

bei Himbeeren					
		Wasser	Trocken- substanz	Pflanzen- asche	Chlor
gesund		82,59	17,41	0,88	—
krank: trockner	} Stand- ort	88,48	11,52	1,96	0,20
- feuchter		91,65	8,35	1,52	0,13
bei Erdbeeren					
gesund		87,97	12,03	0,72	—
krank		92,84	7,16	1,24	0,04

Weitere Untersuchungen des Bodens, der Blattorgane u. s. w. mussten jedoch in Folge Inventur unterbleiben.

Über die Vulcanisirung des Kautschuks.

Von

Dr. Carl Otto Weber.

Die chemische Natur des Kautschuks liegt noch eben so sehr im Dunkeln als vor 60 Jahren, nachdem die Producte der trockenen Destillation desselben zum ersten Mal von Gregory¹⁾ näher untersucht worden waren, wobei sich herausstellte, dass unter Zurücklassung einer ganz geringen Masse von Kohle der Kautschuk ein Gemenge zwischen — 18 und 360° siedender Kohlenwasserstoffe liefert. Eine Wiederholung dieser Versuche durch Dalton²⁾, Himly³⁾, Williams⁴⁾ und in der Folge durch Bouchardat⁵⁾ führte zu einer genaueren Charakterisirung dieser Kohlenwasserstoffe, die sich ausnahmslos als Terpene (Limonen bez. Dipentin) oder Polyterpene zu erkennen gaben. Das wichtigste Resultat dieser Untersuchungen ist die Auffindung des Isoprens, C_5H_8 , und die Erkenntniss, dass die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffgemenges, welche zwischen 168 bis 176° übergeht, Di-Isopren oder Dipentin ist, ein zum Limonen in sehr naher Beziehung stehendes Terpen.

Vorläufig ist unstreitig das Isopren der interessanteste der bei der trockenen Destillation des Kautschuks erhaltenen Körper, da Bouchardat beobachtete, dass dasselbe durch Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 300° oder durch Behandlung mit rauchender Salzsäure wieder in Kautschuk zurückverwandelt werden kann. Tilden⁶⁾ erhielt Isopren bei der Destillation von Terpenen durch

mit indifferentem Material gefüllte und auf schwache Rothglut erhitzte Röhren und fand später⁷⁾, dass dieser Körper bei längerem Stehen sich spontan wieder zu Kautschuk polymerisirt. Ich kann diese Beobachtung bezüglich aus Kautschuk durch trockene Destillation erhaltenen Isoprens bestätigen. Ungefähr 300 g desselben waren nach neunmonatlichem Stehen in eine ausserordentlich zähe Masse verwandelt, aus der sich beim Behandeln mit Methylalkohol ein fester weisser Körper von schwammiger Beschaffenheit abschied. Nach dem Trocknen war derselbe hellbraun. Der Methylalkohol lieferte 82 g eines dickflüssigen, bei etwa 245° siedenden Öles, das ein Tetrabromderivat bildet; der feste Körper wog 211 g und erwies sich als mit Kautschuk in jeder Beziehung identisch.

Ob es künftig gelingen wird, mit Hilfe des Isoprens künstlich Kautschuk zu fabriciren, ist sehr fraglich, da die billige Darstellung des Isoprens eine sehr schwierige Aufgabe ist, und es andererseits bis jetzt nicht gelungen ist, Isopren auch nur annähernd quantitativ in Kautschuk überzuführen. Die als Nebenproducte bei dieser Polymerisation stets entstehenden Di- und Polypentene werden stets verhältnissmässig werthlose Nebenproducte bleiben, da an billigen natürlichen Terpenen kein Mangel ist. Vorläufig ist übrigens die Constitution des Isoprens selbst noch ganz im Dunkeln und wissen wir nur, dass dasselbe zwei Äthylenbindungen enthält und daher entweder ein Derivat des Äthylens, $CH_2=C=CH_2$, oder des Vinyläthylens, $CH_2=CH-CH=CH_2$, sein muss. Auch im Dipentin, $C_{10}H_{16}$, dem inactiven Limonen, existiren sicherlich zwei Äthylenbindungen, wie aus dem Verhalten dieser Terpene besonders gegen Salzsäure oder Salzsäure und Nitrosylchlorid hervorgeht. Isopren geht mit grosser Leichtigkeit spontan in Dipentin über und da diese Körper beide zwei Äthylenbindungen besitzen, so ist es klar, dass bei dem Condensationsvorgang je eine Äthylenbindung der beiden Isoprenmoleküle unter Aneinanderlagerung derselben aufgelöst wird. Das Isopren liefert aber noch eine ganze Reihe weiterer Condensationsproducte, von denen $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$ schon lange bekannt sind. Das bei der spontanen Condensation des Isoprens zu Kautschuk als Nebenproduct entstehende dickflüssige Öl besteht zu etwa 20 Proc. aus Dipentin, der Rest ist ein Gemenge zweier Körper, deren Trennung mir bis jetzt nicht gelang⁸⁾. Eine Reihe von Bestimmungen der Gefrierpunkts-

