

Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Nitrozellulose.

Von Prof. Dr. Busch-Erlangen.

(Eingeg. d. 11./6. 1906.)

Bei der Zerlegung von Salpetersäureestern ist die Salpetersäure als solche nicht zu fassen, da die organische Komponente mehr oder weniger stark reduzierend auf die Säure wirkt; die Reduktion kann bis zu elementarem Stickstoff und selbst bis zu Ammoniak führen. So wird bei der Verseifung der Nitrozellulose mit Natronlauge, wie Häußermann (Berl. Berichte **38**, 1624) konstatiert hat, neben Nitrat Nitrit, Ammoniak und in geringer Menge eine stickstoffhaltige Substanz erhalten, in der Häußermann die oximartige Verbindung eines Ketons oder Aldehyds vermutet.

Vortragender hat nun in Gemeinschaft mit S. Schneider gefunden, daß die reduzierende Wirkung des Zellulosematerials durch Zuhilfenahme von Wasserstoffperoxyd so weit paralysiert werden kann, daß die Reduktion der Salpetersäure nur bis zur salpetrigen Säure geht. Kocht man Nitrozellulose mit Natronlauge bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffperoxyd, so resultiert ausschließlich Nitrat und Nitrit, zugleich wird die Zellulose durch Hydrolyse vollkommen in lösliche Form übergeführt. Beim Ansäuern der alkalischen, überschüssiges Wasserstoffperoxyd enthaltenden Lösung wird sodann die salpetrige Säure quantitativ zu Salpetersäure oxydiert (Busch, Berl. Berichte **39**, 1401 [1906]), so daß man auf diese Weise den Gesamtstickstoff in Form von Salpetersäure erhält, die nunmehr mittels „Nitron“ (Berl. Berichte **38**, 861 [1905]) gefällt und zur Wägung gebracht werden kann. Die Daten einer Reihe von Analysen zeigen gute Übereinstimmung. Die Methode bietet u. a. den Vorteil, daß eine größere Reihe von Analysen ohne erheblichen Aufwand an Zeit und Arbeit nebeneinander ausgeführt werden kann.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich folgendermaßen:

ca. 0,2 g Nitrozellulose werden in einem nicht zu weiten Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt mit 5 ccm 30%iger Natronlauge und 10 ccm 3%iger Lösung von Wasserstoffperoxyd (es wurde nur das reine Mercksche Präparat verwandt) zunächst einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis die erste Schaumbildung vorüber, und dann auf freier Flamme gekocht, wobei meist innerhalb weniger Minuten Lösung erfolgt. Man fügt alsdann noch 40 ccm Wasser und 10 ccm Peroxydlösung hinzu und läßt in die auf 50° erwärmte Flüssigkeit mittels Pipette 40 ccm 5%ige Schwefelsäure am Boden des

Gefäßes einlaufen. Nachdem die Flüssigkeit nunmehr bis ca. 80° erwärmt, wird sie mit 12 ccm Nitronacetatlösung¹⁾ versetzt; man läßt erkalten und stellt das Gefäß darauf 1½–2 Stunden an einen kühlen Ort, am besten in Eiswasser. Das Nitrat wird abgesaugt, mit dem Filtrat nachgespült und schließlich mit 10 ccm Eiswasser in 3–4 Portionen nachgewaschen. Durch ¾stündiges Trocknen bei 110° erreicht man Gewichtskonstanz.

Vortragender wird die Methode auch auf andere Salpetersäureester ausdehnen.

Raschig weist darauf hin, daß aus salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd in erster Linie nicht Salpetersäure, sondern Übersalpetersäure, HNO₄, entsteht. Diese Übersalpetersäure ist allerdings sehr zersetzlich und tritt mit Wasser nach kurzer Zeit zu H₂O₂ und HNO₃ zusammen, so daß anzunehmen ist, daß bei der Fällung mit Nitron, wo man stets in der Siedehitze arbeitet, schon alle Übersalpetersäure in Salpetersäure übergeführt ist.

Busch erwidert, daß die Fällung der NHO₃ mittels Nitron stets aus heißer Lösung erfolgt, ein Fehler der fraglichen Art also ausgeschlossen ist.

Zuschrift an die Redaktion.

Wir erhalten folgende Zuschrift:

Herrn Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig.

