

steht. Ich setzte diese Beobachtung L u n g e s als bekannt voraus und habe deshalb nirgends extra darauf Bezug genommen.

Was nun die weitere Reinigung des erhaltenen Niederschlags betrifft, so sind hier bei unseren Arbeitsmethoden die stärksten Differenzen.

Die ganze Reinigung nach A l e x a n d e r besteht darin, daß er das abgeschiedene Nitrosit in Aceton aufnimmt, das letztere nachher im Wasserstoffstrom bei 45° in kleinen Portionen verdunstet und den Rückstand bei derselben Temperatur bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Dieses Produkt wird dann direkt der Elementaranalyse unterworfen.

Es kann kein Zweifel über die Nützlichkeit der Ausführung dieser Analysen bestehen, da es wichtig ist, zu erfahren, ob ein so bereitetes Präparat bei den verschiedenen Kautschukarten eine regelmäßige Zusammensetzung besitzt. Aber lediglich für die Beurteilung der Fragen nach der Verwendbarkeit der Nitrositmethode für die Gummianalyse haben sie Wert. Alle weiteren Folgerungen sind meines Erachtens zum mindesten verfrüht.

Wie ist es möglich, daß man ein solches lackartiges oder amorphes Produkt, welches keinerlei Reinigungsmethoden durch Umfüllen aus Lösungsmitteln erfahren hat, als ein einheitliches chemisches Individuum ansprechen und noch gar auf den Befund der Abspaltung von Kohlensäure, auf die nachher eingegangen werden wird, eine neue Formel $C_9H_{12}O_6N_2$ aufstellen kann? Man braucht ja nur diese nach A l e x a n d e r s Methode dargestellten Nitrosate dreimal aus Essigester und Äther umzufällen, um zu sehen, daß sich ihre Zusammensetzung und der Zersetzungspunkt wesentlich ändert.

Welche Reinigungsmethoden habe ich nun bei der Bereitung meines Nitrosits „c“ eingehalten? Ich bemerkte im Beginn meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand bald, daß, wenn die Nitrosite, in der Weise wie A l e x a n d e r dies ausgeführt hat, einmal mit N_2O_3 behandelt und nachher aus Essigester in Äther umgelöst werden, häufig bei demselben Kautschuk um mehrere Prozente untereinander abweichende Analysenwerte gefunden werden. Es schien so, als wenn sich der Kautschuk in einer Operation nicht mit gleichen Mengen N_2O_3 absättigte. Daher kam ich auf die Idee, um den Kautschuk „erschöpfend“ mit N_2O_3 zu behandeln⁴⁾, das zunächst ausgefällte Rohnitrosit in Essigester in Lösung zu bringen und hier herein nochmals N_2O_3 einzuleiten. Wenn dieses Produkt vom Überschuß des Essigesters i. V. befreit und mit Äther ausgefällt, dann nochmals zwei- bis dreimal in Aceton oder Essigester und Äther oder Alkohol umgelöst wird, kann man mit Sicherheit bei ihm auf konstante Analysenwerte und auch auf einen konstanten Zersetzungspunkt, nämlich 157–161°, rechnen. Aber auch dieser Körper ist noch amorph, und daher kann nur gesagt werden: weil er sich nach den bisher benutzten Methoden nicht weiter verändern läßt, so ist er wahrscheinlich einheitlich, bewiesen ist das aber noch nicht. Nur wenn ein fester Körper kry-

stallisiert, kann man mit Bestimmtheit von chemischer Reinheit sprechen, falls man nicht auf anderem Wege einen Beweis für diese erbringen kann. So ist der in meinem Vortrag enthaltene Passus, den A l e x a n d e r in seiner Nachschrift ebenfalls urgiert, bezüglich der Reinheit des Nitrosits „c“ zu verstehen.

Ich habe nun, um die scheinbaren Widersprüche zwischen meinen früheren Untersuchungen und den neueren von A l e x a n d e r aufzuklären, Herrn Dipl.-Ing. Otto Gottlob veranlaßt, folgende Experimentaluntersuchung auszuführen.

Es war festzustellen, welcher Unterschied sich in der Zusammensetzung der Nitrosite ergab:

I. bei Verwendung von rohem Kautschuk, der nur mit siedendem Aceton extrahiert war (A l e x a n d e r) oder von sorgfältig mehrfach durch Lösen in Benzol und Füllen mit Alkohol, Auskochen mit Aceton gereinigtem Kautschuk (H a r r i e s).

