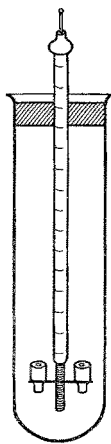


produkte der Steinkohlenteerdestillation und der Mineralölfabrikation. Bei ihrer Auswahl kommt vor allem der Heizwert und der Marktpreis in Frage. *C. Grimme.*

L. Janke: Bewertung und Untersuchung von Starrschmiermitteln, insbesondere von konsistenten Maschinenfetten. (Seifensieder-Ztg. 1913,



40, 17—18, 53 und 77.) — Unter Starrschmiermitteln versteht man jene Schmiermittel, welche durch „Auflösung“ von Kalkseifen oder löslicher Seife in Mineralölen oder Teerölen hergestellt werden. Eine untergeordnete Klasse bilden diejenigen Schmiermittel, welche durch einfaches Zusammenschmelzen von festen und flüssigen Ölen und Fetten, manchmal unter Zusatz von mineralischen Bestandteilen, hergestellt werden. Verf. beschreibt die technischen Methoden ihrer Herstellung. Für die Wertbestimmung kommen in Frage: Aussehen, Konsistenz, Gehalt an Kalkseife, Tropfpunkt, Qualität des Mineralöles, Freisein von freier Säure und Beschwerungsmitteln. Ferner soll das Fett nicht allzustark riechen. Zur Tropfpunktbestimmung benutzt Verf. den nebenstehend abgebildeten, leicht selbst herstellbaren Apparat: In ein kleines Blech bohrt man mit je 2 mm Abstand 3 Löcher, zwei äußere von 7 mm Durchmesser zur Aufnahme der beiden Glasgefäße des Ubbelohde'schen Apparates, das innere zur Einführung des Quecksilbergefäßes des Thermometers. Das Ganze lötet man wagerecht an eine genau senkrecht stehende Stricknadel. Stricknadel und Thermometer führt man durch einen Kork und

setzt das Ganze in ein etwa 35 mm weites Reagensglas, welches in einem Wasserbade erwärmt wird.

C. Grimme.

C. Friedrich Otto: Schiffsmaschinenöle. (Seifensieder-Ztg. 1913, 40, 399.) — Schiffsmaschinenöle sind fast ausschließlich Mischungen von mineralischen Maschinenölen mit eingedicktem Rüböl oder Tran. Neben einer Viscosität nach Engler von 5—9 und Flammpunkten um 200° herum ist es ein Haupterfordernis für die Marineöle, daß sie an den Maschinenteilen einen Schaum bilden. In der Regel bestehen die Marineöle aus 85 Teilen russischem Maschinenöl und 15 Teilen geblasenem Rüböl, haben ein spez. Gewicht von 0,920—0,960, stellenweise findet man auch einen geringen Paraffingehalt. Bei billigeren Marken ist das russische Öl durch Texasöl ersetzt, desgleichen können an Stelle des teuren Rüböls geblasene Trane und Walöle Verwendung finden. In letzter Zeit kommt unter dem Namen Pimol ein Abfallprodukt der Wollwäscherei als Zusatz zu Marineöl in den Handel, jedoch empfiehlt Verf. gleichzeitig einen Zusatz von 10% geblasenem Rüböl oder Tran.

C. Grimme.

Philip P. Sharples: Die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt und der Viscosität von raffiniertem Teer. (Journ. Industr. and Engin. Chem. 1914, 6, 285 bis 286.)

H. Kantorowicz: Über Erdöl und Erdwachs. (Chem.-Ztg. 1914, 38, 494—496.)

L. Singer: Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1913. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Industr. 1914, 21, 190—194, 208—211, 215—217, 222—226 u. 232—236; auch Österr. Chem.-Ztg. 1914, 17, 50—56 u. 65—69.)

Kautschuk und Kautschukwaren.

G. Stafford Whitby: Über einige vorläufige Beobachtungen bezüglich der Ursachen natürlicher Veränderungen im Latex von *Hevea Brasiliensis*. (Zeitschr. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1913, 12, 147—157.) — Nach der Theorie des Verf.'s ist für die im Latex beim Stehen an der Luft auftretenden Veränderungen die Tätigkeit von vier Faktoren anzunehmen: eines koagulierenden

Fermentes, einer Oxydase, einer anaerobischen und einer aerobischen Zersetzung. Die Untersuchungen, über die des näheren berichtet wird, führten zu folgenden Schlüssen: Ein koagulierendes Enzym, wahrscheinlich eine Protease, ruft durch seine Einwirkung Koagulation hervor, die indessen bei Verdünnung schwieriger eintritt. Anaerobische Zersetzung des Proteins findet besonders in den der Luft weniger zugänglichen Teilen statt. Die Oxydase „Hevease“ wirkt ein und kann je nach der Geschwindigkeit, mit der die Veränderungen eintreten, und dem Zustand des Mediums bezüglich Acidität Verfärbung hervorrufen. Aerobische Zersetzung tritt später auf; sie ist am kräftigsten an der Oberfläche und erzeugt einen alkalischen Schleim, der die Flüssigkeit milchig macht und für die Tatsache verantwortlich zu machen ist, daß Latex, den man an der Luft selbst koagulieren läßt, niemals in irgend einem Stadium klar wird. Daß diese vier Agenzien nicht nebeneinander tätig sind, indem einige von ihnen unter gewissen Bedingungen, die anderen wieder unter anderen Bedingungen vorherrschen, beweist ihre Unabhängigkeit und Verschiedenheit.

