

erhalten können, denn die Ausbeute an inaktivem glycerinsaurem Calcium betrug etwa 30 % der Theorie. Da das aktive glycerinsaure Calcium leichter löslich ist, so läßt es sich von den übrigen Produkten der Reaktion schwerer trennen. Es ist uns trotzdem gelungen, aus *l*-Isoserin ein krystallisiertes Calciumsalz zu gewinnen, das nicht allein die äußeren Formen, sondern auch das Drehungsvermögen des *d*-glycerinsauren Calciums zeigte.

0.1085 g Salz (im Exsiccator getrocknet), gelöst in Wasser. Gesamtgewicht 2.5219 g. Spez. Gew. 1.022 g. Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1/2-dm-Rohr 0.32° nach links.

$$\text{Mithin } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14.6^{\circ} (\pm 0.4^{\circ}).$$

Zum Vergleich wurde bei der gleichen Konzentration der Lösung ein Präparat aus *d*-Serin geprüft.

0.1202 g Stbst. Gesamtgewicht 2.5828 g. Spez. Gewicht 1.023 g. Drehung bei 20° im 1-dm-Rohr 0.69° nach rechts.

$$\text{Mithin } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14.5^{\circ} (\pm 0.2^{\circ}).$$

Das Salz aus *l*-Isoserin war also sehr wahrscheinlich *d*-glycerinsaures Calcium. Aber bei der geringen Ausbeute möchten wir dem Versuch noch keine entscheidende Bedeutung beimessen.

151. Paul Alexander: Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukprodukten. II.

(Eingegangen am 19. Februar 1907.)

Vor ca. 2 Jahren habe ich über Versuche zur Darstellung des Weberschen Dinitrokautschuks berichtet¹⁾ und habe gezeigt, daß bei Einwirkung der gasförmigen Dissoziationsprodukte des Bleinitrats auf Kautschuk keine Derivate von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ entstehen. Die bei den Elementaranalysen ermittelten Werte waren bei keiner der untersuchten Kautschuksorten mit der Formel eines Dinitrokautschuks in Einklang zu bringen. Sie näherten sich den Werten, welche das Harriessche Nitrosit »c« erfordert. Aber es war im Durchschnitt mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff gefunden worden, als der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_3)_2$ entspricht. Aus diesem Grunde nahm ich damals an, daß die nach den Angaben Webers erhaltenen Produkte hauptsächlich Harriessches Nitrosit »c« seien, verunreinigt durch wechselnde Mengen von Oxydationsprodukten, deren Bildung sehr

¹⁾ Diese Berichte **38**, 181 [1905].

wohl durch den in den gasförmigen Dissoziationsprodukten des Bleinitrats enthaltenen Sauerstoff hätte veranlaßt sein können. Ich glaubte, durch diese Annahme sowohl die Abweichungen der verschiedenen Produkte unter einander, als auch die Abweichungen von (der Zusammensetzung des Harriesschen Nitrosits »« erklären zu können, In demselben Hefte dieser Berichte¹⁾ hatte Harries über negativ verlaufene Versuche zur Darstellung des Weberschen Dinitrokautschuks berichtet. Es darf deshalb als erwiesen gelten, daß ein Kautschukderivat von der Zusammensetzung des Weberschen Dinitrokautschuks überhaupt nicht existiert. Jedenfalls kann die Webersche Methode zur direkten Bestimmung des Kautschuks, welche auf die Darstellung eines solchen Produktes gegründet ist, nicht zu richtigen Resultaten führen.

Bei meinen Versuchen zur Darstellung des Weberschen Dinitrokautschuks war Benzol als Suspensionsflüssigkeit für 'den Kautschuk verwendet worden. Dasselbe Mittel hat auch Harries bei der Darstellung der Kautschuknitrosite benutzt. Hr. Privatdozent Dr. Schwalbe in Darmstadt hatte die Liebenswürdigkeit, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, daß nach Untersuchungen von Leeds²⁾ bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Benzol Pikrinsäure und Oxalsäure entstehen, und daß die Harriessche Kautschukformel die Bildung von Additionsprodukten des Kautschuks mit Pikrinsäure möglich erscheinen lasse. Durch die Anwesenheit solcher Produkte hätten aber möglicherweise die Ergebnisse der Elementaranalysen beeinflußt sein können. Diese Anregung, für die ich Hrn. Dr. Schwalbe auch an dieser Stelle bestens danke, veranlaßte mich, die Darstellung solcher Additionsprodukte aus Kautschuk und Pikrinsäure zu versuchen. Ich ließ Lösungen wechselnder Mengen beider Stoffe in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur tage- und monatelang stehen und verdampfte dann die Lösungen bei niedriger Temperatur zur Trockne. Aus den Verdampfungsrückständen konnte in allen Fällen die Pikrinsäure quantitativ durch kalten Alkohol extrahiert werden. Auch bei längerem Erwärmen solcher Lösungen trat keine Reaktion ein. Es muß deshalb als ausgeschlossen gelten, daß in den früher von mir dargestellten und analysierten Produkten solche Additionsprodukte enthalten waren.