¹⁾ Journ. pr. Chem. 9, 387.

²⁾ Journ. pr. Chem. 10, 131.

³⁾ Ann. Chem. and Pharm. 16, 161.

⁴⁾ Compt. r. 87, 654; 89, 361, 1117.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 45, 410.

⁶⁾ Chem. News 65, 265.

⁸⁾ Fractionirte Destillation führt nicht zum Ziele.

erniedrigung im Beckmann'schen Apparat ergab Zahlen, die unzweifelhaft auf Condensationsproducte von der Formel $C_{35}H_{56}$ und $C_{40}H_{64}$ hinweisen. Alle diese Condensationsproducte sind unzweifelhaft Terpene bez. Polyterpene und der Umstand, dass die Analyse des Kautschuks für denselben zu der empirischen Formel $C_{10}H_{16}$ führte, legt natürlich den Gedanken nahe, auch den Kautschuk als ein Terpen oder, da, wie wir später sehen werden die Moleculargewichtsformel des Kautschuks mindestens $C_{50}H_{80}$ sein muss, als ein Polyterpen anzusprechen. Gladstone und Hibbert⁹⁾ haben nachgewiesen, dass für $C_{10}H_{16}$ der Kautschuk drei Äthylenbindungen enthält, was auch durch die Existenz eines Chlorderivates, $C_{10}H_{14}Cl_6$, das ja einem Additionsproduct $C_{10}H_{16}Cl_6$ entspricht, bestätigt wird. Terpene mit drei Äthylenbindungen für $C_{10}H_{16}$ sind aber gegenwärtig überhaupt nicht bekannt, so dass es wohl zu weit gegangen sein dürfte, den Kautschuk ohne Weiteres für ein Polyterpen ($C_{10}H_{16}$)_n zu erklären, da aus den angegebenen Gründen die Constitution des Kautschuks von der der Terpene und Polyterpene erheblich abweichen muss. Diese ganze Frage ist in der That im gegenwärtigen Augenblick noch nicht spruchreif. Was wir mit Sicherheit wissen, ist die Entstehung des Kautschuks aus Isopren durch Polymerisirung des letzteren und ferner, dass das Moleculargewicht des Kautschuks viel höher ist als $C_{10}H_{16}$. Unter diesen Umständen ist es jedenfalls richtiger, den Kautschuk als ein Polypren (C_5H_8)_n zu bezeichnen. Dabei ist zu beachten, dass dieses Condensationsproduct die Eigenschaften eines ungesättigten Körpers besitzt, welche im ganzen chemischen Verhalten des Kautschuks zum Ausdruck kommen und denen bei chemischer Einwirkung auf denselben Rechnung getragen werden muss.

