

nannt zunächst das *Pinigodin* der *Pinigodin*-gesellschaft m. b. H., Berlin und Würzburg, eine sirupartige Flüssigkeit, in der ein bis jetzt nicht bekanntes Glykosid *Pinigodin* enthalten sein soll. Außer diesem besteht das Produkt aus Malzextrakt, Zimt- und Holundersaft. Unter dem Namen *Plantagin* wird ein aus Spitzwegerich gewonnenes Arzneimittel zu demselben Zwecke empfohlen. Ein weiteres Keuchhustensmittel ist das *Coelucol* der *Coelucol*-gesellschaft m. b. H. in Dresden-A., über seine Zusammensetzung ist noch nichts bekannt geworden. Die *Droserin*-tabletten enthalten das peptonisierende Ferment und die sonstigen wirksamen Bestandteile der *Drosera*, der als Sonnentau bekannten „fleischfressenden“ Pflanze. Bei Keuchhusten sollen sie, in Milch genommen, eine günstige Wirkung zeigen. Sie werden von Dr. R. und Dr. O. Weil in Frankfurt a. M. hergestellt. Lediglich aus schwarzem Johannisbeersaft soll der von Otto Reichel in Berlin vertriebene Keuchhustensaft Marke *Medico* bestehen. Nach Dr. Berliner in Berlin-Reinickendorf wird mit gutem Erfolg *Chininsalbe* auf dem Wege durch die Nase, vermutlich auch durch zur Herabsetzung der Reflexerregbarkeit der Nasenrachenschleimhäute, zur Keuchhustentherapie verwendet. Ebenfalls auf Fermentwirkung wie bei *Drosera* soll die günstige Wirkung der *Pinguicula vulgaris*, des Fettkrautes, beruhen, die in Form eines Fluidextraktes mit Thymianextrakt ebenfalls empfohlen worden ist. Wie aus dem Thymian wird neuerdings auch aus dem verwandten *Quendel*, *Thymus serpyllum*, ein Präparat hergestellt, in dem als wirksame Bestandteile die Phenole Thymol und Carvacrol in Betracht kommen dürften.

(Schluß folgt.)

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

### 3. Mitteilung über Nitrosite.

Von Dr. PAUL ALEXANDER, Charlottenburg.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik Max Fränkel & Runge, Spandau)

In der schon vor mehreren Jahren veröffentlichten 2. Mitteilung über Nitrosite<sup>1)</sup> habe ich über Versuche zur Prüfung der Frage berichtet, ob außer dem Parakautschuk auch Kautschuksorten anderer Art und Herkunft bei der Nitrosierung quantitativ Verbindungen von der konstanten Zusammensetzung des Harriesschen Nitrosits „c“,  $(C_{10}H_{15}O_7N_3)_2$ , geben. Daß reiner Parakautschuk quantitativ in ein solches Nitrosit übergeht, erschien durch die früheren Untersuchungen von Harries<sup>2)</sup> einwandfrei festgestellt. Meine Untersuchungen hatten zu dem überraschenden Ergebnis geführt, daß unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen sowohl Parakautschuk, als auch die verschiedenartigsten anderen Kautschuksorten zwar Nitrosite von verhältnismäßig konstanter Zusam-

mensetzung geben, daß diese Zusammensetzung aber nicht die des Harriesschen Nitrosits „c“ ist.

Aus den Durchschnittswerten einer größeren Anzahl von Elementaranalysen berechnete ich für die bei den quantitativen Bestimmungen zur Wägung gebrachten Nitrosierungsprodukte die empirische Formel  $C_9H_{12}O_6N_2$ . Eine Verbindung von solcher Zusammensetzung kann aus dem Kautschukkohlenwasserstoff  $(C_{10}H_{16})_n$  nur entstehen, wenn bei der Nitrosierung Kohlenstoff in irgend einer Form abgespalten wird. Tatsächlich konnte ich den Beweis erbringen, daß im Verlauf der Nitrosierung  $CO_2$  entwickelt wird. In diesem Umstände, besonders aber in der Tatsache, daß sich die Bildung einer Verbindung  $C_9H_{12}O_6N_2$  aus der von Harries aufgestellten Konstitutionsformel des Kautschuks ungezwungen erklären ließ, glaubte ich, eine Bestätigung der empirischen Formel erblicken zu dürfen.

Die Schlußfolgerungen, welche ich aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen gezogen hatte, wurden zunächst von Harries selbst einer Kritik unterzogen<sup>3)</sup>. Harries erkannte meine Untersuchungen für die Beurteilung der Frage nach der Verwendbarkeit der Nitrositmethode für die Kautschukanalyse als nützlich an, verwarf sie aber dagegen, daß zu weit gehende Schlüsse aus dem von mir beigebrachten experimentellen Material gezogen werden. Gleichzeitig teilte Harries mit, daß auf seine Veranlassung eine umfassende Experimentaluntersuchung von Otto Gottlob ausgeführt worden sei, welche den Zweck verfolgte, die scheinbaren Widersprüche zwischen den früheren Untersuchungen von Harries und den meiningen aufzuklären. Alle Befunde von Gottlob sollten nun so zugunsten der Harriesschen Auffassung sprechen, daß Harries sich für berechtigt hielt, jede weitere Diskussion für unnötig zu erklären. Ich bin dieser Meinung bisher nicht entgegengetreten und habe dadurch einem anderen Schüler von Harries, der in jüngerer Zeit die Bestimmung des Kautschuks als Nitrosit zum Gegenstand einer umfassenden Untersuchung gemacht hat<sup>4)</sup>, ein scheinbares Recht gegeben, meine „Bedenken“ als durch Gottlob völlig entkräftet zu erklären<sup>5)</sup>.

<sup>3)</sup> Diese Z. 20, 1969 (1907).

<sup>4)</sup> Otto Korneck, Gummiztg., 25, 77.

<sup>5)</sup> Korneck sagt: „Als dann Alexander (Gummiztg. 19, 375; Berl. Berichte 38, 181) gelegentlich einer Nachprüfung der jetzt allgemein verlassenen Dinitromethode Webers auf einige Unklarheiten bzgl. des Nitrosits c aufmerksam machte, gelang es Gottlob, die geäußerten Bedenken vollkommen zu entkräften.“ Die Behauptung, daß ich „gelegentlich einer Nachprüfung der Dinitromethode Webers“ auf „Unklarheiten bzw. des Nitrosits c“ aufmerksam gemacht hätte, ist unrichtig. Von „Unklarheiten“ betreffs des Nitrosits c“ könnte nur mit Bezug auf meine 2. Mitteilung (Gummiztg. 21, 727; Berl. Berichte 40, 1070) gesprochen werden, und diese 2. Mitteilung war es auch, welche den Anlaß zu den Gottlobschen Untersuchungen gegeben hat. Diese allein in Betracht kommende Arbeit zitiert Korneck aber überhaupt nicht. Aus dem Umstände, daß Korneck den Inhalt meiner Abhandlungen über die Kautschuknitrosite so unrichtig und unvollkommen wiedergibt, darf wohl geschlossen werden, daß er sie gar nicht kennt. Das Recht, über meine ihm

<sup>1)</sup> Diese Z. 20, 1355 (1907).