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchung beabsichtigte ich, festzustellen, ob aus den gleichen Kautschuksorten glatt und quantitativ das Harriessche Nitrosit »« erhalten werden könne, und ob bei vulkanisierten Produkten der Vulkanisationsschwefel quantitativ in das Nitrosit übergeht.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 80 [1905].

²⁾ Diese Berichte **13**, 1993 [1880].

Versuche zur Darstellung des Harriesschen Nitrosits »c«¹⁾.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche zur Darstellung des Weberschen Dinitrokautschuks waren 9 südamerikanische, 15 afrikanische, 2 asiatische Kautschuksorten, Guayulekautschuk und Karite-Gutta benutzt worden. Bei 5 afrikanischen Kautschuksorten und der Karite-Gutta reichten die mir zur Verfügung stehenden Mengen zu weiteren Untersuchungen nicht aus. Die Versuche zur Darstellung des Harriesschen Nitrosits »c« erstrecken sich deshalb auf 9 südamerikanische, 10 afrikanische, 2 asiatische Kautschuksorten und Guayule-Kautschuk. Die Proben, die derselben Vorbehandlung wie früher unterworfen worden waren (Waschen auf Waschwalzen, erschöpfende Extraktion mit Aceton), wurden in Tetrachlorkohlenstoff²⁾ suspendiert und mit nitrosen Gasen, die aus Salpetersäure (D. 1.4) und Stärke entwickelt wurden, vollkommen gesättigt. Das Gemisch wurde 24 Stunden lang stehen gelassen, der Tetrachlorkohlenstoff abgegossen, der Rückstand in Aceton gelöst, die Acetonlösung filtriert und das Filtrat bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur im Wasserstoffstrome zur Trockne verdampft. Das Nitrosit wird so in Form einer hellbraunen, glasigen Masse erhalten, welche die Wände des zur Verdampfung benutzten Kölbchens lackartig überzieht. Das Produkt ist sehr spröde und kann leicht abgekratzt werden. Das so erhaltene Material wurde der Elementaranalyse unterworfen. Von jeder Probe wurden Duplikatsanalysen ausgeführt. Die Gesamtzahl der Analysen beträgt je 44 Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Südamerikanische Kautschuksorten:			Afrikanische Kautschuksorten:				
	C	H	N		C	H	N
Maximum . . .	44.91	5.86	12.05	Maximum . . .	46.49	5.67	12.75
Minimum . . .	41.67	4.83	10.89	Minimum . . .	42.36	4.95	11.19
Mittel aus je 18 Bestimmungen .	43.52	5.41	11.51	Mittel aus je 20 Bestimmungen .	44.98	5.38	11.65
Asiatische Kautschuksorten:			Guayule:				
	C	H	N		C	H	N
Maximum . . .	44.86	5.35	12.43	Mittel aus je 2 Bestimmungen .	44.42	5.07	12.28
Minimum . . .	44.16	5.17	11.96				
Mittel aus je 4 Bestimmungen .	44.54	5.29	12.21				

Die Mittelwerte sämtlicher Bestimmungen sind: C 44.92, H 5.37, N 11.67.

¹⁾ Betreffs der Einzelheiten verweise ich auf die ausführlicheren Darlegungen in der Ztschr. für angew. Chem.

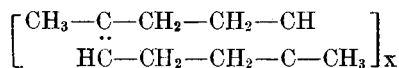
²⁾ Durch eine größere Reihe von Parallelversuchen wurde festgestellt, daß es tatsächlich ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist, ob Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol als Suspensionsmittel verwendet wird.