II. bei Verwendung von Salpetersäure spez. Gew. 1,25 (H.) und spez. Gew. 1,4 (A.).

III. nach dreimaligem Umlösen dieser nitrosierten Produkte aus Essigester-Äther.

IV. nach erschöpfender Behandlung mit den nitrosen Gasen, entwickelt aus HNO_3 , spez. Gew. 1,25 bzw. 1,4 und Arsenik und darauffolgendem dreimaligen Umlösen der Präparate aus Essigester-Äther.

V. Weiter war zu prüfen, ob die Menge der abgespaltenen CO_2 wirklich so groß ist, daß sie für eine ev. Formulierung der Nitrosite resp. Nitrosate in Betracht kommt (A.).

Alle Befunde, die in der umfangreichen Untersuchung des Herrn Gottlob⁵⁾ niedergelegt worden sind, sprechen nach meiner Meinung so zugunsten meiner früheren Anschauungen, daß ich eine weitere Diskussion für nicht nötig erachte.

Ich möchte aber nochmals betonen, daß ich die mühsame Arbeit P. A l e x a n d e r s sehr schätze, da sie wertvolles experimentelles Material beibringt, und nur gegen von ihm gezogene, zu weit gehende Schlüsse Verwahrung einlege.

Beobachtungen an Baumwolle und nitrierter Baumwolle.

Nach H. VON MOSENTHAL.

Von W. MASSOT.

(Eingeg. d. 2./7. 1907.)

Der Verf. hat bereits in einem früher gehaltenen Vortrage¹⁾ hervorgehoben, daß die optischen Eigenschaften der Baumwolle, namentlich die Einwirkung auf das polarisierte Licht, die Drehung desselben und der Brechungsindex, von so hervorragender Bedeutung sind, daß sie eine besondere Abhandlung erfordern. Im Nachfolgenden sind daher auf dieses Thema bezügliche Wahrnehmungen und von Interesse erscheinende Beobachtungen dargelegt.

Die in dem vorliegenden Artikel genannten Zahlen für Stickstoffprozente sind mit Hilfe der Ardeer-Methode mit dem Nitrometer festgestellt.

⁵⁾ Die Arbeit wird demnächst abgedruckt.
Die Redaktion.

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1904, 292.

⁴⁾ Berl. Berichte 35, 4429 (1902).

Diese erfordert eine separate Herstellung von Nitrocellulose in Schwefelsäure, außerhalb des Nitrometers, unter Abkühlung in Eiswasser. Die Ardeer-Resultate sind durchschnittlich 0,16% höher als diejenigen nach Schulze-Tiemann und liegen 0,27% höher als die durch die Waltham-, Abbe- und Woolwich'sche Methode mit Hilfe des Nitrometers erhaltenen Zahlen. Die zur Verwendung kommenden Lösungsmittel, Aceton, Äthylacetat, waren sorgfältig gereinigte Produkte.

Zur Untersuchung kamen folgende Nitrocellulosen:

Nr.	Nitriertes Material	Stickstoff in %	Löslichkeit in %	Relative Viskosität in 0,1 Sekund.
1	Baumwolle	13,50	0	—
2	"	13,20	10	—
3	"	12,95	80	—
4	"	12,44	100	31
5	"	12,37	100	36
6	"	12,33	98	32
7	"	12,30	99	155
8	"	12,29	100	95
9	"	12,27	98	38
10	"	11,96	100	35
11	"	11,36	100	29
12	"	11,19	98	35
13	"	11,01	100	41
14	"	10,86	98	34
15	Holzcellulose	13,30	10	—
16	"	12,80	98	—
17	"	12,52	95	—
18	Ramie	13,22	10	—
19	"	11,75	98	—
20	Flachs	13,15	10	—
21	"	11,76	98	—

Die Löslichkeit bezieht sich auf Ätheralkohol und zwar auf eine Mischung von 2 Volumina Äther vom spez. Gew. 0,72 und 1 Volum Alkohol vom spez. Gew. 0,76.