<sup>2)</sup> Berliner Berichte 34, 2991; 35, 3256, 4429; 36, 1937.

In Wirklichkeit verhält sich die Sache wesentlich anders. Ich werde im folgenden zeigen, daß die Ausführungen von Gottlob in verschiedenen bedeutungsvollen Punkten anfechtbar sind, und daß Harries keine Veranlassung hat, die Reaktion zwischen Kautschuk und Salpetrigsäuregas als durch seine und seiner Schüler Untersuchungen völlig aufgeklärt zu betrachten. Wenn ich mehrere Jahre lang mit meiner Entgegnung gewartet habe, so geschah es deshalb, weil ich mich der Hoffnung hingab, mehr positives Material zur Aufklärung dieser interessanten und für die Erforschung des Kautschuks zweifellos sehr bedeutungsvollen Reaktion beibringen zu können. Leider hat sich diese Hoffnung bisher nicht verwirklichen lassen, zum Teil weil sich der Reaktionsverlauf als weitwickelter erwiesen hat, als nach den früheren Untersuchungen angenommen werden konnte, zum Teil aber auch deshalb, weil andere Aufgaben mich daran hinderten, mich mit genügendem Zeitaufwand der Lösung dieser Fragen zu widmen. Noch immer bin ich mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt, glaube aber das bisher vorliegende Material der Veröffentlichung nicht länger vorenthalten zu dürfen.

Die Ergebnisse der Gottlobschen Untersuchungen sind in einer Inaugural-Dissertation (Kiel 1908) niedergelegt und auch in dieser Zeitschrift<sup>6)</sup> ausführlich veröffentlicht worden. Als Zweck seiner Untersuchungen gab Gottlob die Beantwortung der Fragen an, warum ich bei meinen Untersuchungen „zu anderen Resultaten gekommen bin, als Harries“, und ob ich berechtigt gewesen sei, in meinen Reaktionsprodukten einen neuen einheitlichen Körper  $C_6H_{12}O_6N_2$  anzunehmen. Schon diese Art der Fragestellung kann ich nicht als richtig anerkennen. Ich hatte in meiner Veröffentlichung deutlich genug darauf hingewiesen, daß durch den Zweck meiner Untersuchungen bedingte Verschiedenheiten zwischen den von Harries und von mir gewählten Versuchsbedingungen bestanden, welche als Ursache der verschiedenartigen Versuchsergebnisse angesehen werden konnten. Meine Untersuchungen waren deshalb mit den früheren von ganz anderen Gesichtspunkten aus unternommenen Untersuchungen von Harries überhaupt nicht direkt vergleichbar. Allerdings haben meine Versuche der Vermutung Raum, daß auch unter den von Harries bei seinen Untersuchungen des Parakautschuks eingehaltenen Versuchsbedingungen der Reaktionsverlauf nicht ganz den Annahmen von Harries entsprechen könnte. Ich hatte aber klar zum Ausdruck gebracht, daß aus dem bis dahin von mir beigebrachten Versuchsmaterial eine solche Schlußfolgerung nicht ge-

unbekannten Arbeiten ein Urteil abzugeben, muß ich Korneck absprechen. Harries selbst hat zweifellos in dem Umstande, daß ich bisher geschwiegen habe, keine Bestätigung seiner Anschauungen erblickt, denn er sagt in einer Polemik gegen Fendler, die sich an die Korneck'sche Veröffentlichung anschloß (Gummiztg. 25, 425): „Den Standpunkt von Fendler, daß, wenn man schweigt, man seine Zustimmung ausdrückt, kann ich nicht als allgemein gültig anerkennen, in akademischen Kreisen herrscht er jedenfalls nicht.“

<sup>6)</sup> 20, 2213 (1907).

zogen werden dürfe, daß es vielmehr zur Entscheidung dieser Frage weiterer Versuche unter genauester Einhaltung der von Harries angegebenen Versuchsbedingungen bedürfe. Ich hatte die Absicht zu erkennen gegeben, solche Versuche auszuführen, und erst nach Veröffentlichung meiner neuen Versuchsergebnisse hätte eventuell von Widersprüchen zwischen den Harries'schen Angaben und den meinigen gesprochen werden können. Daß Harries die Veröffentlichung der von mir angekündigten neuen Untersuchungen nicht abgewartet hat, bevor er sich selbst mit den durch meine Untersuchungen aufgerollten Fragen beschäftigte, ist verständlich; denn er mußte als erster Erforscher dieser Reaktion ein besonderes Interesse an der völligen Aufklärung des Reaktionsverlaufes nehmen. Die Fragestellung hätte aber zur Zeit, als Harries meine Versuche nachprüfen ließ, etwa die folgende sein müssen:

1. Entspricht der Reaktionsverlauf bei den Harries'schen Versuchsbedingungen den Annahmen von Harries?

2. Entspricht der Reaktionsverlauf bei den von Alexander eingehaltenen Versuchsbedingungen den Annahmen Alexanders?

3. Ist die Reaktion zwischen Kautschuk und Salpetrigsäuregas für die quantitative Bestimmung der Kautschuksubstanz verwertbar?

Es soll im folgenden erörtert werden, wie weit die Gottlob'schen Untersuchungen über diese Fragen Auskunft geben, und im Anschluß daran die Ergebnisse meiner eigenen späteren Untersuchungen beschrieben werden.

Bedingen geringe Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen bei der Einwirkung nitroser Gase auf Kautschuk einen wesentlichen Unterschied im Reaktionsverlaufe?

Nach den Ausführungen Gottlobs bin ich bei meinen Versuchen von den von Harries angegebenen Versuchsbedingungen abgewichen, 1. in der Vorbehandlung des verwendeten Kautschuks, 2. in der Wahl des Lösungsmittels, 3. in der Darstellung der nitrosen Gase, 4. in der Reinigung der Reaktionsprodukte und 5. in der Trocknung der Substanz. Den Einfluß aller dieser Faktoren auf den Reaktionsverlauf hat Gottlob untersucht, er faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen in dem folgenden Satze zusammen:

„Bei der Behandlung von rohem oder gereinigtem Kautschuk verschiedener Herkunft mit salpetriger Säure von verschiedenem Gehalt an  $N_2O_4$  erhält man Nitrosite, die zunächst voneinander mehr oder minder verschieden sein können<sup>7)</sup>, sich aber alle auf denselben einheitlichen Körper, das von Harries beschriebene „Nitrosit c“ zurückführen lassen.“

Dieser Satz gibt keine klare Auskunft über die Frage, ob die von Gottlob angeführten Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen Veranlassung zu prinzipiellen Unterschieden im Reaktionsverlauf geben. Prüft man diese Frage an dem von Gottlob beigebrachten Versuchsmaterial, so muß man sie entschieden verneinen.