Die chemische Bearbeitung des Kautschuks beschränkt sich gegenwärtig ausschliesslich auf die unter der Bezeichnung der Vulcanisirung zusammengefassten Verfahren, die in der Behandlung des Kautschuks mit Schwefel, bei einer über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegenden Temperatur, oder mit Schwefelchlorür in der Kälte¹⁰⁾

besteht. Über die chemische Natur dieses Vorganges ist aber gar nichts Verlässliches bekannt. Die Verfasser der verschiedenen Artikel über Kautschuk drücken sich über diesen Punkt zumeist sehr vorsichtig aus und sprechen lediglich von einer „Aufnahme“ von Schwefel, ohne sich weiter darüber auszulassen, was darunter zu verstehen sein soll. Es wird ziemlich einstimmig erklärt, dass der Kautschuk etwa 2 Proc. Schwefel „aufnimmt“; welcher Art diese Aufnahme aber ist, darüber erfahren wir nichts. Noch viel unsicherer sind die Angaben bezüglich der Schwefelchlorürvulcanisirung. Von einer Seite werden wir versichert, dass dieselbe ebenfalls auf eine „Schwefelaufnahme“ hinausläuft, während auf der andern Seite erklärt wird, dass das Chlor des Schwefelchlorürs ganz ausschliesslich die Vulcanisirung bewirkt, dass Schwefelchlorür lediglich als verdünntes Chlor zu betrachten sei. Soweit für diese Angaben in irgend einer Form ein Beweis erbracht wird, können dieselben auch wohl in Betracht gezogen werden, aber die Angaben über den Verlauf der Reaction, die dieselbe begleitenden Nebenumstände, sind so ungeheurerlicher Natur und bekunden solch eine Unwissenheit, dass ich mir nicht versagen kann, eine Blüthenlese aus den Arbeiten über diesen Gegenstand, es sind deren kaum ein halbes Dutzend, hier wiederzugeben. Ich bemerke ausdrücklich, dass ich nicht aus einigen untergeordneten Artikeln citire, sondern sämmtliche selbständige Autoren über diesen Gegenstand heranziehe.

Zunächst ist die Übereinstimmung, mit der der Vulcanisirungsvorgang als ein Substitutionsprocess bezeichnet wird, überraschend in Anbetracht des Umstandes, dass der austretende Wasserstoff, soweit über seinen Verbleib überhaupt Rechenschaft gegeben wird, sich, allen Erfahrungen der organischen Chemie widersprechend, im freien Zustande abscheiden soll. Was zunächst die Schwefelvulcanisirung betrifft, so glaubt Burghardt¹¹⁾, dass dieselbe „wahrscheinlich in einer Umwandlung des Gummiharzes in eine „Sulfoverbindung“ besteht, wobei eine gewisse Menge Wasserstoff in dem Kautschuk durch Schwefel ersetzt wird“. Burghardt übersieht, dass hierbei nothwendig Schwefelwasserstoff entstehen müsste. In Wirklichkeit ist aber weder bei der Vulcanisation im Kleinen noch im Grossen das Auftreten der geringsten Spur von Schwefelwasserstoff, noch viel weniger von Wasserstoff bemerkbar.

⁹⁾ Journ. Chem. Soc. 1888, 679.

¹⁰⁾ Es ist mir wohl bekannt, dass der Vorschlag gemacht und auch vorübergehend, besonders in Amerika, in Anwendung gebracht wurde, dass Schwefelchlorür in Dampfform, also bei höherer Temperatur, auf den Kautschuk einwirke. Die charakteristische Eigenschaft des Schwefelchlorürs als Vulcanisirungsmittel besteht unstreitig darin, dass es in der Kälte und mit indifferenten Lösungsmitteln stark verdünnt seine volle Wirkung ausübt.

¹¹⁾ Thorpe's Dict. of appl. chem. 1891, Vol. II. 312.

Terry¹²⁾ hält den Vulcanisierungsprocess ebenfalls für eine Substitution, die mit Auftreten von Schwefelwasserstoff verknüpft sein soll, auf welche Weise er aber das Auftreten von Schwefelwasserstoff feststellt, und unter welchen Bedingungen er dessen Auftreten beobachtete, wird nicht mitgetheilt. Da bei der Vulcanisirung stets viel mehr Schwefel (6 Proc.) angewendet wird, als sich mit dem Kautschuk zu verbinden vermag (2 Proc.), und ein erheblicher Procentsatz von freiem Schwefel von sehr nachtheiligem Einfluss auf die Kautschukartikel ist, indem er dieselben hart und spröde macht, so wird gewöhnlich Bleioxyd zu der Kautschukmischung gefügt, um den überschüssigen Schwefel zu binden. Terry bemerkt hierzu, dass für diesen Zweck kein anderes Metall-oxyd das Bleioxyd ersetzen kann und fährt dann fort: „Da die Bildungswärme der meisten metallischen Sulfide über dem Schmelzpunkte des Schwefels liegt, so muss Bleisulfid als das einzige Sulfid bezeichnet werden, das sich während des Vulcanisierungsprocesses bilden kann“.