Die Viscosität der löslichen nitrierten Baumwollen wurde mit 1%igen Lösungen in Ätheralkohol bestimmt (2 Volumteile Äther vom spez. Gew. 0,72 bei 15° und 1 Volumteil Alkohol vom spez. Gew. 0,81 bei 15°). Die Lösungen selbst hatten eine Dichte von 0,76 bei 20°, bei welcher Temperatur die Bestimmung im Viscosimeter ausgeführt wurde.

1. Mikroskopische Untersuchung und Polarisation.

Hübner und Pope haben bereits festgestellt²⁾, daß die mikroskopische Untersuchung von Baumwolle und besonders von mercerisierter Baumwolle, infolge der Durchsichtigkeit der Faser, Schwierigkeiten bietet, daß sich diese Schwierigkeiten aber noch durch die Verminderung scharfer Umgrenzung vermehren bei Verwendung eines Einbettungsmediums, dessen Brechungsindex sich demjenigen der Faser nähert. Der Verf. stimmt mit dieser Behauptung nicht überein, und ist der Ansicht, daß es bei geeigneter Einstellung der Irisblende gelingt, jeden Verlust an Schärfe zu vermeiden.

Als Einbettungsflüssigkeit wird Canadabalsam empfohlen, welcher nach seiner Erhärtung die Faser deutlich erkennen läßt. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn Benzol als Lösungsmittel für den Canadabalsam Verwendung fand und die Präparate 24 Stunden und länger bei 40° erwärmt wurden. Dann erst blieben dieselben an der Luft liegen, so daß der Balsam hart werden konnte. Der Verf. hat noch verschiedene andere Methoden zur Einbettung versucht und wählte zu diesem Zwecke Medien von höherer oder geringerer Brechkraft, ist aber schließlich stets wieder zu dem Canadabalsam zurückgekehrt, obgleich der Brechungsindex der Cellulose sich von dem des Canadabalsams nur um 0,004 unterscheidet.

Wenn man von dem Gebrauche von Einbettungsmitteln bei der Untersuchung der Faser absehen will, so erscheint die Verwendung von Alkohol sehr vorteilhaft. Schon im Jahre 1847 benutzte Hartig³⁾ Alkohol mit wenigen Tropfen Essigsäure, um Schießbaumwolle unter dem Mikroskop zu untersuchen. Bokorny⁴⁾ empfiehlt Alkohol mit nachfolgendem Zusatz von Wasser und schreibt dem Alkohol die Wirkung der Luftentfernung zu. Der Verf. verwendet gewöhnlich 50%igen Alkohol.

Bei der Untersuchung der Fasern im polarisierten Lichte kann der Vortr. in dem Gebrauche von Glimmer- oder Quarzplatten im Gegensatz zu Hübner und Pope keinen Vorteil erblicken, obgleich bei der Anwendung der letzteren und einer Drehung des Analysators um 90° sehr schöne Bilder erhalten werden. Zur Erkennung von Details in der Struktur benutzte Mosenthal das polarisierte Licht überhaupt nicht, sondern nur zur Feststellung der Unterschiede zwischen nitrierten und nicht nitrierten Fasern.

Nach Chardonnet wird bis zu 7% Stickstoffgehalt nitrierte Baumwolle im polarisierten Lichte durch das Vorkommen zusammengeschrumpfter Fasern erkannt, obgleich noch alle glänzend erscheinen. Steigt die Nitrierung von 7 auf 9%, so überwiegen die kontrahierten Fasern und sind mit solchen von irisierender Beschaffenheit untermischt. Von 9% an aufwärts erscheinen die Fasern gleichmäßig grau und gehen alsdann von gelb nach orange über, bis der Stickstoff auf 11,14% angestiegen ist. Setzt man die Nitrierung fort, so erscheinen die Fasern zuerst farblos, dann violett, dunkelblau und zuletzt hellblau. Nach Morton Liebschütz⁵⁾ zeigt sich das Tetranitrat (11,11% N) im polarisierten Lichte gelb, das Pentanitrat (12,75% N) blau und das Hexanitrat (14,14% N) grau unter gleichen Bedingungen. Lunge und Weintraub⁶⁾ treten der Ansicht von Liebschütz entgegen und halten es für unmöglich, Penta- und Hexanitrat auf diesem Wege zu unterscheiden, da sie mehr graue Fasern in einer 13%igen Nitrocellulose fanden als in einer 13,85%igen.