<sup>7)</sup> Im Original ungesperrt gedruckt.

Gottlobs „Nitrosite I“, d. h. die Produkte, welche nicht durch wiederholtes Umfällen aus Essigester mit Äther gereinigt wurden, weisen bei allen Versuchsreihen eine Zusammensetzung auf, welche, wie Gottlob selbst hervorhebt, weit weniger von den von der Formel  $C_9H_{12}O_6N_2$  verlangten, als von den Werten für das Harriessche Nitrosit „c“ abweichen. Die Abweichungen von den für das Nitrosit „c“ berechneten sind nicht unerheblich. Wenn sie, wie Gottlob annimmt, durch die Gegenwart von Nebenprodukten veranlaßt werden, so kann die Menge dieser Nebenprodukte nicht so gering sein, daß sie für die Beurteilung des quantitativen Reaktionsverlaufes unberücksichtigt bleiben können. Dies wird weiter durch die Zusammensetzung bestätigt, die Gottlob bei seinen Nitrositen II ermittelt hat. Auch nach dreimaligem Umfällen aus Essigester und Äther weisen die Produkte eine von den Werten für das Harriessche Nitrosit „c“ noch beträchtlich abweichende Zusammensetzung auf. Erst die Nitrosite III, d. h. die Produkte, welche in Essigester nochmals mit  $N_2O_3$  behandelt und dann dreimal aus Essigester und Äther umgefällt wurden, zeigen die Zusammensetzung des Nitrosits „c“. Zur besseren Übersicht seien die von Gottlob angegebenen Mittelwerte der Nitrosite aus gereinigtem und rohem Kautschuk hier nochmals aufgeführt. Es sind dies die Produkte, welche unter den als „Methode Harries“ bezeichneten Versuchsbedingungen erhalten wurden:

Gottlobs Mittelwerte der Nitrosite, dargestellt aus gereinigtem Kautschuk mit nitrosen Gasen aus  $HNO_3$  (D. 1,3) und Arsenik.

Nitrosite	I	C 45,48	H 5,62	N 12,93
„	II	C 43,31	H 5,64	N 13,43
„	III	C 41,58	H 5,20	N 14,50
$C_9H_{12}O_6N_2$ ber.		C 44,26	H 4,92	N 11,47
$C_{10}H_{15}O_7N_3$ „		C 41,52	H 5,23	N 14,53

Es muß demnach aus den Gottlobschen Untersuchungen zweifellos geschlossen werden, daß auch unter den nach Gottlob für die Bildung des Nitrosits c günstigsten Versuchsbedingungen Gemische entstehen, die nur zum Teil Harriessches Nitrosit c sind. Über die für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes wichtigste Frage, eine wie große Menge des Gemisches als Nitrosit „c“ anzusehen ist, geben aber die Gottlobschen Untersuchungen an keiner Stelle Auskunft. Allerdings veröffentlicht Gottlob eine Tafel III, in welcher die Ausbeute an Nitrosit bei Behandlung von vier Kautschukarten im rohen und gereinigten Zustande mit salpetriger Säure verschiedener Zusammensetzung angegeben ist. Aus Gottlobs Angaben geht aber nicht deutlich hervor, was für Nitrosite dies sind. Die Nitrosite III, die nach Gottlob die genaue Zusammensetzung des Harriesschen Nitrosits „c“ besitzen, können es auf keinen Fall sein; denn die Fällung aus Essigesterlösung mit Äther verläuft, wie Harries selbst wiederholt hervorgehoben hat, keineswegs quantitativ<sup>8)</sup>. Da sich nun keinerlei andere Angaben

über diese zur Wägung gebrachten Nitrosite finden, so muß angenommen werden, daß es die Produkte sind, deren Gewinnung Gottlob bei der allgemeinen Beschreibung seiner Versuche in der folgenden Weise schildert:

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

Da die Nitrosite I Anteile der so gewonnenen Produkte sind, die noch weiter im Vakuum bei ca. 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden, müssen die zur Wägung gebrachten Nitrosite noch weniger rein gewesen sein als die Nitrosite I, und da die letzteren bei der Elementaranalyse mit dem Nitrosit c keine übereinstimmenden Werte gaben, können selbstverständlich aus dem Umstande, daß das Gewicht dieser unreinen Produkte nahezu mit dem nach der Formel des Harriesschen Nitrosits c berechneten übereinstimmen, keinerlei Schlußfolgerungen auf die Zusammensetzung der bei der Reaktion entstehenden Gemische gezogen werden.

Prüft man nun unter Berücksichtigung des Umstandes, daß Gottlob auch unter den für die Bildung des Harriesschen Nitrosits c günstigsten Bedingungen diese Verbindung zweifellos nicht quantitativ erhalten hat, die Ergebnisse der von Gottlob unter etwas abweichenden Versuchsbedingungen ausgeführten Versuche, so kann man aus diesen nur den Schluß ziehen, daß ein prinzipieller Unterschied im Reaktionsverlauf nicht besteht, daß vielmehr nur die quantitative Zusammensetzung der Produktgemische bei etwas abweichenden Versuchsbedingungen, insbesondere bei verschiedenem  $N_2O_4$ -Gehalt des Salpetersäuregases, etwas schwanken kann.

Harries hat aber aus den Ergebnissen der Gottlobschen Untersuchungen, wie oben schon erwähnt, ganz andere Folgerungen gezogen. Alle Befunde Gottlobs sprechen nach Harries so zugunsten seiner früheren Anschauungen, daß er eine weitere Diskussion für nicht nötig erachtete. Um die Berechtigung dieses Standpunktes zu prüfen, muß man sich vergegenwärtigen, was eigentlich die früheren Anschauungen von Harries waren. Aus den vor den meinigen erschienenen Veröffentlichungen von Harries geht einwandfrei hervor, daß Harries der Meinung war,

1. daß unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen das Nitrosit c entsteht;
2. daß dieses Nitrosit c quantitativ entsteht;
3. daß mehrfaches Lösen des Ausgangsmaterials in Benzol und Fällen mit Alkohol nach wiederholter Extraktion mit Aceton (Harriessche Reinigungsmethode) für die Darstellung des Nitrosits nicht unbedingt erforderlich ist, und
4. daß auch die nicht mehrfach aus Essigester mit Äther umgefällten Reaktionsprodukte in einer für analytische Zwecke ausreichenden Weise die Zusammensetzung des Nitrosits c besitzen.

tativ, und man darf aus der Menge des wiedergewonnenen Nitrosits nicht auf die ursprünglich vorhandene Kautschukmenge schließen.“

<sup>8)</sup> Berl. Berichte 36, 1941 sagt Harries: „Zu bemerken ist, daß man das Nitrosit, welches mit Aceton gelöst ist, durch absoluten Äther ausfällen kann; jedoch ist diese Fällung nicht quan-