Es dürfte schwer fallen, in der chemischen Litteratur ein würdiges Gegenstück zu diesem Satze zu finden. Die obigen Äusserungen repräsentiren unsere ganze gegenwärtige Kenntniss des heissen Vulcanisierungsprocesses mit Schwefel. In einer ähnlichen Verfassung befinden sich unsere gegenwärtigen Vorstellungen über die Vulcanisirung mit Schwefelchlorür. Fawsitt¹³⁾ erklärt, dass die Vulcanisation in diesem Falle durch Einführung von Schwefel an Stelle von Wasserstoff bestehe, wobei der Wasserstoff in Gasform entweiche. Was mit dem Chlor des Schwefelchlorürs geschieht, wird der Phantasie des Lesers überlassen. Burghardt¹⁴⁾ schliesst sich im Hauptpunkte Fawsitt's Auffassung an, lässt aber den durch Schwefel verdrängten Wasserstoff in etwas rationellerer Weise in Form von Salzsäure entweichen. Ganz entgegengesetzt behauptet Thomson¹⁵⁾, dass das Chlor und nicht der Schwefel des Schwefelchlorürs die vulcanisirende Wirkung ausübe. Mit Schwefelchlorür vulcanisirter Kautschuk enthalte ebensowenig gebundenen Schwefel, als die mit Schwefelchlorür aus Ölen hergestellten Kautschuksurrogate. Angaben darüber, ob Thomson versuchte, Kautschuk mit Chlor allein zu vulcanisiren oder Kautschuksurrogate durch Einwirkung von Chlor auf fette Öle darzustellen, und welche

Resultate hierbei erzielt wurden, wurden nicht gemacht, dafür aber beschreibt er eine barbarische Methode, die er bei seinen Schwefelbestimmungen in vulcanisirtem Kautschuk und Ölsurrogat anwendet, und die es wohl begreiflich macht, dass er in jenen Producten nur Spuren von Schwefel fand. Diese Methode besteht darin, dass er die zu untersuchenden Producte mit Ätznatron schmilzt, die Schmelze in Wasser löst, die „niedrigeren Schwefelverbindungen“ mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und nun den Schwefel als Baryumsulfat fällt. Erläuterungen hierzu sind überflüssig.

Thomson's Ansicht bezüglich der Schwefelchlorürvulcanisation wird offenbar von Terry getheilt; die von ihm hierfür gegebene Begründung ist ebenso merkwürdig wie Thomson's Methode der Schwefelbestimmung. Er sagt hierüber (a. a. O.): „Bezüglich der Wirkung des Schwefelchlorürs kann es keinem Zweifel unterliegen, dass dieselbe dem Chlor zuzuschreiben ist, und obgleich nothwendiger Weise eine geringe Menge Schwefel absorbirt (?) wird, so theiligt sich derselbe doch in keiner Weise an der Reaction. Kalter Schwefel ist ohne Wirkung auf Kautschuk und es muss daher Schwefelchlorür lediglich als verdünntes Chlor betrachtet werden. Die Wirkung desselben ist stets proportional der bei der Reaction entwickelten Menge Salzsäure.“ In einem kleineren Raum eine grössere Menge Unwissenheit zu concentriren, dürfte schwer fallen. Aus dem Schlusssatze geht wiederholt hervor, dass Terry die Vulcanisirung lediglich als eine Substitution betrachtet. Seine Ansichten über Halogensubstitution sind aber erstaunlich, denn über die Vulcanisation mit Antimontrijodid drückt er sich folgendermaassen aus: „Die Entwicklung von Jodwasserstoff ist gar kein endgültiger Beweis, dass Wasserstoff im Kautschuk durch Jod ersetzt wurde, da Wasserstoff auch durch die Einwirkung des gleichzeitig vorhandenen Schwefels in Freiheit gesetzt werden muss“.