Von den 44 Kohlenstoffbestimmungen weichen 13 um weniger als 0.5 %, 30 um weniger als 1 % von den Mittelwerten ab. Die maximale Differenz ist —2.65 %. Beim Wasserstoff ist —0.54 % die größte Abweichung vom Mittelwerte, während 33 von den 44 Stickstoffbestimmungen um weniger als 0.5 % vom Mittelwerte abweichen, und die maximale Differenz, was besonders beachtenswert erscheint, nur +1.08 % beträgt. Zieht man in Betracht, daß Produkte zur Verbrennung gelangt sind, die nicht weiter gereinigt worden waren, als es im Rahmen einer technischen Analyse leicht geschehen kann, so muß aus den erhaltenen Resultaten zweifellos geschlossen werden, daß die bei der Nitrosierung der verschiedenen Kautschuksorten gebildeten Produkte konstant zusammengesetzt sind. Die entstandene Verbindung ist aber kein Harriessches Nitrosit »c«. Harriés erteilt seinem Nitrosit »c« die Formel $(C_{10}H_{15}O_7N_2)_2$, für die sich berechnen: C 41.52, H 5.23, N 14.53. Von diesen Zahlen stimmen nur die des Wasserstoffs mit den von mir gefundenen Mittelwerten überein, während der Kohlenstoffgehalt des Harriesschen Nitrosits um 2.80 % niedriger und der Stickstoffgehalt um 2.86 % höher ist, als der mittlere Gehalt der von mir analysierten Produkte. Beim Kohlenstoff ist der niedrigste aller von mir ermittelten Werte immer noch etwas höher, als beim Harriesschen Nitrosit, und der höchste Stickstoffwert, der bei allen analysierten Proben eine recht gute Übereinstimmung zeigt, ist immer noch um 1.78 % niedriger, als der Stickstoffgehalt des Harriesschen Nitrosits. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß ein von dem Nitrosit »c« verschiedenes Einwirkungsprodukt vorliegt, dessen Zusammensetzung von allen bisher beschriebenen Nitrositen abweicht. Dagegen befinden sich die gefundenen Werte in guter Übereinstimmung mit einer Substanz von der Formel $C_9H_{12}O_6N_2$, welcher 44.26 C, 4.92 H und 11.42 N entsprechen. Es ist bemerkenswert, daß mit diesen Zahlen auch die Resultate in Einklang stehen, die früher¹⁾ bei der Analyse der Verbindungen aus Kautschuk und den gasförmigen Dissoziationsprodukten des Bleinitrats erhalten worden waren; denn die Mittelwerte aller früheren Bestimmungen betragen C 45.01, H 5.43, N 12.01. Hieraus muß geschlossen werden, daß in beiden Fällen unter einander identische Produkte von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_6N_2$ entstanden sind.

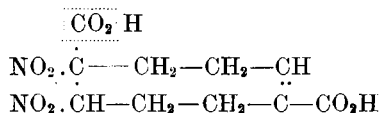
Die Bildung einer der C_9 -Reihe angehörenden Verbindung erscheint zunächst auffallend, da alle bekannten Derivate des Kautschuks der C_{10} -Reihe angehören. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß tatsächlich bei der Nitrosierung eine Abspaltung von Kohlensäure eintritt. Das aus Salpetersäure und Stärke entwickelte Gasmisch enthält

¹⁾ l. c.

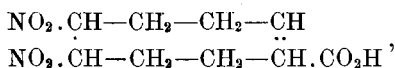
Kohlendioxyd, das von der Oxydation der Stärke herrührt. Dagegen ist das beim Erhitzen von Bleinitrat sich bildende Gasgemisch kohlen-säurefrei. Beschickt man nun einige Kölbchen mit Tetrachlorkohlenstoff und etwas größeren Mengen Kautschuk, ein weiteres Kölbchen mit Barytwasser und leitet das Gasgemisch aus Bleinitrat in der Weise ein, daß es zuerst die den Kautschuk enthaltenden Kölbchen und dann das Barytwasser durchstreicht, so beginnt bald die Abscheidung von Bariumcarbonat, das erst nach längerer Zeit, wenn die mit Tetrachlorkohlenstoff und Kautschuk beschickten Kölbchen mit nitrosen Dämpfen nahezu gesättigt sind, wieder gelöst wird. Ich habe diesen Versuch, dem ich eine besondere Bedeutung beimessen zu müssen glaubte, mehrfach wiederholt und mich auch davon überzeugt, daß unter sonst gleichen Bedingungen bei Abwesenheit von Kautschuk die Ausscheidung von Bariumcarbonat ausbleibt. In Wirklichkeit läßt sich die Bildung einer Verbindung $C_9H_{12}O_6N_2$ und die Abspaltung nur eines Moleküls Kohlendioxyd unschwer erklären. Nach Harries¹⁾ kommt dem Kautschuk die symmetrische Formel