G. Sonntag.

G. Stafford Whitby: Über die Depolymerisation und Umwandlung des Kautschuks. (Zeitschr. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1913, **12**, 190—193.) — Einige Kautschukmuster zeigten einen allmählichen Übergang von Kautschuk zu Harz; sechs Wochen nach dem Einsammeln enthielten sie 26,8, 14,36 und 9,94% Harz, sieben Monate später 35,5, 71,3 und 78,0%, zugleich hatten sie ihre anfängliche „Leimigkeit“ verloren und waren glänzend, glatt und trocken an der Oberfläche und zuletzt brüchig geworden. Ein anderes Muster, durch Essigsäure koaguliert, zeigte eine ähnliche Degeneration. Belichtung oder Erhitzung konnten nicht Ursache der Erscheinung sein, wahrscheinlich tritt zuerst Depolymerisation ein und darauf folgt Oxydation. Die Umwandlung in ein sauerstoffreicheres Erzeugnis geschieht infolge enzymatischer Wirksamkeit und diese Veränderung spricht, wie Verf. weiter ausführt, für die Annahme, daß der Milchsaft der Pflanze als Reservenährstoff dient. Die Bezeichnung Depolymerisation wird in bezug auf Kautschuk lediglich in dem Sinne einer Lockerung des Aggregatzustandes gebraucht; der Ausdruck wäre besser zu verlassen und durch „Desaggregation“ zu ersetzen.

G. Sonntag.

A. v. Rossem: Über das Leimigwerden des Kautschuks. (Zeitschr. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1913, **12**, 78—83.) — K. Gorter erklärt das Leimigwerden des Kautschuks durch den Übergang der metastabilen Form des natürlichen Kautschuks in eine stabile Form, den leimigen Kautschuk, analog dem Auftreten der Zinnpest, und stützt seine Ansicht auf die Beobachtung, daß eine Benzollösung von Heveakautschuk, die im Dunkeln bereitet und aufbewahrt wurde, durch Vermischen mit einer von der Sonne belichteten Lösung eine schnellere Einbuße an Viscosität erlitt als die unbelichtete Lösung, wenn beide unter einer roten Glasglocke gehalten wurden. Gegen die Erklärung dieser Ergebnisse macht Verf. eine Reihe von Einwänden: Das verschiedenartige Verhalten ist zu erklären durch die Konzentrationsunterschiede, die wahrscheinliche Durchlässigkeit der roten Glasglocke für wirksame Strahlen. Eine Nachwirkung der Belichtung bei einer dem Lichte ausgesetzt gewesenen Lösung findet nach den Versuchen des Verf.'s nicht statt. Eine Verringerung der Viskosität einer Kautschuklösung, die nach Belichtung mit einer Uviollampe im Dunkeln aufbewahrt wurde, war gegenüber der im Tageslicht aufbewahrten Lösung nicht wahrzunehmen. Ferner gelang es nicht, einen Rückgang an Viscosität durch Mischung mit infolge Bestrahlung viscos gewordener Lösung festzustellen. Damit ist die Gorter'sche Theorie nicht haltbar.

G. Sonntag.

G. Bernstein: Studien über die Vulkanisation des Kautschuks. I. Beitrag zum Studium der Kalt-Vulkanisation des Kautschuks. (Zeitschr. Chemie u. Ind. d. Kolloide 1912, **11**, 185—191.) —