Diese Zeilen befinden sich in directem Widerspruch zu allem, was über Substitutionsvorgänge bekannt ist. Jodsubstitution für Wasserstoff unter Bildung von Jodwasserstoff ist ebenso unmöglich als die Abscheidung metallischen Natriums durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen, und ebensowenig kann Schwefel aus Kohlenwasserstoffen Wasserstoff in freiem Zustande abspalten.

Die obigen Citate sind eine Zusammenstellung alles speciell die Vulcanisirung betreffend Publicirten und es geht daraus nur so viel

¹²⁾ Journ. Soc. chem. ind. 1892, 2601.

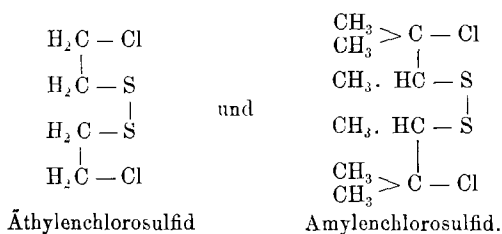
¹³⁾ Journ. Soc. chem. ind. 1886, 638.

¹⁴⁾ Thorpe, Dict. of appl. chem. 1891, Vol. II. 312.

¹⁵⁾ Industries 9, 339.

hervor, dass weder die Schwefel vulcanisation, noch die Schwefelchlorür vulcanisation vom chemischen Gesichtspunkte aus verstanden sind. Selbst so einfache, auf rein analytische Weise zu entscheidende Fragen, wie die nach dem für die Vulcanisation erforderlichen Schwefelminimum, oder ob bei der Schwefelchlorür vulcanisation nur Schwefel, oder nur Chlor, oder beide und dann in welchem Verhältniss aufgenommen werden, sind noch absolut unentschieden. Die endliche Feststellung dieser Punkte und gleichzeitig die der Vulcanisation zu Grunde liegende Reaction aufzuklären, ist der Zweck vorliegender Arbeit. Historisch ist die Schwefel vulcanisation das ältere Verfahren, ich werde aber trotzdem die Schwefelchlorür vulcanisation voranstellen, wesentlich aus dem Grunde weil diese unter viel leichter controlirbaren Bedingungen sich vollzieht als die Schwefel vulcanisation.

I. Die Vulcanisation mit Schwefelchlorür. Die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf die Kohlenwasserstoffe ist sehr wenig studirt. Ob es überhaupt auf gesättigte Kohlenwasserstoffe einzuwirken vermag, ist zweifelhaft, wenigstens enthält die Litteratur keine Angaben über diesen Gegenstand. Dagegen sind Verbindungen dieses Körpers mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen bekannt und diese sind deshalb von erheblichem Interesse für uns, da ja die chemische Natur des Kautschuks als eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes unzweifelhaft feststeht. Durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Äthylen und Amylen erhielt Guthrie¹⁶⁾ die Verbindungen Äthylenchlorosulfid ($C_2H_4)_2S_2Cl_2$ und Amylenchlorosulfid ($C_5H_{10})_2 \cdot S_2Cl_2$. Diese Chlorosulfide sind sehr reactionsfähige Körper, indem sie ihr Chlor mit auffallender Leichtigkeit gegen die verschiedensten Gruppen austauschen. Der Schwefel in diesen Körpern befindet sich aber ausserordentlich fest gebunden und wird selbst durch kräftige Oxydationsmittel unter Entstehung von Sulfosäuren nur langsam angegriffen. Da diese Chlorosulfide ferner völlig gesättigte Körper sind, so müssen denselben offenbar die Formeln



zukommen. Dieselben sind also reine Additionsproducte, in denen sich das Chlor leicht

durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzen lässt, ohne die charakteristische Constitution derselben zu verändern, die in der eigenthümlichen Verkettung zweier Kohlenwasserstoffmolecüle durch ein Doppelatom Schwefel besteht.

