

## Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukwaren.

### 2. Mitteilung von DR. PAUL ALEXANDER.

(Eingeg. den 17./4. 1907.)

Vor ca. zwei Jahren habe ich in dieser Z.<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß es mir erforderlich erscheine, durch eingehende Untersuchungen die Verwertbarkeit der Nitrosite des Kautschuks für die Kautschukanalyse zu prüfen. Ich stellte deshalb die folgenden drei Fragen auf, deren Klärung ich durch ein größeres Versuchsmaterial herbeizuführen beabsichtige.

1. Hat das nach den Angaben Webers durch Einwirkung der gasförmigen Dissoziationsprodukte des Bleinitrats auf Kautschuk dargestellte Produkt bei Verwendung von Kautschuksorten verschiedener Herkunft in allen Fällen eine konstante Zusammensetzung, und entspricht diese Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_{16}N_2O_4$ ?

2. Ist die Zusammensetzung des Harriesschen Nitrosits „c“ bei Darstellung aus Kautschuksorten verschiedener Herkunft konstant?

3. Ist die Zusammensetzung des Nitrosits des Kautschuks bei Darstellung aus vulkanisierten Kautschukprodukten konstant, und ist mit Hilfe der Nitrosite eine sichere Bestimmung des Vulkanisationsschwefels möglich?

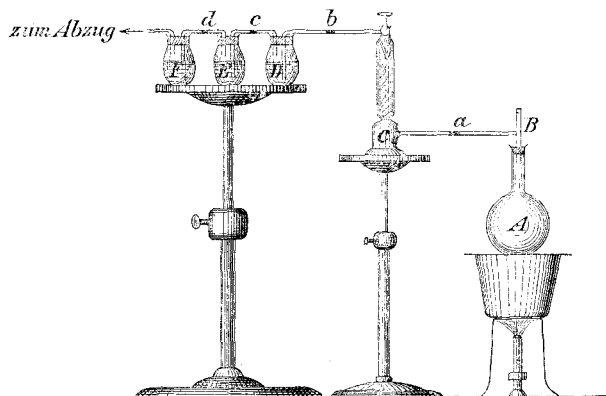
Die erste dieser drei Fragen hat durch die Ergebnisse der früheren Untersuchungen eine verneinende Beantwortung gefunden. Bei keiner der untersuchten Kautschuksorten konnten Derivate von der Formel  $C_{10}H_{16}O_4N_2$  erhalten werden. Die bei den Elementaranalysen ermittelten Werte näherten sich vielmehr den Werten, welche das Harriessche Nitrosit „c“ erfordert. Aber es war im Durchschnitt mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff gefunden worden, als der Formel  $(C_{10}H_{15}O_7N_3)_2$  entspricht. Aus diesem Grunde nahm ich damals an, daß die nach den Angaben Webers erhaltenen Produkte hauptsächlich Harriessches Nitrosit „c“ seien, verunreinigt durch wechselnde Mengen von Oxydationsprodukten, deren Bildung sehr wohl durch den in den gasförmigen Dissoziationsprodukten des Bleinitrats enthaltenen Sauerstoff hätte veranlaßt sein können. Ich glaubte, durch diese Annahme sowohl die Abweichungen der verschiedenen Produkte untereinander, als auch die Abweichungen von der Zusammensetzung des Harriesschen Nitrosits „c“ erklären zu können. In demselben Hefte der Berichte<sup>2)</sup> hatte Harries über negativ verlaufene Versuche zur Darstellung des Weberschen Dinitro-kautschuks berichtet. Es kann deshalb als erwiesen gelten, daß ein Kautschukderivat von der Zusammensetzung des Weberschen Dinitro-kautschuks überhaupt nicht existiert. Jedenfalls kann die Webersche Methode zur direkten Bestimmung des Kautschuks, welche auf die Dar-

stellung eines solchen Produktes gegründet ist, nicht zu richtigen Resultaten führen.

In der seit meiner ersten Veröffentlichung verflossenen Zeit habe ich mich mit Versuchen zur Lösung der beiden anderen Fragen beschäftigt, über deren Ergebnisse ich im folgenden zu berichten gedenke.

### Versuche zur Darstellung des Harriesschen Nitrosits „c“.

Nähere Angaben über die Nitrosierung von Rohkautschuksorten für analytische Zwecke sind von Fendler<sup>3)</sup> gemacht worden. Diese Angaben Fendlers haben mich veranlaßt, zur Entwicklung der nitrosen Gase Salpetersäure und Stärke zu verwenden, während Harries die aus Salpetersäure und Arsentrioxyd entwickelten Gase benutzt hat. Es wird sich später zeigen, daß diesem Umstande vielleicht eine größere Bedeutung beizumessen ist. Man kann bei der Darstellung der nitrosen Gase in etwas einfacherer Weise verfahren, als Fendler angibt. Es genügt, eine Kochflasche von 500 cem halb mit konz. Salpetersäure (D. 1,40) zu füllen, 4–5 erbsengroße Stückchen fester Stärke einzutragen und das Gemisch auf dem Wasserbade mäßig zu erwärmen, um einen genügend starken und ziemlich konstanten Gasstrom zu erhalten. Wird der Gasstrom schwächer, so fügt man von neuem 2–3 Stückchen Stärke zu. Die Entwicklung des Salpetrigsäuregases gestaltet sich so zu einem sehr einfachen Prozeß. Der von mir bei den Nitrosierungsversuchen benutzte Apparat ist in der nebenstehenden Abbildung veranschaulicht. A ist die Kochflasche zur Entwicklung



der nitrosen Gase, B ein T-Rohr zur Einführung der Stärkestückchen, C ist ein mit glasiger Phosphorsäure gefüllter Trockenturm, D, E, F sind die eigentlichen Zersetzungskölbchen, die mit Glasstopfen und in diese eingeschmolzenen Gaszuführungsrohren versehen sind. Die Verbindungen bei a, b, c, d werden durch dickwandigen Kautschukschlauch bewirkt. Dabei ist darauf zu achten, daß möglichst genau Glas an Glas stößt, da sonst die bei der Einwirkung des Gasstromes auf das Material des Schlauches entstehenden Nitrosite die Röhren verstopfen können. Wenn sich an den Verbindungsstellen etwas Nitrosit festgesetzt hat, so

<sup>1)</sup> 18. Jahrgang, Heft 5 [1905].

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 38, 87.

<sup>3)</sup> Gummi-Ztg. 18, 849.

kann dies mit Filtrierpapier, das mit Aceton befeuchtet ist, leicht entfernt werden. Bei vorsichtigem Arbeiten besteht keine Gefahr, daß Nitrosit aus dem Schlauchmaterial in das Innere der Zersetzungskolben gelangt.

Bei meinen Versuchen zur Darstellung des Weberschen Dinitrokautschuks war Benzol als Suspensionsflüssigkeit für den Kautschuk verwendet worden. Dasselbe Mittel hat auch Harries bei der Darstellung der Kautschuknitrosite benutzt. Herr Privatdozent Dr. Schwalbe-Darmstadt hatte die Liebenswürdigkeit, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, daß nach Untersuchungen von Leeds<sup>4)</sup> bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Benzol Pikrinsäure und Oxalsäure entstehen, und daß die Harriessche Kautschukformel die Bildung von Additionsprodukten des Kautschuks mit Pikrinsäure möglich erscheinen lasse. Durch die Anwesenheit solcher Produkte hätten aber möglicherweise die Ergebnisse der Elementaranalysen beeinflusst sein können. Diese Anregung, für die ich Herrn Dr. Schwalbe auch an dieser Stelle bestens danke, veranlaßte mich, die Darstellung solcher Additionsprodukte aus Kautschuk und Pikrinsäure zu versuchen. Ich ließ Lösungen wechselnder Mengen beider Stoffe in Benzol einige Tage und auch monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und verdampfte sie dann bei wenig erhöhter Temperatur zur Trockne. Dem Rückstande konnte in allen Fällen die Pikrinsäure durch kalten Alkohol quantitativ entzogen werden, während der Kautschuk in unveränderter Form zurückblieb. Auch durch längeres Erwärmen von Lösungen beider Substanzen in Benzol konnte keine Reaktion herbeigeführt werden. Es muß deshalb als ausgeschlossen gelten, daß in den früher von mir analysierten Nitrosierungsprodukten Additionsprodukte von Kautschuk und Pikrinsäure vorhanden waren. Um aber die Gegenwart störender Verbindungen auf jeden Fall auszuschließen, habe ich bei den späteren Versuchen zur Darstellung des Nitrosits „c“ Tetrachlorkohlenstoff als Suspensionsflüssigkeit verwendet. Durch eine Reihe von Parallelversuchen habe ich mich davon überzeugt, daß es tatsächlich ohne Einfluß auf das Resultat ist, ob das eine oder das andere Suspensionsmittel angewendet wird.

