

Häute werden vor, während oder nach der Gerbung mit H_2O_2 behandelt. —

Päbler¹⁸⁾ veröffentlicht die Ergebnisse von Untersuchungen über das Verhalten von Myrobalanenextrakten bei der Aufbewahrung. Bei Myrobalanenextrakten ist nicht zu befürchten, daß, wie dies bei Myrobalanenbrühen der Fall ist, binnen kurzem Ausscheidungen von verändertem Gerbstoff und dadurch Gerbstoffverluste stattfinden.

Lepetit¹⁹⁾ berichtet über die Wirkung eines Zusatzes von Natriumsulfit oder -bisulfit zu Quebrachoextrakten, um die Farbe zu verbessern und sie leicht löslich zu machen, wodurch der Quebrachogerbstock eine seiner unangenehmsten Eigenschaften verliert. Von Seiten der Gerber wird diesen neuen Produkten ein stets reger werdendes Interesse entgegengebracht.

Klenk hat ein amerikanisches Patent (Nr. 734889) auf ein Verfahren zur Herstellung kaltlöslicher fester Gerbextrakte erhalten.

Zacharias²⁰⁾ verwendet Zinnverbindungen, um Leder in kurzer Zeit zu gerben.

Hegel²¹⁾ gibt in einem Vortrage eine Zusammenstellung der Neuerungen auf dem Gebiete der Chromgerberei.

Stiasny²²⁾ teilt einige für den Betrieb geeignete Methoden zur raschen Bestimmung des Gerbewertes von Chrombrühen mit.

Dreherr²³⁾ (bespricht die Anwendung der Titansalze in der Färberei, besonders in der Lederfärberei.

Kuschke²⁴⁾ beschreibt die in der Lederfärberei jetzt üblichen Färbemethoden und unterwirft sie einer kritischen Befragung.

M. Nierenstein²⁵⁾ bringt einige, zwar ganz hypothetische Vermutungen über die Konstitution der Gerbstoffe. Nach seiner Ansicht kommt die Einteilung der Gerbstoffe in Pyrogallol und Pyrokatechingerbstoffe den technischen Anforderungen am nächsten. Er glaubt, daß den Gerbstoffen eine Muttersubstanz, von ihm „Tanon“ genannt, zugrundeliegt, und daß die Gerbstoffe als Oxytannonsäuren aufzufassen sind.

Päbler^{26) u. 27)} veröffentlicht zwei sehr lezenswerte Arbeiten: I. „Die Zusam-

¹⁸⁾ Deutsche Gerberzeitung 1903, Nr. 122. Collegium 1903, 369.

¹⁹⁾ Chem. Industr. 1903, 221. Collegium 1903, 225.

²⁰⁾ D. R. P. 144093.

²¹⁾ Chem. Ztg. 1903, 33.

²²⁾ Gerber 1903, 33.

²³⁾ Chem. Ztg. 1903, 175.

²⁴⁾ Collegium 1903, 32.

²⁵⁾ Collegium 1904, Nr. 137.

²⁶⁾ Collegium S. 116, 117. — 1904.

²⁷⁾ Collegium 1904, 277, 284, 293.

setzung“ und II. „Die Veränderlichkeit der aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbextrakten hergestellten Brühen“.

In längeren höchst interessanten Aufsätzen gibt Eitner²⁸⁾ einen Überblick über die gesamte Theorie und Praxis der Chromgerbung.

Die Nitrosite des Kautschuks und ihre Verwendung für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukwaren

1. Mitteilung.

Von Dr. PAUL ALEXANDER.

(Eingeg. d. 27. 12. 1904.)