Der Verf. selbst fand, daß zwar gewisse Nitro-

³⁾ Untersuchungen über den Bestand und Wirkungen der explosiven Baumwolle, Braunschweig, 1847.

⁴⁾ Die mikroskopische Veränderung der Baumwolle beim Nitrieren; Chem.-Ztg., Dezember 1896.

⁵⁾ Moniteur Scient. 1891, 119.

⁶⁾ Diese Z. 12, 467 (1899).

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1904, 404; diese Z. 17, 777 (1904).

cellulosen von dem Nitrierungsgrade, wie ihn Chardonnet angibt, sich im polarisierten Lichte seinen Angaben entsprechend verhalten, daß dies aber nicht als die Regel angesehen werden kann. Nitrocellulosen von demselben Nitrierungsgrade, welche nach verschiedenen Methoden in bezug auf Temperatur, Säuremischung und Zeit der Eintauchung hergestellt waren, zeigten verschiedene Farben im polarisierten Lichte und die Erscheinung wechselte mit dem zur Verwendung gelangenden Rohmaterial. Trockene Fasern bieten nicht dasselbe Bild wie feuchte Fasern, die Farben wechseln aber nicht nur bei verschiedenen, zur Befuchtung verwendeten Flüssigkeiten, sondern auch bei derselben Flüssigkeit in verschiedenen Verdünnungsverhältnissen. Die Farben werden außerdem auch beeinflusst von dem Grade der Vergrößerung und erscheinen bei Benutzung von Tageslicht und künstlichem Lichte verschieden. Daß das Bild nitrierter Fasern im polarisierten Lichte eine Funktion der Methode und nicht des Grades der Nitrierung ist, und daß verschiedene Faserarten nach der Nitrierung nicht identisch sind, scheint nur natürlich, wenn man bedenkt, daß der Farbenwechsel von der anisotropen Beschaffenheit der Faser, also von physikalischen Umständen, abhängig ist und nicht allein von chemischen Änderungen.

Die folgenden Beobachtungen wurden bei 30facher Linearvergrößerung im Tageslichte gemacht, dabei waren die Fasern mit 50%igem Alkohol benetzt:

Nr.	Nitriertes Material	Stickstoff in %	Aussehen im polarisierten Lichte
1	Baumwolle	13,50	hellblau
2	"	13,20	hellblau, 15% gelb
3	"	12,95	blaugrau, etwa schiefergrau
4	"	12,44	glänzend blau
5	"	12,37	dunkelblau
6	"	12,33	bläulich grau
7	"	12,30	dunkelblau, einige Fasern orange oder gelb
8	"	12,29	dunkelblau, einige Fasern orange oder gelb
9	"	12,27	schwach blau, einige Fasern stumpf rosa
10	"	11,96	rot oder orange, 25% dunkelblau
11	"	11,36	polarisiert nicht, nur ausnahmsweise farblose Fasern sichtbar
12	"	11,19	50% orange, 50% dunkelblau
13	"	11,10	Strohfarbung, einige Fasern dunkelblau
14	"	10,86	stumpf orange
15	Holzcellulose	13,30	silbergrau
16	"	12,80	polarisiert nicht, nur einige hellglänzende Fasern sichtbar
17	"	12,52	bläulichgrau
18	Ramie	13,22	hellblau, einige Fasern gelb
19	"	11,75	hellblau, einige Fasern dunkelblau

Nr.	Nitriertes Material	Stickstoff in %	Aussehen im polarisierten Lichte
20	Flachs	13,15	hellblau
21	"	11,76	50% dunkelblau, 50% violett

Aus der Tabelle läßt sich entnehmen, daß nitrierte Holzcellulose im polarisierten Lichte grau erscheint, während die Baumwollen von blaugrau bis schiefergrau variieren, und daß einige nitrierte Holzcellulosen überhaupt nicht polarisieren.

Herr C. F. Cross überreichte dem Verf. ein Muster von Triacetatcellulose und ein solches von Monoacetatcellulose, die im polarisierten Lichte untersucht wurden. Das erstere erschien hellblau und glich sehr dem Nitrat mit dem höchsten Stickstoffgehalt, während das andere glänzend wie unbehandelte Cellulose aussah. Im gewöhnlichen Licht betrachtet erschienen die Fasern jedoch zusammengeschrunpft, wie Chardonnet für die niedrigsten Nitrocellulosen angibt.