In seinem Artikel: „Verhalten des Selen im Schwefelsäurebetriebe“ (diese Z. **19**, 1081 [1906]), bespricht Herr Dr. S. Littmann ein Verfahren zur Darstellung von Selen aus dem Gloverschlamm und beginnt diese Beschreibung mit folgenden Worten, S. 1087, Spalte 2, letzter Absatz: „Ich arbeite seit Jahren mit bestem Erfolge nach folgendem billigen und einfachen Verfahren usw.“ Aus dieser Fassung muß der Leser den Eindruck gewinnen, daß dieses Verfahren von Herrn Dr. Littmann stammt. Ich erkläre nun hiermit, daß dieses Verfahren, so wie es in obenerwähntem Artikel bis in die kleinsten Details beschrieben ist, von mir, dem damaligen Direktor der Brassoer Schwefelsäure- und Kunstdüngerfabrik, im Jahre 1896 ausgearbeitet und in die Praxis übertragen worden ist.

Jedenfalls freut es mich sehr zu vernehmen, daß man in Brasso heute noch, also nach 10 Jahren, noch immer nach meinem Verfahren „sehr vorteilhaft und ökonomisch“ arbeitet.

Hochachtungsvoll

Dr. Ludwig Deutsch,
Betriebsdirektor der „Hungaria“

Kunstdünger, Schwefels. u. chem. Ind., A.-G.

Sitzungsberichte.

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

Sitzung vom 19./5. 1906.

Vorsitzender: Prof. E. Knoevenagel.

Die Vorstandswahl ergab: 1. Vorsitzender Prof. Th. Curtius, 2. Vorsitzender

Kommerzienrat Dr. Glaser. 1. Schriftführer Prof. Knoevenagel, 2. Schriftführer Prof. Stollé.

1) 10%ige Lösung von Nitron in 5%iger Essigsäure.

E. Knoevenagel berichtet: „Über die Synthesen von Säuren der Sorbinsäurereihe und die Überführung derselben in Kohlenwasserstoffe“.

Er führte folgendes aus:

Die Versuche beschäftigten ihn seit mehreren Jahren schon mit seinen Schülern Milton Fox, Otto von Schenck und Benjamin Burne. Dieselben nehmen ihren Ausgang von Kondensationen fetter Aldehyde mit Malonsäure durch primäre und sekundäre organische Basen, wobei unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung Säuren der Akrylsäurereihe entstehen, die — wie sich bei vielen bisher genauer untersuchten Säuren herausstellte — neben wenig α, β -ungesättigter Säure größtenteils β, γ -ungesättigte Säure enthalten. Auf der einen Seite steht diese Beobachtung in einem gewissen Gegensatz zu der früher als allgemein angenommenen Regel, daß die α, β -ungesättigten Säuren stets die beständigen seien, und die β, γ -ungesättigten Säuren ihre Doppelbindung sehr leicht in die α, β -Stellung verschieben. Auf der anderen Seite ist heute die Umlagerung von α, β -ungesättigten Verbindungen in solche der β, γ -Reihe nicht mehr vereinzelt. Es sei hier nur an die Untersuchungen von Viehans und von Fittig, von Thiele, von Rupp und deren Schülern erinnert.

Daß bei den hier besprochenen Verbindungen, z. B. bei der aus Isovaleraldehyd und Malonsäure direkt entstehenden Isoheptensäure sich die Doppelbindung ganz vorwiegend in β, γ -Stellung befindet



geht insbesondere daraus hervor, daß die Säure beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nach Fittigs Methode (Ann. chem.-pharm. 283, 51) in sehr guter Ausbeute in das schon von Fittig beschriebene Lakton (Ann. chim.-pharm. 255, 94) übergeht, und daß das Dibromid der Säure mit halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln Isoheptadiensäure

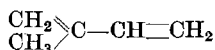


liefert, welche der Sorbinsäurereihe angehört. — Auf analogen Wegen wurden aus anderen Aldehyden der Fettreihe (z. B. n-Butylaldehyd) und Malonsäure, andere, einfache ungesättigte Säuren (z. B. Sorbinsäure) erhalten, von denen die Sorbinsäure schon auf andere Weise von Döbner und von Jaworski synthetisch dargestellt wurde.

Behandelt man die Isoheptadiensäure mit verdünnter Schwefelsäure, so liefert sie — vielleicht über ein Lakton als Zwischenprodukt — unter Kohlensäureabspaltung im wesentlichen zwei Kohlenwasserstoffe: C_6H_{10}



und den dimeren Körper $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$, welcher sehr wahrscheinlich in ähnlicher Weise aus dem Kohlenwasserstoff C_6H_{10} durch Polymerisation entsteht, wie sich Dipenten $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ aus Isopren C_5H_8

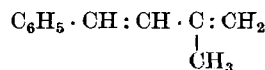


bildet, wonach er wie das Dipenten als ein Zylohexenderivat aufzufassen wäre. Neben den oben

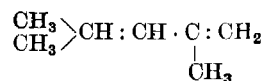
erwähnten beiden Kohlenwasserstoffen wurden noch geringe Mengen eines höher siedenden Produktes erhalten, welches nach seinem Siedepunkt als ein trimerer Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ angesehen werden kann.