C. Harries hat vor einiger Zeit Verbindungen beschrieben¹⁾, die es gestatten, Kautschuk in leicht darstellbare und leicht rein zu haltende Derivate überzuführen. Diese Verbindungen, die Nitrosite, haben sich für den Abbau des Kautschuks als ungeeignet erwiesen; doch vermochte Harries durch Darstellung und Abbau eines anderen Derivats, des Ozonids²⁾, die Konstitution des Kautschuks, und zwar speziell des Parakautschuks, nahezu vollkommen aufzuklären. Von den Problemen, welche die Chemie des Kautschuks bietet, ist damit jedoch nur das erste und wichtigste seiner Lösung entgegengebracht worden. Bei wissenschaftlicher Bearbeitung wird vielfach nur der vornehmste Vertreter der Kautschuksorten, der Parakautschuk, berücksichtigt, während die Zahl der Rohkautschuksorten, die in großem Maßstabe technische Verwendung finden, nach Hunderten zählt. Unsere Kenntnisse über diese verschiedenartigen Rohkautschuksorten sind noch so rudimentär, daß es nicht einmal zweifellos feststeht, ob die Träger der typischen Eigenschaften des Kautschuks, nur ihrer elementaren Zusammensetzung nach, in allen Fällen identisch sind. Stellte doch beispielsweise C. O. Weber, einer unserer besten Kautschukkenner, erst vor kurzem³⁾ die Behauptung auf, daß in einigen Kautschukarten stark sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten seien, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommen wie Kautschukkohlenwasserstoffe verhielten. Bei zwei der angegebenen Produkte war ich in der Lage, die Angaben C. O. Webers über diesen Punkt nachzuprüfen⁴⁾ und festzustellen, daß auch in diesen Fällen die eigentliche Kautschuksubstanz sehr wahrscheinlich der Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht. Es erscheint mir zweifellos, daß die eigentliche Kautschuksubstanz, d. h. der Träger der typischen Eigenschaften des Kautschuks, in allen Fällen ein Kohlenwasserstoff von der Formel $(C_{10}H_{16})_x$ ist. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß die in der

²⁸⁾ Der Gerber 1900, 1901 u. 1902.

¹⁾ Berl. Berichte 34, 2991; 35, 3256. 4419; 36, 1937.

²⁾ Berl. Berichte 37, 2708.

³⁾ Gummi-Ztg. 18, 461.

⁴⁾ Gummi-Ztg. 18, 867.

Natur vorkommenden Kautschukkohlenwasserstoffe an Mannigfaltigkeit nicht weit hinter den isomeren Terpenen zurückstehen.

Berücksichtigt man den geringen Umfang unserer Kenntnisse über die Chemie des Kautschuks, so ist es nicht zu verwundern, daß die vorhandenen Methoden für die Analysen von Rohkautschuken und Kautschukwaren⁵⁾, auf mehr oder weniger empirischer Grundlage aufgebaut, den höchsten Anforderungen noch nicht genügen. Vor ca. zwei Jahren wurden kurz hintereinander zwei Methoden beschrieben, die zur direkten Bestimmung der Kautschuksubstanz dienen sollen. Beide beruhen auf der Darstellung von Nitrositen des Kautschuks. Bald nach den ersten Mitteilungen von Harries über die Nitrosite des Kautschuks hatte C. O. Weber⁶⁾ angegeben, daß beim Einleiten der gasförmigen Dissoziationsprodukte des Bleinitratis in Kautschuklösungen ein äußerlich den Harriesschen Nitrositen ähnliches, aber abweichend zusammengesetztes Produkt entstehe. Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen⁷⁾ stimmen gut mit der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$ überein. Die Leichtigkeit mit der sich diese Verbindung in Aceton löst, ermöglicht ihre leichte Isolierung und Weber hat deshalb die Darstellung dieses Kautschukderivats zur Grundlage einer analytischen Methode gemacht, die in den Berl. Berichten⁸⁾, eingehender an anderer Stelle⁹⁾ veröffentlicht worden ist. Einige Zeit vorher hatte Harries¹⁰⁾ kurz mitgeteilt, daß mit Hilfe seines Nitrosits „c“ der Kautschukgehalt von Rohkautschuken und Gummirüttelungen bestimmt werden könne.

