

Tabelle 7.  
Salpeterbestimmung in  
Kompostboden.

Der Boden wurde mit dem Wasser sterilisiert.

Zeit zw. Fällung u. Filtration	mg N gefunden in 100 ccm Lösung			Anmerkungen
	Nitron- methode	Schulze- Tiemann	Zn-Fe NaOH	
2 Tage	7,63	7,65	7,67	mit $H_2O_2$ behandelt
3 Tage	7,55	7,65	7,67	mit $H_2O_2$ behandelt
1 Tag	0,22	7,65	7,67	ohne $H_2O_2$
17 Stunden	3,77	3,83	3,84	mit $H_2O_2$ behandelt
1 Tag	3,72	3,83	3,84	" " "
17 Stunden	0,92	1,91	1,92	" " "
3 Tage	1,28	1,91	1,92	" " "

100 g Boden enthielten :

1. nach Schulze-Tiemann  
7,90 mg Nitrat  
7,76 " " } Mittelw. 7,65  
7,28 " " }
2. Reduktion mit Zn, Fe, NaOH  
7,67 mg N.

Tabelle 8.  
Salpeterbestimmung in  
Feldboden.

Zeit zw. Fällung u. Filtration	mg N gefunden in 100 ccm Lösung		Anmerkungen
	Nitron- methode	mit Zn-Fe NaOH	
3½ Stunden	3,32	3,48	mit $H_2O_2$
17 "	3,16	3,48	"
19 "	3,27	3,48	"
18 "	2,10	3,40	ohne $H_2O_2$
20 "	2,96	3,40	"
24 "	2,93	3,40	"

100 g Boden enthielten

- 1,76 mg Nitrat  
1,78 " " } Mittelw. 1,74  
1,68 " " }

Tabelle 9  
Salpeterbestimmung in getrocknetem und gemahlenem Senf.  
Prozent N in der trocknen Pflanzenmasse.

Vorbehandlung	Analysen nach Schulze- Tiemann	Analysen nach der Nitron- methode	Mittelwert (Schulze- Tiemann)	Mittelwert (Nitron- methode)
—	1,23	—	1,22	—
	1,17	—		
	1,24	—		
	1,21	—		
mit Essigsäure	1,20	1,01 1,17	1,20	1,09
	1,17	1,06		
mit Bleiessig	1,10	1,06	1,11	1,06
	1,07	—		

Die durch Klammer verbundenen Zahlen sind in demselben Auszuge gefunden. Bei der Bildung

des Mittelwertes ist ihr Mittelwert als eine Bestimmung gerechnet. Desgleichen bei Berechnung des mittleren Fehlers vom Mittelwert.

Über Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschukarten.

Von OTTO GOTTLÖB.

(Aus dem chem. Institut der Universität Kiel.  
Mitgeteilt von C. Harries.)

(Eingeg. d. 14.10. 1907.)

Die erste Untersuchung über die Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf Kautschuk stammt von C. Harries<sup>1)</sup>, der zunächst feststellte, daß bei der Behandlung von Kautschuk in Ligroinlösung mit einem kräftigen Strome von salpetriger Säure (aus Arsenik und Salpetersäure) ein in Essigester löslicher amorpher gelber Körper von der prozentischen Zusammensetzung C<sub>44</sub>H<sub>5</sub>N<sub>13</sub> ausfiel, dem er nach dieser Analyse und nach einer Molekulargewichtsbestimmung die Formel C<sub>40</sub>H<sub>62</sub>N<sub>10</sub>O<sub>24</sub> zuschrieb.

Bald danach<sup>2)</sup> berichtete C. Weber über die Ergebnisse einer Untersuchung der Reaktionsprodukte, die er beim Einleiten von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (aus Bleinitrat) in eine Kautschuklösung gefunden hat. Weber will dabei ein dem Harries'schen Nitrosit sonst sehr ähnliches, aber in der empirischen Zusammensetzung abweichendes Produkt, nämlich einen Körper C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gefunden haben. Dieses Ergebnis, das sich, wie es scheint, nur auf eine einzige Analyse stützt, erwies sich, wie ich vorausschicken möchte, als unrichtig.

Die nächste ausführliche Arbeit über die Nitrosite stammt wieder von C. Harries<sup>3)</sup>. Bei Behandlung einer wasserfreien Lösung von sorgfältig gereinigtem Kautschuk mit gasförmiger salpetriger Säure, die aus verdünnter Salpetersäure und Arsenik hergestellt und über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, entstand ein Niederschlag, der sich, sofort abfiltriert, als gänzlich unlöslich erwies und sich schon bei 80—100° zersetze. In seiner Zusammensetzung näherte sich dieser Körper etwa der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Harries gibt diesem Produkt den Namen „Nitrosit a“.

Bei längerem Stehen in der mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gesättigten Suspensionsflüssigkeit, verwandelte es sich aber in eine ganz andere lösliche Substanz (Nitrosit b), der Harries nach den Ergebnissen der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub> erteilte. In der Folge zeigte es sich übrigens, daß dieser Körper seine Existenz offenbar nur der (oxydierenden) Einwirkung von Chlor verdankt, das beim Überleiten von salpetriger Säure über Chlorcalcium entstanden war<sup>1)</sup>. Er verdiente also kein weiteres praktisches Interesse.

<sup>1)</sup> Ber. Berichte 34, 2901 (1901).

<sup>2)</sup> Ber. Berichte 35, 1947 (1902).

<sup>3)</sup> Ber. Berichte 35, 3256 (1902).

<sup>4)</sup> Vgl. Mauthner u. Suidá, Wiener Monatshefte 15, 107.

Bei der Behandlung einer wasserhaltigen benzolischen Kautschuklösung mit feuchter salpetriger Säure aber erhielt *Harriges* ein drittes Nitrosit (c), das nach dreitägigem Stehen in der Suspensionsflüssigkeit (in Berührung mit der darin gelösten salpetrigen Säure) nach Analyse und Molekulargewicht auf die Formel  $C_{20}H_{30}N_6O_{14}$  hinwies.

Leichter und reiner noch erhielt *Harriges*<sup>5)</sup> diesen Körper, indem er sorgfältig mit  $P_2O_5$  getrocknete salpetrige Säure in eine wasserfreie benzolische Kautschuklösung einleitete, den Niederschlag nach eintägigem Stehen in dem mit  $N_2O_3$  gesättigten Benzol abfiltrte, in 50 ccm Essigester löste und diese Lösung nochmals in gleicher Weise mit salpetriger Säure behandelte. Aus Essigester-Äther dreimal umgefällt wies der auf diesem Wege dargestellte Körper bei mehreren Versuchen die konstante Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}N_6O_{14}$  und einen Zersetzungspunkt von 158—162° auf.