Die Anschauungen 2—4 hat Harries in seinen Veröffentlichungen nicht direkt zum Ausdruck gebracht, sie gehen aber unzweideutig aus dem Vorschlage von Harries hervor, das Nitrosit c als Grundlage für analytische Bestimmungen der Kautschuksubstanz zu benutzen. Wäre Harries der Meinung gewesen, daß es für die Darstellung des Nitrosits c von ausschlaggebender Bedeutung sein könnte, von wiederholt aus Chloroform mit Alkohol ausgefällt und mit Aceton extrahiertem Kautschukmaterial auszugehen, und hätte er an der Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte gezweifelt, dann hätte er auch die Verwendbarkeit des Nitrosits c für analytische Zwecke für ausgeschlossen ansehen müssen; denn es liegt ohne weiteres auf der Hand, daß solche nicht quantitativ verlaufende Reinigungsmethoden bei analytischen Methoden nicht angewendet werden können, und daß der Reaktionsverlauf so weit aufgeklärt sein muß, daß eine sichere Grundlage für die Berechnung der Analysenresultate vorhanden ist. An der Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte scheint Harries bei Beginn seiner Versuche noch Zweifel gehegt zu haben; denn er sagt in der ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand<sup>9)</sup>:

„Ich würde es nicht unternehmen, diese Substanz (das Nitrosit c) als einheitliches Individuum anzusprechen, wenn nicht die Versuche über Myrcen merkwürdige Stützpunkte dafür geliefert hätten.“

Dagegen sagt Harries in der zweiten Mitteilung<sup>10)</sup>:

„Durch die mitgeteilten Tatsachen ist festgestellt, daß der Parakautschuk  $(C_{10}H_{16})_x$  unter bestimmten Bedingungen nur in ein nitrosiertes Produkt  $\frac{1}{2}(C_{10}H_{16}O_7N_3)_2$  übergeht, . . .“

Daraus geht hervor, daß Harries zu dieser Zeit an der Einheitlichkeit der Nitrosierungsprodukte nicht mehr zweifelte. Daß aber Harries auch der Überzeugung war, daß unter Bedingungen, wie sie für analytische Bestimmungen in Betracht kommen können, das Nitrosit „c“ quantitativ gebildet wird, geht einwandfrei aus den Ausführungen in der dritten Mitteilung<sup>11)</sup> hervor, wo er das Nitrosit „c“ als Grundlage für quantitative Bestimmungen empfahl und vorläufige Versuche nach dieser Richtung hin beschrieb. Später scheinen allerdings wieder Bedenken bei Harries aufgetreten zu sein; denn in dem Vortrage, den er am 24./5. 1907, kurze Zeit nach dem Erscheinen meiner zweiten Mitteilung, auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Danzig hielt, sagt Harries<sup>12)</sup>:

„Ich war damals in der Ansicht befangen, daß der Kautschuk ein Abkömmling der sogenannten aliphatischen Terpene, Kohlenwasserstoffe mit offener Kette, sei, und wurde darin bestärkt, als ich aus einem Polymerisationsprodukt des Myrcens,  $C_{10}H_{16}$ , dem sogenannten Dimyrcen, mit salpetriger Säure ein ganz ähnliches Nitrosit wie aus Kautschuk erhielt. Es hat sich aber später gezeigt, daß die Nitrosite aus Kautschuk und Dimyrcen zwar ähnlich, aber nicht identisch sind. Mein

Wunsch, das Kautschuknitrosit weiter abzubauen, ging nicht in Erfüllung. Ja es ist bisher nicht einmal der exakte Nachweis gelungen, daß das sogenannte „Nitrosit“ ein einheitlicher Körper ist.“<sup>13)</sup>

Dieser exakte Nachweis für die Einheitlichkeit des Nitrosits „c“, den Harries in jenem Vortrage als nicht geführt bezeichnet, ist von Harries oder seinen Schülern auch in der folgenden Zeit nicht erbracht worden. Es muß vielmehr in Anbetracht des Umstandes, daß Harries alle seine früheren Anschauungen als durch die Gottlobschen Untersuchungen in vollem Umfange bestätigt erklärt hat, scharf hervorgehoben werden, daß besonders die Tatsache, daß Gottlob bei seinen Nitrositen I und II beträchtliche Abweichungen von den Werten des Nitrosits „c“ ermittelt hat, deutlich gegen die quantitative Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung des Harriesschen Nitrosits „c“ spricht.

## II.

Entspricht der Reaktionsverlauf bei den von Alexander eingehaltenen Versuchsbedingungen den Annahmen Alexanders?

Meine Annahme, daß bei der Einwirkung nitroser Gase auf Kautschuk unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen eine Verbindung von der Formel  $C_9H_{12}O_6N_2$  gebildet werde, stützte sich einerseits auf die Ergebnisse einer größeren Anzahl von Elementaranalysen und andererseits auf die Beobachtung, daß bei der Reaktion  $CO_2$  abgespalten wird. Gegen die Bewertung meiner Elementaranalysen hat Harries eingewendet, daß ich keine genügende Reinigung der Reaktionsprodukte vorgenommen hätte, um aus den Ergebnissen der Elementaranalysen auf die Bildung einer einheitlichen Verbindung schließen zu können. Dieser Einwand ist zweifellos berechtigt, doch ist zu bedenken, daß ich nicht von der Absicht ausgegangen war, den Reaktionsverlauf aufzuklären, und daß eine Reinigung der Reaktionsprodukte dem Zweck meiner Untersuchungen direkt widersprochen hätte. Wollte ich doch ausschließlich Klarheit darüber gewinnen, ob unter Versuchsbedingungen, wie sie für analytische Prüfungen in Betracht kommen, die Zusammensetzung der Nitrosite genügend genau der des Harriesschen Nitrosits „c“ entspricht. Wenn ich nun auch zugeben muß, daß ich bei der Bewertung meiner Versuchsergebnisse dem Umstande nicht genügend Rechnung getragen habe, daß die von mir analysierten Produkte nicht vollkommen rein waren, so glaube ich doch, daß der von mir geführte Nachweis der Entwicklung von  $CO_2$  und die Ungezwungenheit, mit der sich die Bildung einer Verbindung von der von mir vermuteten Zusammensetzung aus der Harriesschen Kautschukformel erklären ließ, starke Stützen meiner Annahme bildeten. Ich vermute deshalb, daß gerade der letztere Umstand Harries dazu veranlaßt hat, eine so eingehende Nachprüfung meiner Versuche vornehmen zu lassen. Gottlob hat nun meine Beobachtung der Abspaltung von  $CO_2$  zwar bestätigen können, nach seinen quantitativen Ver-

<sup>9)</sup> Berl. Berichte 35, 3263 (1902).

<sup>10)</sup> Berl. Berichte 35, 4431 (1902).

<sup>11)</sup> Berl. Berichte 36, 1939 (1903).

<sup>12)</sup> Diese Z. 20, 1265 (1907).