Weber läßt die Frage offen, ob die Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_4$ ein Nitrosat, Nitrosonitrit oder Dinitroprodukt darstelle, doch wird gewöhnlich die auf Darstellung dieser Verbindung sich gründende Methode als „Dinitromethode“, die Harriessche Methode dagegen als „Nitrositmethode“ bezeichnet. Die letztere ist besonders von K. Dieterich¹¹⁾ für die Bestimmung des Kautschukgehalts von Kautschukpflastern und die Wertbestimmungen von Rohkautschuksorten ausgebaut und empfohlen worden. Ich hatte Gelegenheit, mich mit der Weberschen Dinitromethode noch vor der Veröffentlichung derselben vertraut zu machen, und da auf technischem Gebiete liegende Aufgaben die Analyse einer großen Anzahl von vulkanisierten Kautschukprodukten für mich notwendig machten, habe ich die Webersche Dinitromethode in größerem Umfange für diesen Zweck angewendet.

Weber gibt an, daß bei Darstellung des Dinitroprodukts aus vulkanisiertem Kautschuk der gesamte Vulkanisationsschwefel in dem Di-

⁵⁾ Vgl. Lunge-Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 4. Aufl., III, S. 229 und ff.

⁶⁾ Berl. Berichte 35, 1947.

⁷⁾ Es wurde nur eine einzige Analyse veröffentlicht.

⁸⁾ Berl. Berichte 36, 3103.

⁹⁾ Gummi-Ztg. 17, 207; 18, 339, 521.

¹⁰⁾ Berl. Berichte 36, 9927.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 28, 974.

nitroprodukt enthalten sei, und daß sich seine Methode deshalb besonders auch für die Bestimmung des Vulkanisationskoeffizienten¹²⁾ verwerten lasse. Dieser Umstand allein würde der Weberschen Methode einen großen Wert verleihen, da dieser Faktor ein wichtiges Hilfsmittel für die Beurteilung vulkanisierter Kautschukprodukte darstellt. Die Bestimmung deselben ist aber bei den meisten vulkanisierten Kautschukprodukten nur schwierig durchführbar, weil dieselben nicht nur Vulkanisationsschwefel, d. h. an Kautschuksubstanz gebundenen Schwefel, sondern außerdem auch noch mannigfaltige organische und anorganische Schwefelverbindungen neben freiem Schwefel zu enthalten pflegen. Die Resultate, die ich bei Anwendung der Weberschen Dinitromethode auf vulkanisierte Kautschukprodukte erhalten habe, habe ich an anderer Stelle¹³⁾ veröffentlicht. Die aus dem Gewicht des Dinitroprodukts berechneten Kautschukwerte zeigten in der Regel eine genügende Übereinstimmung mit den Werten, die sich aus der Differenz der Einzelbestimmungen aller anderen Bestandteile ergaben. Besonders möchte ich aber hervorheben, daß ich bei Bestimmung des Schwefelgehalts der Dinitroprodukte bei wiederholten Darstellungen aus der gleichen Probe immer übereinstimmende Werte erhalten habe, und daß die aus diesen Werten berechneten Vulkanisationskoeffizienten durchaus dem physikalischen und chemischen Verhalten der betreffenden Probe entsprachen. Diese Erfahrungen veranlaßten mich, die Webersche Dinitromethode für die Analyse vulkanisierter Kautschukprodukte als verwendbar und empfehlenswert zu bezeichnen.