2. Die Dichte.

Im Chemikerkalender findet sich die Dichte der Cellulose mit 1,525 verzeichnet, Cross und Bevan⁷⁾ geben 1,5, Watts Wörterbuch (zweite Ausgabe) 1,25—1,45 an. In keinem dieser Fälle findet sich eine Angabe über die Natur der untersuchten Cellulose oder über die angewandte Bestimmungsmethode. In einigen der neuesten Bücher wird die Dichte der Schießbaumwolle noch mit 1,5 angeführt⁸⁾. Guttmann gab sie 1895 zu 1,5⁹⁾, 1900 zu 1,634 an und zwar als absolute Dichte von Schießbaumwolle, wobei jedenfalls eine nitrierte Baumwolle von ca. 13% Stickstoffgehalt gemeint ist. Auch hier findet sich keine Angabe der Bestimmungsmethode. Im Laufe der nachstehend näher beschriebenen Untersuchungen sind nun die absoluten spezifischen Gewichte der verschiedenen Nitrocellulosen bestimmt worden. Dieselben wurden auch von den Rohmaterialien, soweit sie zugänglich waren, ermittelt und eine Anzahl von Kontrollbestimmungen an anderweitigen Baumwollmustern durchgeführt.

Zur Ausführung wurde das Regnaultsche Pyknometer von 100 cem Inhalt unter Verwendung von Wasser gewählt. Die Erfahrung lehrte, daß es sich am besten bewährte, das Wasser zu kochen und heiß in das Gefäß einzubringen, nachdem etwa 10 g des getrockneten Materials eingefüllt und gewogen waren. Nachdem das Wasser genügend eingedrungen war, wurde mit Hilfe der Luftpumpe zum Kochen gebracht. In der Regel gelang es auf diesem Wege, in befriedigender Weise alle Luft zu entfernen. Wenn das Wasser in dem Halse des unter der Glocke der Luftpumpe stehenden Pyknometers nicht mehr stieg, oder nicht mehr fiel, sobald man die Luft wieder eintreten ließ, so wurde dies als Beweis für die völlige Entfernung der letzteren angesehen.

Die Resultate waren die folgenden:

⁷⁾ Cellulose, Cross und Bevan, London 1895.

⁸⁾ Sprengstoffe, F. Heise, Berlin 1904.

⁹⁾ The Manufacture of Explosives. O. Guttmann, London 1895.

Nitriertes Material	Dichte des Rohmaterials	Nr.	Stickstoff in %	Dichte des nitrierten Materials in Wasser
Baumwolle	1,607	1	13,5	1,665
"	1,607	2	13,2	1,659
"	1,607	3	12,95	1,672
"	—	4	12,44	1,642
"	—	5	12,37	1,681
"	—	6	12,33	1,676
"	1,607	7	12,30	1,654
"	—	8	12,29	1,676
"	—	9	12,27	1,666
"	—	10	11,96	1,658
"	—	11	11,36	1,669
"	1,607	12	11,19	1,675
"	—	13	11,10	1,653
"	1,607	14	10,86	1,669
Holzcellulose	1,575	15	13,30	1,715
"	1,575	16	12,80	1,659
"	1,575	17	12,52	1,673
Ramie	1,570	18	13,22	1,670
"	1,570	19	11,75	1,667 ¹⁰⁾
Flachs	1,548	20	13,15	1,685 ¹⁰⁾
"	1,548	21	11,76	1,641

Die verschiedenen Materialien verhielten sich zu Wasser sehr abweichend voneinander. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß in manchen Fällen etwas Luft in den Fasern eingeschlossen blieb, ein Umstand, welcher zu einer Erniedrigung der Werte beigetragen haben könnte; diese stimmen aber genügend überein. Unmöglich war es, nitrierte Ramie (19) und nitrierten Flachs (20) in dem Pyknometer unter Wasser zu halten, weshalb Zuflucht zu Benzin genommen werden mußte.