Bei der Ausführung der Versuche wurde folgendermaßen verfahren:

In die Zersetzungskolben D, E und F wurden je 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und ca. 0,5 g der genau gewogenen Probe gebracht, die, wie bei den Versuchen zur Darstellung von Dinitrokautschuk, vorher mit Aceton erschöpfend extrahiert worden war. Dann wurden so lange nitrose Gase eingeleitet, bis auch der Inhalt des dritten Kölbchens vollständig mit Gas gesättigt war. Die Verbindungen bei b, c, d wurden nun gelöst und die Kölbchen über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde die Suspensionsflüssigkeit abgegossen, der Rückstand in Acetonlösung filtriert und das Filter mit Aceton ausgewaschen. Die gesamte Acetonlösung wurde in Kölbchen von derselben Art, wie sie zur

Nitrosierung benutzt wurden, bei 45° nicht übersteigender Temperatur im Wasserstoffstrom zur Trockne verdampft, wobei nun geringe Anteile der Lösung auf einmal in das Kölbchen gebracht wurden. Nach dem völligen Verdunsten des Acetons wurde die Erwärmung bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, was nur kurze Zeit in Anspruch nimmt. Das so dargestellte Nitrosit bildet eine hellbraune, glasige Masse, welche die Wände des Kölbchens lackartig überzieht, aber sehr spröde ist und leicht abgekratzt werden kann. Bei den Versuchen zur Darstellung des Dinitrokautschuks war das erhaltene Produkt, den Vorschriften Webers entsprechend, aus der Lösung in Aceton durch Wasser gefällt worden. Bei den vorliegenden Versuchen habe ich von einer derartigen Reinigung des Produktes Abstand genommen, weil einerseits eine Einwirkung des Wassers auf die Nitrosite nicht ausgeschlossen erschien, und andererseits das Eindunsten der Acetonlösung leichter und rascher vonstatten geht, als das Trocknen der nassen Nitrosite. Wendet man Benzol als Suspensionsmittel an, so ist, wegen der dabei auftretenden Nebenreaktionen, die Reinigung durch Wasser unerlässlich, bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff dagegen werden keinerlei störende Nebenprodukte gebildet.

Das in der beschriebenen Weise erhaltene Material wurde der Elementaranalyse unterworfen. Die Resultate sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die Anordnung der nebenstehenden Tabelle und die Numerierung der Proben stimmt vollkommen mit der in der früheren Abhandlung enthaltenen Tabelle überein, so daß sich ein Vergleich leicht bewerkstelligen läßt. Bei den unter Nr. 12, 15, 16, 18 und 23 aufgeführten Proben reichte das Material zu weiteren Untersuchungen nicht aus.

Vergleicht man die Resultate der vorstehend aufgeführten Elementaranalysen mit den in der früheren Abhandlung mitgeteilten, so findet man zunächst, daß die bei der Einwirkung von nitrosen Gasen aus Salpetersäure und Stärke erhaltenen Produkte eine größere Konstanz in ihrer Zusammensetzung aufweisen, als die Produkte, die aus den gleichen Kautschuksorten bei der Einwirkung der gasförmigen Dissoziationsprodukte des Bleinitrats entstanden waren. Berechnet man aus den Resultaten der obigen Elementaranalysen die Mittelwerte, so erhält man: C 44,30, H 5,37, N 11,79%. Bei den südamerikanischen Kautschuksorten sind die Mittelwerte von je 18 Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen: C 43,52, H 5,41, N 11,51%, bei den afrikanischen Kautschuksorten die Mittelwerte von je 20 Bestimmungen: C 44,98, H 5,38, N 11,90%. Die Abweichungen von den Mittelwerten sind, soweit die Kohlenstoff-, Wasserstoffbestimmungen in Frage kommen, nur bei einer der südamerikanischen Sorten (Nr. 6) und bei sechs afrikanischen (Nr. 13, 17, 19, 20, 21 und 22) größer, als den normalen Fehlergrenzen entspricht, während bei 15 von den 22 untersuchten Proben die Resultate innerhalb der normalen Fehlergrenzen liegen. Eine sehr große Übereinstimmung untereinander (darauf sei besonders hingewiesen) zeigen die Stickstoffbestimmungen. Die Abweichungen vom Mittelwerte (11,78%) betragen nur bei 11 von

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 13, 1993.

	% C	% H	% N		% C	% H	% N
I. Südamerikanische Kautschuksorten				14. Lomé Niggers . . .	44,36 44,41	5,32 5,44	— —
1. Fine Para . . . . .	44,07 43,78	5,86 5,46	— —		—	—	12,75 12,58
	—	—	11,63	15. Brown Niger Niggers	—	—	—
	—	—	11,82	1903 . . . . .	—	—	—
2. Fine Para 1903 . .	43,95 43,97	5,40 5,76	— —	16. Niger-Flakes 1903 .	—	—	—
	—	—	11,53	17. Kamerunbälle . . .	45,40 45,86	5,53 5,56	— —
	—	—	11,26		—	—	11,88 11,78
3. Cauchobälle . . . .	43,96 43,64	5,32 5,45	— —	18. Gabunbälle 1903 .	—	—	—
	—	—	11,29	19. Bas Congo-Thimbles	46,47 46,27	5,53 5,53	— —
	—	—	11,44		—	—	11,30 11,19
4. Bolivian Para . . .	43,67 43,58	5,43 4,83	— —	20. Loanda Niggers . .	45,37 45,39	4,97 4,95	— —
	—	—	12,00 12,05		—	—	11,87 11,45
5. Bolivian Para 1903	44,18 44,91	5,67 5,06	— —	21. Mozambiquespindeln	45,45 45,20	5,39 4,96	— —
	—	—	11,81 10,89		—	—	12,04 12,09
6. Mollendo 1903 . . .	41,67 41,86	5,84 5,52	— —	22. Kleine Mozam- biquebälle . . . . .	46,38 46,49	5,05 5,21	— —
	—	—	11,70 11,73		—	—	12,19 11,75
7. Rio Negro 1903 . .	43,48 43,07	5,07 4,98	— —	23. Nyassa . . . . .	—	—	—
	—	—	11,44 11,42	24. Madagaskar Niggers	44,39 45,09	5,64 5,63	— —
8. Guajaquil Strips . .	43,48 43,35	5,78 5,30	— —		—	—	11,54 11,42
	—	—	11,21 11,25	III. Asiatische Kautschuk- sorten . . . . .			
9. Mangabeira (?) . . .	43,34 43,33	5,75 5,75	— —	25. Rangun . . . . .	44,29 44,16	5,29 5,17	— —
	—	—	11,26 11,44		—	—	11,96 12,18
II. Afrikanische Kautschuk- sorten				26. Penang . . . . .	44,86 44,86	5,34 5,35	— —
10. Gambiabälle . . . .	44,08 43,92	5,64 5,67	— —		—	—	12,26 12,43
	—	—	11,71 11,72	IV. Mexikanischer Kom- positionskauschuk . .			
11. Sierra Leone Twists	44,59 44,30	5,56 5,57	— —	27. Guayule 1903 . . .	44,61 44,23	5,14 5,00	— —
	—	—	12,40 12,36		—	—	12,23 12,32
12. Gold Coast Lump 1903	—	—	—				
13. Accra Bisquits . .	42,45 42,36	5,26 5,53	— —				
	—	—	12,04 11,98				

den 44 Bestimmungen mehr als 0,5%, und nur bei einer einzigen Bestimmung übersteigt die Differenz 1%. Die Maxima und Minima sämtlicher Bestimmungen sind:

	Maxima	Minima
C	46,49	41,67
H	5,78	4,83
N	12,75	11,21

Läßt man die eben erwähnten sieben Proben außer Betracht, so erhält man für die verbleibenden 15 Proben die folgenden Werte:

	Maxima	Minima	Mittelwerte
C	44,91	43,07	44,43
H	5,87	4,83	5,37
N	12,75	11,21	11,71

Berücksichtigt man, daß ich bei meinen Versuchen von der Absicht ausgegangen bin, die Verwendbarkeit der Nitrosite für die Analyse von Kautschuk und Kautschukprodukten zu prüfen, und daß ich deshalb die Reinigung der Nitrosite nicht weiter treiben durfte, als sie im Rahmen einer technischen Analyse leicht durchführbar ist, daß also Produkte zur Verbrennung gelangt sind, die wahrscheinlich noch nicht den Grad der Reinheit erlangt hatten, der im allgemeinen für Elementaranalysen als notwendig erachtet werden muß, berücksichtigt man fernerhin die weitgehenden Verschiedenheiten des Ausgangsmaterials, so scheint mir aus der unter solchen Umständen recht großen Übereinstimmung der bei den verschiedenen Proben erhaltenen Resultate unzweideutig hervorzugehen, daß

bei der Einwirkung nitrosierender Gase aus Salpetersäure und Stärke auf die verschiedensten Kautschuksorten unter den von mir angewandten Versuchsbedingungen tatsächlich eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung entsteht. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht aber nicht der des Harriesschen Nitrosits „c“.

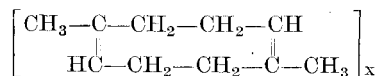
Harries erteilt seinem Nitrosit die Formel  $(C_{10}H_{15}O_7N_3)_2$ , für welche sich berechnen: C 41,52, H 5,23, N 14,53%.