Bisher hatte sich *Harriges* nur mit den Nitrositen von Para kautschuk beschäftigt. In einer weiteren Untersuchung<sup>6)</sup> löste er die Frage, ob auch aus anderen Kautschukarten dasselbe Produkt — „Nitrosit c“ — erhalten werden könne. Tatsächlich ergab ein Mozambique-Kautschuk (Mohorro), ein Guayrule-Kautschuk (Mexico), ferner auch Latex von *Landolphia Hendlotii*, in gleicher Weise wie vorher Para mit  $N_2O_3$  behandelt und gereinigt, auch dasselbe „Nitrosit c“. Das Nitrosit aus gereinigter Gutta-percha aber unterschied sich von diesem durch ein bedeutend niedrigeres Molekulargewicht, das aus der Balata durch einen etwas niedrigeren Zersetzungspunkt.

Ferner tritt *Harriges* in der letzterwähnten Abhandlung dem Gedanken näher, die von ihm entdeckte Methode der Überführung von Kautschuk-kohlenwasserstoffen in Nitrosite zur quantitativen Bestimmung von Kautschuk in den üblichen technischen Gemengen zu verwerten. Ähnliches hatte schon *Weber* mit Hilfe seines Dinitrokörpers,  $C_{10}H_{16}N_2O_4$ , versucht und zur Erprobung vorgeschlagen<sup>7)</sup>.

Während aber die „Nitrositmethode“, von *Fendler*<sup>8)</sup> und von *Dietrich*<sup>9)</sup> für technische Zwecke in geeigneter Weise modifiziert, sich bewährt und auch tatsächlich in die Technik Eingang gefunden hat, konnte die *Weber*sche Methode sich nicht einbürgern, da man bei ihr fast durchweg zu hohe Werte fand. Daher wurde, fast gleichzeitig aber unabhängig voneinander, von *C. Harriges* und *P. Alexander* die Arbeit *Webers* nachgeprüft, und beide konnten nachweisen, daß ein Körper  $C_{10}H_{16}N_2O_4$  unter den von *Weber* eingehaltenen Bedingungen nicht entsteht, wenigstens keiner mit den von *Weber* angeführten Eigenschaften.

*Harriges*<sup>10)</sup> fand nämlich, daß bei der Behandlung von Kautschuk in benzolischer Lösung mit  $N_2O_4$  zunächst allerdings ein Körper ge-

wonnen wird, dessen empirische Zusammensetzung sich der des *Weber*schen Dinitrokautschuks wenigstens einigermaßen nähert.

Dieser Körper besitzt aber ganz und gar nicht die von *Weber* hervorgehobenen Eigenschaften, besonders die Löslichkeit in Aceton, Alkalien usw. Er ist darin völlig unlöslich. Erst wenn diese Substanz längere Zeit in der benzolischen Suspension mit der darin gelösten Unteralpetersäure in Berührung bleibt, wird sie löslich; dann aber hat dieser Körper nicht die Zusammensetzung, die *Weber* angibt, sondern nähert sich in dieser Beziehung wieder dem aus salpetriger Säure erhaltenen Nitrosit, und zwar um so mehr, je länger er mit dem nitrosoen Gas in Berührung bleibt, und je eingehender er gereinigt wird. Allerdings erschien diese Reinigung der durch  $N_2O_4$  erhaltenen Produkte schwieriger als die der mit  $N_2O_3$  entstandenen.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch *P. Alexander*, der, wie schon erwähnt, — unabhängig von *Harriges* — sich mit diesen Körpern beschäftigte, offenbar geleitet von dem Bestreben, die praktische Bedeutung der *Harriges*schen und *Weber*schen Methoden für die Kautschukanalyse festzustellen<sup>11)</sup>.

Auch *Alexander*<sup>12)</sup> wies zunächst nach, daß bei der Einwirkung von Unteralpetersäure, die aus Bleinitrat nach der Formel



entsteht, auf gelösten Kautschuk, nicht der von *Weber* beschriebene Körper  $C_{10}H_{16}N_2O_4$  entsteht. Dagegen fand er bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Kautschukarten bezüglich ihrer Reaktionsprodukte mit  $N_2O_4$ , daß diese sich in ihrer Zusammensetzung auch in auffallender Weise dem *Harriges*schen Nitrosit c nähern.

Dabei hatte *Alexander* nach nur einmaligem Einleiten der Unteralpetersäure das Reaktionsprodukt nur einmal in Aceton gelöst und in Wasser wieder gefällt, hierauf bei 60—80° im Wasserstoffstrom getrocknet und analysiert. Über die Zersetzungsprodukte der Verbindungen gibt er nichts an.

*Alexander* steht bei dieser Arbeit in keinem Punkte in Widerspruch zu den Resultaten von *Harriges*; es läßt sich außerdem annehmen, daß die Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von *Harriges* noch viel auffälliger geworden wäre, wenn *Alexander* seine Produkte eingehender gereinigt hätte.

*Alexander* kommt übrigens auch selbst zu dem (vorläufigen) Schluß, daß seine Substanzen in der Hauptsache nichts anderes als *Harriges*sches Nitrosit c wären, das in wechselnder Menge Verunreinigungen durch nicht oder nur wenig nitrosierbare Oxydationsprodukte des Kautschuks enthielt. Diese Oxydationsprodukte konnten ja leicht durch den Sauerstoff, der die Unteralpetersäure bei der Darstellung aus Bleinitrat nach der oben erwähnten Formel stets begleiten muß, entstanden sein; sie waren offenbar in Aceton löslich und fielen mit Wasser wieder aus.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte **35**, 4429 (1902).  
<sup>6)</sup> Berl. Berichte **36**, 1937 (1903).  
<sup>7)</sup> Dresden. Gummiztg. **18**, 334—551 (1902/03).  
<sup>8)</sup> Ber. pharm. Ges. 1904, Heft 5.  
<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. **38**, 82, 974; Berl. Berichte **36**, 3108 (1903).  
<sup>10)</sup> Berl. Berichte **38**, 87 (1905).

<sup>11)</sup> Dresden. Gummiztg. **14**, 375; Berl. Berichte **38**, 181 (1905); diese Z. **18**, 164 (1905).

<sup>12)</sup> loc. cit.

In einer zweiten Untersuchung nun<sup>13)</sup>, in der sich Alexander mit Versuchen zur Herstellung des „Nitrosit c“ nach Harries beschäftigt, kommt Alexander zu Resultaten und aus diesen Resultaten zu Folgerungen, die sich mit den Versuchsergebnissen von Harries durchaus nicht decken. Da die Methode, nach der Alexander das Nitrosit c darzustellen sucht, von der von Harries angegebenen leider nicht wesentlich abweicht, ist es wohl nötig, auch den experimentellen Teil dieser Arbeit Alexander hier etwas ausführlicher wiederzugeben.