Die Werte, die bei den Bestimmungen der verschiedenen Nitroester gefunden wurden, sind alle höher als die von G u t t m a n n angegebenen Zahlen. Die Werte für die Cellulose selbst, Baumwolle, Ramie und Flachs, sind alle höher als die Zahl 1,525 im Chemikerkalender. Es erhob sich nun die Frage, ob diese Zahlenwerte nicht dem Gebrauch von Wasser zuzuschreiben seien. Eine Anzahl Bestimmungen wurde zur weiteren Kontrolle mit J o h n s o n s bester roter Kreuzbaumwolle (Verbandwatte) vorgenommen. Die lufttrockene Baumwolle gab in Wasser das spez. Gew. 1,523—1,525, in Übereinstimmung also mit dem Chemikerkalender. Wenn dieselbe Baumwolle zunächst 3—4 Tage im Ofen bei 40—45°, andererseits mehrere Tage im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde, fand sich das spez. Gew. zu 1,607—1,610. Bei der Wiederholung der Bestimmungen in Benzin und Alkohol konnten Zahlen von 1,56—1,58 festgestellt werden. Der Verf. hat 1,61 als die Dichte der Baumwollencellulose angenommen. Auch die Dichten der verschiedenen Nitrocellulosen wurden in Benzin kontrolliert, wobei sich niedrigere Werte als in Wasser feststellen ließen.

Ferner wurde die Bestimmung der Dichte der zerkleinerten Fasern der Kontrolle halber mit einer Nitrocellulose von 13,2% Stickstoffgehalt (Nr. 2 der Tabelle, D = 1,659) durchgeführt, wobei der Wert 1,66 erhalten wurde.

Es erscheint auffallend, daß die Dichte der ver-

schiedenen Baumwollen von verschiedenem Nitrierungsgrade praktisch denselben Wert haben soll, und daß der Zuwachs an Gewicht infolge der Nitrierung durch Zuwachs an Volumen so weitgehend kompensiert wird. Folgende Beobachtungen beziehen sich auf diesen Gegenstand: Bei Annahme der empirischen Formel der Cellulose und Berechnung des Molekularvolumens findet man:

	Molekular-ge-wicht	Dichte	Molekular-volumen	
Baumwollcellulose	162	1,61	100,6	
				Diff. 51,3
Dinitrocellulose	252	1,67	151,9	2
				= 25,65

Trinitrocellulose 297 1,66 178,7 Diff. = 26,8
oder im Mittel 26,2 für $\text{NO}_2 - \text{H}$. Die neuesten Werte für $\text{NO}_2 = 32$, $\text{H} = 5,2^{11)}$ ergeben für $\text{NO}_2 - \text{H} = 26,8$, eine Zahl, welche mit der obigen gut übereinstimmt.

Der Verf. ging alsdann dazu über, die Dichte der Nitrocellulose in Lösung zu bestimmen. Auch hier wurde bei der Ausführung das R e g n a u l t'sche Pyknometer von 100 ccm Inhalt verwendet. Die Lösungen blieben stehen, bis sie homogen erschienen und wurden dann bei 15° bis zur Marke eingefüllt. Folgendes waren die Ergebnisse:

Nitriertes Material	Stickstoff in %	Gelöstes in %	Dichte der Lösung bei 15° C	Dichte des Gelösten in der Lösung, berechnet	Dichte des Gelösten im trockenen Zustande, wie früher
Baumwolle	13,2	5,294	0,8267	1,73	1,659
"	13,2	7,207	0,8358	1,80	1,659
"	13,2	11,205	0,8540	1,75	1,659
"	13,2	13,925	0,8681	1,76	1,659
Holzcellulose	13,3	4,790	0,8240	1,79	1,715
"	13,3	7,569	0,8369	1,77	1,715
Baumwolle	11,10	2,564	0,8139	1,82	1,653
"	11,10	4,695	0,8232	1,75	1,653
"	11,10	6,109	0,8297	1,75	1,653
"	13,2	4,390	0,9182	1,77	1,659

Für alle Versuche mit Ausnahme des in der Tabelle zuletzt stehenden Resultates wurde Aceton vom spez. Gew. 0,8022 bei 15° verwendet. Im letzten Falle direkt Äthylacetat vom spez. Gew. 0,8938 bei 15°.