Brasilianischer Para-Kautschuk wurde durch Auflösen in Xylol, Filtrieren, Ausfällen mit Alkohol, Trocknen im Vakuum gereinigt und dieses Verfahren zweimal wiederholt. 50 g gereinigter Kautschuk wurde in 1 l Xylol gelöst, 60 g in 200 ccm Xylol gelöstes Schwefelchlorür hinzugegeben. Es bildet sich eine Gallerte, die in Xylol unlöslich ist und die, durch Ausziehen mit Benzin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol gereinigt, nach dem Trocknen ein fahlgelbes Pulver liefert, das 23,28, 26,30 und 28,00 % Chlor und 34,68, 38,00 und 21,35 % Schwefel enthielt. Wurde die Gallerte nur mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, so enthielten die Erzeugnisse 17,2 bis 18,47 % Chlor und 15,4 bis 21,91 % Schwefel. Das Reaktionsprodukt zersetzt sich offenbar bei der Behandlung mit Benzin und siedendem Alkohol. Läßt man die Reaktion zwischen Schwefelchlorür und Kautschuk in sehr verdünnten Lösungen vor sich gehen, so entsteht keine Gallerte, die dicke Flüssigkeit setzt nach einem Tage ein feines Pulver ab, das nach dem Reinigen mit Schwefelkohlenstoff im Mittel 17,37 % Chlor und 15,81 % Schwefel enthielt, Zahlen, die den von Hinrichsen und Meisenbourg und Hinrichsen und Kindscher gefundenen gleich sind, entsprechend der Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$. — Viscositätsmessungen mit dem Ostwald'schen Viscosimeter ergaben bei Lösungen von Kautschuk in Xylol von 0,01 bis 0,5 % eine Viscosität von 63 bis 520; die Viscosität von Schwefelchlorür in Xylol ist in Lösungen bis 3 % Schwefelchlorürgehalt konstant = 59, gleich der reinen Xylols. — Aus einer Reihe von Untersuchungen, deren Ergebnisse in Tabellen und Kurven niedergelegt sind, geht hervor, daß die Viscosität von Kautschuklösungen mit dem Zusatz von zunehmenden Mengen Schwefelchlorürs abnimmt. Diese Verringerung tritt plötzlich ein bei Spuren von Schwefelchlorür und wird langsamer bei wachsenden Mengen. Die Viscosität bleibt stillstehend bei 0,1 bis 0,3 % Schwefelchlorür und nimmt sodann stufenweise bei bedeutenden Mengen ab. — Das Erzeugnis der Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Kautschuk beginnt sich niederzuschlagen, wenn die Viscosität auf ungefähr 115'' heruntergeht. Man kann den Niederschlag bei einer Konzentration von 3 % nach 1 Tage, von 1 % nach 2 Tagen, von 0,5 % nach 3 Tagen, von 0,3 % nach 7 Tagen abtrennen. Die Analysen des mit Xylol und Schwefelkohlenstoff ausgewaschenen Niederschlages ergeben, daß beim Hinzufügen von 65,85 % bis 658 % Schwefelchlorür im Verhältnis zum angewandten Kautschuk (0,3 % bis 3,0 % Schwefelchlorür auf 0,455 % Kautschuk im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung) unlösliche Erzeugnisse entstehen mit bis auf ganz wenig konstanten Werten: Chlor 17,4 % und Schwefel 15,7 %, d. h. einem dem theoretischen naheliegenden Gehalte an Chlor und Schwefel.

G. Sonntag.

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. (Zeitschr. Chemie u. Ind. d. Kolloide 1912, 11, 191—193.) — Zu den Abhandlungen von Spence und Young sowie von W. Ostwald betonen Verff., daß sie wie bisher die Auffassung teilen, daß bei der Vulkanisation die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung in Betracht zu ziehen ist. Dafür sprechen die eigenen Erfahrungen mit der Kaltvulkanisation und deren Bestätigung durch Bernstein. Daß auch bei der Heißvulkanisation mit der Bildung einer bestimmten Verbindung zu rechnen ist, ergibt sich aus folgenden vorläufigen Versuchen: In einem Thermostaten wurden je 100 ccm einer Lösung von 2 g Kautschuk in 100 ccm Cumol mit wechselnden Mengen (1 bis 8 g) Schwefel im Kohlensäurestrom auf 170° erhitzt. Als Enderzeugnis entstand unabhängig von der angewandten Menge Schwefel einer und derselbe braunschwarze pulverige Körper mit einem Gehalt von nie über 32 % gebundenem Schwefel, der also der alten Weber'schen Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$ entsprechen würde. Die Geschwindigkeit, mit der die Verbindung sich bildete, war um so größer, je größer die Anfangskonzentration des Schwefels war.

G. Sonntag.

F. W. Hinrichsen: Beiträge zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. (Mitt. Kgl. Materialprüfungsamt Berlin 1915, **33**, 407—415.) — Bei der Vulkanisation des Kautschuks unterscheidet man zwischen Heißvulkanisation, d. i. die Einwirkung von elementarem Schwefel bei höheren Temperaturen auf Rohkautschuk, und Kaltvulkanisation, bei welcher der Rohkautschuk in dünnen Schichten mit Schwefelchlorür, welches in einem geeigneten organischen Lösungsmittel aufgelöst ist, zusammengebracht wird. Verf. wendet sich der Erklärung der Kaltvulkanisation zu. Auf Grund eigener und anderweitiger in der Literatur mitgeteilter Untersuchungen stellt Verf. folgende Theorie auf: Der Kautschuk adsorbiert beim Hineinbringen in Schwefelchlorürlösungen Teile des gelösten Chlorürs, dank seiner kolloidalen Eigenschaften. Dieser Vorgang tritt momentan ein. In einer zweiten Reaktionsstufe vereinigt sich im Laufe der Zeit der Kautschuk mit dem Schwefelchlorür unter Bildung einer Additionsverbindung, der die Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ zugeschrieben werden kann. Der Schwefelgehalt dieser Verbindung würde 15,7% betragen. Das Entstehen dieser Verbindung wies Verf. dadurch nach, daß er die gleichen Mengen Kautschuk mit steigenden Mengen Schwefelchlorür zusammenbrachte; dabei konnte er feststellen, daß innerhalb der Fehlergrenzen in allen Versuchen der gleiche Betrag Schwefelchlorür verbraucht worden war. Die Reindarstellung dieser Additionsverbindung bietet große Schwierigkeiten, da sie sehr schwer von dem adsorbierten Schwefelchlorür bzw. Schwefel zu trennen ist.