Ungefähr gleichzeitig mit dieser Veröffentlichung machte G. Fendler¹⁴⁾ Mitteilungen über eine neue Methode zur Wertbestimmung von Rohkautschuksorten und vergleichende Untersuchungen dieser Methode mit der Harriesschen Nitrosit- und der Weberschen Dinitromethode. Fendler kommt zu dem Schluß, daß besonders die Webersche Methode für die Untersuchung von Rohkautschuken ungeeignet sei, da häufig zu hohe Resultate erhalten werden. Ich hatte inzwischen Gelegenheit genommen, Dinitroprodukte aus einigen Rohkautschuken der Elementaranalyse zu unterwerfen¹⁵⁾. Ich erhielt

¹²⁾ Über den Begriff des Vulkanisationskoeffizienten ist es in jüngerer Zeit (Gummi-Ztg. 18, 1045; 19, 83, 144) zu Erörterungen zwischen Fr. Frank und C. O. Weber, dem Schöpfer dieses Begriffs gekommen. Diese Erörterungen sind an sich gegenstandslos, da beide Autoren unter dem Vulkanisationskoeffizienten diejenige Zahl verstehen, die angibt, wieviel Schwefel bei der Vulkanisation von 100 Teilen reiner Kautschuksubstanz gebunden worden sind, Weber hat aber bei der Definition dieses Begriffs (vgl. Berl. Berichte 36, 3107) dadurch zu Mißverständnissen Anlaß gegeben, daß er, worauf Frank hinweist, das Wort „prozentisch“ in unrichtiger Weise angewendet hat.

¹³⁾ Gummi-Ztg. 18, 789.

¹⁴⁾ Berichte der Pharmaz. Gesellschaft 5, 31 (1904).

¹⁵⁾ Gummi-Ztg. 18, 867.

dabei von der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$ abweichende Werte. Eine Methode zur direkten Bestimmung der Kautschuksubstanz in Rohkautschuken und speziell in vulkanisierten Kautschukprodukten ist aber von unverkennbarer Bedeutung. Es erschien mir deshalb erforderlich, die Nitrosite des Kautschuks eingehender auf ihre Verwertbarkeit für die Analyse zu prüfen. Ich habe es mir deshalb zur Aufgabe gemacht, an der Hand eines größeren Versuchsmaterials eine Beantwortung der folgenden Fragen zu finden:

1. Werden aus Kautschuksorten verschiedener Herkunft nach den Angaben Webers stets konstant zusammengesetzte Produkte erhalten und entspricht diese Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$?
2. Ist die Zusammensetzung des Harrieschen Nitrosits „^c“ bei Darstellung aus Kautschuksorten verschiedener Herkunft konstant?
3. Ist die Zusammensetzung der Nitrosite des Kautschuks bei Darstellung aus vulkanisierten Kautschukprodukten konstant, und ist mit Hilfe der Nitrosite eine sichere Bestimmung des Vulkanisationsschwefels möglich?

In der vorliegenden Abhandlung sollen die Resultate niedergelegt werden, die bei den Untersuchungen zur Beantwortung der ersten Frage erhalten wurden.

I.

Die Zusammensetzung des Weberschen sog. Dinitroproduktes.

Das Material für die vorliegenden Untersuchungen entstammt zum größeren Teile einer Sammlung von Rohkautschuken, die von Rob. Henriques angelegt worden ist und sich gegenwärtig im Besitze der Herren Dr. Fritz Frank u. Dr. E. Marekwald¹⁶⁾ befindet. Ich glaube deshalb die Herkunft der betreffenden Proben ohne weiteres als authentisch ansehen zu dürfen. Ich gedenke, später Näheres über die Zusammensetzung und Beschaffenheit der untersuchten Proben zu veröffentlichen; hier sei nur erwähnt, daß bei allen untersuchten Proben die allgemeine Beschaffenheit den Angaben entsprach, die von Rob. Henriques¹⁷⁾ gemacht worden sind. Ich möchte nicht unterlassen den Herren Dr. Frank und Dr. Marekwald auch an dieser Stelle für die gütige Überlassung der Proben bestens zu danken.