<sup>13)</sup> Im Original ungesperrt gedruckt.

suchen ist aber die Menge des gebildeten  $\text{CO}_2$  so gering, daß sie auf unbedeutende Nebenreaktionen zurückgeführt werden muß. Wir werden uns mit diesen Versuchen Gottlobs näher befassen müssen. Bevor dies geschieht, möchte ich aber einen Fehler berichtigen, der für meine Folgerungen von verhängnisvoller Bedeutung geworden ist, und von Gottlob nicht nur übersehen, sondern sogar wiederholt worden ist. In meiner kurzen Mitteilung in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft<sup>14)</sup> hatte ich folgendes ausgeführt:

„Die Gewichtsmengen  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ , die aus 1 g der mit Aceton erschöpfend extrahierten Probe erhalten wurden, schwankten zwischen 1,9950 und 2,3263 g. Das Mittel beträgt 2,1071 g, während sich für  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  1,9984 g, dagegen für das Harriessche Nitrosit  $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_3)_2$  2,1250 g berechnen. Bei der Bestimmung des Reinkautschukgehaltes von Rohkautschuksorten mit Hilfe der Nitrosite kann es deshalb das Resultat nicht wesentlich beeinflussen, ob bei den gewählten Versuchsbedingungen Harriessches Nitrosit „c“ oder ein Produkt von der von mir ermittelten Zusammensetzung gebildet wird, da in beiden Fällen etwa die doppelte Menge Nitrosit entstehen muß.“

Diese Angabe bestätigt Gottlob<sup>15)</sup> mit den folgenden Worten:

„Das Nitrosit „c“ nach Harries würde 2,1250 g, der Körper  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  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.“

Meine Angabe, daß der Körper  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  1,9984 g Ausbeute aus 1 g Kautschuk verlange, beruht aber auf einer irrtümlichen Berechnung. Die richtige Zahl ist „1,7941 g“, und dieser Wert ist auch in meiner ausführlicheren Abhandlung<sup>16)</sup> angegeben worden. Hier aber findet sich wieder die unzutreffende Angabe, daß die Differenz zwischen der berechneten Zahl und dem gefundenen Mittelwert 2,1071 nur gering sei. Da in Wirklichkeit die Abweichung des Mittelwertes vom theoretischen annähernd 17,5% beträgt, also keineswegs gering ist, muß ich annehmen, daß ich auch hier ursprünglich den unrichtig berechneten Wert zugrunde gelegt hatte. Die niedrigste bei meinen Versuchen ermittelte Ausbeute von 1,9950 g liegt aber noch um ca. 11,2% über dem theoretisch ermittelten Werte, so daß meine eigenen Ausbeutebestimmungen stark gegen die quantitative Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  sprechen. Es könnte deshalb überhaupt nur die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß neben anderen Reaktionsprodukten auch eine Verbindung von der von mir angenommenen Zusammensetzung entsteht. Ich habe nun in der seit der Veröffentlichung der Gottlobschen Untersuchungen verflossenen Zeit ein großes Maß experimenteller Arbeit aufgewendet, um die neben dem Nitrosit „c“ auftretenden Reaktionsprodukte näher zu untersuchen, und im besonderen, um zu prüfen, ob nicht eine Verbindung von der Zu-

sammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  im reinen Zustande isoliert werden kann. Auf alle diese Versuche will ich hier nicht näher eingehen, weil sie zu keinem positiven Ergebnis geführt haben. Wohl aber muß ich zeigen, warum diese Versuche auch nach der Veröffentlichung der Gottlobschen Arbeit noch erforderlich waren. Den einen Punkt, daß die Ergebnisse der Gottlobschen Versuche die quantitative Bildung des Nitrosits „c“ nicht erweisen, habe ich schon hervorgehoben. Dies allein hätte Veranlassung geben müssen, den Reaktionsverlauf nach der quantitativen Seite hin genau zu prüfen. Eine weitere Veranlassung hierzu bot aber der Umstand, daß in der Frage der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung die Angaben Gottlobs sich als vollkommen unzutreffend erwiesen. Quantitative Versuche nach dieser Richtung hin hatte ich vor der Veröffentlichung der Gottlobschen Untersuchungen überhaupt nicht ausgeführt. Es war mir aber ohne weiteres klar, daß die Versuche Gottlobs keine ausreichende Stütze für die Annahme geben, daß die auftretende  $\text{CO}_2$ -Entwicklung durch geringfügige, den quantitativen Reaktionsverlauf nicht beeinflussende Nebenreaktionen veranlaßt werde. Aus der Beschreibung, welche Gottlob von seinen Versuchen gibt, ist zu erkennen, daß er als „Beendigung der Nitrosierungsreaktion“ den Zeitpunkt ansieht, an welchem das das Nitrosit suspendiert enthaltende Chloroform dunkelgrün gefärbt erscheint, d. h. mit nitrosen Gasen vollkommen gesättigt ist. Über diesen Zeitpunkt hinaus hat Gottlob nur eine Stunde lang das Einleiten von Wasserstoff bzw. das Auffangen der abziehenden Gase in Barytlösung fortgesetzt. Schon bei seinen ersten Versuchen hat aber Harries die Beobachtung gemacht, daß gerade bei längerem Stehen der Nitrositsuspension Gasentwicklung auftritt. Er sagt in seiner 1. Mitteilung<sup>17)</sup>:

„Das unlösliche Nitrosit  $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_3)_2$  verhält sich sehr eigentümlich, wenn es in wasserfreiem Benzol suspendiert während 2—3 Tagen mit einem großen Überschuß an gasförmiger salpetriger Säure behandelt wird. Man beobachtet Gasentwicklung und allmähliche Veränderung seines physikalischen Charakters.“

Diese Gasentwicklung beweist, daß die beim Stehen des Nitrosits mit überschüssigem Salpetrigsäuregas fortschreitende Reaktion nicht in einer einfachen Addition besteht. Wäre dies der Fall, so müßte die Konzentration der Lösung an Salpetrigsäuregas abnehmen, und es wäre um so weniger Veranlassung zur Abgabe nitroser Gase gegeben, als die Suspensionsflüssigkeit während des Stehens sich abkühlt und dadurch ihre Aufnahmefähigkeit für die nitrosen Gase erhöht. Wenn trotzdem eine Gasentwicklung stattfindet, so kann diese, wenn nicht durch die Bildung von  $\text{CO}_2$ , nur dadurch veranlaßt werden, daß während des Stehens das im Suspensionsmittel gelöste  $\text{N}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu sehr wenig löslichem NO oder gar zu  $\text{N}_2$  reduziert wird. Es muß deshalb auf jeden Fall das in der Nitrositsuspension gelöste Gas eine Oxydation des Nitrosits bewirken. Vergewärtigt man sich nun die Erklärung, die ich in meiner früheren Mit-

14) Berl. Berichte **40**, 1075 (1907).

15) l. c. 2215.

16) l. c. 1359.