R. Strohecker.

G. Bernstein: Studien über die Vulkanisation des Kautschuks, II. (Zeitschr. Chemie u. Ind. d. Kolloide 1913, **12**, 193—196.) — Bei vollständiger Depolymerisation verschiedener Kautschuksorten durch Hitze, mechanische Umarbeitung oder Licht wiesen die entsprechenden gleichkonzentrierten Lösungen in Xylol einen und denselben konstanten Viscositätswert auf. Mit dem Viscosimeter von Frank und Marckwald bei 3°-igen Gummilösungen gemessen ist dieser Viscositätswert = 15". Bei Untersuchungen der Einwirkung der ultravioletten Strahlen wurde beobachtet, daß sich eine Lösung von Kautschuk mit Beimischung von Schwefel ganz anders verhält als dieselbe Lösung ohne Schwefel. Die photochemischen Strahlen wirken vulkanisierend, die Menge des gebundenen Schwefels vermehrt sich im Verhältnis zu der Belichtungsdauer.

G. Sonntag.

Paul Bary: Die Regeneration des Kautschuks. (Rev. générale de chim. pure et appl. **15**, 243—252 und 267—270.) — Verf. stellt folgende Theorie über die Schwefelung und Vulkanisation des Kautschuks auf: Die gesättigte Verbindung $(C_{10}H_{16})_{20}S_2$ stellt den niedrigsten Vulkanisationsgrad des Kautschuks dar. Bei geringerem Schwefelgehalt liegt nur teilweise geschwefelter Kautschuk vor; verstärkte Schwefelung bedingt einen zuvorigen Zerfall der Polyprenmoleküle zwecks Freimachung neuer Doppelbindungen, an welche der Schwefel angelagert werden kann. Es ist also keine Vulkanisation ohne Depolymerisation des Kautschukmoleküls möglich. Depolymerisationsbefördernde Mittel, Erwärmen oder mechanische Bearbeitung, begünstigen die Vulkanisation. Da die Vulkanisation nur in Gegenwart von überschüssigem Schwefel eintritt, muß der Vulkanisationsvorgang eine Gleichgewichtsreaktion sein, und zwar schwankt das Gleichgewicht je nach Temperatur und Druck. Die Reaktion ist umkehrbar, somit ist die vollständige Regeneration von vulkanisiertem Kautschuk theoretisch sehr wohl möglich. An dieser Annahme hindert auch nicht die Tatsache, daß der entvulkanisierte Kautschuk zunächst depolymerisiert ist, da er unter geeigneten Bedingungen seinen Nerv wieder erhält. Regenerate sind extrahierte, von Fremdkörpern befreite Kautschukmassen, welche nervigen Kautschuk in Mischungen vollkommen ersetzen können. Zwecks Regeneration muß der vulkanisierte Kautschuk nach genügendem Zerkleinern zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, worauf der durch Dissoziation des Polyprensulfids frei gewordene Schwefel abgeschieden

wird; dann werden die mineralischen unlöslichen Beimengungen entfernt, sodann die gelösten nicht kolloidalen Stoffe abgeschieden und schließlich der Kautschuk aus der Lösung abgeschieden. Verf. bringt eine Zusammenstellung brauchbarer Lösungsmittel sowie der Verfahren zur Abscheidung und Beseitigung des Schwefels. Dieserhalb und betreffs der beigegebenen Rentabilitätsberechnungen sei auf das Original verwiesen.

C. Grimme.

H. E. Potts: Einige Probleme der Kautschukindustrie. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, **32**, 564—568.) — An Hand der Literatur gibt Verf. einen kurzen Überblick über den augenblicklichen Stand der Kautschukchemie, deren wichtigste Probleme sich in vier Gruppen einteilen lassen: 1. Qualität des rohen, natürlichen Kautschuks, 2. Synthetischer Kautschuk, 3. Vulkanisation, 4. Regeneration.

R. Strohecker.

L. G. Wesson: Vorläufige Mitteilung über eine neue Methode zur direkten Bestimmung von Gummi. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1913, **5**, 398.) — Verf. beschreibt eine neue Methode zur Bestimmung des Gummi; sie beruht darauf, daß man den mit Aceton erhaltenen Extrakt in Tetrachlorkohlenstoff auflöst und danach Dämpfe von Stickstofftrioxyd einleitet. Hierbei bildet sich das Nitrosit des Gummis. Es wird abfiltriert, aus Aceton umkrystallisiert und ist dann zur Verbrennung geeignet. Die Ausarbeitung und Vervollkommnung der Methode soll einer späteren Mitteilung überlassen bleiben.