Die Proben wurden in der in der Technik üblichen Weise durch Waschen auf einer Laboratoriumswalze von mechanischen Verunreinigungen befreit, zunächst an der Luft, dann vollkommen bei 80° im Wasserstoffstrom getrocknet und darauf durch erschöpfende Extraktion mit Aceton von den Kautschukharzen befreit. Die so vorbereiteten Proben wurden genau in der von C. O. Weber¹⁸⁾ angegebenen Weise und

unter Anwendung aller als notwendig angegebenen Vorsichtsmaßregeln, speziell betreffs des Ausschlusses von Wasser, mit den gasförmigen Dissoziationsprodukten des Bleinitratis ($2N_2O_4 + O_2$) behandelt. Die mit N_2O_4 gesättigten Kautschulklösungen wurden in der Regel über Nacht stehen gelassen, dann das Benzol entfernt, der Rückstand in Aceton gelöst, die Acetonlösung auf ein kleines Volumen eingedampft und durch Eingießen in reines Wasser das Additionsprodukt gefällt. Es ist meistens vorteilhaft, das Additionsprodukt vor der Filtration einige Zeit stehen zu lassen. Es wurde dann abfiltriert, im Wasserstoffstrom bei 60—70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

Name und Herkunft der verwendeten Ausgangsmaterialien und die bei den N_2O_4 Einwirkungsprodukten ermittelten Werte an C, H und N sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich. (Die Proben sind nach den Tabellen geordnet, die in dem oben zitierten kleinen Werk von Henriques enthalten sind. Die mit „1903“ bezeichneten Proben sind Handelsprodukte aus dem Jahre 1903.)

Tabelle.
Elementaranalysen des Weberschen, sog.
Dinitroproduktes.

	%	%	%
	C	H	N
I. Südamerikanische Kautschuksorten.			
1. Fine Para	44,70	5,08	11,51
	44,30	5,15	11,35
2. Fine Para 1903 . . .	45,44	4,80	11,63
	45,71	4,81	11,83
3. Cauchobälle	42,53	5,37	12,97
	42,25	5,41	12,83
4. Bolivian Para	47,27	5,70	11,26
	47,56	5,74	11,92
5. Bolivian Para 1903 . . .	45,45	5,32	11,58
	45,80	5,20	11,64
6. Mollendo 1903	45,61	5,83	11,76
	45,63	5,86	11,87
7. Rio Negro 1903	46,42	5,61	12,88
	46,36	5,40	12,80
8. Guayaquil-Strips	46,31	5,82	11,04
	46,40	5,85	11,19
9. Mangabeira	49,65	5,83	10,13
	50,05	5,73	10,17
II. Afrikanische Kautschuksorten.			
10. Gambiabälle	43,41	5,72	14,44
	43,28	5,59	14,11
11. Sierra Leone Twists . . .	41,83	5,73	12,21
	41,92	5,69	12,37
12. Gold Coast Lump 1903 . . .	42,52	5,44	13,45
	42,50	5,93	13,05
13. Acera Bisquits	41,46	7,56	11,73
	41,02	8,12	11,76
14. Lomé Niggers	48,27	6,00	10,47
	48,57	5,72	10,76
15. Brown Niger Niggers 1903	43,27	5,43	12,66
	43,01	5,55	12,58
16. Niger Flakes 1903 . . .	43,07	5,51	13,22
	42,81	5,43	—
17. Kamerunbälle	43,27	5,39	12,48
	43,16	5,86	12,52

¹⁶⁾ Chem. Laborat. f. Handel u. Industrie, Rob. Henriques Nachf., Berlin.

¹⁷⁾ „Der Kautschuk und seine Quellen“, Verlag von Steinkopf & Springer, Dresden 1900.

¹⁸⁾ I. e.

