

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 46.

15. November 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Oberrstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräbchen 3 **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Strassburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5^{1/2}. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

C. Harries: Zur Kenntnis der Einwirkung des Stickstofftrioxyds auf Kautschuk 1969.

H. von Mosenthal: Beobachtungen an Baumwolle und nitrierter Baumwolle 1970.

A. Kolb u. A. Feldhofen: Bestimmung des Quecksilbers durch Reduktion des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit Wasserstoffperoxyd 1977.

E. W. Mayer: Über die Volhard'sche Manganbestimmungs-Methode in abgekürzter Form 1980.

H. Grossmann u. B. Schück: Bemerkungen zu der Arbeit von O. Brunck: „Über die Anwendung des Dimethylglyoxims zur Bestimmung des Nickels und zu seiner Trennung von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe 1981.

Bärenfänger: Eine abgeänderte Destillationsvorlage 1982.

Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung, Hygiene 1982; — Fette, fette Öle, Wacharten und Seifen; Glycerin 1989; — Zuckerindustrie 1996.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschaü: Amerika; — Vereinigte Staaten von Amerika; — Washington; — Neu-York; — Kanada; — Die Zuckerindustrie in Mexiko 2001; — Speisesirupfabrikation in Barbados; — Australien; — China; — Formosa; — Gegenwärtiger Stand der chemischen Industrie in Japan 2002; — Cuba; — Kautschuk in Ceylon; — Lourenço Marques; — Phosphatgruben in Alger 2003; — Chromeisensteinlager in Transvaal; — Englische Stahl- und Eisenindustrie; — Zuckerrübenbau in England; — Schottische Whisky-Produktion; — England; — London 2004; — Dänemark; — Türkei; — Neue Naphthaquellen; — Paris; — Lyon; — Zürich; — Basel; — Wien; — Bromkonvention 2005; — Der Arbeitsmarkt im Monat September 1907; — Berlin: Lage der deutschen Porzellanindustrie; — Goslar; — Heidelberg; — Leipzig; — Handelsnotizen 2006; — Dividenden 2008; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: 40jähriges Jubiläum der Deutschen Chemischen Gesellschaft; — Chemical Society zu London; — Personal- und Hochschulnachrichten 2009; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen 2010; — Patentlisten 2014.

Verein deutscher Chemiker:

Zweite Versammlung des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -Händler 2016.

Zur Kenntnis der Einwirkung des Stickstofftrioxyds auf Kautschuk.

Von C. HARRIES.

(Mitteilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.)

(Eingeg. d. 25.9. 1907.)

Seiner vor kurzem erschienenen Abhandlung „Über die Nitrosite des Kautschuks“¹⁾ hat P. Alexander eine Nachschrift angefügt, in der er Anstoß an einer Wendung meines Vortrags²⁾ nimmt, die folgenden Wortlaut hatte:

„Ich glaube aber, daß das Kautschuknitrosit noch einmal als sehr bequemes, quantitatives Bestimmungsmittel für den Kautschuk allgemein 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“. P. Alexander fährt dann fort: „Ich weiß nicht, worin die Unklarheiten meiner Arbeit bestehen. Aus meiner Mitteilung geht meines Erachtens klar hervor, daß unter Versuchsbedingungen, die zu dem Harries'schen Nitrosit „c“ führen sollten, tatsächlich eine ganz andere Verbindung entstanden ist. Die Frage, ob bei genauer Einhaltung der von Harries angegebenen Be-

dingungen ein Nitrosit (C₁₀H₁₅O₇N₃)₂ mit Sicherheit gewonnen werden kann, bin ich im Begriff einer Prüfung zu unterziehen.“

Ich kann über diesen Satz nur meine Verwunderung äußern. Im ersten Teil wird nämlich behauptet, daß unter Versuchsbedingungen, die zu dem Harries'schen Nitrosit „c“ führen sollten, tatsächlich eine ganz andere Verbindung entstanden ist, und im zweiten Teil wird dann wieder zugegeben, daß die Versuchsbedingungen zur Darstellung des Nitrosits „c“ nicht eingehalten worden sind.