R. Strohecker.

L. G. Wesson: Die Verbrennungsmethode für die direkte Bestimmung des Gummis. (Journ. Industr. and Engin. Chem. 1914, **6**, 459—462.) — Verf. beschreibt eine neue Methode zur direkten Bestimmung des Gummi, die auf der Verbrennung des aus Gummi gewonnenen Nitrosites und der Bestimmung des gebildeten Kohlendioxyds beruht. Der zu untersuchende Gummi wird möglichst fein zerkleinert. Je nach dem Gehalt an Gummi werden 0,25—0,50 g Substanz in einer Filterpatrone 3 bis 4 Stunden mit Aceton extrahiert, am besten in den von Wiley oder Cottle angegebenen Apparaten. Nachdem man aus dem Rückstand das Aceton herausgepreßt hat, bringt man ihn in einen 50 ccm-Meßkolben und löst ihn in etwa 40 ccm Chloroform auf. Erwärmen beschleunigt den Vorgang. Nunmehr leitet man Dämpfe von Stickstofftrioxyd, das man aus Arsentrifioxyd und Salpetersäure (spez. Gew. = 1,3) herstellt, in die Lösung, die durch kaltes Wasser gekühlt werden muß. Man leitet so lange das Gas ein, bis die Lösung eine grüne Farbe zeigt, was nach 15—20 Minuten erreicht ist. Das gebildete Nitrosit setzt sich zu Boden. Am nächsten Morgen wird das darüber stehende Chloroform durch einen mit Asbest beschickten Goochtiiegel abfiltriert, man wäscht mit kleinen Mengen Chloroform nach, ohne die Hauptmenge des Niederschlages aus dem Meßkolben zu entfernen. Das noch vorhandene Chloroform wird durch Einführen eines Luftstromes verdunstet. Das im Goochtiiegel befindliche Nitrosit wird in Aceton gelöst und die Lösung zur Hauptmenge in den Meßkolben zurückgebracht. Nachdem alles Nitrosit gelöst ist, was in einer halben Stunde geschehen ist, füllt man zur Marke auf. Die Mineralstoffe bleiben hierbei ungelöst. Man läßt absitzen oder zentrifugiert und bringt 25 ccm der klaren Lösung in einen 50 ccm-Erlenmeyer-Kolben. Ein Teil des Acetons wird mit Hilfe eines Luftstromes verdunstet, den Rest der Lösung bringt man in ein $\frac{2}{3}$ mit Tonerde gefülltes Porzellanschiffchen. Die Reste, die im Erlenmeyer-Kolben verbleiben, löst man in Äthylacetat und gibt sie ebenfalls in das Schiffchen, das nunmehr 2 Stunden bei etwa 85° C getrocknet wird. Darauf unterwirft man das Nitrosit der Verbrennung im Sauerstoffstrom. Zur Entfernung des Stickstofftrifioxydes werden die Reaktionsgase zunächst durch eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Etwaige Säuredämpfe werden durch ein mit fein

granuliertem Zink gefülltes Rohr zurückgehalten. Die gebildete Kohlensäure wird in üblicher Weise mittels Kalilauge aufgefangen. Der Gummigehalt wird aus der gefundenen Kohlensäure nach folgender Gleichung berechnet: $C_{10}H_{16} \rightarrow 10 CO_2$. Nach den Beleganalysen liefert die Methode gute Werte sowohl für rohen Gummi als auch für stark vulkanisierte Produkte. Da nach Alexander (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 1364) der Vulkanisationsschwefel quantitativ in dem Nitrosit verbleiben soll, so kann diese Methode auch zur Bestimmung des Schwefels dienen, indem man in einem aliquoten Teil der Acetonlösung nach Verdunsten des Lösungsmittels den Schwefel in der herkömmlichen Weise bestimmt.

R. Strohecker.

R. Marquis und F. Heim: Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk. (Annal. chim. analyt. 1914, **19**, 15—19.) — Das Verfahren beruht auf der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Kautschuk, worüber Verff. bis jetzt nur eine Angabe von Ditmar (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 2432) gefunden haben, nach der beim Schütteln einer Lösung von Kautschuk in Chloroform mit einem Tropfen Schwefelsäure eine blutrote Färbung unter Bildung von schwefliger Säure erfolgen soll. Löst man 1 g Reinkautschuk in einem Glase mit eingeschliffenem Glasstopfen in 100 ccm Chloroform, fügt dann 8 g reine Schwefelsäure hinzu und schüttelt 3—5 Minuten, so verliert die Lösung ihre Viskosität und färbt sich hellgelb, ohne daß sich dabei schweflige Säure bildet. Gibt man das Ganze in 200 ccm Alkohol, so bildet sich ein flockiger, weißer Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren mittels Goochtiegels mit Papierscheibe und Waschen mit Alkohol bis zum Verschwinden der Säure bei 100° getrocknet und gewogen wird. Das erhaltene Produkt 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 Schwefelsäuremenge und schüttelt man zu lange, so verwandelt sich der Kautschuk in einen in Chloroform unlöslichen Körper. Die Menge Kautschuk, welche Verff. nach diesem Verfahren fanden, stimmte bis auf 0,26—0,56% mit der Menge des angewandten Reinkautschuks überein. Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk zu prüfen, untersuchten Verff. zunächst das Verhalten des Kautschukharzes. Harz von Landolphia gibt unter den obigen Versuchsbedingungen nur eine dunkelbraune Chloroformlösung. In Mischungen von 1 g Reinkautschuk und 0,0144 g Harz empfiehlt es sich, zur leichteren Filtration 10 g statt 8 g Schwefelsäure anzuwenden; dann waren die Ergebnisse gleichmäßig gut. Da aber die Kautschukharze sehr verschiedenartig sind, so empfiehlt es sich, den Rohkautschuk vor der Kautschukbestimmung vorher mit Aceton zu entharzen. A. Bömer.

