm. Ganz allgemein zeigt sich, daß zur vollständigen (bzw. annähernd vollständigen) Adsorption größerer Arsen-

mengen verhältnismäßig sehr viel weniger Eisenhydroxyd erforderlich ist, als für sehr kleine Arsenmengen. So ist z. B. bei 0° für 0,1 mg Arsen die 150 (theoretisch 188,4) fache Gewichtsmenge an Eisenhydroxyd erforderlich, für 1 mg As die 70 (70) fache, für 10 mg As die 25 (26) fache, für 100 mg As die 9,8 (9,7) fache und für 500 mg As die 5,4 (4,8) fache Menge $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Mit steigender Temperatur nimmt das Adsorptionsvermögen ab; bei 25° ist es fast auf dreiviertel, bei 80° fast auf die Hälfte des Wertes von 0° gesunken. Außerdem wirkt jeder Ueberschuß von Ammoniak nachteilig; Natron- und Kalilauge sind noch viel schädlicher. Man erhält also die günstigsten Resultate, wenn man die Fällung unter Eiskühlung und ohne jeden Ueberschuß von Ammoniak ausführt. Die angegebene Formel läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen aus der allgemeinen Adsorptionsformel ableiten. Es zeigt sich auch ein gesetzmäßiger Zusammenhang mit den Werten, die W. Biltz¹⁾ beim Schütteln von Arsenlösungen mit Eisenhydroxyd erhalten hat.

Durch die angegebene Methode ist man imstande, sehr geringe Mengen Arsen aus sehr großen Flüssigkeitsmengen abzuscheiden, was sowohl für den genauen Nachweis von Arsen wie auch für die Reinigung der Chemikalien von Bedeutung ist.

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 3138 (1904/05).

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Stassano, H., und Daumas, A., Ueber die doppelte Rolle des Kalziums bei der Gerinnung des Blutes und der Lymphe. (Compt. rend. 150, 937—939, 1910.)

Das mit 5 Proz. Kochsalz versetzte Plasma gerinnt nicht und bleibt unbegrenzt lange haltbar, indem es zugleich die verschiedenen Gerinnungsfaktoren, das Fibrinogen und die beiden albuminoiden Generatoren