

zur Schwefelbestimmung benutzte Nitrosatmenge und das gefällte Bariumsulfat gewogen zu werden. Alle anderen Wägungen sind überflüssig. Wie ich schon früher¹⁷⁾ 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 abzubauen, 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-

¹⁷⁾ Gummi-Ztg. 18, 730.

sigen Reaktionsgemisch, welches man durch Einwirkung von Anilin auf Chloroform, Natronlauge und Alkohol in bekannter Weise erhält, quantitativ nicht bestimmt werden konnte. Es gelang nun, eine Reaktion ausfindig zu machen, welche eine direkte Bestimmung des Phenylcarbylamins zuläßt.

Durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin unter Zusatz entsprechender Mengen von Alkohol und Natronlauge entsteht neben dem Phenylcarbylamin noch eine Reihe der verschiedensten Reaktionsprodukte: Formaldehyd, Ameisensäure, Diphenylformamidin usw. Das Reaktionsgemisch enthält überdies variable Mengen der Ausgangsmaterialien. Der Phenylcarbylamingehalt in diesem Reaktionsgemisch wurde bis jetzt zumeist durch eine (nicht völlig verlässliche) indirekte Bestimmung des Anilins festgestellt.

Phenylcarbylamin vermag nun aber Sublimat unter geeigneten Bedingungen glatt zu Calomel zu reduzieren. Eine alkoholische Phenylcarbylaminlösung wird unter Umrühren so lange mit einer alkoholischen Sublimatlösung versetzt als noch ein Niederschlag entsteht. Das Gewicht des mit heißem Wasser gründlich gewaschenen Niederschlages, welcher reines Calomel darstellt, ist ein direktes Maß für den Phenylcarbylamingehalt. Die Reduktionsreaktion ist äußerst empfindlich.

Reine Phenylcarbylaminlösung reduziert Sublimat zu Calomel noch in einer Verdünnung von 1:350 000.

Ich gedenke, über diese Reaktion später ausführlich zu berichten.

Wien, 8. Juni 1907.

Die Kündigung der Brüsseler Konvention und deren Einfluß auf die Zucker-Industrie, besonders die englische.

Von S. STEIN.

(Eingang: d. 9./7. 1907.)

Die Brüsseler Konvention war das Werk des englischen Staatsmannes Joseph Chamberlain. Als Minister für die Kolonien wollte er der sinkenden kolonialen Zuckerindustrie wieder aufhelfen und setzte alle seine Macht ein, die kontinentalen Zuckerprämien zu entfernen und den Zuckerkartellen ein Ende zu bereiten.

Es glückte ihm durch seine Drohungen und durch seine Überredungskunst, die Konvention am 5. März 1902 zustande zu bringen.

Die Konvention brachte viel Gutes für die Weltzuckerindustrie im allgemeinen und für die einzelnen Zuckerstaaten im besonderen. Die Konvention brachte einen offenen freien Zuckerhandel durch den Zusammenbruch der Prämien und Kartelle.

Mit den Prämien ging es geradeso wie mit der militärischen Abrüstung. Kein Staat wollte den Anfang machen, niemand wagte es, der Erste zu sein.

Die Prämien wären auch mit der Zeit ohne die Konvention gefallen; auch ohne die Drohungen Englands wären sie langsam ihrem Ende entgegen gegangen. Die kontinentalen Zuckerstaaten hätten

nicht vermocht, bis an das Weltende ihrer Zuckerindustrie Prämien aus dem Gelde der Steuerzahler zu geben, bloß zu dem Zwecke, damit der Zucker in England beinahe zu halbem Preise verkauft wurde gegenüber dem Zucker auf dem Festlande. Die immer schwierigeren finanziellen Verhältnisse der einzelnen Staaten hätten das ihrige getan, diese Last abzuschütteln.

England hat jedoch das Ende der Prämien beschleunigt, indem es das Datum ihrer Abschaffung festsetzte.

Es brach ein Sturm der Entrüstung in gewissen Kreisen Englands aus, die die Konvention als ein „working model of protection“ bezeichneten; die Jamfabrikanten, Sodawasserfabrikanten, Bisquitfabrikanten vereinigten sich und suchten die Presse, die öffentliche Meinung und die damalige parlamentarische Opposition für sich zu gewinnen, indem sie zu begründen suchten, daß der Zucker jetzt viel teurer werde. Zum Unglück kam das Jahr 1905 mit seiner großen Zuckermisernte hinzu, und dies Defizit der Zuckerrübe mußte dafür herhalten, um zu beweisen, daß die Konvention es sei, die den Zucker auf einmal 100% des Wertes steigen machte.

Mit dem Falle Chamberlains und seiner Regierung war auch das Schicksal der Konvention besiegelt.

Die frühere parlamentarische Opposition, die nun ans Ruder kam, schrieb auf ihr Programm die Abschaffung der Brüsseler Konvention. Diese frühere Opposition der Regierung berechnete, daß die Konvention England über 25 Millionen Pfund Sterling gekostet und den englischen Kolonien keinen Nutzen gebracht habe, und daß die 42 Millionen Einwohner Englands nun teuren Zucker essen müssen.

Das neue englische Parlament beschäftigte sich schon anfangs dieses Jahres mit der Konvention, indem es bei einer Interpellation durchblicken ließ, daß es etwas mit der Konvention vorhabe; doch wollte das Ministerium noch nicht offen Farbe bekennen.

Am 1. Juni 1907 erklärte Sir Edward Grey, „that it is inconsistent with the declared policy and incompatible with the interests of the British consumers and sugar using manufacturers“, die gegenwärtige Konvention beizubehalten.

Also das Freihandelsprinzip und die Zuckerwarenfabrikanten sind die zwei Kardinalursachen der englischen Regierungssorge.

Sir Edward Grey erklärte ferner:

„Er wünsche nicht 1. die Wiederaufhebung der Prämien,

2. Die Wiedererschaffung der Zuckerkartelle.“

Gleichzeitig erklärte jedoch dieser erste Staatsmann des englischen Kabinetts:

„England würde in Zukunft keinen prämierten Zucker ausschließen oder mit Strafzöllen belegen.“

Logik scheint diesem Staatsmann keine großen Schwierigkeiten zu bereiten.

Ferner finden wir in der Note der englischen Regierung das merkwürdige Verlangen:

„Eventuell Mitglied der Brüsseler Konvention zu bleiben, ohne jedoch, daß England die Pflicht weiter hätte, prämierten Zucker zu bestrafen oder auszuschließen.“

Bedenkt man, daß die Konvention bloß ge-