17) Berl. Berichte **35**, 3258 (1902).

teilung vom Reaktionsverlauf gegeben habe, so muß es einleuchtend erscheinen, daß man erst in den letzten Stadien der Reaktion die Entwicklung reichlicherer Mengen  $\text{CO}_2$  erwarten kann. Ich nahm seinerzeit an, daß das erste Stadium der Reaktion in einer Addition von  $\text{NO}_2$ -Gruppen bestehe, daß dieser Additionsreaktion eine Oxydation von  $\text{CH}_3$ -Gruppen folge, und daß in einem dritten Stadium der Reaktion  $\text{CO}_2$  aus einer bei der Oxydation entstandenen labilen Carbonsäure abgespalten werde. Genau dieser Vorstellung entsprechen nun die Vorgänge, die ich bei meinen Versuchen zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Kohlendioxyds beobachten konnte. Während der ersten Stunden des Einleitens von Salpetrigsäuregas in die Kautschuklösung ist im vorgelegten Barytwasser auch nicht die geringste Trübung bemerkbar. Erst wenn in der Suspension kein unveränderter Kautschuk mehr wahrnehmbar ist, und sich die Suspensions-

flüssigkeit durch das aufgenommene Salpetrigsäuregas schon dunkel zu färben beginnt, beginnt ganz allmählich im vorgelegten Barytwasser die Abscheidung von Carbonat. Es hängt nun ganz von der Schnelligkeit des Einleitens von Salpetrigsäuregas und der dadurch entwickelten Reaktionswärme ab, ob die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung in merkbarem Grade fortschreitet oder nicht. Kühlt man, wie es Gottlob bei dem einen der beiden von ihm beschriebenen Versuche getan hat, das Reaktionsgemisch mit Eiswasser, so kann man auch bei stundenlangem Durchleiten von Gas keine wesentliche Vermehrung des Carbonatniederschlags wahrnehmen.<sup>18)</sup> Wohl aber kann man durch Vorlegen von frischem Barytwasser die Feststellung machen, daß die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung, wenn sie auch sehr langsam verläuft, in Wirklichkeit doch nicht zum Stillstand kommt. Die Ergebnisse meiner Versuche zur quantitativen Bestimmung des bei der Nitrosierungsreaktion sich entwickelnden  $\text{CO}_2$  sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei Ausführung dieser Versuche

Versuch	Angewandte Menge Kautschuk	Beim Einleiten der nitrosen Gase in die Kautschuksuspension entwickelte Menge $\text{CO}_2$		Beim Trocknen des Nitrosits abgespaltene Menge $\text{CO}_2$		$\text{CO}_2$ Gefundene Gesamtmenge	$\text{CO}_2$ Berechnet für die Abspaltung von 1 Atom C aus $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	$\text{CO}_2$ Gefundene in Prozenten der Theorie
		Gefunden: $\text{BaSO}_4 = \text{CO}_2$		Gefunden: $\text{BaSO}_4 = \text{CO}_2$				
	g	g	g	g	g	g	g	
I	0,5221	0,1037	0,0196	nicht	ermittelt	0,0196	0,1689	11,6
II	0,4335	0,1005	0,0190	nicht	ermittelt	0,0190	0,1403	13,5
III	2,1954	1,3880	0,2621	nicht	ermittelt	0,2621	0,7103	36,9
IV	2,0605	1,6930	0,3197	nicht	ermittelt	0,3197	0,6666	48,0
V	4,0065	1,3952	0,2635	2,9437	0,5559	0,8194	1,2962	63,2
VI	4,5021	2,7057	0,5109	2,9022	0,5481	1,0590	1,4566	72,7
VII	2,0068	0,9050	0,1709	1,3546	0,2558	0,4267	0,6493	65,7
VIII	2,0054	1,8705	0,3532	1,1106	0,2095	0,5627	0,6489	86,7

habe ich mich streng an die von Harries und von Gottlob gegebenen Vorschriften gehalten. Als Ausgangsmaterial wurde ausschließlich nach der Harriesschen Methode sorgfältig gereinigter Parakautschuk benutzt. Das Salpetrigsäuregas wurde aus Arsenik und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 entwickelt. Die Versuchsanordnung war genau dieselbe, wie sie Gottlob angegeben hat. Nur darin bin ich von Gottlob abgewichen, daß ich nicht Chloroform, sondern Tetrachlorkohlenstoff als Suspensionsflüssigkeit benutzte, statt der einen, drei große Waschflaschen mit gut filtriertem und mit Phenolphthalein rot gefärbtem Barytwasser vorlegte, und daß ich als indifferenten Gasstrom nicht Wasserstoff, sondern  $\text{CO}_2$ -freien, getrockneten Stickstoff durch das Reaktionsgemisch leitete. Nachdem der Kautschuk, dem äußeren Augenscheine nach, vollkommen in Nitrosit übergeführt war, wurde noch 2 Stunden lang Salpetrigsäuregas in langsamem Strome eingeleitet, dann die Verbindung mit dem Gasentwickelungskolben gelöst und 1 Stunde lang Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Während Gottlob bei seinen 2 Versuchen nur 2,8 und 3,9% der für 1 Mol. berechneten Menge  $\text{CO}_2$  gefunden hat, ergaben meine in der beschriebenen Weise ausgeführten Versuche I und II schon 11,6 und 13,5%

der theoretischen Menge. Bei den Versuchen III und IV wurde zunächst in der gleichen Weise verfahren. Nach dem Sättigen mit Salpetrigsäuregas und nach einstündigem Durchleiten von Stickstoff wurde aber die Apparatur durch einen im Gas-einleitungsrohr befindlichen Glashahn verschlossen und nach dem Vorlegen von Waschflaschen mit frischem Barytwasser über Nacht stehen gelassen. Da Vorversuche gezeigt hatten, daß die beim Stehen auftretenden Druckschwankungen leicht das Übertreten von Flüssigkeit aus einem Kolben in den anderen veranlassen können, war vor den Waschflaschen mit Barytwasser noch eine leere Flasche zwischengeschaltet worden. Am nächsten Tage wurde das Einleiten von Salpetrigsäuregas fortgesetzt. Das Verhalten der das Barytwasser durchstreichenden Gasblasen zeigt nun deutlich, daß sich über Nacht erhebliche Mengen  $\text{CO}_2$  in dem die Nitrositsuspension enthaltenden Kolben angesam-

<sup>18)</sup> Den Grund, warum er bei dem einen seiner beiden Versuche das Reaktionsgemisch mit Eiswasser gekühlt hat, gibt Gottlob nicht an. Es lag dazu, meines Erachtens, um so weniger Veranlassung vor, als Harries für die Darstellung des Nitrosits „c“ (vgl. besonders Berl. Ber. 35, 4429) an keiner Stelle ein Kühlen des Reaktionsgemisches mit Eiswasser vorgeschrieben hat.