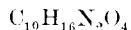
	% C	% H	% N
II. Afrikanische Kautschuksorten.			
18. Gabumbälle 1903 . . .	44,35	5,31	13,77
	44,74	5,51	13,26
19. Bas Congo Thimbles . . .	44,70	5,09	12,26
	44,62	5,05	12,49
20. Loanda Niggers . . .	49,54	6,31	10,24
	49,29	6,40	10,10
21. Mozambique-spindeln . . .	41,86	5,17	11,84
	42,17	5,69	11,78
22. Kleine Mozambique- bälle	46,04	4,79	11,04
	46,53	4,78	11,14
23. Nyassa	46,98	6,12	10,24
	47,00	6,16	10,25
24. Madagaskar Niggers . . .	44,31	5,45	12,37
	44,38	5,62	12,06
III. Asiatische Kautschuksorten.			
25. Rangun	42,86	4,86	11,97
	43,30	5,35	12,16
26. Penang	45,24	6,03	11,93
	45,14	5,57	11,64
IV. Mexikanischer Kompositenkautschuk.			
27. Guayrule	48,81	5,69	13,52
	48,37	5,48	13,41
V. Gutta aus dem Harze des Karite- baumes (Bassia Parkii).¹⁹⁾			
28.	42,29	4,63	—
	—	—	14,72

Bei der Prüfung der in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Zahlen ergibt sich zunächst mit zweifeloser Sicherheit:

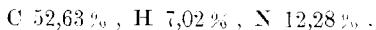
Das aus Benzollösungen (bzw. Suspensionen) des Kautschuks durch Einleiten der gasförmigen Dissoziationsprodukte des Bleinitratis erhaltene Produkt hat in keinem Falle die von Weber angegebene Zusammensetzung



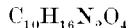
Für



berechnen sich:



Der für diese Formel erforderliche C-Gehalt wurde in keinem Falle erreicht, der Wasserstoffgehalt übersteigt nur in einem Falle (Nr. 13, diese Probe weist auch das Minimum des C-Gehalts auf) die erforderliche Zahl und nur der N-Gehalt entspricht im Mittel der für

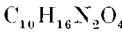


berechneten Zahl, schwankt aber gleichfalls beträchtlich. Bei Beurteilung der Analysenresultate ist zu berücksichtigen, daß wir es im allgemeinen wohl nicht mit vollkommen analysenreinen Produkten zu tun haben. Es kam mir jedoch ausschließlich auf die Beantwortung der Frage an, ob die nach den Angaben Webers erhaltenen Produkte im allgemeinen eine solche Konstanz in ihrer Zusammensetzung aufweisen,

¹⁹⁾ Vgl. Gummi-Ztg. 19, 167. Dieses Produkt wurde im Laboratorium der Herren Dr. Frank und Dr. Marekwald dargestellt.

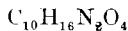
daß sie als Grundlage einer analytischen Methode dienen können. Die Reinigung der Produkte durfte deshalb nicht weiter getrieben werden, als sie im Rahmen einer solchen Methode durchführbar ist.

Bei den beträchtlichen Differenzen, welche die ermittelten Analysenzahlen unter sich und von der Formel



aufweisen, ist die gestellte Frage entschieden zu verneinen.

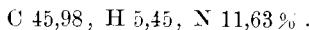
Daß die Abweichungen von der Weberschen Formel



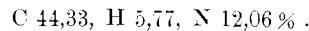
nicht auf mangelnde Analysenreinheit zurückgeführt werden können, ergibt sich, wenn nicht aus den C und N-Werten, so doch mit Sicherheit aus den H-Werten der analysierten Produkte.

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen hoffe ich darüber Aufklärung zu erhalten, warum ich trotzdem bei Anwendung der Weberschen Methode auf vulkanisierte Kautschukprodukte im allgemeinen befriedigende Resultate erhalten habe.

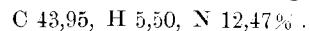
Vergleicht man die Mittelwerte der Kautschuksorten verschiedener Herkunft miteinander, so findet man, daß diese nicht unwesentliche Differenzen aufweisen. Bei den südamerikanischen Kautschuksorten sind die Mittelwerte von je 18 C-, H- und N-Bestimmungen



Diese Zahlen verschieben sich nur unwesentlich, wenn die am meisten abweichenden Proben (Nr. 3 und 9) nicht mit in Betracht gezogen werden, doch sind dann die Abweichungen der noch vorhandenen Bestimmungen von den Mittelwerten nur gering. Bei den afrikanischen Kautschuksorten sind die Mittelwerte aus je 30 C- und H-Bestimmungen und 29 N-Bestimmungen