Von diesen Zahlen stimmen nur die des Wasserstoffes mit den von mir gefundenen Mittelwerten überein, während der Kohlenstoffgehalt des Harriesschen Nitrosits um 2,80% niedriger und der Stickstoffgehalt um 2,86% höher ist, als der mittlere Gehalt der von mir analysierten Produkte. Beim Kohlenstoff ist der niedrigste aller von mir ermittelten Werte (41,67) immer noch etwas höher, als beim Harriesschen Nitrosit, und der höchste Stickstoffwert ist immer noch um 1,78% niedriger, als der Stickstoffgehalt des Harriesschen Nitrosits. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß ein von dem Nitrosit „c“ verschiedenes Einwirkungsprodukt vorliegt, dessen Zusammensetzung von allen bisher beschriebenen Nitrositen abweicht. Versucht man, aus den Mittelwerten der ausgeführten Elementaranalysen eine Formel zu berechnen, so findet man, daß die Werte einer Formel  $C_9H_{12}O_6N_2$  den gefundenen Zahlen gut entsprechen, wie aus der folgenden Nebeneinanderstellung ersichtlich ist:

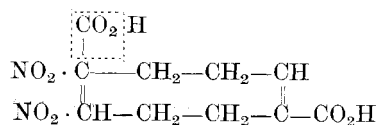
Ber. für $C_9H_{12}O_6N_2$	Gef. Mittel
C 44,26	44,30
H 4,92	5,37
N 11,47	11,79

Vergleichen wir nun nochmals die für  $C_9H_{12}O_6N_2$  berechneten Werte mit den bei den einzelnen Proben gefundenen Zahlen, so zeigt sich, daß wiederum bei 15 von den 22 Proben alle drei Werte innerhalb

der Fehlergrenzen mit den berechneten übereinstimmt, und es ist sehr bemerkenswert, daß gerade bei den besten südamerikanischen Kautschuksorten die Übereinstimmung eine sehr gute ist. Mit den von einer Verbindung  $C_9H_{12}O_6N_2$  verlangten Werten stehen auch die Resultate in Einklang, die früher<sup>5)</sup> bei der Analyse der Verbindungen aus Kautschuk und den gasförmigen Dissoziationsprodukten des Bleinitrats erhalten worden waren; denn die Mittelwerte aller früheren Bestimmungen betragen C 45,01, H 5,43, N 12,01. Hieraus muß geschlossen werden, daß in beiden Fällen der Reaktionsverlauf der gleiche ist. Die Bildung einer der  $C_9$ -Reihe angehörenden Formel macht die Annahme einer Abspaltung von Kohlenstoff aus dem Molekül des Kautschuks erforderlich. Es erschien mir anfangs wenig wahrscheinlich, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen eine solche Abspaltung von Kohlenstoff eintreten könne. Aber es konnte nachgewiesen werden, daß bei der Reaktion tatsächlich Kohlensäure in Freiheit gesetzt wird. Beschickt man die Zersetzungskölbchen D und E in der üblichen Weise, aber mit etwas größeren Mengen Kautschuk, das Kölbchen F dagegen mit Barytwasser und leitet die gasförmigen Dissoziationsprodukte des Bleinitrats ein, so beginnt sehr bald in dem Kölbchen F die Ausscheidung reichlicher Mengen von Bariumcarbonat, das erst nach längerer Zeit wieder zersetzt wird, und zwar dann, wenn nitrose Gase aus E unabsorbiert entweichen. [Das bei den Nitrosierungsversuchen benutzte Gasgemisch aus Salpetersäure und Stärke kann für den Nachweis der Kohlensäureabspaltung selbstverständlich nicht benutzt werden, weil auch die Stärke teilweise zu Kohlendioxyd oxydiert wird.] Ich habe diesen Versuch, dem ich eine besondere Bedeutung beimessen zu müssen glaubte, mehrfach wiederholt und mich auch davon überzeugt, daß unter sonst gleichen Bedingungen bei Abwesenheit von Kautschuk die Abscheidung von Bariumcarbonat ausbleibt. Erscheint die Abspaltung von  $CO_2$  und die Bildung einer Verbindung  $C_9H_{12}O_6N_2$  auch zunächst auffallend, so lassen sie sich doch unschwer erklären. Nach Harries<sup>6)</sup> kommt dem Kautschuk die Formel



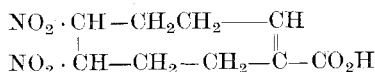
zu. Nimmt man nun an, daß bei der Nitrosierung unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen sich an eine der doppelten Bindungen des Dimethylcyclooctadiens zwei Nitrogruppen anlagern, und daß gleichzeitig die beiden Methylgruppen zu Carboxylgruppen oxydiert werden, Reaktionen, die  $N_2O_4$  enthaltende Gase bekanntermaßen auszuüben vermögen (vgl. die oben erwähnten Untersuchungen von Leeds), so müßte aus dem Dimethylcyclooctadien eine Verbindung von der Konstitution



<sup>5)</sup> l. c.

<sup>6)</sup> Berl. Berichte 38, 1195 (1905).

entstehen. Eine so konstituierte Verbindung enthält an einem Kohlenstoffatom eine Carboxyl- und eine Nitrogruppe gebunden und muß deshalb leicht  $\text{CO}_2$  abspalten. Als Produkt würde dann eine Verbindung



d. h. eine Säure von der Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  erhalten werden. Dies aber ist die Formel, welche ich aus den Resultaten meiner Elementaranalysen berechnet habe. Eine Verbindung von der angegebenen Konstitution wäre in Anlehnung an die von Harries gewählte Nomenklatur als 5,6-Dinitrocycloocten-1-carbonsäure zu bezeichnen. Die Verbindung, die ich bei meinen Nitrosierungsversuchen erhalten habe, verhält sich tatsächlich, worauf noch zurückzukommen sein wird, wie eine starke Säure.

Die von mir bei der Darstellung der Nitrosite gewählten Versuchsbedingungen weichen insofern nicht unwesentlich von den von Harries für die Darstellung seines Nitrosits „c“ angegebenen ab, als das Ausgangsmaterial nicht dem von Harries beschriebenen Reinigungsverfahren (mehrfach wiederholtes Ausfällen einer Lösung des Kautschuks in Chloroform mit Alkohol) unterzogen worden war. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß schon bei diesem Reinigungsprozeß eine Depolymerisation des Kautschukkohlenwasserstoffes eintritt, welche den Reaktionsverlauf bei der Nitrosierung nicht unwesentlich beeinflusst. Wahrscheinlicher ist es aber, daß die Zusammensetzung der bei der Nitrosierung verwendeten nitrosen Gase von ausschlaggebender Bedeutung für den Reaktionsverlauf ist; denn die aus Bleinitrat erzeugten Gase bestehen der Hauptsache nach aus Stickstoffdioxid und Sauerstoff, und auch die bei der Einwirkung von Stärke auf Salpetersäure (D. 1,4) gebildeten Gase enthalten hauptsächlich  $\text{N}_2\text{O}_4$ , während aus Salpetersäure und Arsensäure ein an  $\text{N}_2\text{O}_3$  reicheres Gas gebildet wird<sup>7)</sup>.

Die Eigenschaften der Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ , besonders aber in den Löslichkeitsverhältnissen, zeigen eine gewisse Übereinstimmung mit den Eigenschaften des Harrieschen Nitrosits. Dies gilt besonders für die Löslichkeitsverhältnisse. Die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  ist in Aceton und Essigester äußerst leicht

löslich und wird aus diesen Lösungen durch Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Wasser und sogar durch absoluten Alkohol gefällt. In Benzaldehyd ist die Verbindung gleichfalls ziemlich leicht löslich, in Eisessig ist sie schwer löslich. Das Verhalten der Verbindung gegen organische Lösungsmittel ist sehr eigenartig. Von den geprüften Stoffen vermochten nur Ketone, Aldehyde und Ester die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen. Besonders auffallend muß es erscheinen, daß die Verbindung in Aceton äußerst leicht löslich, in absolutem Alkohol dagegen fast ganz unlöslich ist. Wässrige Alkalien und wässriges Ammoniak nehmen die Verbindung mit großer Leichtigkeit auf, und auch in wässriger Sodalösung ist sie, wenn auch etwas schwerer, löslich. Aus diesen Lösungen wird die Verbindung durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt. Die Zersetzungspunkte liegen niedriger, als beim Nitrosit „c“, und zwar bei ungefähr  $90-110^\circ$ . (Die Zersetzungspunkte schwanken, je nach Art des Erhitzens, innerhalb weiter Grenzen.)

In der umstehenden Tabelle sind die Mengen Nitrosat<sup>8)</sup> aufgeführt, die aus einer gegebenen Menge der mit Aceton extrahierten Proben erhalten wurden. In besonderen Rubriken ist das Gewicht des nicht nitrosierbaren Rückstandes, sowie die Zahlen angegeben, die man erhält, wenn man die gefundene Menge Nitrosat auf 1 g Kautschuk umrechnet. Die Schwankungen der gefundenen Menge Nitrosat auf 1 g Kautschuk berechnet sind nicht sehr bedeutend. Das Maximum beträgt 2,3263, das Minimum 1,9950, das Mittel 2,1071. Nach der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  müßte 1 g Kautschuk 1,7941 g Nitrosat geben, während 1 g Kautschuk 2,1250 g Harriesches Nitrosit „c“ entsprechen. Daß im Durchschnitt etwas mehr Nitrosat gefunden worden ist, als der Theorie entspricht, ist darauf zurückzuführen, daß die als „nicht nitrosierbarer Rückstand“ bezeichneten und von der angewandten Menge Kautschuk in Abzug gebrachten Anteile, wie sich später herausgestellt hat, zum größten Teil aus Stoffen bestehen, die bei längerer Einwirkung nitroser Gase noch in Nitrosat übergehen.