Die genauere Angabe der Eigenschaften der erhaltenen Körper und ihrer Beziehungen zu schon bekannten Verbindungen soll später an anderen Orten erfolgen, wenn die Untersuchung bei der Sorbinsäure ebensoweit geführt sein wird. Auch soll dem möglichen Zusammenhange nachgegangen werden, welcher die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe — insbesondere diejenigen mit gerader Kohlenstoffkette gemäß der von Harries für den Parakautschuk aufgestellten Formel — durch eine von der obigen abweichende Art der Polymerisation, vielleicht mit den Kautschukarten verbindet.

In der sich diesem Vortrage anschließenden Diskussion teilt Prof. A. Klages, unter Bezug auf die von dem Vorredner skizzierten verschiedenen Dipentenformeln mit, daß er sich bereits seit längerer Zeit mit dem Studium von Homologen und Analogen des Isoprens und auch solcher Kohlenwasserstoffe mit gerader Kette, beschäftigt habe (Lauck, Dissertation, Heidelberg 1904). Der von Knoevenagel erhaltene Kohlenwasserstoff C_6H_{10} gehöre zweifellos der Gruppe der 1,3-Butadiene an, die fast ausnahmslos die Fähigkeit haben, beim Behandeln mit Schwefelsäure dimere Produkte zu liefern. Das gilt auch von dem Phenylbutadien und von dem von Klages und Lauck studierten Phenylisopren

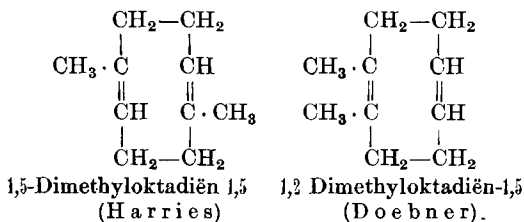


Ein völlig dem von Knoevenagel dargestellten Kohlenwasserstoff C_6H_{10} homologer Kohlenwasserstoff C_7H_{12} ist von Grignard aus Mesityloxyd dargestellt worden. Dieser Kohlenwasserstoff



gibt ebenfalls ein Dimeres $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$, wenn man ihn in Schwefelsäure eintropfen läßt. Die ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen mit gerader Kette $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}$ läßt sich aus Crotonaldehyd leicht darstellen. Es bestehe sehr wohl die Möglichkeit, daß diesen Polymeren und auch den von Knoevenagel aufgeführten kein Dipentenring, sondern ein Zykloktan- oder aber auch ein Zyklobutanring zugrunde liege.

Der Vortragende hat eine ganze Anzahl dieser Kohlenwasserstoffe geprüft, eben wegen der Möglichkeit, in kautschukartige Substanzen überzugehen. Es hat sich aber trotz vieler Versuche, ebensowenig wie aus dem Isopren, ein Produkt isolieren lassen, das die bekannte elastische, nervige Beschaffenheit des Kautschuks besäße. Ebenso haben sich die nach Döbner aus Sorbinsäure entstehenden Kohlenwasserstoffe, die ihrem Bau nach die größte Analogie mit dem von Harries beschriebenen einfachsten Kautschukkohlenwasserstoff, dem 1,5-Dimethylzyklooctadien, besitzen,



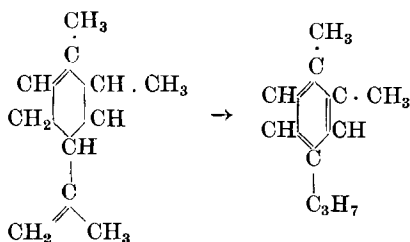
sich nicht als befähigt erwiesen, kautschukartige Produkte zu liefern. Sie haben aber auch wahrscheinlich nach den Versuchen von Klages und Friedemann eine andere Formel.

Der Vortragende ist deshalb der Ansicht, daß die engen Beziehungen des Isoprens zum Kautschuk, die man bisher diesem Kohlenwasserstoff zuschrieb, keine Berechtigung haben, und daß es Zeit ist, die Angabe, Isopren gehe in kautschukartige Substanzen über, als den Tatsachen nicht entsprechend aus der Literatur zu streichen.