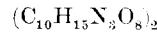
Die Differenzen von den Mittelwerten der südamerikanischen Sorten werden noch größer, wenn man auch hier die am meisten abweichenden Proben (Nr. 13, 14, 20 und 21) nicht in Betracht zieht. Es ergibt sich dann als Mittel von je 22 C- und H- und 21 N-Bestimmungen



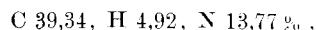
Die Abweichungen der einzelnen Proben von den Mittelwerten sind aber auch dann noch beträchtlich.

Wie verhalten sich nun die analysierten Produkte zu den (löslichen) Harriesschen Nitrositen?

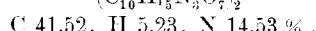
Die für das Nitrosit „b“



berechneten Werte sind



für das Nitrosit „c“



Bei einem Vergleich dieser Zahlen mit den gefundenen Mittelwerten ergibt sich, daß nur die

Wasserstoffzahlen innerhalb der Fehlerngrenzen mit diesen Werten harmonieren, während die Kohlenstoffzahlen beträchtlich höher, die Stickstoffzahlen niedriger sind. Einem höheren C-Gehalte entspricht in der Regel ein niedrigerer N-Gehalt. Nur bei einem der analysierten Produkte (Nr. 28) stimmen die gefundenen Zahlen genügend mit den Werten des Nitrosites „c“ überein, so daß es als identisch mit diesem angesehen werden könnte. Ich nehme vorläufig an, daß die nach den Angaben Webers erhaltenen Produkte Gemische des Harriesschen Nitrosites „c“ mit wechselnden Mengen von Oxydationsprodukten sind. Nach den Angaben Webers soll das zur Darstellung des Dinitroproduktes benutzte Material mit Aceton erschöpfend extrahiert und deshalb von acetonlöslichen, Sauerstoff enthaltenden Produkten vollkommen befreit sein. Da jedoch das einwirkende Gas nicht reines N_2O_4 , sondern ein Gemisch von zwei Molekülen N_2O_4 und einem Molekül O_2 ist, und die Oxydierbarkeit der verschiedenen Kautschuksorten erfahrungsgemäß sehr verschieden ist, wäre es sehr wohl denkbar, daß während der Einwirkung des Gasgemisches wechselnde, bei den bestimmten Kautschuksorten wahrscheinlich ziemlich konstante Mengen von Sauerstoffadditionsprodukten gebildet werden, die in Aceton löslich und nicht mehr oder in verminderter Grade nitrosierbar sind. Diese Sauerstoffadditionsprodukte würden natürlich beim Auflösen des Nitrosits in Aceton und Ausfällen mit Wasser beim Nitrosit verbleiben und mit ihm zur Wägung gelangen.

Es wird nun zunächst meine Aufgabe sein, zu untersuchen, ob sich nach den Angaben von Harries aus den gleichen Proben Produkte erhalten lassen, die eine größere Konstanz in ihrer Zusammensetzung aufweisen.

Spandau.

Laboratorium der chemischen Fabrik
Max Fränkel & Runge.

Zur Wertbestimmung des Natriumhydrosulfits.

(Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Bonn.)

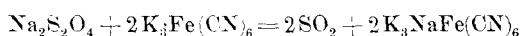
Von A. BINZ und H. BERTRAM.

(Eingeg. d. 30.12. 1904.)

Vor zehn Jahren teilte E. H. Ekker mit¹⁾, die Oxydation von Natriumhydrosulfit durch Ferricyankalium eigne sich zur titrimetrischen Bestimmung des ersten. Ein Tropfen Ferrosalzlösung dient als Indikator, indem der geringste Überschuß an rotem Blutlaugensalz Turnbulls Blau entstehen läßt.