zu. Nimmt man nun an, daß bei der Nitrosierung unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen sich an eine der doppelten Bindungen des Dimethylcyclooctadiens zwei Nitrogruppen anlagern und gleichzeitig die beiden Methylgruppen zu Carboxylgruppen oxydiert werden, so würde eine Verbindung



entstehen, die an einem Kohlenstoffatom eine Carboxyl- und eine Nitrogruppe enthält, und deshalb leicht Kohlendioxyd abspaltet. Dabei geht sie in



d. h. $C_9H_{12}O_6N_2$, über. Eine so konstituierte Verbindung wäre als 5.6-Dinitro-cycloocten-1-carbonsäure zu bezeichnen. Sie ist, worauf ich noch zurückkommen werde, eine starke Säure.

Die von mir gewählten Versuchsbedingungen weichen insofern nicht unwesentlich von den von Harries für die Darstellung des Nitrosits »c« angegebenen ab, als das Ausgangsmaterial nicht durch wiederholtes

¹⁾ Diese Berichte 38, 1195 [1905].

Ausfällen einer Lösung des Kautschuks in Chloroform mit Alkohol gereinigt worden war. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß schon bei diesem Reinigungsprozesse eine Depolymerisation des Kautschukohlenwasserstoffs eintritt, welche den Reaktionsverlauf bei der Nitrosierung nicht unwesentlich beeinflußt. Außerdem scheint die Zusammensetzung der nitrosen Gase von Einfluß auf den Verlauf der Reaktion zu sein; denn die aus Bleinitrat erzeugten Gase bestehen der Hauptsache nach aus Stickstoffdioxid und Sauerstoff, und auch die aus Stärke und Salpetersäure (D. 1.4) entwickelten Gase enthalten hauptsächlich N_2O_4 , während aus Salpetersäure und Arsenrioxyd ein an N_2O_3 reicheres Gas entsteht¹⁾.

Was die Eigenschaften der von mir dargestellten Nitrosite anbetrifft, so stimmen sie in vielen Beziehungen, besonders aber in den Löslichkeitsverhältnissen mit dem Harriesschen Nitrosit »c« überein. Sie sind äußerst leicht in Aceton und Essigester löslich und werden aus diesen Lösungen durch Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, absoluten Alkohol oder Wasser gefällt. Wäßrige Alkalien und wäßriges Ammoniak nehmen die Verbindung mit großer Leichtigkeit auf, und auch in wäßriger Sodalösung ist sie, wenn auch etwas schwerer löslich. Aus diesen Lösungen wird die Verbindung durch Mineralsäuren unverändert auszufallen. Die Zersetzungspunkte liegen niedriger als beim Nitrosit »c« und zwar bei ungefähr 90—110°.

Die Gewichtsmengen $C_9H_{12}O_6N_2$, 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 $C_9H_{12}O_6N_2$ 1.9984 g, dagegen für das Harriessche Nitrosit ($C_{10}H_{15}O_7N_3$)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.

¹⁾ Herr Professor Harries hat mich bei brieflicher Erörterung der vorliegenden Fragen gütigst darauf aufmerksam gemacht, daß auch der Konzentration der verwendeten Salpetersäure ein Einfluß auf die Zusammensetzung der nitrosen Gase zuzuschreiben sei, und daß bei meinen Versuchen eine stärkere Säure zur Anwendung gelangt ist. Zur Prüfung der Annahme, daß dadurch auch der Reaktionsverlauf bei der Nitrosierung beeinflußt wird, habe ich mehrere Male die wenig gefärbten Gase aus Arsenrioxyd und Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 auf Kautschuk einwirken lassen und gefunden, daß hierbei zwar auch Kohlendioxid abgespalten wird, aber weit langsamer als bei Einwirkung der stark roten Dämpfe aus Bleinitrat.