#### Untersuchungen über die Einwirkung nitroser Gase auf vulkanisierten Kautschuk.

Eine auf der Darstellung von Kautschukderivaten sich gründende Methode zur Bestimmung der Kautschuksubstanz ist bei der Bewertung von Rohkautschuksorten von nicht allzu großer Bedeutung. Zwar bieten auch hier die bekannten Methoden mancherlei Schwierigkeiten, doch sind diese nicht unüberwindlich, so daß mit Hilfe dieser Methoden die Kautschuksubstanz so genau bestimmt werden kann, wie es zur technischen Bewertung der Rohkautschuksorten erforderlich ist. Anders verhält es sich bei den vulkanisierten Kautschuk-

7) Herr Prof. Harries hat mich bei brieflicher Erörterung der vorliegenden Fragen gütigst darauf aufmerksam gemacht, daß wahrscheinlich auch der Konzentration der verwendeten Salpetersäure ein Einfluß auf die Zusammensetzung der nitrosen Gase zuzuschreiben ist, und daß bei meinen Versuchen eine stärkere Säure zur Anwendung gelangt sei, als bei den seinen. Um die Annahme zu prüfen, daß gerade dadurch der Reaktionsverlauf beeinflusst würde, habe ich mehrere Male die wenig gefärbten Gase aus Salpetersäure (D. 1,25) und Arsensäure auf Kautschuk einwirken lassen und habe gefunden, daß hierbei zwar auch Kohlensäure abgespalten wird, aber weit langsamer, als bei der Einwirkung der stark roten Gase aus Bleinitrat. Es ist deshalb sehr leicht möglich, daß hierbei die Oxydationsvorgänge, die zur Abspaltung von  $\text{CO}_2$  Veranlassung geben, nur in untergeordnetem Grade auftreten.

8) Zum Unterschied von den von Harries durch Einwirkung salpetriger Säure dargestellten Kautschukderivaten, welche zutreffend Nitrosite genannt werden, möchte ich das von mir mit Hilfe von  $\text{N}_2\text{O}_4$  gewonnene Produkt als „Nitrosat“ bezeichnen.

Bezeichnung der Probe	Angewandte Menge g	Nicht nitrosierbarer R. g	Gefundene Menge Nitrosat g	Gefundene Menge Nitrosat auf 1 g Rein-kautschuk ber.
1. Fine Para . . . . .	0,5029	0,0014	1,0833	2,1601
2. Fine Para 1903 . . . . .	0,5036	0,0035	1,0090	2,0176
3. Cauchobälle . . . . .	0,5043	0,0010	1,0989	2,1834
4. Bolivian-Para . . . . .	0,5073	0,0044	1,0779	2,1434
5. Bolivian-Para 1903 . . . . .	0,5044	0,0032	1,0767	2,1482
6. Mollendo . . . . .	0,5021	0,0010	1,0103	2,0161
7. Rio Negro 1903 . . . . .	0,5059	0,0006	1,0210	2,0206
8. Guajaquil Strips . . . . .	0,5088	0,0624	1,9199	2,0607
9. Mangabeira (?) . . . . .	0,4680	0,0005	0,9820	2,1005
10. Gambiabälle . . . . .	0,5189	0,0172	1,0299	2,0528
11. Sierra Leone Twists . . . . .	0,5171	0,0083	1,0571	2,0776
13. Accra Bisquits . . . . .	0,5371	0,0387	1,0780	2,1629
14. Lomé Niggers . . . . .	0,5018	0,0141	1,0482	2,1492
17. Kamerunbälle . . . . .	0,5049	0,0544	0,9746	2,1655
19. Bas Congo Thimbles . . . . .	0,5115	0,0038	1,1811	2,3263
20. Loanda Niggers . . . . .	0,5041	0,0026	1,0005	1,9950
21. Mozambiquespindeln . . . . .	0,5064	0,0015	1,1324	2,2428
22. Kleine Mozambiquebälle . . . . .	0,5088	0,0037	1,0113	2,0022
24. Madagaskar-Niggers . . . . .	0,5004	0,0114	0,9843	2,0129
25. Rangun . . . . .	0,5037	0,0063	1,0235	2,0577
26. Penang . . . . .	0,5171	0,0046	1,0942	2,1350
27. Guayule . . . . .	0,5000	0,0318	0,9954	2,1260

Mittel: 2,1071

produkten. Bei diesen führt die übliche Differenzmethode durchaus nicht immer zu zuverlässigen Resultaten. Kautschukwaren sind meist Gemenge der heterogensten Stoffe, deren Bestimmung in jedem Einzelfalle mehr oder weniger große Schwierigkeiten bereitet. Die Fehler, die deshalb den Einzelbestimmungen naturgemäß anhaften, können sich leicht in einer Weise häufen, daß das Resultat des einen aus der Differenz bestimmten Stoffes vollkommen zweifelhaft wird. Dies ist natürlich um so bedauerlicher, wenn, wie im vorliegenden Falle gerade der wertvollste Bestandteil eines Produktes aus der Differenz bestimmt werden muß. Es bedarf deshalb eigentlich keines Hinweises auf die Bedeutung, die eine zuverlässige Methode zur direkten Bestimmung der Kautschuksubstanz gerade für die Bewertung vulkanisierter Kautschukprodukte haben muß. Es gibt verschiedene Derivate, die sich quantitativ aus unvulkanisiertem Kautschuk darstellen lassen, und zwar sind es Additionsprodukte, um die es sich dabei handelt. So hat z. B. B u d d e <sup>9)</sup> das Kautschuktetrabromid für die Bestimmung des Reinkautschukgehaltes von Pflastern (die unvulkanisierten Kautschuk enthalten) verwertet. Auf der Gewinnung solcher Derivate gegründete Methoden sind aber nicht ohne weiteres auf vulkanisierten Kautschuk übertragbar. Nach der von C. O. Weber aufgestellten Vulkanisationstheorie<sup>10)</sup> beruhen die Vulkanisationserscheinungen auf der Bildung einer kontinuierlichen Reihe von Additionsprodukten des Kautschuks mit Schwefel, deren niedrigstes Glied durch die Formel  $C_{100}H_{160}S$  wiedergegeben

<sup>9)</sup> Pharm. Ztg. 50, 432 (1905).

<sup>10)</sup> „Grundzüge einer Theorie der Kautschukvulkanisation“. Steinkopff & Springer, Dresden 1902.

wird, während das höchste Glied der Formel  $C_{100}H_{160}S_{20}$  entspricht. Ist der vulkanisierte Kautschuk aber selbst ein Additionsprodukt, bzw. ein Gemisch von Additionsprodukten, so können Additionsreaktionen, bei denen beide doppelten Bindungen des Dimethylcyclooctadiens beteiligt sind, beim vulkanisierten Kautschuk auf keinen Fall quantitativ verlaufen, es sei denn, daß der Vulkanisationsschwefel bei der Reaktion abgespalten wird. Anders ist es, wenn Reaktionen in Frage kommen würden, bei denen nur eine der beiden doppelten Bindungen aufgehoben wird, die andere erhalten bleibt. Solche Reaktionen könnten sehr wohl bei weich vulkanisiertem Kautschuk, ebenso wie beim unvulkanisierten Kautschuk, quantitativ verlaufen, da mit Sicherheit angenommen werden kann, daß im Weichkautschuk keine Schwefeladditionsprodukte enthalten sind, deren Schwefelgehalt den der Formel  $C_{100}H_{160}S_{10}$  erreicht oder gar übersteigt. Auch dann ist selbstverständlich noch der Fall möglich, daß der quantitative Reaktionsverlauf durch Nebenreaktionen beeinflusst wird, zu denen der vorhandene Vulkanisationsschwefel Veranlassung gibt. Gelingt es aber, vulkanisierten Kautschuk quantitativ in ein Derivat überzuführen, das die gesamte Menge des Vulkanisationsschwefels enthält, so würde ein solches Kautschukderivat auch noch nach anderer Richtung hin für die Analyse vulkanisierter Kautschukprodukte von Bedeutung sein. Aus dem Schwefelgehalte eines solchen Produktes würde sich der Vulkanisationskoeffizient des Ausgangsmaterials ohne weiteres berechnen lassen. Der Vulkanisationskoeffizient (d. h. die bei der Vulkanisation von 100 Teilen reiner Kautschuksubstanz gebundene Menge Schwefel) ist eine Größe, deren Ermittlung für die Bewertung vulkanisierter Kautschukprodukte

von ebenso großer Wichtigkeit ist, wie die Bestimmung des Reinkautschukgehaltes. Gleich der Kautschuksubstanz konnte auch der Vulkanisationskoeffizient bisher nur auf indirektem Wege ermittelt werden. Die Bestimmung geschieht in der folgenden Weise: Die zu untersuchende Probe wird durch Extraktion mit Aceton und alkoholischer Natronlauge zuerst von organischen Beimengungen und freiem Schwefel befreit. Im Rückstande, der aus der vulkanisierten Kautschuksubstanz und den Mineralstoffen besteht, bestimmt man den Gehalt an Schwefel, verascht den Rückstand und ermittelt den Schwefelgehalt der Asche. Die Differenz dieser beiden Schwefelbestimmungen stellt den an Kautschuk gebundenen Schwefel dar. Über die Schwierigkeiten, die eine genaue Schwefelbestimmung bei Kautschukprodukten bereitet, ist schon so viel geschrieben worden, daß an dieser Stelle nicht näher auf dieselben eingegangen zu werden braucht. Es sei nur hervorgehoben, daß die Resultate besonders durch zwei Fehlerquellen wesentlich beeinflusst werden können. Erstens kann sich bei der Veraschung aus vorhandenen Sulfiden Schwefel abspalten. Es wird dann der Aschenschwefel zu niedrig, der Vulkanisationsschwefel zu hoch gefunden. Größer ist aber die nach der entgegengesetzten Richtung liegende Gefahr, daß nämlich bei der Veraschung aus dem Vulkanisationsschwefel gebildete schweflige Säure von vorhandenen Carbonaten zurückgehalten wird, so daß der Aschenschwefel zu hoch, der Vulkanisationsschwefel zu niedrig gefunden wird.