Die salpetrige Säure wurde von Alexander in einem ca. 500 ccm fassenden Kolben dargestellt, und zwar aus konz. Salpetersäure und einigen Körnern Stärke unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad. Das abstrechende nitrose Gas wurde durch einen Trockenturm mit glasiger Phosphorsäure und von dort in die mit Glasverschlüssen versehenen Zersetzungskolben geleitet, in denen sich die Kautschuklösung befand. Alexander schaltete drei derartige Zersetzungskolben hintereinander. Als Schwellungsmittel für die Kautschukproben, die übrigens nur mechanisch auf einer Walze gereinigt waren, verwandte Alexander durchgehend Tetrachlorkohlenstoff. In 50 ccm dieser Flüssigkeit war jedesmal 0,5 g Kautschuk (genau gewogen) enthalten. Nach der Sättigung der Kautschuklösung mit den nitroen Dämpfen wurde das entstandene Nitrosit bis zum nächsten Morgen in der Suspensionsflüssigkeit stehen gelassen, so dann diese abgegossen und der Rückstand in Aceton aufgenommen. Bis auf einen geringen Rückstand waren alle Nitrosite völlig löslich.

Die Acetonlösungen wurden nun in den oben erwähnten Zersetzungskolben zur Trockne verdampft und nach einiger Zeit im Wasserstoffstrom bei 40° getrocknet. Das so erhaltene Nitrosit — ein hellbrauner, glasiger Körper, der die Wände des Kölbehens lackartig überzieht, aber leicht abgekratzt werden kann, wurde gewogen und analysiert.

Dabei ergab sich, daß diese Produkte in ihrer Zusammensetzung im Mittel nicht allzusehr abweichen von jenen, die Alexander vorher durch Einwirkung der Untersalpetersäure auf dieselben Kautschukproben erhalten hatte. Mit dem „Nitrosit c“ nach Harries stimmt auch diesmal der mittlere Wasserstoffgehalt recht gut überein, doch ist der Kohlenstoffgehalt im Mittel um 2,8% höher, der Stickstoffgehalt um etwa denselben Betrag niedriger als im Nitrosit c.

Merkwürdigerweise erklärt aber Alexander diesmal diese Abweichungen nicht wieder, wie vorher, durch Verunreinigungen des Nitrosits c mit zu wenig nitrosierten Oxydationsprodukten des Kautschuks — obwohl er diesmal die Nitrosite noch weniger reinigte als die früher mit  $N_2O_4$  erhaltenen Produkte —, sondern er vermutete in ihnen einen ganz neuen Körper, dem er, mit Rücksicht auf die Mittelwerte seiner Analysenresultate, die Formel  $C_9H_{12}O_6N_2$  gab.

Berechnet: C 44,26 H 4,92 N 11,47  
Gefunden: C 44,30 H 5,37 N 11,78

<sup>13)</sup> Berl. Berichte **40**, 1070 (1907); ausführlicher Dresd. Gummiztg. **21**, 727 (1907); diese Z. **20**, 1355 (1907)

Auf dieselbe Substanz führt er allerdings nunmehr auch jene frühere mit Untersalpetersäure erhaltenen Produkte zurück.

Gestützt wurde diese seine Annahme durch die Beobachtung, daß bei der Entstehung seiner Nitrosit-substanzen, denen er übrigens den Namen „Nitrosate“ gab, sich auch Kohlensäure abspaltete, die sich in einer hinter den Zersetzungskolben geschalteten Flasche mit Bariumhydroxyd durch Abscheidung von  $BaCO_3$  während der Reaktion nachweisen ließ.

Auch der weit niedrigere Zersetzungspunkt der Nitrosate Alexander (90—110°) — gegenüber 158—163° beim Nitrosit c — konnte ihn wohl in der Annahme bestärken, daß er in ihnen einen neuen Körper gefunden hätte; weniger aber trug dazu wohl die quantitative Bestimmung der aus einer gewogenen Kautschukmenge erhaltenen Reaktionsprodukte bei. Aus je 1 g Kautschuk erhielt Alexander nämlich im Mittel 2,1071 g Nitrosat. Das Nitrosit c nach Harries würde 2,1250 g, der Körper  $C_9H_{12}O_6N_2$  1,9984 g an Ausbeute erheischen. Die Differenzen sind also gering, liegen innerhalb der natürlichen Fehlergrenze und sind für die Berechnung technischer Analysen jedenfalls ohne Bedeutung.

Wenn es daher auch bei der Verwendung der Nitrositmethode für technische Analysen ganz irrelevant zu sein scheint, ob man sich bei der Einwirkung nitroen Gase auf Kautschuk ein Nitrosit c nach Harries oder ein Nitrosat nach Alexander entstanden dachte, mußte immerhin schon aus rein wissenschaftlichen Gründen die Frage interessieren, warum Alexander bei seinen Versuchen zu anderen Resultaten gekommen ist, als Harries. Im Anschluß daran mußte sich aber auch die Frage aufdrängen, ob Alexander tatsächlich berechtigt ist, in seinen Reaktionsprodukten einen ganz neuen, einheitlichen Körper  $C_9H_{12}O_6N_2$  anzunehmen. Diese beiden Fragen zu beantworten, war Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Schon bei der Behandlung des ersten Problems machte sich der Umstand als Schwierigkeit geltend, daß Alexander in einer ganzen Reihe von offenbar wichtigen Punkten von der Vorschrift abweicht, die Harries für die Darstellung des Nitrosit c angibt, nämlich

1. in der Vorbehandlung des verwendeten Kautschuks. Er brachte nicht auf chemischem Wege gereinigte, sondern nur mechanisch von groben Beimengungen befreite Kautschuk zur Reaktion.

2. in der Wahl des Lösungsmittels. Er verwendete nicht Benzol, sondern Tetrachlorkohlenstoff

3. in der Darstellungsweise der nitroen Gase. Er entwickelte diese nämlich nicht aus Arsenik und verdünnter Salpetersäure, sondern aus Stärke und konz. Salpetersäure.

4. in der Reinigung seiner Reaktionsprodukte. Er fällt diese nämlich weder mehrmals aus Essigester-Äther um, noch behandelt er sie in Essigesterlösung ein zweites Mal mit salpetriger Säure.

5. in der Trocknung der Substanz.

Er trocknet sie nämlich nicht im Vakuum, sondern nur im Wasserstoffstrom bei 40°.

Bei der Untersuchung des Einflusses dieser Abweichungen von der H a r r i e s schen Methode konnte nur der zweite Punkt unberücksichtigt bleiben. A l e x a n d e r<sup>14)</sup> gibt nämlich selbst an, daß er in benzolischer Lösung dieselben Resultate erhalten hat, wie in Tetrachlorkohlenstofflösung. Der Einfluß der anderen vier Punkte aber wurde von mir eingehend untersucht und zwar:

Der erste, indem ich alle Nitrosite sowohl aus ganz ungereinigtem Kautschuk — der rohen Handelsware — als auch bei jeder der vier von mir verwendeten Kautschukarten aus den r e i n e n Präparaten dargestellt habe, die nach der Methode von H a r r i e s sorgfältig gereinigt waren.