Untersuchungen über die Einwirkung nitroser Gase auf vulkanisierten Kautschuk.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Suspensionen des Kautschuks Verbindungen von konstanter Zusammensetzung entstehen, sollten dem aufgestellten Arbeitsplane entsprechend die Versuche genau in der gleichen Weise mit vulkanisiertem Kautschuk wiederholt und die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte durch Elementaranalysen ermittelt werden. Dazu wäre es notwendig gewesen, von jeder der im rohen Zustande untersuchten Kautschuksorten verschieden stark vulkanisierte Proben darzustellen, diese mit nitrosen Gasen zu behandeln und die entstandenen Produkte, die kurz als »Nitrosate«¹⁾ bezeichnet werden mögen, vollkommen zu analysieren. Im Rahmen der früheren Untersuchungen würde dies mehrere hundert Elementaranalysen erforderlich gemacht haben, zu deren Durchführung mir nicht die notwendige Zeit zu Gebote stand. Ich mußte mich deshalb auf die folgenden Versuche beschränken.

Anteile von 13 der früher untersuchten Kautschuksorten (7 südamerikanische, 5 afrikanische und 1 asiatische) wurden mit je 7.5 und 15% Schwefel vermischt und alle 26 Proben auf einmal in demselben Druckkessel, also unter vollkommen gleichen Bedingungen vulkanisiert. Die vulkanisierten Proben wurden durch erschöpfende Extraktion mit Aceton von acetonlöslichen Anteilen und ungebundenem Schwefel befreit und im Rückstande der Gehalt an Schwefel, sowie der (meist nur sehr geringe) Aschengehalt bestimmt. Der nach Abzug von Schwefel und Asche verbleibende Rückstand wurde als Reinkautschuk angesehen und den späteren Berechnungen zugrunde gelegt. Andere Anteile der mit Aceton extrahierten Proben wurden genau in gleicher Weise, wie es bei den Rohkautschukproben geschehen war, in die Nitrosate übergeführt und deren Schwefelgehalt ermittelt. Dann wurde festgestellt, wieviel schwefelfreies Nitrosat 1 g Reinkautschuk entspricht. Betreffs der Ergebnisse verweise ich auf die tabellarische Zusammenstellung, die ich in der Zeitschrift für angewandte Chemie veröffentlichen werde. Von den Folgerungen, welche sich aus dem gesammelten Versuchsmaterial ziehen lassen, sei an dieser Stelle folgendes erwähnt:

Die Mengen schwefelfreies Nitrosat, die 1 g Reinkautschuk entsprechen, schwanken bei den verschiedenen Proben zwischen 1.89 g und 2.62 g. Das Mittel beträgt 2.33 g oder 2.39 g, wenn die drei

¹⁾ Zum Unterschied von den von Harries durch Einwirkung salpetriger Säure gewonnenen Kautschukderivaten, welche zutreffend Nitrosite benannt worden sind, möchte ich das von mir mit Hilfe von N_2O_4 gewonnene Produkt als Nitrosat bezeichnen.

höchsten und die drei niedrigsten Werte unberücksichtigt bleiben. Wenn die Schwankungen bei den einzelnen Proben nicht unbeträchtlich sind, so ist zu bedenken, daß der der Berechnung zugrunde gelegte Kautschukgehalt der Proben nicht chemisch reine Kautschuksubstanz darstellt, und daß deshalb die Berechnungen mit Fehlern behaftet sind, die in den meisten Fällen zwar nur gering sind, aber doch im Resultat zum Ausdruck kommen. Betrachtet man die höher und niedriger vulkanisierten Proben gesondert voneinander, so findet man, daß bei den ersteren 1 g Reinkautschuk im Mittel 2.38 g schwefelfreies Nitrosat gibt, bei den letzteren dagegen 2.30 g. Bei den unvulkanisierten Proben entsprach 1 g Reinkautschuk im Mittel 2.10 g Nitrosat. Daraus ergibt sich die auffallende Tatsache, daß bei den vulkanisierten Proben aus der gleichen Menge Kautschuk eine größere Menge schwefelfreies Nitrosat entsteht als bei den unvulkanisierten Proben. Wenn, wie nach den Untersuchungen von C. O. Weber anzunehmen ist, bei der Vulkanisation eine Anlagerung von Schwefel an doppelte Bindungen des Kautschukkohlenwasserstoffs erfolgt, so wäre zu erwarten, daß die Fähigkeit des Kautschukkohlenwasserstoffs, durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd an Gewicht zuzunehmen, in demselben Maße abnimmt, wie der Gehalt an chemisch gebundenem Schwefel zunimmt. Daß aber in Wirklichkeit eher das Gegenteil der Fall ist, ergibt sich nicht nur daraus, daß bei den vulkanisierten Proben das Verhältnis Nitrosat : Kautschuk im Durchschnitt größer ist als bei den unvulkanisierten Proben, sondern auch daraus, daß fast ausnahmslos bei den mit 7.5% Schwefel vulkanisierten Proben die nach Abzug des Schwefels verbleibende Nitrosatmenge zwar nur wenig, aber doch merklich kleiner ist als bei den mit 15% vulkanisierten. Der Unterschied ist aber zu gering, als daß er bei der Berechnung des Kautschukgehalts aus der gefundenen Nitrosatmenge in Betracht kommen könnte. Es erscheint übrigens nicht unwahrscheinlich, daß bei der Nitrosierung der gebundene Schwefel zum Teil zu SO- und SO₂-Gruppen oxydiert wird, und daß deshalb das vulkanisierte Produkt eine verhältnismäßig größere Nitrosatmenge gibt, als das unvulkanisierte.