Wir wollen nun sehen, worin der Unterschied zwischen den Arbeitsmethoden von Alexander und mir besteht.

Alexander hat zur Bereitung seines Nitrosits aus den Kautschukarten, die nicht aus Lösung gefällt, sondern nur mit Aceton extrahiert waren, ein nitroses Gas benutzt, welches durch Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 auf Arsenik oder Stärke gewonnen wurde. Er hat als indifferentes Lösungsmittel Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff angewandt³⁾.

Ich habe dagegen umgelöst und extrahierten, also gut gereinigten Kautschuk und eine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 zur Entwicklung der nitrosen Gase gebraucht, da nach Lunge gerade bei dieser Konzentration besonders viel N₂O₃ ent-

¹⁾ Diese Z. 20, 1355—1366 (1907).

²⁾ Diese Z. 20, 1265 ff. (1907).

steht. Ich setzte diese Beobachtung L u n g e s als bekannt voraus und habe deshalb nirgends extra darauf Bezug genommen.

Was nun die weitere Reinigung des erhaltenen Niederschlags betrifft, so sind hier bei unseren Arbeitsmethoden die stärksten Differenzen.

Die ganze Reinigung nach A l e x a n d e r besteht darin, daß er das abgeschiedene Nitrosit in Aceton aufnimmt, das letztere nachher im Wasserstoffstrom bei 45° in kleinen Portionen verdunstet und den Rückstand bei derselben Temperatur bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Dieses Produkt wird dann direkt der Elementaranalyse unterworfen.

Es kann kein Zweifel über die Nützlichkeit der Ausführung dieser Analysen bestehen, da es wichtig ist, zu erfahren, ob ein so bereitetes Präparat bei den verschiedenen Kautschukarten eine regelmäßige Zusammensetzung besitzt. Aber lediglich für die Beurteilung der Fragen nach der Verwendbarkeit der Nitrositmethode für die Gummianalyse haben sie Wert. Alle weiteren Folgerungen sind meines Erachtens zum mindesten verfrüht.

Wie ist es möglich, daß man ein solches lackartiges oder amorphes Produkt, welches keinerlei Reinigungsmethoden durch Umfüllen aus Lösungsmitteln erfahren hat, als ein einheitliches chemisches Individuum ansprechen und noch gar auf den Befund der Abspaltung von Kohlensäure, auf die nachher eingegangen werden wird, eine neue Formel $C_9H_{12}O_6N_2$ aufstellen kann? Man braucht ja nur diese nach A l e x a n d e r s Methode dargestellten Nitrosate dreimal aus Essigester und Äther umzufällen, um zu sehen, daß sich ihre Zusammensetzung und der Zersetzungspunkt wesentlich ändert.

Welche Reinigungsmethoden habe ich nun bei der Bereitung meines Nitrosits „c“ eingehalten? Ich bemerkte im Beginn meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand bald, daß, wenn die Nitrosite, in der Weise wie A l e x a n d e r dies ausgeführt hat, einmal mit N_2O_3 behandelt und nachher aus Essigester in Äther umgelöst werden, häufig bei demselben Kautschuk um mehrere Prozente untereinander abweichende Analysenwerte gefunden werden. Es schien so, als wenn sich der Kautschuk in einer Operation nicht mit gleichen Mengen N_2O_3 absättigte. Daher kam ich auf die Idee, um den Kautschuk „erschöpfend“ mit N_2O_3 zu behandeln⁴⁾, das zunächst ausgefällte Rohnitrosit in Essigester in Lösung zu bringen und hier herein nochmals N_2O_3 einzuleiten. Wenn dieses Produkt vom Überschuß des Essigesters i. V. befreit und mit Äther ausgefällt, dann nochmals zwei- bis dreimal in Aceton oder Essigester und Äther oder Alkohol umgelöst wird, kann man mit Sicherheit bei ihm auf konstante Analysenwerte und auch auf einen konstanten Zersetzungspunkt, nämlich 157–161°, rechnen. Aber auch dieser Körper ist noch amorph, und daher kann nur gesagt werden: weil er sich nach den bisher benutzten Methoden nicht weiter verändern läßt, so ist er wahrscheinlich einheitlich, bewiesen ist das aber noch nicht. Nur wenn ein fester Körper kry-