Der dritte Punkt wurde nicht weniger berücksichtigt. Es schien nämlich durchaus nicht gleichgültig zu sein, wie sich die nitroen Dämpfe, welche man mit dem Kautschuk in Reaktion brachte, zusammensetzen. Daß aber diese Zusammensetzung aus den in Betracht kommenden Gasen —  $N_2O_4$ ,  $N_2O_3$ , NO — je nach der Stärke der Salpetersäure, aus der sie entwickelt werden, variabel ist, ferner auch verschieden ist, wenn man die Säure auf Arsenik oder auf Stärke einwirken läßt, hat L u n g e nachgewiesen.

Bei mäßigem Erwärmen entwickelt nämlich Arsenik aus Salpetersäure vom

spez. Gew.	1,20	fast nur NO
" "	1,25	sehr viel NO, sehr wenig $N_2O_3$
" "	1,30	noch etwas NO, viel $N_2O_3$ , wenig $N_2O_4$
" "	1,35	noch weniger NO, viel $N_2O_3$ , wenig $N_2O_4$
" "	1,40	kein NO, 100 Mol. $N_2O_3$ auf 126 Mol. $N_2O_4$
" "	1,45	kein NO, 100 Mol. $N_2O_3$ auf 284 Mol. $N_2O_4$
" "	1,50	kein NO, 100 Mol. $N_2O_3$ auf 903 Mol. $N_2O_4$

Mit Stärke gibt dagegen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 noch keine Reaktion

" "	1,33	wenig NO, meist $N_2O_3$
" "	1,40	auf 100 Mol. $N_2O_3$ 25 Mol. $N_2O_4$
" "	1,50	auf 60 Mol. $N_2O_3$ 60 Mol. $N_2O_4$ .

Nach diesen Ergebnissen hat man es also ganz in der Hand, einen nitroen Gasstrom zu erzeugen, der sehr wenig oder sehr viel  $N_2O_4$  enthält. Für die systematische Untersuchung darüber, ob man aus nitroen Gasen verschiedener Zusammensetzung auch verschiedene Nitrosite erhält, schien es daher angezeigt, mit zwei in ihrer Zusammensetzung möglichst verschiedenen Gasgemengen zu arbeiten. Ich wählte, da mit Arsenik und Salpetersäure extremere Unterschiede zu erreichen sind als mit Stärke, Arsenik, auf das ich entweder  $HNO_3$  vom spez. Gew. 1,3 oder 1,4 einwirken ließ. Jede meiner vier Kautschukarten wurde also, roh und gereinigt, einmal mit der im ersten Falle und einmal mit der im zweiten Falle entwickelten salpetrigen Säure behandelt.

Dem vierten Punkt, der schon darum von Bedeutung schien, da ja auch H a r r i e s<sup>15)</sup>

erst nach einer umständlichen Reinigung konstante Werte für seine Nitrosite gefunden hatte, wurde insofern Rechnung getragen, als alle dargestellten Nitrosite in der von H a r r i e s vorgeschlagenen Weise gereinigt, der Reinigungsprozeß aber dabei sozusagen schrittweise durch Analysen und Schmelzpunktsbestimmungen kontrolliert wurde.

D e r f ü n f t e P u n k t wurde besonders bei Versuchen über den Zersetzungspunkt geprüft, worauf er nämlich von besonderem Einfluß zu sein scheint.

Die Versuche wurden mit vier Kautschukarten verschiedener Herkunft ausgeführt, und zwar mit einem Para, der, in Benzol in hellgelber Farbe löslich, mit Alkohol eine sehr schöne reine Fällung gibt, und mit drei anderen Kautschukarten, nämlich aus Liane Kappa (Uganda 1), ferner mit 2 Kongoarten, Mongalastreifen, Oberkongo und schwarzer Cassae Oberkongo.

Bei der Ausführung der Versuche ging ich also in folgender Weise vor:

Von den genannten vier Kautschukarten wurde stets dieselbe Menge (2 g) einmal des gereinigten, einmal des rohen Produktes in immer demselben Volumen Benzol (400 ccm) zur Quellung gebracht und mit den über  $P_2O_5$  getrockneten nitroen Gasen behandelt, die zunächst aus gekörnten glasigem Arsenik und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 unter mäßigem Erwärmen entwickelt, nach L u n g e im wesentlichen nur  $N_2O_3$  enthalten konnten (Methode H a r r i e s).

Das Einleiten des Gasstromes wurde nach der Fällung des Nitrosits bis zur Dunkelgrünfärbung der benzolischen Suspension fortgesetzt; nach eintägigem Stehen wurde das Nitrosit abfiltriert, auf dem Filter mit Benzol abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet, darauf gewogen.

Ein Teil davon wurde sodann noch im Vakuum bei ca. 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ohne irgendwelche Reinigung zur Analyse gebracht (Nitrosit 1). Ein anderer Teil wurde in Essigester gelöst (alle Nitrosite waren bis auf einen meist sehr geringen Rest darin löslich), aus dieser Lösung mit Essigester-Äther dreimal umgefällt, ebenso eingehend wie Nitrosit 1 getrocknet und analysiert (Nitrosit 2).

Ein dritter Teil endlich wurde auch in Essigester gelöst, in dieser Lösung nochmals mit salpetriger Säure behandelt und nun erst wie Nitrosit 2 gereinigt und getrocknet (Nitrosit 3).

Die Ergebnisse aller dieser Analysen, sowie die Resultate aus den Schmelzpunktsbestimmungen aller bisher besprochenen Nitrosite habe ich in einer Tabelle<sup>16)</sup> übersichtlich zusammengestellt. Es geht aus ihr hervor, daß sich die Nitrosite 1 aus gereinigtem Kautschuk in ihrer Zusammensetzung (im Mittel) von den Nitrosaten A l e x a n d e r s noch wenig unterscheiden. Bei fortgesetzter Reinigung aber steigt der Stickstoffgehalt der Nitrosite allmählich in demselben Maße, in dem ihr Kohlenstoffgehalt fällt, und die gefundenen Mittelwerte der Nitrosite 3 aus gereinigtem Kautschuk stimmen ganz auffallend mit den berechneten Werten des

<sup>14)</sup> Berl. Berichte 11, 1642 (1878).

<sup>15)</sup> Loc. cit.

<sup>16)</sup> Tafel 1.

von *Harries* beschriebenen Nitrosits c von der Formel  $C_{10}H_{15}N_3O_7$  überein.

Mittelwerte dieser Nitrosite aus gereinigtem Kautschuk:

Nitrosite 1	C 45,48	H 5,62	N 12,93
	2 C 43,31	H 5,64	N 13,43
	3 C 41,58	H 5,20	N 14,50
$C_{10}H_{15}N_3O_7$ ber.	C 41,52	H 5,23	N 14,53

Diese Übereinstimmung gewinnt dadurch noch an Bedeutung, daß die Maxima der Abweichungen der genannten Nitrosite 3 aus gereinigtem Kautschuk von ihrem Mittelwerte nicht hoch sind. Sie übersteigen im Gehalt an Kohlenstoff nicht 0,7%, in dem an Wasserstoff und Stickstoff nicht 0,3%.