Nachdem sich nun herausgestellt hatte, daß bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf unvulkanisierten Kautschuk Verbindungen von konstanter Zusammensetzung entstehen, müßte aus den im vorstehenden erörterten Gründen die Prüfung des vulkanisierten Kautschuks ein hervorragendes praktisches Interesse bieten.

C. O. Weber<sup>11)</sup> hatte seinerzeit angegeben, daß bei der Darstellung seines Dinitrokautschuks aus weich vulkanisierten Produkten der Vulkanisationsschwefel quantitativ in den Dinitrokautschuk übergehe, hatte aber kein experimentelles Beweismaterial zur Stütze seiner Angabe beigebracht. Ich selbst hatte bei meinen ersten Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Weberschen Dinitromethode auf vulkanisierte Produkte<sup>12)</sup> Resultate erhalten, welche die Angaben Webers durchaus zu bestätigen schienen. Der Schwefelgehalt des angeblichen Dinitroproduktes wurde bei wiederholter Darstellung aus der gleichen Probe übereinstimmend gefunden, und die aus den gefundenen Werten berechneten Vulkanisationskoeffizienten entsprachen dem Charakter der Probe in physikalischer und chemischer Beziehung. Da sich schon diese Untersuchungen auf ein größeres Versuchsmaterial erstreckt hatten, ging aus den Resultaten unzweifelhaft hervor, daß bei der Darstellung von  $N_2O_4$ -Einwirkungsprodukten aus vulkanisierten Kautschukprodukten zum mindesten die Hauptmenge des Vulkanisationsschwefels in das Derivat übergeht. Diese Untersuchungen boten aber keinen Beweis dafür, daß nicht doch eine teil-

weise Abspaltung von Vulkanisationsschwefel bei der Nitrosierung stattfinden könne, weil der wirkliche Gehalt des Ausgangsmaterials an Vulkanisationsschwefel nicht bekannt war. Die Frage nach dem Verhalten des Vulkanisationsschwefels bei der Nitrosierung hätte deshalb auch dann einer erneuten Prüfung bedurft, wenn die späteren Untersuchungen die Existenz des Weberschen Dinitrokautschuks bestätigt hätten, während ja in Wirklichkeit das Gegenteil der Fall ist. Eine systematische Prüfung dieser Frage erschien mir, wie ich schon früher<sup>13)</sup> in einer kurzen Notiz hervorgehoben habe, auch deshalb von Wichtigkeit, weil Herr Prof. Harries mir gesprächsweise von einer von ihm nicht weiter verfolgten Beobachtung Mitteilung gemacht hatte, die im Gegensatz zu den von mir erhaltenen Resultaten für eine Abspaltung von Vulkanisationsschwefel zu sprechen schien. Es mußte damals als sehr auffallend angesehen werden, daß das Harriessche Nitrosit „c“ und Weberscher Dinitrokautschuk bei der Darstellung aus vulkanisiertem Kautschuk unter wenig voneinander abweichenden Versuchsbedingungen so wesentliche Verschiedenheiten aufweisen sollten. Zieht man aber die Resultate der seitdem ausgeführten Untersuchungen und besonders auch das in dem vorhergehenden Abschnitt Mitgeteilte in Betracht, so ist es leicht erklärlich, daß die Verbindung  $C_9H_{12}O_6N_2$  und das Harriessche Nitrosit  $C_{10}H_{15}O_7N_3$  bei der Darstellung aus vulkanisiertem Kautschuk ein durchaus verschiedenartiges Verhalten zeigen müssen. In der Verbindung  $C_9H_{12}O_6N_2$  muß noch eine der beiden im Dimethylcyclooctadien vorhandenen doppelten Bindungen erhalten geblieben sein, während die Bildung einer Verbindung  $C_{10}H_{15}O_7N_3$  nur dann möglich ist, wenn beide doppelten Bindungen aufgehoben sind.  $C_9H_{12}O_6N_2$  wird deshalb aus weich vulkanisiertem Kautschuk als schwefelhaltige Verbindung quantitativ entstehen können, während die Bildung einer Verbindung  $C_{10}H_{15}O_7N_3$  nur unter Abspaltung von Vulkanisationsschwefel quantitativ verlaufen könnte. Es muß aber als sehr unwahrscheinlich angesehen werden, daß der so außerordentlich fest an den Kautschuk gebundene Schwefel bei der Nitrosierung abgespalten wird. Trotzdem erscheint es nicht ausgeschlossen, daß aus weich vulkanisiertem Kautschuk etwas Nitrosit „c“ entstehen kann, weil im weich vulkanisierten Kautschuk, neben schwefelhaltigen, schwefelfreie Moleküle als vorhanden angenommen werden müssen. Eine systematische Prüfung des Verhaltens vulkanisierter Produkte bei der Einwirkung nitroser Gase hat deshalb, neben dem praktischen auch ein weitgehendes theoretisches Interesse. Gelingt es nämlich, aus weich vulkanisiertem Kautschuk quantitativ Nitrosate darzustellen, welche den gesamten Vulkanisationsschwefel enthalten, so wäre damit ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß bei der Bildung der Nitrosate tatsächlich nur eine der beiden doppelten Bindungen des Dimethylcyclooctadiens in Mitleidenschaft gezogen wird.

Es hatte in meiner Absicht gelegen, bei den nach dieser Richtung hin auszuführenden Versuchen genau in der früheren Weise zu verfahren.

<sup>11)</sup> Gummi-Ztg. 18, 339, 521.

<sup>12)</sup> Gummi-Ztg. 18, 789.

<sup>13)</sup> Gummi-Ztg. 19, 418.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.
Bezeichnung der Probe	Zur Vulkanisation verwendete Schwefelmenge in Prozenten der angewandten Menge Rohkautschuk	Gewicht der zur Nitrosierung verwendeten Menge der vulkanisierten und mit Aceton extrahierten Probe	Schwefelgehalt der zur Nitrosierung benutzten Probe	Aschengehalt der zur Nitrosierung benutzten Probe	Reinkautschukgehalt der zur Nitrosierung benutzten Probe = Rückstand nach Abzug von Schwefel und Asche	Gewicht des erhaltenen schwefelhaltigen Nitrosats	Schwefelgehalt des Nitrosats	Gewicht des Nitrosats nach Abzug des Schwefel, auf 1 g Reinkautschuk berechnet	Gefundene Menge Reinkautschuk aus dem Nitrosat berechnet	Abweichung des aus dem Nitrosat berechneten Reinkautschukgehalts und dem aus der Differenz berechneten. (Kolumne VI.)	Aus dem Schwefelgehalte des Nitrosats berechnet. [1 g Reinkautschuk = 2,4 g schwefelfreies Nitrosat]	Aus dem Schwefelgehalte des Nitrosats berechnet. [1 g Reinkautschuk = den in Kolumne IX aufgeführten Zahlen]	Aus dem Schwefelgehalte der extrahierten Probe berechnet. Reinkautschuk = Differenz (Kolumne VI.)	Differenz der Vulkanisationskoeffizienten in Kolumne XII und XIV.	Differenz der Vulkanisationskoeffizienten in Kolumne XIII und XIV.
Fine Para . . . .	7,5	0,5000	6,78	0,55	0,4684	92,67	1,1862	2,82	0,4803	96,06	+ 3,39	6,96	7,32	-0,36	-0,15
Fine Para . . . .	15	0,5076	12,06	0,39	0,4393	87,55	1,2228	4,74	0,4853	95,61	+ 8,06	11,94	13,26	-1,83	-0,51
Fine Para 1903 . .	7,5	0,5079	6,81	0,73	0,4747	93,46	1,1926	2,48	0,4846	95,41	+ 1,95	6,10	6,23	-0,12	+0,01
Fine Para 1903 . .	15	0,5069	10,56	0,65	0,4501	88,79	1,1954	4,60	0,4738	93,47	+ 4,68	11,57	12,20	-0,32	+0,31
Bolivian Para . .	7,5	0,5002	6,26	1,00	0,4639	92,74	1,1758	2,80	0,4752	95,00	+ 2,26	6,91	7,09	-0,16	+0,34
Bolivian Para . .	15	0,5060	11,10	0,77	0,4459	88,12	1,1931	4,70	0,4737	93,61	+ 6,49	11,83	12,57	-0,76	-0,02
Bolivian Para 1903.	7,5	0,4949	6,27	0,20	0,4629	93,53	1,0500	2,76	0,4254	85,95	- 7,58	6,81	6,26	+0,11	-0,44
Bolivian Para 1903.	15	0,4670	10,81	1,00	0,4118	88,19	0,9530	5,10	0,3768	80,68	- 7,51	12,89	11,80	+0,63	-0,46
Mollendo 1903. . .	7,5	0,5005	5,54	0,46	0,4705	94,00	1,0077	2,12	0,4110	82,12	-11,88	5,20	4,54	-0,69	-1,35
Mollendo 1903. . .	15	0,5005	11,72	0,14	0,4411	88,14	1,1075	4,66	0,4400	87,91	-0,23	11,73	11,70	-1,57	-1,60
Rio Negro 1903. .	7,5	0,4968	6,63	0,20	0,4629	93,17	0,9010	2,97	0,3643	73,33	-19,84	7,35	5,78	+0,23	-1,36
Rio Negro 1903. .	15	0,4954	12,66	0,40	0,4307	86,94	0,9520	5,93	0,3773	76,16	-10,78	15,13	13,88	+0,74	-0,51
Guajaquil-Strips . .	7,5	0,5000	5,29	6,20	0,4326	88,51	0,9547	2,36	0,3884	77,68	-10,83	5,78	5,10	+0,20	-0,88
Guajaquil-Strips . .	15	0,5000	8,00	5,32	0,4334	86,68	1,0644	4,77	0,4223	84,46	-2,22	12,02	11,36	+2,79	+2,13
Gambialle. . . .	7,5	0,5026	4,16	0,99	0,4767	94,85	1,1513	1,78	0,4712	93,75	- 1,10	4,35	4,30	-0,04	-0,09
Gambialle. . . .	15	0,5083	10,05	1,38	0,4502	88,57	1,1459	4,71	0,4550	89,51	+ 0,94	11,86	11,98	+0,52	+0,64
Lomé-Niggers . . .	7,5	0,5000	3,18	0,20	0,4831	96,62	1,1095	2,45	0,4510	90,20	- 6,42	6,02	5,63	+2,73	+2,34
Lomé-Niggers . . .	15	0,5000	6,02	0,60	0,4669	93,38	1,0709	3,99	0,4284	85,68	- 7,70	9,98	9,15	+3,53	+2,70
Loanda-Niggers . .	7,5	0,5037	4,98	0,38	0,4767	94,64	1,1350	2,23	0,4624	91,80	- 2,84	5,48	5,31	+0,22	+0,05
Loanda-Niggers . .	15	0,5057	10,71	0,63	0,4483	88,66	1,1170	4,41	0,4449	87,97	- 0,69	11,07	11,11	-1,01	-0,87
Mozambiquepindeln	7,5	0,5000	4,85	0,24	0,4746	94,91	1,0860	2,16	0,4429	88,54	- 6,37	5,29	4,94	+0,18	-0,17
Mozambiquepindeln	15	0,5000	8,32	0,22	0,4572	91,46	1,0805	4,31	0,4308	86,16	- 5,30	10,81	10,07	+1,76	+0,97
Madagaskar-Niggers	7,5	0,5037	6,37	2,06	0,4612	91,57	1,1500	2,85	0,4655	92,41	+ 0,84	7,04	7,10	+0,09	+0,15
Madagaskar-Niggers	15	0,5026	11,03	1,75	0,4384	87,22	1,1512	5,03	0,4572	89,97	+ 2,75	12,73	13,10	+0,09	+0,46
Penang . . . . .	7,5	0,5000	4,98	1,06	0,4698	93,96	1,1934	2,06	0,4870	95,40	+ 1,44	5,05	5,23	-0,25	-0,07
Penang . . . . .	15	0,5000	8,28	1,10	0,4531	90,62	1,1380	3,92	0,4556	94,84	+ 0,50	9,80	10,13	+0,68	+1,01