melt hatten, denn jede das Barytwasser durchstreichende Gasblase überzog sich sofort mit einer dichten weißen Haut. Nach einstündigem Einleiten von Salpetrigsäuregas wurde dann noch eine Stunde lang Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet. Die Mengen  $\text{CO}_2$ , welche bei den in dieser Weise ausgeführten Versuchen III und IV gefunden wurden, übersteigen die bei den ersten beiden Versuchen ermittelten Mengen um mehr als das Dreifache. Sie betragen 36,9 und 48,0% der Theorie, sind also schon so groß, daß sie einwandfrei die Annahme von Harries und Gottlob widerlegen, die von mir bei der Nitrosierungsreaktion zuerst beobachtete  $\text{CO}_2$ -Entwicklung werde durch unbedeutende Nebenreaktionen veranlaßt. Meine weiteren Versuche zeigten nun, daß man sogar der Theorie noch weit näher liegende Mengen  $\text{CO}_2$  finden kann. Schon meine Vorversuche hatten ergeben, daß die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung sehr stark von geringen Schwankungen der Reaktionstemperatur abhängig ist und mit der Reaktionstemperatur sich steigert. Dies legte den Gedanken nahe, daß die zweifellos primär entstehende Carbon säure gar nicht so labil ist, wie ich ursprünglich angenommen hatte, und daß sie deshalb erst bei etwas erhöhter Temperatur  $\text{CO}_2$  abspaltet. Diese Folgerung veranlaßte mich, den Vorgängen beim Trocknen des Nitrosits meine Aufmerksamkeit zu widmen. Bei den Versuchen V—VIII wurde deshalb zunächst in genau derselben Weise verfahren, wie bei den Versuchen III und IV, und die beim Einleiten von Salpetrigsäuregas und beim Stehen über Nacht gebildeten Mengen  $\text{CO}_2$  ermittelt. Dann wurde die Suspensionsflüssigkeit vom Nitrosit abgossen und das im Nitrosierkolben zurückgebliebene Nitrosit im N-Strome erwärmt. Das den Nitrosierkolben verlassende Gas wurde zuerst in eine leere, gekühlte Flasche und dann durch Barytwasser geleitet. Solange noch überschüssige nitrose Gase dem Nitrosit anhaften, die erst bei längerem Stehen im Vakuum oder beim Erwärmen vollkommen abgegeben werden, muß sehr vorsichtig erhitzt werden, da sonst bei Temperaturen wenig über  $40^\circ$  Verpuffung eintritt. Später nimmt dann die Beständigkeit des Nitrosits bedeutend zu, so daß die Temperatur, nachdem sie mehrere Stunden lang bei  $40^\circ$  erhalten wurde, bis auf  $80^\circ$  gesteigert werden kann. Bei dieser Temperatur wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schon beim ersten, in dieser Weise ausgeführten Versuche zeigte sich aufs deutlichste, daß der Voraussetzung entsprechend erst beim Trocknen des Nitrosits  $\text{CO}_2$  schnell und in größeren Mengen abgespalten wird. Die bei den Versuchen V, VI und VII gefundenen Mengen  $\text{CO}_2$  betragen dementsprechend schon 63,2, 72,7 und 65,7% der Theorie. Daß die gefundenen Zahlen nicht noch genauer der theoretischen Menge entsprechen, ist darauf zurückzuführen, daß das langandauernde Einleiten von Salpetrigsäuregas ein wiederholtes Auswechseln des vorgelegten Barytwassers erforderlich macht, wobei  $\text{CO}_2$ -Verluste nicht ganz zu vermeiden sind. Ein weiterer Verlust tritt dadurch ein, daß etwas  $\text{CO}_2$  in der Suspensionsflüssigkeit gelöst bleibt. Die letztere Verlustquelle kann dadurch vermieden werden, daß

man die Suspensionsflüssigkeit vorsichtig im N-Strome abdestilliert und das Destillat direkt im Barytwasser auffängt. Der am Boden der Barytwasserflaschen sich ansammelnde Tetrachlorkohlenstoff beeinträchtigt die  $\text{CO}_2$ -Bestimmung nicht. In dieser Weise wurde der Versuch VIII durchgeführt, der 86,7% der für 1 Mol. berechneten Menge  $\text{CO}_2$  ergab.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden schon vor annähernd  $3\frac{1}{2}$  Jahren zu Ende geführt. Im Lichte der von mir ermittelten Tatsachen bekommen die Ausführungen, welche Korneck<sup>19)</sup> in seinen Betrachtungen über die Fehlerquellen der Harries-Fendlerschen Nitrositmethode macht, eine besondere Bedeutung. Korneck stellte fest, daß das Nitrosit einen größeren Gewichtsverlust erleidet, wenn man es 1 Stunde lang im Wasserstoffstrome bei  $80^\circ$  trocknet, als wenn es der Fendlerschen Vorschrift entsprechend im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz stehen bleibt.

Korneck führt zur Erklärung seiner Beobachtung folgendes aus:

„Hier findet also meine zu Anfang ausgesprochene Vermutung ihre Bestätigung, daß diese Erscheinung auf die Eigentümlichkeit des Nitrosits zurückzuführen ist, nicht nur nitrose Gase, sondern auch Petroläther und Benzol bei niedriger Temperatur festzuhalten. Um diesen Übelstand zu beseitigen, habe ich bei  $80^\circ$  getrocknet. Das ist aber eine Temperatur, die, wenn auch nur wenig, über dem Siedepunkt des Benzols liegt.“

Wenn Korneck meine Beobachtung gekannt hätte, daß bei der Nitrosierungsreaktion die Bildung von  $\text{CO}_2$  auftritt, hätte er unbedingt auf den Gedanken kommen müssen, daß der von ihm beim Trocknen des Nitrosits bei  $80^\circ$  ermittelte Gewichtsverlust nicht durch anhaftendes Benzol, sondern durch abgespaltenes  $\text{CO}_2$  veranlaßt sein könnte. Etwas vorgelegtes Barytwasser hätte ihn dann sofort von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugen müssen. Auffallend erscheint es mir, daß auch Harries, der sich in seiner Polemik gegen Fendler<sup>20)</sup> vollkommen mit seinem Schüler Korneck identifiziert, diesen Gedanken nicht erwogen hat.

Durch die oben beschriebenen quantitativen Versuche ist meines Erachtens einwandfrei der Nachweis erbracht worden, daß bei der Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf sorgfältig gereinigten Parakautschuk auch unter den für die Bildung des Harriesschen Nitrosits „günstigsten Versuchsbedingungen 1 Mol.  $\text{CO}_2$  abgespalten wird. Steht diese Tatsache aber fest, dann ist es vollkommen ausgeschlossen, daß bei der Nitrosierung des Kautschuks quantitativ ein Derivat der  $\text{C}_{10}$ -Reihe entsteht.

Durch die Beobachtung, daß die Rohnitrosite erst bei etwas erhöhter Temperatur  $\text{CO}_2$  leicht und schnell abspalten, findet auch die Tatsache eine ungezwungene Erklärung, daß die Zersetzungspunkte dieser Rohnitrosite sehr stark schwanken und daß vor der eigentlichen Zersetzung häufig ein Aufschäumen im Kapillarrohr wahrgenommen werden kann. Gottlob hatte angenommen, daß die niedrigeren Zersetzungspunkte, die ich bei den

19) Gummiztg. 25, 82 u. 83.