Etwas schlechter stimmen die Nitrosite aus rohem Kautschuk mit der berechneten Formel überein. Daß die Nitrosite 1 in diesem Falle durchschnittlich etwas mehr Kohlenstoff und etwas weniger Stickstoff enthalten, als die aus denselben gereinigten Kautschukarten, ist ja weiter nicht wunderlich. Aber obwohl auch diese Nitrosite bei fortgesetzter Reinigung sich dem Nitrosit c ganz unverkennbar nähern, kann man sie eben doch nie so rein erhalten, wie die aus gereinigtem Kautschuk.

Mittelwerte dieser Nitrosite aus rohem Kautschuk:

Nitrosite 1	C 46,65	H 6,72	N 12,78
„ 2	C 44,92	H 5,86	N 13,62
„ 3	C 42,63	H 5,30	N 13,90
$C_{10}H_{15}N_3O_7$ ber.	C 41,52	H 5,23	N 14,53

Hand in Hand mit der Zunahme an Stickstoff und der Abnahme an Kohlenstoffgehalt aller Nitrosite bei der fortlaufenden Reinigung geht auch ein fortwährendes Ansteigen der Zersetzungspunkte.

Ich möchte gleich an dieser Stelle erwähnen, daß es durchaus nicht ganz leicht ist, die Zersetzungspunkte von Kautschuk-nitrositen genau festzustellen.

Erhitzt man nämlich diese Körper im Schmelzpunkttröhrchen, so beachtet man durchgehends bei allen Nitrositen, daß bei einer bestimmten Temperatur, scharf einsetzend eine merkwürdige, allerdings nicht sehr durchgreifende Veränderung mit dem Körper vorgeht. Er bräunt sich und wird unter geringer Volumenvergrößerung weich. Doch bleibt dieser Zustand dann bei weiterem Erhitzen einige Zeit konstant, und erst 10—20° höher beginnt das Nitrosit aufzuschäumen und steigt rasch im Röhrchen empor, bis sich endlich unter Zersetzung ein gelbbraunes Öl in kleinen Tröpfchen an den Wänden des Röhrchens abscheidet.

Die erste geringe Veränderung, die man allerdings weder als eine Zersetzung, noch als ein Schmelzen des Nitrosits bezeichnen kann, und die ich in der Folge kurz „Bräunung“ nennen will, habe ich der Vollständigkeit halber auch in die Tabelle aufgenommen, aber in Klammern gesetzt. Die anderen beiden Zahlen in den Tabellen sind die Temperaturangabe vom Beginne des Aufschäumens des Nitrosits bis zur Abscheidung der Tröpfchen, also die der eigentlichen Zersetzung.

Während nun die Bräunung bei den „Nitrositen 1“ der Tabelle 1 im Mittel bei 126° und die Zersetzung bei 140—147° eintritt, liegen diese Temperaturen bei den „Nitrositen 2“ bei 136 bzw. 148

bis 155° und bei den „Nitrositen 3“ durchschnittlich bei 143 bzw. 153—158°.

Dabei liegen die Bräunungs- und Zersetzungspunkte bei den Nitrositen aus ungeréinigtem Kautschuk — wie nicht anders zu erwarten — stets um einige Grade tiefer als die bei denselben Derivaten aus reinem Kautschuk. Bei den „Nitrositen 3“, aus diesem allein aber liegen die Mittelwerte der Bräunungstemperatur bei 146°, die der Zersetzungstemperatur bei 156—163°.

*Harries*<sup>17)</sup> nun gibt für sein „Nitrosit c“ den Zersetzungspunkt 158—163° an. Nach Analyse und Zersetzungspunkt habe ich also dieselben Werte gefunden, wie *Harries*, denn dieses „Nitrosit 3“ der gereinigten Kautschukarten ist ja völlig identisch mit dem „Nitrosit c“ nach *Harries*.

Weiter geht aus dem Ansteigen der Zersetzungspunkte des bis jetzt besprochenen Nitrosite — bei der von *Harries* vorgeschlagenen und von mir eingehaltenen Methode der Reinigung — schon deutlich hervor, daß die nicht oder nicht vollkommen gereinigten Produkte (Nitrosite 1 und 2) eben nicht reine Körper sind, daß diese aber sich bei weiterer Reinigung einem einheitlichen ziemlich scharf charakterisierten Körper nähern, eben jenem Nitrosit c,  $C_{10}H_{15}N_3O_7$ .

Es blieb nun noch die Frage zu beantworten, ob bei einer anderen Zusammensetzung der salpetrigen Säure — besonders bei einem höheren Gehalt an  $N_2O_4$  — aus dem Kautschukkohlenwasserstoff Nitrosite von anderer Zusammensetzung entstünden. Darum wurden, wie schon erwähnt, dieselben vier Kautschukarten roh und gereinigt nochmals mit salpetriger Säure behandelt, die aber diesmal aus Arsenik und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 hergestellt war. Auch diesmal wurden, analog dem früheren Vorgange, die Nitrosite 1, 2 und 3 in gleicher Weise bereitet, getrocknet und analysiert.

Die Resultate sind aus der Tabelle 2 ersichtlich. Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß auch die auf diese Weise hergestellten Nitrosite sich im allgemeinen in ihrer Zusammensetzung je nach dem Grade der Reinigung dem Nitrosit c nähern, wenn auch nicht in dem Maße wie die früher gewonnenen, und wenn auch gewisse Unregelmäßigkeiten dabei auftreten.

Der Kohlenstoffgehalt dieser Nitrosite ist im allgemeinen etwas höher, der Stickstoff etwas geringer als bei den erst besprochenen. Dabei treten aber die beiden merkwürdigen Erscheinungen auf, daß manche Nitrosite 3 viel weniger Stickstoff enthalten als die entsprechenden Nitrosite I<sup>18)</sup>, ferner, daß in einem Fall die Nitrosite aus rohem Kautschuk bessere Resultate geben als die aus dem gereinigten Produkt<sup>19)</sup>.

Diese Tatsachen lassen sich eben nur so erklären, daß bei der Einwirkung von  $N_2O_4$  auf den Kautschuk in erheblicherem Maße auch Nebenreaktionen eintreten, die man zu leiten oder wenigstens zu kontrollieren nicht ganz in der Hand hat.

<sup>17)</sup> loc. cit.

<sup>18)</sup> Siehe in Tabelle 2 Para gereinigt 2, 3 und Congo roh 1 und 2.

<sup>19)</sup> Siehe Tabelle 2 Liane Kappa roh und gereinigt 1, 2 und 3.