Die Producte der Einwirkung des Schwefelchlorürs auf die Triglyceride der ungesättigten Fettsäuren sind offenbar Körper ganz ähnlicher Ordnung. Zwar ist in diesem Falle die Isolirung einheitlicher Verbindungen noch nicht in befriedigender Weise gelungen, wesentlich in Folge der so gut wie völligen Unlöslichkeit dieser Körper in allen Lösungsmitteln. Es ist indessen längst bekannt, dass diese industriell als Kautschuksurrogate verwendeten Reactionsproducte Schwefel und Chlor als constituirende Bestandtheile enthalten, und sichere Angaben darüber sind neuerdings von Ulzer und Horn¹⁷⁾, besonders aber von Henriques¹⁸⁾ gemacht worden. Zwar befinden sich diese Resultate im Widerspruch mit Thomson's (a. a. O.) Angaben, die aber mit Hilfe einer so fragwürdigen analytischen Methode gewonnen sind, dass sie unmöglich ernst genommen werden können.

So gering daher verhältnissmässig unsere chemische Kenntniss der Einwirkung von Schwefelchlorür auf die obengenannten ungesättigten Körper auch ist, so gibt uns Obiges doch bereits wichtige Fingerzeige in Betreff des Vorganges beim Vulcanisiren von Kautschuk mit Schwefelchlorür. Es erschien mir zunächst wichtig, den Vulcanisationsvorgang unter derartigen Bedingungen zu studiren, dass die Gesamtmenge des angewandten Kautschuks in gleicher Weise und im gleichen Betrage an der Reaction theilnehmen musste und ferner die Möglichkeit von störenden Nebenreactionen ausgeschlossen war. Alle bisherigen Versuche über diesen Gegenstand haben diese Bedingungen nicht erfüllt, indem stets versucht wurde, ein homogenes Reactionsproduct durch Eintauchen sehr dünner Gummimembrane in Lösungen von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff zu erhalten. So dünn die Membrane auch gewählt werden, so ist doch zum mindesten ganz unsicher ob dieselbe beim Eintauchen in jene Lösung in ein homogenes Vulcanisationsproduct verwandelt wird, und beim Herausheben der Membrane aus der Lösung tritt fast momentane Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs ein unter Niederschlagung von Feuchtigkeit auf der Membrane und sofortiger Zersetzung des überschüssigen Schwefelchlorürs in Salzsäure und Schwefel. Ich

¹⁷⁾ Mitth. d. techn. Gew. 1890, 43.

¹⁸⁾ Chemzg. 1893, 634.

¹⁶⁾ Ann. 113, 270 ff.