R. Becker: Die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Hübener. (Gummi-Ztg. 1912, **26**, 1503.) — Bei der Kautschukbestimmung nach dem Hübener'schen Bromidverfahren bildet sich stets ein in Chloroform nicht vollkommen lösliches, schmieriges Reaktionsprodukt, welches nach Versuchen des Verf.'s die Ursache von Fehlerquellen ist. Die Bildung des Körpers läßt sich vermeiden, wenn man die Kautschukteilchen mit der Bromierungsflüssigkeit in weniger innige Berührung bringt, was nach dem Vorschlage Becker's dadurch sich erreichen läßt, daß das Brom in einem besonderen Gefäße aus Porzellan, welches 5—10 mm vom Boden fein durchlöchert und mit eingeschliffenem Deckel verschlossen ist, untergebracht ist. C. Grimme.

Gerhard Hübener: Die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Hübener. (Gummi-Ztg. 1912, **26**, 1711—1712.) — In Erwiderung auf die Ausführungen Becker's (vergl. das vorstehende Referat) bemerkt der Verf., daß der von Becker erhaltene schmierige Körper nicht mit Sicherheit auf Überbromierung,

sondern viel eher auf mangelhafte Entharzung zurückzuführen ist, wobei im Verlauf der Bromierung schmierige Bromide oder Oxyde von Kautschukharzen entstehen können. Es können aber auch beim Verarbeiten von Kautschukregeneraten Bromschwefelkautschukverbindungen entstehen infolge hartnäckigen Rückhaltens des chemisch gebundenen Schwefels. Verf. führt die Erfahrungen anderer Autoren mit seiner Methode an. Auf Grund derselben und neuerer eigener Versuche wird folgende Arbeitsvorschrift gegeben: 2,5 g des fein geraspelten Materials werden in Filtrierpapier eingeschlagen 6 Stunden mit Aceton extrahiert. Bei Hartgummimischungen, welche oftmals acetonunlösliche Harze enthalten, läßt man eine weitere Extraktion mit Dichlorhydrin folgen. Der Extraktionsrückstand wird bei 60° getrocknet und gewogen. Mindestens 0,2 g (je nach vermutetem Kautschukgehalte) werden mit 100 ccm Wasser und 5—10 ccm Brom auf dem Sandbade gelinde bis zum völligen Aufschlusse des Kautschuks erwärmt, darauf der Bromüberschuß weggekocht. Der Niederschlag wird durch ein Weißbandfilter (Schleicher und Schüll No. 590) filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 50—60° getrocknet, mit halogenfreier Soda im rotglühenden Platintiegel geschmolzen und die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser und Salpetersäure gelöst. Nach Zugabe überschüssiger $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung wird mit $\frac{1}{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung titriert (Indikator: 5 ccm kalt gesättigter Eisenaunlösung). Verbrauchte ccm Silbernitratlösung $\times 0,008 =$ an Kautschuk gebundene Menge Brom, das Resultat multipliziert mit 0,425 und ausgerechnet auf die der angewandten Menge Extraktionsrückstand entsprechende Menge Ausgangsmaterial gibt den Kautschukgehalt an. Verf. beweist die Brauchbarkeit seiner Methode an einem Beispiel.

C. Grimme.

P. Beadle und H. P. Stevens: Der sog. „unlösliche“ Bestandteil des Kautschuks und sein Einfluß auf die Qualität desselben. (Zeitschr. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1912, **11**, 61—65.) — Die von Spence (**Z.** 1909, **18**, 707) gegebene Erklärung für die Herabsetzung des Parakautschuks an unlöslichen Teilen, daß ausgewalzter Parakautschuk sich in Lösungsmitteln praktisch vollständig löst, da das feine Maschenwerk von Protein vollständig zerrissen und zerstört sei, ist auch auf Plantagenkautschuk-Crepe anwendbar, der aus dem frischen Koagulum durch Waschen in Walzmühlen mit verschiedenen schnell laufenden Walzen bereitet wird. Er liefert mit Benzin eine scheinbar klare Lösung, die nach mehrmonatigem Stehen einen weißlichen Niederschlag absetzt. Dieser stickstoffreiche Niederschlag stellt nur einen kleinen Teil (rund 10%) des Gesamtgehaltes daran dar, der größte Teil des Stickstoffs bleibt in Lösung. Nicht bearbeiteter Kautschuk löst sich viel langsamer und gibt eine ungelöste häutige Masse, die sich ziemlich zusammenhängend absetzt. Die Menge des Proteins, die ungelöst zurückbleibt, ist viel größer bei den unbearbeiteten Kautschuken, als beim bearbeiteten Crepe. Ein Teil der Stickstoffkörper bleibt also wohl in äußerst feiner Verteilung in Suspension. Bei vollständig durchgeräuchertem Kautschuk geht viel mehr Stickstoff in Lösung, wenn er zermahlen wurde. Die zähe Beschaffenheit des in gut geräucherten Kautschukhäuten enthaltenen unlöslichen Stickstoffkörpers ermöglichte die Bereitung großer Mengen fast stickstofffreien Kautschuks und vergleichende Vulkanisationsversuche mit diesem und stickstoffreichen Proben. Es ergab sich hierbei ein weit höherer Gehalt an Schwefel bei dem Muster mit dem größeren Gehalt an Proteinkörpern als bei dem Muster, das praktisch frei von Protein war. Außerdem war das erste zäher, widerstandsfähiger gegen Dehnung und zeigte geringeres Unelastischwerden nach der Bearbeitung. Das Protein übt demnach einen ähnlichen Einfluß als Schwefelträger aus wie Bleiglätte oder Antimonsulfid; die stickstoffhaltigen Bestandteile sind also ein wichtiger Faktor für die Qualität des Kautschuks. Die merkbare Überlegenheit von geräuchertem Kautschuk beruht vielleicht auf einem Härten oder Zähermachen des unlöslichen Bestandteils; ähnliche Wirkung