Was das Verhalten des Vulkanisationsschwefels bei der Nitrosierung anbetrifft, haben meine Versuche mit voller Sicherheit ergeben, daß die gesamte Menge des an den Kautschuk chemisch gebundenen Schwefels in das Nitrosat übergeht. Dies wurde dadurch festgestellt, daß die Vulkanisationskoeffizienten der Proben (d. h. die Schwefelmengen, die von 100 Teilen reiner Kautschuksubstanz aufgenommen werden) sowohl aus dem Schwefelgehalte der extrahierten Probe, als auch aus dem Schwefelgehalt des Nitrosats berechnet wurden. Im letzteren Falle wurden 2.4 g schwefelfreies Nitrosat 1 g Kautschuksubstanz gleichgestellt. Die so ermittelten

Werte zeigen fast ausnahmslos eine gute Übereinstimmung untereinander. Die noch vorhandenen, für die technische Analyse nicht in Betracht kommenden Differenzen, werden zweifellos nur durch die Unsicherheit veranlaßt, die in beiden Fällen der Bestimmung des Reinkautschukgehalts der Proben anhaftet. Der Umstand, daß der Vulkanisationsschwefel quantitativ in das Nitrosat übergeht, macht es möglich, die Vulkanisationskoeffizienten von Kautschukprodukten mit Hilfe der Nitrosate leicht und sicher zu bestimmen. Für die Bestimmung des Gehalts an Kautschuksubstanz vermag ich die Verwendung der Nitrosate nicht uneingeschränkt zu empfehlen. Die Abweichungen zwischen den in der Probe enthaltenen Reinkautschukmengen, wie sie sich aus der Differenz ergeben, und den aus dem Nitrosat berechneten sind nicht unbeträchtlich. Trotzdem bin ich der Meinung, daß die Genauigkeit bei Bestimmung des Reinkautschukgehaltes vulkanisierter Produkte aus dem Nitrosat (2.4 g schwefelfreies Nitrosat = 1 g Reinkautschuk) in den meisten Fällen die mit der Differenzmethode erreichbare Genauigkeit übertreffen wird.

Zum Schluß möchte ich noch auf einen Punkt aufmerksam machen. Wie ich in einer Fußnote meiner früheren Mitteilung erwähnt habe¹⁾, steht es nicht vollkommen fest, daß in jeder der zahlreichen Rohkautschuksorten ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ der Träger der typischen Eigenschaften des Kautschuks ist. Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß sich eine große Anzahl der verschiedenartigsten Kautschuksorten bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid vollkommen gleichartig verhält und dasselbe Derivat des Dimethylcyclooctadiens liefert. Wenn vereinzelt die Resultate der Elementaranalyse größere Abweichungen von den berechneten Werten zeigen, so ist dies zweifellos auf die Anwesenheit schwer zu entfernender Begleitstoffe zurückzuführen. Die in der Natur vorkommenden Kautschuk-Kohlenwasserstoffe sind aber insofern nicht vollkommen identisch, als wahrscheinlich der Polymerisationsgrad der Dimethylcyclooctadien-Moleküle bei verschiedenen Kautschuksorten verschieden ist. Es steht zu erwarten, daß sich mit Hilfe der bei der Nitrosierung entstehenden, sehr leicht darstellbaren Kautschukderivate noch mancher Einblick in die Natur des Kautschuks und besonders auch in die Probleme der Vulkanisation gewinnen lassen wird.

Spandau, Laboratorium der chemischen Fabrik Max Fränkel & Runge.

¹⁾ Diese Berichte 38, 181 [1905].