Dazu wäre es notwendig gewesen, aus jeder der im rohen Zustande untersuchten Kautschuksorten verschieden stark vulkanisierte Proben darzustellen, diese zu nitrosieren und die entstandenen Produkte der Elementaranalyse zu unterwerfen. Im Rahmen der früheren Untersuchungen würde diese Untersuchung mehrere Hundert Einzelbestimmungen erforderlich gemacht haben, zu deren Durchführung mir nicht die notwendige Zeit zu Gebote stand. Ich mußte mich deshalb auf die folgenden Versuche beschränken.

Anteile von 13 der früher benutzten, wie früher gewaschenen Rohkautschuksorten wurden auf einer Laboratoriumsmischwalze mit je 7,5 und 15% Schwefel gemischt und in Platten ausgezogen. Von diesen wurden gleichgroße, ca. 10 g schwere Abschnitte in einem zur Aufnahme sämtlicher Proben geeigneten Blechkasten in Talcum eingebettet, der Kasten in einen Vulkanisationskessel gebracht und dort eine halbe Stunde lang bei 4 Atm. Druck der vollen Wirkung strömenden Dampfes ausgesetzt. Auf diese Weise wurden von jeder der angewandten Rohkautschuksorten zwei vulkanisierte Proben von wesentlich verschiedenem Schwefelgehalte dargestellt. Die vulkanisierten Proben wurden zunächst durch erschöpfende Extraktion mit Aceton von Harzen und freiem Schwefel befreit. Gewogene Mengen des Rückstandes wurden genau in der gleichen Weise, wie es bei den unvulkanisierten Proben geschehen war und oben beschrieben ist, in Nitrosate übergeführt und deren Gewicht und Schwefelgehalt ermittelt. In anderen Anteilen der extrahierten Proben wurde der Gehalt an Schwefel und der (meist nur geringe) Aschengehalt bestimmt. Der nach Abzug von Schwefel und Asche verbleibende Anteil der extrahierten Probe wurde als Reinkautschuk angesehen. Die so gewonnenen Daten wurden zur Berechnung der Vulkanisationskoeffizienten benutzt. Die nebenstehende Tabelle<sup>14)</sup> enthält eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Bei der Besprechung der in der vorstehenden Tabelle niedergelegten Resultate wollen wir uns zunächst den Zahlen in Kolumne IX zuwenden. Die Prüfung wird zeigen, daß die Werte, die man erhält, wenn man von der gefundenen Menge Nitrosat den auf Schwefel entfallenden Anteil abzieht und den Rest auf 1 g Reinkautschuk umrechnet, in den meisten Fällen der Zahl 2,4 sehr nahe kommen. Wenn in einzelnen Fällen die Abweichungen nicht unbeträchtliche sind, so ist zu bedenken, daß die der Berechnung zugrunde gelegte Reinkautschukmenge (extrahierte Probe minus Schwefel und Asche) nicht immer chemisch reine Kautschuksubstanz darstellt. Sind aber in einzelnen Kautschuksorten noch schwer zu entfernende Beimengungen, auch nur in geringer Menge, enthalten, so sind die in Kolumne VI aufgeführten Zahlen zu hoch und die entsprechenden Zahlen in Kolumne IX

zu niedrig ausgefallen. Die höheren Werte in Kolumne IX sind deshalb als maßgebender anzusehen, als die niedrigeren. Das Mittel sämtlicher 26 Werte beträgt 2,3324, während 2,4042 als Mittel gefunden wird, wenn die sechs niedrigsten Werte außer Betracht bleiben. Bei den unvulkanisierten Proben waren im Mittel für 1 g Reinkautschuk 2,1071 g Nitrosat gefunden worden. Es zeigt sich also, daß bei den vulkanisierten Proben die nach Abzug des Schwefels verbleibende Nitrosatmenge<sup>15)</sup> nicht unbeträchtlich höher ist, als die Nitrosatmenge aus den gleichen unvulkanisierten Kautschuksorten. Diese Tatsache erscheint zunächst recht auffallend. Da die Vulkanisation als ein Additionsvorgang aufzufassen ist, bei dem doppelte Bindungen des Kautschukkohlenwasserstoffes aufgehoben werden, so wäre es nicht überraschend, wenn bei den vulkanisierten Produkten die Additionsfähigkeit der noch vorhandenen doppelten Bindungen herabgemindert sein würde. Dies ist in Wirklichkeit nicht der Fall. Andererseits kann nicht angenommen werden, daß sich bei den vulkanisierten Proben mehr Stickstoffdioxid angelagert haben könnte, als bei den unvulkanisierten. Wenn trotzdem die aus vulkanisierten Produkten gebildete Nitrosatmenge, nach Abzug des vorhandenen Schwefels, größer ist, als bei den unvulkanisierten Proben, so kann dies nur auf Nebenreaktionen zurückgeführt werden, zu denen der vorhandene Vulkanisationsschwefel Veranlassung gibt. Für eine solche Annahme spricht sehr deutlich der Umstand, daß bei den mit 7,5% Schwefel vulkanisierten Proben die nach Abzug des Schwefels verbleibende Nitrosatmenge zwar nur wenig, aber doch merklich kleiner ist, als bei den mit 15% Schwefel vulkanisierten Proben. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Nebenreaktionen darin bestehen, daß ein Teil der gebundenen Schwefelatome zu SO- oder SO<sub>2</sub>-Gruppen oxydiert wird. Wenn auch bei den verschieden stark vulkanisierten Produkten der quantitative Verlauf der Nitrosierung nicht wesentlich beeinflusst wird, so ist der Einfluß doch groß genug, um bei der Bestimmung des Reinkautschukgehaltes vulkanisierter Produkte eine andere Berechnungsweise notwendig zu machen, als bei den unvulkanisierten Kautschukproben. In Kolumne X ist die Menge Reinkautschuk angeführt, die gefunden wird, wenn man die gefundene Menge Nitrosat unter der Annahme auf Kautschuk umrechnet, daß 2,4 g schwefelfreies Nitrosat 1 g Reinkautschuk entsprechen. Wie aus Kolumne XI ersichtlich ist, sind die Differenzen zwischen der so ermittelten Reinkautschukmenge und dem Rest, der verbleibt, wenn man von der extrahierten Probe Schwefel und Asche in Abzug bringt, in einigen Fällen nicht unbedeutend, beträgt doch die maximale Abweichung (Rio Negro 1903 7,5% S) — 19,8 Prozent. In den meisten Fällen bewegen sich jedoch die Abweichungen innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen.