haben ja auch Gerbstoffe. Synthetischer Kautschuk müßte frei von Stickstoff sein; selbst zugesetzte Proteinkörper würden kaum imstande sein, die Gestalt eines mikroskopischen Netzwerkes von Häutchen und Fäden anzunehmen, wie sie sich im Naturprodukt durch den ganzen Kautschuk hindurchziehen. Hieraus folgt, daß synthetischer Kautschuk gegenüber dem natürlichen stets von schlechterer Qualität bleiben wird.

G. Sonntag.

Paul Bary: Über die Bestimmung des freien Schwefels im vulkanisierten Kautschuk. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* **16**, 142—145; *Chem. Zentrbl.* 1913, II, 81.) — Verf. wendet sich gegen die Ausführungen Alexander's (*Z.* 1913, **25**, 732.) Es bleibt bestehen, daß es nur der gebundene Schwefel ist, welcher in Aceton unlöslich ist. Die Behandlung mit alkoholischer Natronlauge zur Bestimmung des freien Schwefels im vulkanisierten Kautschuk sei ein Fehler, welcher immer zu niedrige Werte für den gebundenen Schwefel zur Folge hat. Die Er schöpfung mit Aceton genügt zur Extraktion des gesamten freien Schwefels. Die Untersuchung der Dissoziation der Polypren sulfide darf nicht unter Anwendung von Natronlauge vorgenommen werden, da diese eine Verharzung und Zerstörung eines wichtigen Teiles des Gummis hervorruft und so die Resultate beeinflusst.

P. Neumann.

M. Vallery: Anwendung der Köttstorfer'schen Zahl für die Schätzung des Gehaltes an Harzen und Faktis in Kautschukwaren. (*Moniteur scient.* [5], **3**, I, 82—83; *Chem. Zentrbl.* 1913, I, 1634—1635.) — Der Harz- und Faktisgehalt von Kautschukwaren läßt sich mit genügender Annäherung auf einfachere Weise durch Ermittlung der Köttstorfer'schen Zahl als durch die übliche Methode der Extraktion mit alkoholischer Natronlauge bestimmen. Eine gewogene Menge der geraspelten Probe kocht man unter Rückfluß drei Stunden lang mit soviel alkoholischer N.-Natronlauge, daß der Verlust der Flüssigkeit an Alkalität wenigstens $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Titors entspricht. Nach dem Erkalten fügt man eine die angewandte Menge Natronlauge etwas übersteigende Menge Salzsäure hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge (Phenolphthalein) zurück. Aus der beim Kochen aufgenommenen Menge Natronlauge berechnet man die Köttstorfer'sche Zahl. Die Einwirkung des Alkalis auf das Glas macht es unbedingt erforderlich, einen blinden Versuch unter genau den gleichen Bedingungen auszuführen. Bei 8 vom Verf. untersuchten Kautschukproben schwankte die ermittelte Zahl zwischen 51,6 und 218.

P. Neumann.

O. Kausch und Fr. Frank: Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung. (*Kunststoffe* 1912, **2**, 109—111, 129—131, 148—151 u. 166—169; *Chem. Zentrbl.* 1912, II, 973.)

E. Marekwald und Fr. Frank: Über ostafrikanische Plantagenkautschuke II. (*Gummi-Ztg.* 1912, **26**, 1666—1671; *Chem. Zentrbl.* 1912, II, 973—974.)

R. Ditmar: Einiges über verschiedene Guttaperchasorten mit besonderer Berücksichtigung der Tjipetirguttapercha. (*Zeitschr. Chem. u. Industr. d. Kolloide* 1912, **10**, 233—238; *Chem. Zentrbl.* 1912, II, 972—973.)

Paul Bary: Annähernder Wert des Molekulargewichtes von Kautschuk. (*Compt. rend.* 1912, **154**, 1159—1160; *Chem. Zentrbl.* 1912, II, 32.)

D. Spence und J. Young: Beiträge zur Chemie des Kautschuks. V. Zur Theorie der Vulkanisation. III. (*Zeitschr. Chem. u. Industr. d. Kolloide* 1912, **11**, 28—34; *Chem. Zentrbl.* 1912, II, 1078.)