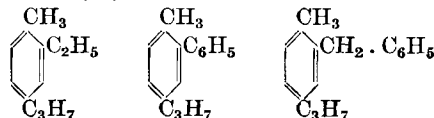
Es ergreift der Vortragende weiter das Wort und berichtet, wie angekündigt: „Über die Reduktion partiell hydrierter Benzole“, und im Anschluß daran: „Über die Umlagerung von 12,6,8(9)-p-Menthatrienen in p-Cymole“.

Er wies an der Hand von Beispielen nach, daß sich bei der Reduktion partiell hydrierter Benzole ähnliche Regelmäßigkeiten ergeben, wie bei der bereits von ihm studierten Reduktion von Äthylenbenzolen und zeigte, daß sich diese Erfahrungen verwerten lassen, um den Ort von Doppelbindungen in zyklischen Systemen zu ermitteln.

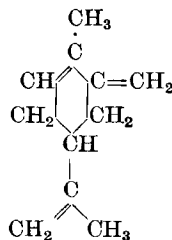
Gelegentlich dieser Arbeit hat er auch mit Fritz Sommer aus dem Carvon Kohlenwasserstoffe mit drei Doppelbindungen erhalten (zwei cyclischen und einer semicyclischen), die sehr leicht in Benzolderivate übergehen. So liefert das 2-Methyl 12,6,8(9)-menthatrien beim Kochen mit 2prozentiger Eisessigsalzsäure Methyl-p-cymol



wobei der Drehungswinkel von + 69,12° auf 0° sinkt. Auch das 2-Äthylcymol und das 2-Phenylcymol und 2-Benzylcymol



lassen sich in vortrefflicher Ausbeute durch Umlagerung der leicht zugänglichen entsprechenden Menthatriene erhalten. Das 2-Methylmenthatrien ist auch von Rupe und Liechtenhan dargestellt worden, doch erteilen ihm diese Forscher die Konstitution:



wobei sie sich auf eine Beobachtung Semmlers über die Reduktion konjugierter Doppelbindungen im Phellandren beziehen. Das 2-Methylcarveol, eine farblose, viskose Flüssigkeit von schwachem Geruch, läßt sich unter geeigneten Bedingungen glatt aus dem Carvon erhalten.

Referate.

I. 4. Agrikultur-Chemie.

O. Loew und K. Aso. Über verschiedene Grade der Aufnahmefähigkeit von Pflanzennährstoffen durch die Pflanzen. (Bull. of the Coll. of Agric. 6, 335 [1904]. Tokio, Imp. Univers. Bied. Centralbl. Agrik-Ch. 34, 594—598 [1905].)

Das günstigste Verhältnis von Kalk: Magnesia, das früher für den Fall festgestellt worden ist, daß beide Basen den Pflanzen gleich leicht zugänglich sind, ändert sich, wenn der Grad der Zugänglichkeit der Basen verschieden ist. Für die Mengen, in denen die den Pflanzen am leichtesten zugängigen Formen von Kalk und Magnesia dieselbe Wirkung hervorbringen können, wie 100 T. der natürlichen Carbonate in feinsten Zerteilung, wird die Bezeichnung „agronomisches Äquivalent“ vorgeschlagen. Diese Größe ändert sich je nach der Natur der beiden und der teilweisen Umbildung der angewandten Verbindungen in andere Formen im Boden. Die Wirkungen von Kalk und Magnesia in physiologischer Hinsicht sind von ihren Wirkungen auf

den Boden zu unterscheiden. Die Ursache, weshalb Gips eine von der des Calciumcarbonats und des gelöschten Kalkes verschiedene Wirkung ausübt, ist sein geringer Grad von Zugänglichkeit für die Pflanzen. Selbst ein Überschuß von Gips ist nicht so schädlich, wie ein Überschuß von Calciumcarbonat. Eine durch das Kalken gewisser Böden verursachte Verringerung der Ernte ist nicht immer einer dadurch herbeigeführten geringeren Zugänglichkeit der Phosphorsäure zuzuschreiben, sondern häufig dem Umstand, daß durch das Kalken das Verhältnis von Kalk zu Magnesia ungünstig gestaltet worden ist. Der Magnesiagehalt des Bodens ist immer gebührend zu berücksichtigen, wenn Kalk- und Phosphorsäuredünger angewendet werden.

Rh.

J. Slaus-Kantschieder. Die landwirtschaftlich-chemische Versuchsstation im Gebäude der K. K. landwirtschaftlichen Lehr- und Versuchsanstalt in Spalato. (Z. österr. landw. Vers.-Wes. 1906; Sep. vom Verf.)

Verf. gibt eine durch mehrere Skizzen und gute Ab-