**Tafel I.**

Analysen und Zersetzungspunkte der Nitrosite, die durch Einwirkung von salpetriger Säure aus verdünnter Salpetersäure und Arsenik auf vier verschiedene Kautschukarten erhalten wurden.

Art des Kautschuks	Grad der Reinheit des Kautschuks	"Nitrosite I." (Nicht umgefällt, nur mit Benzol abgepreßt und getrocknet)			"Nitrosite II." (Dieselben Nitrosite dreimal mit Essigerest-Ather umgefällt)			"Nitrosite III." (Dieselben Nitrosite in Essigerest gelöst mit $\text{N}_2\text{O}_3$ behandelt, u. dreimal umgefällt)						
		Zersetzung u. Schmelzen			Zersetzung u. Schmelzen			Zersetzung u. Schmelzen						
		Analysen	N	C	H	Analysen	N	C	H	Analysen	N	C		
Para		roh	{ (125°) (134—142°) (128°)	12,38	47,04	5,82	{ (131°) (145—152°) (137°)	14,92	44,78	5,93	{ (136°) (151—159°) (146°)	14,47	43,38	5,28
		gereinigt	{ (143—150°) (126°)	12,13	45,31	5,09	{ (156—161°) (137°)	13,55	43,83	5,65	{ (157—163°) (137°)	14,38	42,39	5,41
Liane Kappa Uganda — heiß koaguliert		roh	{ (151—157°) (137°)	12,83	45,76	6,08	{ (152—159°) (139°)	12,43	45,43	5,73	{ (152—159°) (147°)	13,23	42,42	5,08
		gereinigt	{ (139—147°) (121°)	13,32	44,77	5,73	{ (149—159°) (128°)	13,45	42,76	5,71	{ (157—165°) (130°)	14,24	41,32	5,23
Oberkongo Mongala streifen		roh	{ (139—147°) (125°)	13,02	47,41	5,66	{ (139—145°) (143°)	13,06	44,65	5,82	{ (139—145°) (146°)	13,56	44,05	5,62
		gereinigt	{ (13,74) (146—151°)	13,74	44,90	5,43	{ (158—162°) (129°)	14,05	42,83	5,36	{ (159—163°) (142°)	14,41	40,76	4,82
Oberkongo schwarzer Cassa e		roh	{ (118°) (125—130°)	12,89	46,40	5,34	{ (135—141°) (139°)	14,08	44,81	5,98	{ (145—152°) (143°)	14,35	42,68	5,23
		gereinigt	{ (125°) (145—150°)	12,56	46,97	6,23	{ (139°) (153—160°)	13,90	43,35	5,73	{ (153—162°)	14,97	41,84	5,37

Art des Kautschuks	Grad der Reinheit des Kautschuks	"Nitrosite I." (Nicht umgefällt, nur mit Benzol abgepreßt und getrocknet)			"Nitrosite II." (Dieselben Nitrosite dreimal mit Essigerest-Ather umgefällt)			"Nitrosite III." (Dieselben Nitrosite in Essigerest gelöst mit $\text{N}_2\text{O}_3$ behandelt, u. dreimal umgefällt)						
		Zersetzung u. Schmelzen			Zersetzung u. Schmelzen			Zersetzung u. Schmelzen						
		Analysen	N	C	H	Analysen	N	C	H	Analysen	N	C		
Para		roh	{ (120°) (130—137°)	12,85	44,70	5,96	{ (129°) (143—148°)	14,03	44,94	6,54	{ (143°) (152—161°)	14,07	42,03	5,58
		gereinigt	{ (129°) (149—155°)	13,64	44,89	5,74	{ (136°) (150—158°)	14,71	43,55	5,89	{ (149°) (157—161°)	13,64	42,19	5,43

**Tafel II.**

Analysen und Zersetzungspunkte der Nitrosite, die durch Einwirkung von salpetriger Säure aus konzentrierter Salpetersäure und Arsenik auf vier verschiedene Kautschukarten erhalten werden.

Liane Kappa Uganda, heiß koaguliert . . . . .	roh	$\left\{ \begin{array}{l} (127^{\circ}) \\ 133-141^{\circ} \end{array} \right.$	12,26	42,54	5,69	$144-152^{\circ}$	11,91	42,34	5,55	$153-161^{\circ}$	13,35	41,19	5,04
	gereinigt	$\left\{ \begin{array}{l} (131^{\circ}) \\ 130-137^{\circ} \end{array} \right.$	15,44	46,85	5,92	$142-150^{\circ}$	12,20	45,79	5,85	$(141^{\circ})$	15,47	45,92	5,72
Oberkongo Mongalastreifen .	roh	$\left\{ \begin{array}{l} (129^{\circ}) \\ 141-149^{\circ} \end{array} \right.$	13,87	47,21	5,69	$132^{\circ}$	14,46	44,88	5,65	$145-152^{\circ}$	13,69	43,38	5,61
	gereinigt	$\left\{ \begin{array}{l} (134^{\circ}) \\ 145-151^{\circ} \end{array} \right.$	13,83	43,98	5,97	$137^{\circ}$	13,20	43,53	5,83	$(133^{\circ})$	14,04	42,31	5,58
Oberkongo schwarzer Cassae	roh	$\left\{ \begin{array}{l} (125^{\circ}) \\ 144-150^{\circ} \end{array} \right.$	12,47	46,53	5,97	$127^{\circ}$	13,80	45,87	6,44	$(139^{\circ})$	12,86	43,71	5,66
	gereinigt	$\left\{ \begin{array}{l} (136^{\circ}) \\ 151-156^{\circ} \end{array} \right.$	13,60	45,92	5,84	$149-154^{\circ}$	14,60	45,07	5,72	$150-155^{\circ}$	14,67	44,15	5,95

### Tafel III.

Ausbeute an Nitrosit bei Behandlung von vier Kautschukarten im rohen und gereinigten Zustand mit salpetriger Säure verschiedener Zusammensetzung.  
(Angewandte Menge von Kautschuk 2 g.)

Art des Kautschuks	Aus salpetriger Säure von geringen $N_2O_4$ Gehalt			Aus salpetriger Säure von großen $N_2O_4$ Gehalt		
	roh	gereinigt	roh	gereinigt	roh	gereinigt
Para . . . . .	4,18	4,34	4,00	4,19		
Liane Kappa Uganda . . . . .	4,05	4,35	4,10	4,15		
Ob. Kongo Mongalastreifen . . . . .	4,15	4,51	3,94	4,20		
Ob. Kongo schwarzer Cassae . . . . .	3,25	4,35	3,10	3,97		
Im Mittel:	3,90	4,38	3,78	4,13		

Berechnete Ausbeute nach Harries Nitrosit c . . . 4,25 g  
Berechnete Ausbeute nach Alexander Nitrosat . . . 3,99 g

Darauf ist aber schon früher von *Harries*<sup>20)</sup> ausdrücklich hingewiesen worden. Der Hauptsache nach scheinen diese Nebenreaktionen in Oxydationen zu bestehen, doch ließen sich die Oxydationsprodukte, die offenbar nicht in sehr bedeutender Menge auftreten, nicht fassen. Versuche, dieselben beim Umfällen der Nitrosite aus den Essigester-Ätherfiltraten zu isolieren, ergaben kein Resultat.