<sup>14)</sup> Die angeführten Zahlen sind das Mittel von 2—3 Bestimmungen, die meist gut miteinander übereinstimmen. Dies gilt besonders für die Schwefelbestimmungen, die sowohl bei den extrahierten Proben, als auch bei den Nitrosaten in der Weise ausgeführt wurde, daß die Probe durch Natrium-superoxyd zersetzt und der Schwefelsäuregehalt der Lösung gravimetrisch bestimmt wurde.

<sup>15)</sup> Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei erwähnt, daß in den Fällen, wo im folgenden von „schwefelfreiem“ Nitrosat die Rede sein sollte, immer die Nitrosatmenge gemeint ist, die nach Abzug des vorhandenen Schwefels verbleibt.

Wenden wir uns jetzt den in Kolumne VIII aufgeführten Werten für den Schwefelgehalt der Nitrosate zu und vergleichen diese mit dem Schwefelgehalt der zur Nitrosierung benutzten Proben (Kolumne IV), so sieht man auf den ersten Blick, daß der Schwefelgehalt des Nitrosats in weitgehendem Grade dem Vulkanisationsgrade des Ausgangsmaterials entsprechen muß. Die Beziehungen, die zwischen dem Schwefelgehalte des Nitrosats und dem Gehalte des Ausgangsmaterials an Vulkanisationsschwefel bestehen, kommen noch deutlicher zum Ausdruck, wenn man die Werte in Kolumne XII und XIV miteinander vergleicht. Kolumne XII enthält die aus dem Schwefelgehalte des Nitrosats, Kolumne XIV die aus dem Schwefelgehalte der extrahierten Probe berechneten Vulkanisationskoeffizienten. Bei der Berechnung wurden 2,4 g der nach Abzug des Schwefels verbleibenden Nitrosatmenge 1 g Reinkautschuk gleichgesetzt. Als Beispiel sei hier die Berechnung für die erste Probe (Para 7,5% S) durchgeführt:

A. Vulkanisationskoeffizient aus dem Nitrosat berechnet (Kolumne XII)

100,00 T. schwefelhalt. Nitrosat	
davon abgezogen 2,82 T. Schwefel	
verbleiben	97,18 T. schwefelfreies Nitrosat.

97,18 schwefelfreies Nitrosat : x Reinkautschuk  
 = 2,4 : 1.  $97,18/2,4 = 40,49$  Reinkautschuk.  
 100 Reinkautschuk : x gebundenem Schwefel  
 = 40,49 : 2,82.  $28\ 200/4049 = 6,96$  Vulkanisationskoeffizient.

B. Vulkanisationskoeffizient aus der extrahierten Probe berechnet (Kolumne XIV)

100,00 T. extrahierte Probe	
davon abgezogen	
Schwefel 6,78	
Asche 0,55	
	7,33 T.
verbleiben	92,67 T. Reinkautschuk.

100 Reinkautschuk : x gebundenem Schwefel  
 = 92,67 : 6,78.  $67\ 800/9267 = 7,32$  Vulkanisationskoeffizient.

Kehren wir nun zu den Zahlen in Kolumne XII und XIV zurück, so finden wir, daß die Übereinstimmung der auf verschiedene Weise berechneten Vulkanisationskoeffizienten in den meisten Fällen kaum eine bessere sein könnte, zumal wenn man bedenkt, daß nicht nur bei der Berechnung aus den Nitrosaten, sondern auch bei der Berechnung aus der extrahierten Probe der zur Berechnung herangezogene Kautschukfaktor mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Die größten Differenzen weisen die Proben von Lomé-Niggers auf. Da diese Proben auch dadurch von allen anderen abweichen, daß die Nitrosatmenge aus der höhere vulkanisierten Probe kleiner ist, als die aus der niedriger vulkanisierten erhaltene, so erscheint es mir nicht ausgeschlossen, daß vielleicht bei dieser Kautschuksorte die Resultate durch einen nicht zu ermittelnden Fehler beeinflusst worden sind. Während bei den in Kolumne XII aufgeführten Vulkanisationskoeffizienten die Berechnung des Reinkautschukgehaltes der Nitrosate auf Grund des mittleren Verhältnisses Reinkautschuk : Nitrosat = 1 : 2,4 erfolgt ist, sind in Kolumne XIII die Vulkanisationskoeffi-

zienten aufgeführt, die aus der für 1 g Reinkautschuk tatsächlich ermittelten Nitrosatmenge berechnet worden sind. Diese Zahlen kommen den Werten in Kolumne XIV noch näher, und größere negative Abweichungen (Kolumne XVI) sind meist nur dann vorhanden, wenn die für 1 g Reinkautschuk gefundene Nitrosatmenge merklich unter 2,4 liegt. Dies spricht dafür, daß in diesen Fällen die Zahl 2,4 die quantitativen Verhältnisse richtiger wiedergibt, als der tatsächlich ermittelte Wert; denn in den Fällen, wo weniger Nitrosat gefunden worden ist, als gefunden werden sollte, ist bei der Berechnung der Vulkanisationskoeffizient dementsprechend zu niedrig ausgefallen. Aber selbst wenn man diesen Umstand nicht in Betracht zieht, scheint aus der weitgehenden Übereinstimmung der auf verschiedene Weise berechneten Vulkanisationskoeffizienten mit voller Sicherheit hervorzugehen, daß

1. bei vulkanisierten Kautschukproben mit einem Vulkanisationskoeffizienten bis 15<sup>16</sup>) der vorhandene Vulkanisationsschwefel quantitativ in das Nitrosat übergeht

und daß

2. die Beziehung 1 g Reinkautschuk = 2,4 g schwefelfreies Nitrosat dem quantitativen Verlauf der Nitrosierung von weich vulkanisiertem Kautschuk ziemlich genau entsprechen muß.

Wie aus den Ausführungen in der Einleitung dieses Abschnittes hervorgeht, muß in dem Umstande, daß der Vulkanisationsschwefel weich vulkanisierter Produkte bei der Nitrosierung quantitativ in das Nitrosat übergeht, ein unzweideutiger Beweis dafür erblickt werden, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Dimethylcyclooctadien eine der doppelten Bindungen erhalten bleibt.

Es ist nicht anzunehmen, daß das Vorhandensein organischer und anorganischer Bestandteile die Resultate wesentlich beeinträchtigen könnte. Trotzdem habe ich auch nach dieser Richtung hin noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, und zwar in der folgenden Weise:

Ein größeres Stück gewaschener Fine Para wurde mit 10% Schwefel gemischt. Von dieser Mischung wurde ein kleinerer Teil als Probe Nr. 1 zurückbehalten, während der Rest mit 30% braunem Faktis gemischt wurde. Ein Teil der letzteren Mischung bildete Probe Nr. 2. Der zurückbleibende Anteil wurde in vier gleiche Teile geteilt. Von diesen wurde einer mit der Hälfte seines Gewichtes Bariumcarbonat und ebensoviel Bariumsulfat vermischt, je einer der drei anderen aber mit der gleichen Gewichtsmenge Magnesia usta, Lithopone und Bleiglätte. Die so erhaltenen Mischungen wurden in Platten gezogen und gleich große Stücke aller Proben, in Talcum eingebettet, auf einmal in strömendem Dampfe vulkanisiert. Auf diese Weise wurden sechs verschiedene, unter gleichen Bedingungen vulkanisierte Proben erhalten, von

<sup>16</sup>) Der Formel  $(C_{10}H_{16}S)_x$  entspricht der Vulkanisationskoeffizient 23,5.

denen eine nur Para und Schwefel, eine Para, Faktis und Schwefel und vier, neben Para, Faktis und Schwefel, verschiedene Mineralstoffe enthielten. Probe 1 wurde mit Aceton, die anderen fünf Proben mit Aceton und alkoholischer Natronlauge erschöpfend extrahiert. Ein Teil der extrahierten Rück-

stände wurde in die Nitrosate übergeführt und, wie früher, die Vulkanisationskoeffizienten aus dem Vulkanisationsschwefel der extrahierten Probe und aus dem Schwefelgehalte des Nitrosats berechnet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Zusammensetzung der Probe	Schwefel in der ex- trahierten Probe  %	Asche in der ex- trahierten Probe  %	Schwefel in der ex- trahierten Probe  %	Schwefel im Nitrosat  %	Vulkanisations- koeffizienten	
					aus dem S.-Gehalte der extrah. Probe ber.	aus dem S.-Gehalte des Nitro- sats ber.
1. Para . . . . . 90,9%	4,16	1,00	—	1,89	4,38	4,63
S . . . . . 9,1%						
100,0%						
2. Para . . . . . 65,4%	5,35	1,02	—	2,33	5,71	5,72
Faktis . . . . . 28,0%						
S . . . . . 6,6%						
100,0%						
3. Para . . . . . 32,7%	6,38	50,46	3,34	2,26	6,54	5,55
Faktis . . . . . 14,0%						
BaCO <sub>3</sub> . . . . . 25,0%						
BaSO <sub>4</sub> . . . . . 25,0%						
S . . . . . 3,3%						
100,0%						
4. Para . . . . . 32,7%	3,00	48,56	2,09	0,86	1,80	2,08
Faktis . . . . . 14,0%						
MgO . . . . . 50,0%						
S . . . . . 3,3%						
100,0%						
5. Para . . . . . 32,7%	4,14	46,80	2,03	2,33	4,13	5,72
Faktis . . . . . 14,0%						
Lithopone . . . . . 50,0%						
S . . . . . 3,3%						
100,0%						
6. Para . . . . . 32,7%	3,54	46,33	2,17	0,72	2,62	1,74
Faktis . . . . . 14,0%						
PbO . . . . . 50,0%						
S . . . . . 3,3%						
100,0%						

Die Prüfung der in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Zahlen zeigt, daß die aus dem Schwefelgehalt des Nitrosats berechneten Vulkanisationskoeffizienten wiederum gut mit den auf indirektem Wege ermittelten übereinstimmen. Bei den von Mineralstoffen freien Proben 1 und 2 ist die Übereinstimmung eine sehr genaue. Daß bei den mineralstoffhaltigen Proben die Differenzen größere sein würden, mußte bei den Schwierigkeiten, welche die indirekte Bestimmung des Vulkanisationsschwefels bietet, erwartet werden. Es erscheint mir zweifellos, daß bei diesen Proben der aus dem Schwefelgehalte des Nitrosats berechnete Wert als der genauere angesehen werden muß.