stallisiert, kann man mit Bestimmtheit von chemischer Reinheit sprechen, falls man nicht auf anderem Wege einen Beweis für diese erbringen kann. So ist der in meinem Vortrag enthaltene Passus, den A l e x a n d e r in seiner Nachschrift ebenfalls urgiert, bezüglich der Reinheit des Nitrosits „c“ zu verstehen.

Ich habe nun, um die scheinbaren Widersprüche zwischen meinen früheren Untersuchungen und den neueren von A l e x a n d e r aufzuklären, Herrn Dipl.-Ing. Otto Gottlob veranlaßt, folgende Experimentaluntersuchung auszuführen.

Es war festzustellen, welcher Unterschied sich in der Zusammensetzung der Nitrosite ergab:

I. bei Verwendung von rohem Kautschuk, der nur mit siedendem Aceton extrahiert war (A l e x a n d e r) oder von sorgfältig mehrfach durch Lösen in Benzol und Füllen mit Alkohol, Auskochen mit Aceton gereinigtem Kautschuk (H a r r i e s).

II. bei Verwendung von Salpetersäure spez. Gew. 1,25 (H.) und spez. Gew. 1,4 (A.).

III. nach dreimaligem Umlösen dieser nitrosierten Produkte aus Essigester-Äther.

IV. nach erschöpfender Behandlung mit den nitrosen Gasen, entwickelt aus HNO_3 , spez. Gew. 1,25 bzw. 1,4 und Arsenik und darauffolgendem dreimaligen Umlösen der Präparate aus Essigester-Äther.

V. Weiter war zu prüfen, ob die Menge der abgespaltenen CO_2 wirklich so groß ist, daß sie für eine ev. Formulierung der Nitrosite resp. Nitrosate in Betracht kommt (A.).

Alle Befunde, die in der umfangreichen Untersuchung des Herrn Gottlob⁵⁾ niedergelegt worden sind, sprechen nach meiner Meinung so zugunsten meiner früheren Anschauungen, daß ich eine weitere Diskussion für nicht nötig erachte.

Ich möchte aber nochmals betonen, daß ich die mühsame Arbeit P. A l e x a n d e r s sehr schätze, da sie wertvolles experimentelles Material beibringt, und nur gegen von ihm gezogene, zu weit gehende Schlüsse Verwahrung einlege.

Beobachtungen an Baumwolle und nitrierter Baumwolle.

Nach H. VON MOSENTHAL.

Von W. MASSOT.

(Eingeg. d. 2/7. 1907.)

Der Verf. hat bereits in einem früher gehaltenen Vortrage¹⁾ hervorgehoben, daß die optischen Eigenschaften der Baumwolle, namentlich die Einwirkung auf das polarisierte Licht, die Drehung desselben und der Brechungsindex, von so hervorragender Bedeutung sind, daß sie eine besondere Abhandlung erfordern. Im Nachfolgenden sind daher auf dieses Thema bezügliche Wahrnehmungen und von Interesse erscheinende Beobachtungen dargelegt.

Die in dem vorliegenden Artikel genannten Zahlen für Stickstoffprozente sind mit Hilfe der Ardeer-Methode mit dem Nitrometer festgestellt.

⁵⁾ Die Arbeit wird demnächst abgedruckt.
Die Redaktion.

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1904, 292.

⁴⁾ Berl. Berichte 35, 4429 (1902).