W. Ostwald: Bemerkungen zu der Arbeit von Spence und Young. (*Zeitschr. Chem. u. Industr. d. Kolloide* 1912, **11**, 34—36; *Chem. Zentrbl.* 1912, II, 1079.)

R. Ditmar und R. Thielen: Die Veränderungen der wichtigsten anorganischen Kautschukfüllstoffe durch die Dampf vulkanisation. (*Zeitschr. Chem. u. Industr. d. Kolloide* 1912, **11**, 77—80; *Chem. Zentrbl.* 1912, II, 1409.)

R. Ditmar und R. Thieben: Schwindflecken am vulkanisierten Kautschuk. Eine kolloidchemische Erscheinung. (Zeitschr. Chem. u. Industr. d. Kolloide 1912, 11, 80—83; Chem. Zentrbl. 1912, II, 1409.)

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Zur Frage der Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk. (Zeitschr. Chem. u. Industr. d. Kolloide 1912, 11, 38—39; Chem. Zentrbl. 1912, II, 1116.)

W. Vaubel und E. Diller: Zur Kenntnis der Kautschukharze des Handels. (Farbenztg. 1912, 17, 2109—2110; Chem. Zentrbl. 1912, II, 463.)

Farben.

Manfred Ragg: Über das Verhalten von Zinkweiß, Bleiweiß und Lithopone in Anstrichfarben. (Farben-Ztg. 1912, 18, 578—579.) — Längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzte weiße Anstriche zeigten bei Bleiweiß als Grundlage eine weiche, elastische, kreidig abfärbende Oberfläche, welche bei Neuanstrich die neue Farbschicht gut festhält; bei Zinkweiß war die Oberfläche lackartig und hart, wenig elastisch, färbte nicht kreidig ab und band den Neuanstrich schlecht; Lithopone gibt noch elastischere, weichere und stärker abfärbende Anstriche wie Bleiweiß, jedoch entstehen bald sogenannte Anrostungen. Wie die nach im Original eingehend beschriebenen Verfahren ausgeführte Untersuchung der Farbhäute ergab, enthalten Bleiweiß- und Zinkweißanstriche unlösliche basische Seifen, und zwar erstere mehr als letztere, wodurch sich die größere Haltbarkeit von Bleiweißanstrichen teilweise erklärt. Lithoponeanstriche enthalten keine Seifen, dagegen aber lösliche Sulfate, welche das erhöhte Kreidigwerden und die Rostbildung bedingen. *C. Grimme.*

J. F. Sacher: Zur analytischen Entölung von Ölfarben mittels Chlorkohlenwasserstoffen. (Farben-Ztg. 1912, 17, 1999.) — Exakte Versuche ergaben, daß sich Äther oder Petroläther schlecht zur Herauslösung des Bindemittels aus Ölfarben eignen, da die Farbsubstanz leicht mit durch das Filter dringt, und bei weniger energischem Arbeiten die Extraktion nicht vollständig ist. Dieser Übelstand kann durch Zusatz von Alkohol zum Teil behoben werden, ganz verhindert wird er bei Benutzung von Chloroform als Extraktionsmittel. Gleich gute Ergebnisse zeigten Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Perchloräthylen und Pentachloräthan. Ist das Farbpulver sehr fein, so empfiehlt sich der Zusatz einer gewogenen Menge heiß gefällten Bariumsulfats, oder, falls auf dieses ebenfalls zu prüfen ist, Blei- oder Calciumsulfats. Die mit diesen Salzen gemischten Farben zeichnen sich durch gutes Sedimentierungsvermögen aus. *C. Grimme.*

Manfred Ragg: Zur analytischen Entölung von Ölfarben mittels Chlorkohlenwasserstoffen. (Farben-Ztg. 1912, 17, 2055.) — Polemik gegen Sacher (vergl. das vorstehende Referat). Die von diesem vorgeschlagenen Lösungsmittel Tetrachloräthan, Pentachloräthan und Perchloräthylen versagen bei eingetrocknetem Leinöl selbst bei Zusatz von absolutem Alkohol. *C. Grimme.*

J. F. Sacher: Zur analytischen Entölung von Ölfarben mittels Chlorkohlenwasserstoffen. (Farben-Ztg. 1912, 17, 2173.) — Erwiderung auf die Einwände Ragg's (vergl. das vorstehende Referat). Versuche ergaben, daß eingetrocknetes, schon mehrere Jahre altes Leinöl sich ziemlich leicht in einem Gemische absoluten Alkohols und der vom Verf. empfohlenen gechlorten Kohlenwasserstoffe unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade löst. Ebenso verhalten sich andere stark trocknende Öle. Zur beschleunigten Lösung alter Farben, Kitte etc. empfiehlt es sich, das Untersuchungsmaterial zunächst mit dem gechlorten Lösungsmittel allein eine Zeitlang zu behandeln, dann unter Umrühren und Erwärmen den Alkohol langsam zuzusetzen. Die Lösung des Linnoxyns erfolgt so glatt und relativ schnell. *C. Grimme.*