Daß aber Oxydationen tatsächlich eintreten, geht schon daraus hervor, daß, wie *Alexander* ganz richtig beobachtet hat, bei der Entstehung der Nitrosite sich auch Kohlensäure abspaltet, eine Erscheinung, die nachher noch näher besprochen werden wird.

Die Bräunungs- und Zersetzungspunkte, deren Höhe übrigens auch in dieser Reihe der Nitrosite mit der durch die Analyse festgestellten Reinheit der Substanz jeweils im Einklange stand, sind im Durchschnitt um einige Grade tiefer als in der zuerst besprochenen Reihe. Die besten Nitrosite zersetzen sich nämlich bei 157—161°; 163° wurden in keinem Falle erreicht.

Die erste Frage, die ich mir gestellt hatte, die Frage nämlich, warum *Alexander* bei der Nitrosierung von Kautschuk zu anderen Resultaten gekommen ist, als *Harries*, glaube ich also nach dem bis jetzt Besprochenen beantworten zu können. Ich führe seine abweichenden Resultate darauf zurück, daß er

1. den Kautschuk vorher nicht in derselben Weise gründlich gereinigt hat,

2. die entstandenen Nitrosite nicht so systematisch gereinigt hat, und

3. eine salpetrige Säure von anderer Zusammensetzung zur Anwendung brachte als *Harries*.

Damit beantwortet sich eigentlich auch schon die Frage, ob *Alexander* berechtigt war, in den von ihm erhaltenen Nitrosierungsprodukten des Kautschuks einen neuen Körper zu vermuten, ihnen den Namen „Nitrosate“ zu erteilen und ihnen die Formel  $C_3H_{12}N_2O_6$  zu geben. Ich habe ja gezeigt, daß alle, auch unter verschiedenen Umständen aus Kautschuk und salpetriger Säure hergestellten Reaktionsprodukte sich wahrscheinlich auf das Nitrosit c von *Harries* zurückführen lassen.

Aber *Alexander* hat seine Annahme auch auf das Auftreten von Kohlensäure bei der Reaktion gestützt und hatte ferner bei seinen „Nitrosaten“ wesentlich niedrigere Schmelzpunkte und Zersetzungspunkte beobachtet. Es schien daher erforderlich, auch diese Erscheinungen noch etwas eingehender zu untersuchen.

Zunächst wurde durch eine Reihe von qualitativen Versuchen festgestellt, daß beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Kautschuk in Chloroform tatsächlich  $CO_2$  sich abspaltet; diese Erscheinung trat um so deutlicher auf, — wie auch *Alexander* beobachtete — je konzentrierter die Salpetersäure war, aus der mit Arsenik die salpetrige Säure entwickelt wurde.

Sodann aber wurde durch zwei quantitative Versuche sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Menge der Kohlensäure, die dabei entsteht, eine so geringe ist, daß man diese Reaktion mit großer Sicherheit als eine Nebenreaktion bezeichnen kann.

In keinem der beiden quantitativen Versuche konnte mehr Kohlensäure nachgewiesen werden, als der Menge von 0,4% des im Kautschuk vorhandenen Kohlenstoffs entsprach, während, wenn die von *Alexander* aufgestellte Nitrosatformel richtig wäre, fast 9% Kohlenstoff als Kohlensäure hätte entweichen müssen.

Was nun die merkwürdig niedrigen Zersetzungspunkte der „Nitrosate“ *Alexander* betrifft, so schien es von Anfang an wahrscheinlich, daß sie mit der Darstellungsweise, besonders aber mit der Trocknung der Präparate in irgend einem Zusammenhang ständen. *Alexander* nimmt nämlich die Nitrosate in Aceton auf, verdampft die Lösung in einem Kölbchen und trocknet den hellbraunen, glasigen Rückstand bei 40° im Wasserstoffstrom.

Die Nitrosite haben nun aber die Eigenschaft, ihre Lösungsmittel außerordentlich zäh festzuhalten, und es erscheint daher fast unmöglich, daß *Alexander* in der von ihm angegebenen Weise seine Produkte wirklich trocken erhalten hat. Darauf weist auch der ganze Habitus seiner Substanzen hin; die Nitrosite sind nämlich in trockenem Zustand hellgelb oder grünlichgelb — in reinem Zustand fast weiß — aber immer ein undurchsichtiges zerreibliches Pulver. In Lösung freilich sind sie braunrot und behalten diese Farbe auch im trockenen Zustand so lange bei, als noch Spuren des Lösungsmittels darin vorhanden sind.

Verwendet man z. B. beim Umfällen eines Nitrosits mit Essigester-Äther zu wenig Äther, oder wäscht man dabei das abfiltrierte Nitrosit auf dem Filter nicht genügend mit Äther nach, so verwandelt es sich, auch wenn es sehr schön als hellgelbes Pulver ausgefallen war, auf dem Filter nach dem Abdunsten des Äthers unter dem Einfluß von etwas zurückgehaltenem Essigester in eine rotbraune Schmiede, die nur schwer zu trocknen ist.

Es wurde also folgender Versuch gemacht. Ein Nitrosit, das nach der von mir in Anwendung gebrachten Methode getrocknet, einen Bräunungspunkt von 143° und einem Zersetzungspunkt von 156—161° aufwies, wurde in Aceton gelöst, die Lösung nach der Methode *Alexander* in einem Kölbchen im Wasserstoffstrom verdampft und zweieinhalb Stunden bei 40° getrocknet. Dabei resultierte tatsächlich der von *Alexander* beschriebene hellbraune, lackartige Körper. Im Schmelzpunkttröhrchen erhitzt, schäumt dieser bei 96° plötzlich stark auf und stieg in dem Röhrchen empor. Dabei wurde er aber nicht dunkler, sondern heller und undurchsichtig, blieb aber nunmehr bei weiterem Erhitzen unverändert. Erst bei 143° — also fast 50° höher — trat Bräunung ein, bei 154—160° Zersetzung.

Derselbe Versuch wurde mit einem anderen Nitrosit wiederholt mit demselben Resultat.

Ich möchte daher die Vermutung aussprechen, daß *Alexander* das erste stürmische Aufschäumen des Nitrosits, daß ich für ein plötzliches Entweichen der letzten Reste des Lösungsmittels halte, für die Zersetzung des Nitrosits hielt. Keines der von mir dargestellten Nitrosite bräunte sich nämlich unter 115°, zersetzte sich unter 120°, und meist lagen diese Punkte besonders bei den reinen Nitrositen sehr wesentlich höher.

Zum Schluß möchte ich noch einiges ausführen

<sup>20)</sup> Berl. Berichte 38, 87—90 (1905).