20) Gummiztg. 25, 425.

früher von mir analysierten Nitrosierungsprodukten festgestellt hatte, durch zurückgehaltenes Aceton hätten veranlaßt sein können. Diese Annahme ist nicht zutreffend.

Schon meine früheren Untersuchungen hatten ergeben, daß das Gewicht der Nitrosierungsprodukte, die man aus den verschiedenartigsten Kautschuksorten bei ausreichendem Nitrosieren erhält, sehr annähernd der aus der Formel des Nitrosits  $c$  berechneten Menge entspricht. Die späteren Untersuchungen von Gottlob sowohl wie von Korneck haben die Richtigkeit dieser Tatsache bestätigt. Es handelt sich aber hierbei, was nicht außer acht gelassen werden darf, um Rohnitrosite, nicht um die Produkte, welche Harries sowohl wie Gottlob durch wiederholtes Umfällen aus Essigester und Äther gereinigt und in diesem Zustande analysiert hatten. Bei der Nachprüfung der Gottlob'schen Versuche konnte ich feststellen, daß die durch wiederholtes Umfällen gereinigten Nitrosierungsprodukte tatsächlich mit weitgehender Genauigkeit die Zusammensetzung des Harries'schen Nitrosits „ $c$ “ aufweisen. Da ich aber andererseits zweifellos festgestellt habe, daß bei der Nitrosierung, meiner früheren Annahme entsprechend, 1 Mol.  $\text{CO}_2$  abgespalten wird, müssen neben dem Nitrosit „ $c$ “ in erheblicher Menge höher oxydierte Produkte entstehen, welche bei der von Harries angewandten Reinigungsmethode im Äther zurückbleiben. Nur durch den O-Gehalt dieser Nebenprodukte kann der durch die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung bedingte Gewichtsverlust ausgeglichen werden. Ich habe, wie schon erwähnt, zahlreiche Versuche ausgeführt, um solche Produkte zu fassen und ihre Zusammensetzung zu ermitteln, ohne zu dem gewünschten Ziele gelangen zu können. Die Schwierigkeiten, welche die Untersuchung dieser Produkte bietet, beruhen zweifellos darauf, daß der kolloidale Charakter des Kautschuks auch in den Nitrositen nicht vollkommen aufgehoben ist. Die Nitrosite bilden zwar typische Lösungen, aber es gelingt nicht, sie in anderer als amorpher Form aus diesen Lösungen zur Ausscheidung zu bringen. Aus dem gleichen Grunde ist es mir bisher nicht gelungen, die Nitrosite, trotz ihres ausgesprochen sauren Charakters, über die Salze zu reinigen. Die salzartigen Verbindungen, die man erhält, sind, wie die Nitrosite selbst, amorphe Substanzen, die bisher jedem Versuche der Reinigung widerstanden haben. Trotzdem glaube ich, gerade auf diesem Wege die Erkenntnis der Reaktion weiter fördern zu können. Mein Mitarbeiter, Herr Dr. H. Löwen, ist schon seit längerer Zeit mit Versuchen nach dieser Richtung hin beschäftigt. Vorläufig kann aber die Nitrosierungsreaktion, trotz der gegenteiligen Versicherung von Harries, noch in keiner Weise als geklärt angesehen werden, und es wird zunächst erforderlich sein, die Oxydationsprodukte zu fassen, die den durch die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung bewirkten Gewichtsverlust zum Ausgleich bringen. Trotzdem ich mich nun schon seit einer Reihe von Jahren mit zweifelhaftem Erfolge mit dieser Reaktion beschäftige, bin ich noch immer der Meinung, daß ihre Erforschung wichtige Aufklärungen über die Natur des Kautschuks bringen wird. Ich würde es deshalb mit Freuden begrüßen, wenn auch andere Autoren sich mit dem Studium der Vorgänge bei

der Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf Kautschuk beschäftigen würden, da ja Harries, der als erster Bearbeiter des Gegenstandes zunächst hierzu berufen wäre, seinerseits die Diskussion dieser Fragen für geschlossen erklärt hat.

### III.

Ist die Reaktion zwischen Kautschuk und Salpetrigsäuregas für die quantitative Bestimmung der Kautschuksubstanz verwertbar?

Ich habe in den vorstehenden Ausführungen schon darauf hingewiesen, daß von verschiedenen Autoren an einem reichhaltigen Versuchsmaterial festgestellt worden ist, daß aus einer gegebenen Menge Kautschuk bei der Nitrosierung unter bestimmten Bedingungen immer ein wenig mehr als die doppelte Menge Rohnitrosit entsteht. Da es keine Schwierigkeiten bereitet, bestimmte Versuchsbedingungen genügend genau einzuhalten, folgt aus dieser Konstanz der Gewichtsverhältnisse, daß die Nitrosierungsreaktion tatsächlich für die quantitative Bestimmung der Kautschuksubstanz verwertbar sein muß. Es folgt aber aus meinen Untersuchungen, daß der von Harries und seinen

Schülern empfohlene Berechnungsfaktor  $\frac{136}{284}$  nichts anderes, als ein rein empirischer Wert ist, da bei der Reaktion eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung des Harries'schen Nitrosits „ $c$ “ auf keinen Fall quantitativ entstehen kann.

Für die Bestimmung des Kautschuks in vulkanisierten Kautschukprodukten möchte ich die Nitrositmethode nicht mehr uneingeschränkt empfehlen. Dagegen ist sie in Hunderten von Fällen in dem meiner Leitung unterstehenden Laboratorium als Mittel zur Bestimmung der Vulkanisationskoeffizienten angewendet worden und hat sich dabei aufs beste bewährt. Nur in ganz vereinzelten Fällen haben sich Schwierigkeiten ergeben. Hinrichsen hat in dem von ihm und Memmler herausgegebenen Werke „Der Kautschuk und seine Prüfung“ (Seite 139) gegen die Methode den Einwand erhoben, daß die Bestimmung durch die Gegenwart schwefelhaltiger mineralischer Füllstoffe sehr erschwert würde. Dieser Einwand ist vollkommen unzutreffend. Der Vorteil der Methode besteht im Gegenteil darin, daß das Nitrosit durch Lösen in Aceton und Filtration der Acetonlösung leicht und vollkommen von jeder Spur mineralischer Füllstoffe befreit werden kann. Es geht dies einwandfrei aus der Beschreibung der Methode hervor, die ich in meiner früheren Mitteilung, diese Z. 20, 1365 (1907), gegeben habe.

### Die chemische Industrie in den Oststaaten der nordamerikanischen Union.

Eindrücke einer Studienreise

von Dr.-Ing. C. HASLINGER.

(Fortsetzung von S. 685.)

Die Entwicklung der „chemischen Großindustrie“ in den Vereinigten Staaten wurde durch ein Vorkommen der erforderlichen Rohstoffe in nicht übermäßiger Weise begünstigt. Während sich