verfuhr deshalb in der Weise, dass 50 g feinsten, gereinigten und getrockneten Parakautschuk $\frac{1}{2}$ Stunde lang zwischen heißen Walzen geknetet, zu einem papierdünnen Bande ausgerollt und dieses in vorher über Natrium destilliertes Benzol sofort eingelegt wurde. Nach 24 stündigem Stehen war vollkommene Lösung erfolgt. Dieselbe wurde auf 1000 cc verdünnt und im Heisswassertrichter durch ein grobes Filter filtrirt. Das Filtrat war krystallhell. Zu dieser Kautschuklösung wurde eine Lösung von 60 g reinem Schwefelchlorür in 200 absolut wasserfreiem Benzol gefügt, die Mischung tüchtig durchgeschüttelt, der Kolben mit einem perforirten Kautschukstopfen verschlossen, durch den eine dicht unter dem Stopfen abgeschnittene Glasröhre führte, welche das Innere der Flasche mit einem Quecksilbermanometer verband. Nach etwa 5 Minuten langem Stehen war der Kolbeninhalt in eine sich wie eine dünne Leimgallerte verhaltende Masse verwandelt, jedoch ohne dass das Auge eine Veränderung in dem Aussehen des Kolbeninhalts zu erkennen vermochte. Bei längerem Stehen gewann diese Gummigallerte bedeutend an Festigkeit, ohne aber je die Consistenz einer mässig steifen Gallerte zu überschreiten. Das Maximum der Einwirkung schien nach 20 Minuten langer Einwirkung erreicht zu sein. Im Verlaufe dieser Zeit nahm die Temperatur des Kolbeninhaltes um 4° zu, dementsprechend zeigte das Manometer einen sehr gering erhöhten Druck (noch nicht einmal der Zunahme der Dampfspannung des Benzols für das betreffende Temperaturintervall entsprechend), und dieser geringe Überdruck verschwand, sobald der Kolbeninhalt auf seine Anfangstemperatur zurückerkaltet war. Von einer Gasentwicklung in der Reactionsmasse war während der ganzen Zeit nicht die geringste Spur zu entdecken. Der Kolbeninhalt blieb krystallklar, so dass durch blossen Augenschein sich absolut nicht entscheiden liess, ob überhaupt eine Reaction stattgefunden hatte oder nicht. Derselbe Versuch wurde mehrfach mit genau denselben Resultaten wiederholt. Es kann daher schon jetzt keinem Zweifel unterliegen, dass die Angaben Fawsitt's, der bei dieser Reaction Entwicklung von Wasserstoff beobachtet zu haben behauptet, eben so wenig wie die Burghardt's, Terry's, Thomson's u. A., denen zufolge hierbei Chlorwasserstoff sich entwickelt, gänzlich unhaltbar sind. Die Entwicklung von Wasserstoff ist eine an und für sich schon höchst zweifelhafte Angabe, Entwicklung von Chlorwasserstoff findet thatsächlich statt, wenn entweder der

Kautschuk oder das Benzol nicht vor der Verwendung auf das Sorgfältigste von jeder Spur Wasser befreit wurden. Die Chlorwasserstoffentwicklung ist in diesem Falle lediglich eine Folge der Zersetzung des Schwefelchlorürs durch Wasser und steht in keiner Beziehung zu der zwischen dem Chlorür und dem Kautschuk stattfindenden Reaction.

[Schluss folgt.]

Über die Löslichkeit von Bleisalzen in Zuckerlösungen und eine Modification der Zuckerbestimmung in Süssweinen.

Von

Dr. J. Stern und Dr. P. Hirsch.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Gerichts-Chemikers Dr. Bein, Berlin.)

Im vorigen Jahrgange (Heft 19) veröffentlichte der eine von uns eine Arbeit, welche die Löslichkeit von Bleicarbonat und anderen Schwermetallsalzen in Zuckerlösungen zum Gegenstand hatte. Es war nämlich gelegentlich der Zuckerbestimmung in Süssweinen in vereinzelt Fällen die Beobachtung gemacht worden, dass der durch Natriumcarbonat gefällte Niederschlag von Bleicarbonat sich auf weiteren Zusatz von Sodalösung wieder auflöste. Dieses abweichende Verhalten des sonst in kohlensaurem Alkali unlöslichen Bleicarbonats ist der Anwesenheit von Invertzucker zuzuschreiben. Da aber Dextrose, wie die damaligen Versuche zeigten, eine lösende Wirkung auf Bleicarbonat in überschüssigem Alkalicarbonat nicht ausübt, war die Annahme gerechtfertigt, dass es lediglich die Lävulose sei, der diese Wirkung zukommt. In der That ergaben unsere neuerdings angestellten Versuche, dass die Anwesenheit einer geringen Menge Lävulose genügt, um Bleicarbonat in überschüssiger Sodalösung wieder aufzulösen. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass in den fraglichen Weinen die Lävulose vor der Dextrose vorherrschen würde. Diese Vermuthung fand in den folgenden Versuchen ihre Bestätigung. Der Gehalt an Dextrose und Lävulose wurde nach dem von Soxhlet (J. pr. Ch. 21, 227) modificirten Sachsse'schen Titrationsverfahren ermittelt.

Wein	Lävulose	Dextrose
I.	13,25	9,50
II.	13,50	8,20
III.	13,66	9,45

Während also hier die Lävulose nicht unbedeutend überwiegt, bleibt sie in Süssweinen, die hinsichtlich des Bleiniederschlages