über die Ausbeute an Nitrosit, die man bei der Darstellung dieses Körpers aus verschiedenem Kautschuk und mit salpetriger Säure von verschiedenen  $N_2O_4$ -Gehalt erzielt<sup>21)</sup>.

Daß man aus gereinigtem Kautschuk mehr Nitrosit erhält als aus rohem, liegt wohl auf der Hand und wurde auch von mir experimentell bestätigt. Wenig Einfluß auf die Ausbeute scheint die Herkunft des Kautschuks zu haben.

Mit salpetriger Säure von geringem Gehalt an  $N_2O_4$  erzielte ich durchschnittlich eine etwas höhere Ausbeute, als die Theorie erfordert. Mit salpetriger Säure, die viel Untersalpetersäure enthielt, war die Ausbeute etwas geringer als die nach der Formel berechnete.

Doch sind diese Unterschiede ebensowenig von Einfluß bei der Ausführung technischer Analysen wie die Frage, ob der Berechnung der Analyse, daß „Nitrosit“ nach *Harries* oder das Nitrosat *Allexanders* zugrunde gelegt werden müßte.

#### Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung möchte ich in den folgenden Sätzen nochmals kurz niederlegen.

1. Bei der Behandlung von rohem oder gereinigtem Kautschuk verschiedener Herkunft mit salpetriger Säure von verschiedenem Gehalt an  $N_2O_4$  erhält man Nitrosite, die zwar zunächst voneinander mehr oder minder verschieden sein können, sich aber alle auf denselben einheitlichen Körper, das von *Harries* beschriebene „Nitrosit“ zurückführen lassen.

2. Die Annahme *Allexanders* von der Existenz eines „Nitrosates“ mit der Formel  $C_9H_{16}N_2O_6$  erscheint nicht genügend gestützt.

3. Um aber das „Nitrosit“ rein zu erhalten, muß man sich genau an die von *Harries* angegebene Methode halten.

4. Für die Ausführung von technischen Analysen scheint es nicht sehr wesentlich zu sein, welche Zusammensetzung der nitrosen Gase man wählt, jedoch ist mit Rücksicht auf die konstantere Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge die Entwicklung des  $N_2O_3$  aus Arsenik und verd. Salpetersäure vorzuziehen.

Über die Darstellung der Nitrosite selbst, ihre Reinigung, Trocknung usw. habe ich das Wesentliche schon im vorhergegangenen mitgeteilt. Auch kann ich auf die hier schon mehrfach zitierten Angaben von *Harries* hinweisen, an die ich mich strikte gehalten habe.

Betonen möchte ich nur nochmals, daß es notwendig ist, beim Umfällen des Nitrosits aus Essigester-Äther genügende Mengen Äther zur Fällung zu benutzen und den Niederschlag auf dem Filter mit Äther mehrmals abzupressen, um möglichst alle Spuren von Essigester, die das Präparat nämlich verschmieren, zu entfernen.

Getrocknet wurden die Nitrosite bei der Temperatur des siedenden Benzols im Vakuum von 10—15 mm. Unter diesen Bedingungen genügen nach meinen Erfahrungen 5—6 Stunden.

Bei den Versuchen über die Abspaltung von Kohlensäure bei der Nitrosierung von Kautschuk überzeugte ich mich zunächst, daß die nitrosen Dämpfe, wie ich sie aus den mir zur Verfügung stehenden Reagenzien, dem Arsenik und der Salpetersäure herstellte, nur Spuren von  $CO_2$  enthielt.

Sodann ging ich zu qualitativen Versuchen betreffend Kohlensäureabspaltung aus dem Kautschuk über. Sie wurde in der Weise beobachtet, daß die aus der Kautschuklösung (natürlich Chloroformlösung) während der Reaktion abstreichenenden Gase zunächst in Waschflaschen mit Bariumhydroxyd geleitet wurden. Diese Bariumlösungen waren mit etwas Phenolphthalein als Indicator versetzt, so daß die Reaktion sofort unterbrochen werden konnte, wenn die Bariumlösung sauer reagierte, d. h., wenn entstandenes  $BaCO_3$  durch nachdrängende salpetrige Säure aufgelöst werden konnte.

Schon an einer Reihe derartiger qualitativer Versuche konnte man erkennen, daß Kohlensäure tatsächlich immer auftrat, und zwar um so mehr, je unreiner der Kautschuk war, und je größer der Gehalt der salpetrigen Säure an Untersalpetersäure war.

Zur Ausführung der quantitativen Versuche wurde der Gasentwicklungskolben A sowie die daran zur Trocknung angeschlossene Röhre mit  $P_2O_5$  zunächst ganz mit über Natronkalk geleitetem Wasserstoff gefüllt, sodann ein Zersetzungskolben mit sehr reiner Kautschuklösung (1,502 g Parakautschuk in 200 ccm Chloroform) angeschaltet. Die Kautschuklösung wurde bei dem ersten Versuche mit Eiswasser gekühlt. Das Abzugsrohr des Zersetzungskolbens stand in Verbindung mit einem U-Rohr, das in einer kräftigen Kältemischung stand. An das U-Rohr wurde, sobald es auch mit Wasserstoff gefüllt war, eine größere Waschflasche mit gut filtrierter, kalt gesättigter Bariumlösung geschaltet, die wieder mit einem Indicator versehen war.

In dem U-Rohr sollten sich mitgerissenes Chloroform und etwa überschüssige nitrose Gase kondensieren.

Sobald nun das ganze System mit Wasserstoff gefüllt war, wurde mit der Entwicklung der salpetrigen Säure im Gasentwicklungskolben begonnen.

Nach Beendigung der Nitrosierungsreaktion wurde noch eine Stunde lang ein Wasserstoffstrom durch die Nitrositsuspension, das U-Rohr und die Barytlösung geschickt, um alle Spuren von  $CO_2$  in die Barytlösung zu bringen. Hierauf wurde das darin abgeschiedene  $BaCO_3$  im Sauerstoffstrom filtriert, mit ausgekochtem Wasser gewaschen und im Platinringertiegel das Barium als Sulfat bestimmt.

Bei dem ersten Versuche wurde Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3, bei dem zweiten vom spez. Gew. 1,4 zur Entwicklung der salpetrigen Säure verwendet.

Im ersten Falle erhielt ich 0,0722 g  $BaSO_4$ , im zweiten 0,0997 g  $BaSO_4$ . Diese Menge entspricht einer Menge von 0,0037 g C im ersten und von 0,0051 g C im zweiten Falle. Da die angewandte Menge Kautschuk in beiden Fällen 1,502 g betrug, worin also 1,4 g Kohlenstoff vorhanden sind, so beträgt der Prozentsatz des im ersten Fall zu  $CO_2$  oxydierten Kohlenstoffes ca. 0,27%, im zweiten Falle 0,37%.

<sup>21)</sup> Siehe auch die Tabelle 3.