Es bleibt noch übrig, den Gang einer Analyse unter Benutzung der Nitrosate kurz zu beschreiben:

Die Probe wird in der bisher üblichen Weise mit Aceton und alkoholischer Natronlauge extrahiert. 0,5 g von dem dann verbleibenden Rückstande werden in der oben genauer beschriebenen

Weise nitrosiert. Bei der Nitrosierung ist besonders darauf zu achten, daß die nitrosen Gase aus konz. Salpetersäure (D. 1,4) entwickelt werden, daß die Suspensionsflüssigkeit (Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol) vollkommen mit dem Gase gesättigt ist, und daß das Gemisch über Nacht stehen gelassen wird. Die Suspensionsflüssigkeit wird dann durch ein Filter abgesehen, das rohe Nitrosat in Aceton gelöst, die filtrierte Acetonlösung auf ein kleines Volumen eingedampft und durch Eingießen in 500 cem Wasser gefällt. Das ausgefällte Nitrosat wird bei 60° nicht übersteigender Temperatur getrocknet und gewogen. 0,3 g des Nitrosats werden zur Schwefelbestimmung benutzt, der ermittelte Schwefelgehalt vom Gewichte des Nitrosats abgezogen und der Rest nach der Gleichung 2,4 g schwefelfreies Nitrosat = 1 g Reinkautschuk auf Reinkautschuk umgerechnet. Die Berechnung des Vulkanisationskoeffizienten geschieht in der oben angegebenen Weise. Will man nur den Vulkanisationskoeffizienten bestimmen, so braucht nur die

zur Schwefelbestimmung benutzte Nitrosatmenge und das gefällte Bariumsulfat gewogen zu werden. Alle anderen Wägungen sind überflüssig. Wie ich schon früher<sup>17)</sup> angegeben habe, läßt sich der Schwefelgehalt der Nitrosate nach der Natriumsuperoxydmethode leicht und sehr genau bestimmen. Bei den vorliegenden Untersuchungen stimmten die Duplikatbestimmungen mit wenigen Ausnahmen innerhalb 0,1 % untereinander überein. Das sind Differenzen, die innerhalb der Fehlergrenzen recht genauer gravimetrischer Bestimmungen liegen.

Überblicken wir zum Schluß nochmals kurz die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Verhalten des Kautschuks bei der Nitrosierung, so finden wir, daß folgendes festgestellt werden konnte.

1. Ein Produkt von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_4N_2$ , d. h. der Weberschen Dinitrokautschuk, wird bei den von Weber angegebenen Versuchsbedingungen nicht gebildet. Dagegen haben die Angaben Webers doch insofern eine gewisse Bestätigung gefunden, als sich herausgestellt hat, daß bei der Einwirkung an Stickstoffdioxyd reicher Gase auf Kautschuk ein von dem Harriesschen Nitrosit  $C_{10}H_{15}O_7N_3$  verschiedenes Einwirkungsprodukt entsteht. Dieser Verbindung kommt die Formel  $C_9H_{12}O_6N_2$  zu. Zu einem Dinitrokautschuk steht sie insofern in naher Beziehung, als sie durch Oxydation aus einer solchen Verbindung entstanden gedacht werden kann. Sie ist mit großer Wahrscheinlichkeit als 5,6-Dinitrocycloocten-1-carbonsäure aufzufassen. Zur Unterscheidung von den Harriesschen Nitrositen wird dieses Produkt kurz als „Nitrosat“ bezeichnet.

2. Weich vulkanisierter Kautschuk verhält sich bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd im Prinzip genau wie der unvulkanisierte Kautschuk. Der Vulkanisationsschwefel geht quantitativ in das Nitrosat über, was als Beweis dafür angesehen werden muß, daß bei der Bildung der Verbindung  $C_9H_{12}O_6N_2$  eine der doppelten Bindungen des Dimethylcyclooctadiens erhalten bleibt. Mit Hilfe der Nitrosate läßt sich der Vulkanisationskoeffizient weich vulkanisierter Kautschukprodukte leicht und sicher bestimmen.

3. Kautschuksorten der verschiedensten Herkunft zeigen bei der Nitrosierung ein durchaus gleichartiges Verhalten. Die geringen Verschiedenheiten, die konstatiert wurden, sind auf das Vorhandensein schwer zu entfernender Beimengungen zurückzuführen. Es muß deshalb angenommen werden, daß in allen Kautschuksorten Dimethylcyclooctadien der Träger der typischen Eigenschaften des Kautschuks ist. Wahrscheinlich ist aber der Polymerisationsgrad der Dimethylcyclooctadienmoleküle bei verschiedenen Kautschuksorten verschieden, und gerade darin muß in erster Linie die Ursache für das verschiedenartige Verhalten erblickt werden, das die verschiedenen Kautschuksorten in physikalischer Beziehung zeigen.

Die Vorgänge, die sich bei der Nitrosierung des Kautschuks unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen abspielen, bedürfen noch in verschiedenen Punkten der vollständigen Klärung. Es darf angenommen werden, daß durch das Studium

dieser Reaktionen noch mancher Einblick in die Natur des Kautschuks und besonders auch in die Probleme der Vulkanisation gewonnen werden kann.

#### Nachschrift.

Auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Danzig, also nach Absendung der vorstehenden Abhandlung an die Redaktion dieser Zeitschrift, hat Herr Prof. Harries einen Vortrag über Kautschuk gehalten, in dem nach der ausführlichen Wiedergabe in Heft 30 [1907] der Zeitschr. f. angew. Chem. (S. 1265 ff.) auch Fragen erörtert worden sind, welche das vorliegende Thema betreffen. Harries berichtet u. a. über die Untersuchungen, die zur Darstellung seines Nitrosits  $(C_{10}H_{15}O_7N_3)_2$  geführt haben und bemerkt dazu, daß sein Wunsch, das Kautschuknitrosit weiter auszubauen, nicht in Erfüllung gegangen sei, auch sei bisher nicht einmal der exakte Nachweis gelungen, daß das sogen. Nitrosit „c“ einen einheitlichen Körper darstelle. Zweifel an der Einheitlichkeit des Nitrosits „c“ sind meines Wissens früher weder von Harries, noch von anderer Seite geäußert worden. Nach dem Bericht in der Zeitschr. f. angew. Chem. hat dann Harries noch gesagt:

„Ich glaube aber, daß das Kautschuknitrosit noch einmal als sehr bequemes quantitatives Bestimmungsmittel für den Kautschuk allgemeiner eingeführt werden wird; bestärkt bin ich in dieser Auffassung worden durch eine kürzlich erschienene Arbeit von Alexander, die den Verf. zu ähnlichen Ansichten geführt hat, allerdings enthält sie einige Unklarheiten.“

Ich weiß nicht, worin die Unklarheiten meiner Arbeit bestehen. Aus meiner Mitteilung geht meines Erachtens klar hervor, daß unter Versuchsbedingungen, die zu dem Harriesschen Nitrosit „c“ führen sollten, tatsächlich eine ganz andere Verbindung entstanden ist. Die Frage, ob bei genauer Einhaltung der von Harries angegebenen Bedingungen ein Nitrosit  $(C_{10}H_{15}O_7N_3)_2$  mit Sicherheit gewonnen werden kann, bin ich im Begriff einer Prüfung zu unterziehen. Von den bisher erhaltenen Resultaten kann ich jetzt nur mitteilen, daß ich auch bei Anwendung der nitrosen Gase aus verdünnter Salpetersäure (D. 1,25) und Arsensäure eine Verbindung  $(C_{10}H_{15}O_7N_3)_2$  nicht erhalten habe, und daß ich auch in diesem Falle die Abspaltung reichlicher Mengen  $CO_2$  beobachten konnte.

Laboratorium der chemischen Fabrik Max Fränkel und Runge, Spandau.

### Über eine Reaktion des Phenylcarbylamins.

Von A. CHWALA.

(Vorläufige Notiz.)

(Eingeg. d. 10./6. 1907.)

Bei der Darstellung des Phenylcarbylamins im Fabrikbetriebe war es bisher ein bemerkenswerter Übelstand, daß das Phenylcarbylamin in dem flüs-

<sup>17)</sup> Gummi-Ztg. 18, 730.