Diese Methode, obwohl von bestechender Eleganz, blieb lange Zeit hindurch unbeachtet, bis vor kurzem A. R. Frank auf ihre Vortrefflichkeit hinwies²⁾. Allerdings fehlte bis jetzt der strenge Nachweis ihrer Gültigkeit. Ekker löste gewogene Mengen reinen Zinks in Bisulfit,

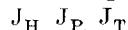
titrierte mit Ferricyankalium und fand unter der Annahme, daß sich quantitativ nach Bernthsens Gleichung³⁾ Hydrosulfit gebildet habe, das Reaktionsschema:



Die Versuche wurden sehr sorgfältig durchgeführt, indessen entspricht die von Ekker zugrunde gelegte Bildungsgleichung des Hydrosulfits nach Bernthsens Angabe nur dem primären Reaktionsverlauf, da bei genügend langem Stehen nicht 50, sondern nahezu 60% des Schwefels in Hydrosulfit verwandelt werden. Zudem ist die Hydrosulfitdarstellung unter quantitativer Realisierung eines bestimmten Reaktionsverlaufs bekanntlich schwierig. Aus diesen Gründen erschien eine Bestätigung des Ekkerschen Reaktionsschemas erwünscht, und diese haben wir auf zweifache Weise zu erbringen versucht⁴⁾.

1. Vergleich der Ekkerschen Methode mit der jodometrischen von Bernthsen⁵⁾.

Letztere Methode gestattet die Bestimmung des Hydrosulfits, Pyrosulfits, Sulfats und Thiosulfats im technischen Natriumhydrosulfit. Man verfährt wie folgt: 0,2700 g Hydrosulfitpulver B. A. S. F. wurden eingetragen in 100 ccm luftfreier mit 1 g Natriumbicarbonat versetzter Jod-Jodkaliumlösung, die 120,8 ccm $1\frac{1}{10}$ -n. Lösung entsprachen. Hier wie bei allen folgenden Versuchen wurde das Wasser durch mehrstündigtes Auskochen und Erkaltenlassen in einer Wasserstoffatmosphäre nach Möglichkeit entlüftet. Durch Rücktitrieren mit Thiosulfat ergab sich, daß zur Oxydation von 100 T. des Natriumhydrosulfits 404,9 T. Jod verbraucht worden waren. Bezeichnet man die durch Hydrosulfit, Pyrosulfit und Thiosulfat in Reaktion gesetzten Jodmengen mit



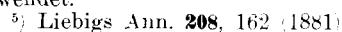
so ergibt sich für 100 T. Substanz

$$J_H + J_P + J_T = 404,9. \quad (1)$$

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wurden 0,5040 g Hydrosulfitpulver mit Soda und Salpeter gebrüht. Es fanden sich 1,3265 g Na_2SO_4 entsprechend 36,13% Schwefel, 0,2060 g, nach Carius behandelt, lieferten 0,5400 g Na_2SO_4 , entsprechend 35,97% Schwefel. Wählt man für den Schwefel des Sulfats, Hydrosulfits, Pyrosulfits und Thiosulfats wiederum die Anfangsbuch-



⁴⁾ Die Verauflassung zu dieser Arbeit boten Versuche auf dem Hydrosulfitgebiete, über die demnächst berichtet werden soll, ferner das Studium der so merkwürdigen oxydierenden Wirkung gewisser Organsäfte, speziell des Harnes, mit denen H. Bertram im hiesigen Institut betraut wurde. Die bisher dabei angewandte Methode (vgl. C. Binz, Arch. f. exper. Pathologie u. Pharmakologie **34**, 275 [1895], C. Binz und C. Laar, ibid. **41**, 179 [1898]) bestand in der Bestimmung der in Arsensäure umgewandelten arsenigen Säure und war sehr mühsam. Auf Vorschlag des einen von uns (A. B.) wurde mit Erfolg Natriumhydrosulfit zu den Versuchen verwendet.



¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 36 (1894).

²⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 451 (1904).