Wenn man die großen Schwierigkeiten der Bestimmung der Dichte von Substanzen in verdünnter Lösung ins Auge faßt, so zeigen sich die obigen Resultate gut übereinstimmend. Die Natur des Gelösten und sein Verhalten zu dem Lösungsmittel machten es unmöglich höhere Konzentrationen herzustellen, während in verdünnteren Lösungen die hohe Ausdehnbarkeit des Lösungsmittels und die Viscosität der Lösung zu Irrtümern führen können. Die Dichten von Substanzen in Lösungen differieren gewöhnlich von den Dichten in festem Zustande und liegen in der Regel höher, so daß die erhaltenen Resultate, welche mit den Lösungen der Nitrocellulose im Vergleich zu der Dichte des Materials selbst erhalten wurden, nichts Unnormales darbieten.

¹⁰⁾ In Benzin.

¹¹⁾ O s t w a l d, Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl. Bd. I, 367—374.

3. Die Refraktion.

Bisher ist anscheinend kein Versuch unternommen worden, den Brechungsindex von Cellulose oder ihren Estern zu bestimmen. Die direkte Messung von Fasern in dieser Richtung läßt sich offenbar nicht bewerkstelligen, so daß man gezwungen ist, zu indirekten Methoden seine Zuflucht zu nehmen.

Es wurden Lösungen in Pulfrichs Refraktometer bei 15° geprüft und der Brechungsindex des Gelösten sowohl nach der $n - 1$ - als auch nach der $n_D - 1$ -Formel festgestellt¹²⁾. Die Resultate waren indessen nicht übereinstimmend wie die folgenden Reihen zeigen:

Rohmaterial	Stickstoff in %	Gelöstes in %	Dichte der Lösung	n_D Lösungsmittel (Aceton)
Nitrierte Baumwolle	13,2	4,092	0,8202	1,36333
„	13,2	5,693	0,8279	1,36333
„	13,2	11,990	0,8593	1,36333

n_D Gelöstes berechnet bei

Rohmaterial	n_D Lösung	$n - 1$ Formel	$n_D - 1$ Formel
Nitrierte Baumwolle	1,36695	1,5176	1,5302
„	1,36704	1,4620	1,4728
„	1,37283	1,4849	1,4748

Um zufriedenstellende Resultate zu erhalten, wurde folgende Methode benutzt. Von den verschiedenen Nitrocellulosen wurden Films hergestellt, durch Ausgießen von völlig klaren, von suspendierten Bestandteilen freien, etwa 5%igen Nitrocelluloselösungen auf Glasplatten. Man erreichte auf diesem Wege schließlich Films von 0,02—0,03 mm Dicke, welche mehrere Wochen an der Luft getrocknet wurden, um alles Lösungsmittel zu entfernen. Die Beobachtungen fanden zu verschiedenen Zeiten statt, bis die aufeinanderfolgenden Ablesungen konstant blieben.

Es ist bekannt daß die aus einer Lösung von Nitrocellulose in Ätheralkohol oder Amylacetat gewonnenen Films klar und durchsichtig bleiben, während die aus Aceton- oder Äthylacetatlösung hergestellten undurchsichtig werden. Amylacetat konnte indessen nicht zur Verwendung kommen, weil dieses Lösungsmittel nicht vollständig entfernbar ist. Soweit als möglich wurde daher Ätheralkohol als Lösungsmittel benutzt, wobei jedoch gewisse Nitrocellulosen wolkige, milchige Trübungen bildeten. Um solche Trübungen bei der Filmbildung zu vermeiden, wurden diese in trockener Luft unter einer Glasglocke bei vermindertem Luftdruck hergestellt. In drei bis vier Tagen war das Lösungsmittel alsdann entfernt. Mit nitrierter Holzcellulose gelang es jedoch nicht, zu durchsichtigen Films zu kommen, da sich die in den Lösungen vorhandenen starken Suspensionen selbst nach Monaten nicht zu Boden setzten.

Die durchsichtigen Films wurden sodann mit Abbes Refraktometer nach der Methode von Chwolson¹³⁾ untersucht. Diese Methode besteht

darin, daß man eine dünne Platte der festen Substanz auf das feststehende Prisma legt und alsdann zwischen dasselbe und das bewegliche Prisma ein Tropfen einer hochbrechenden Flüssigkeit, z. B. Monobromnaphthalin gebracht wird. Zweckmäßig werden die Films so groß geschnitten, daß sie völlig sowohl den metallischen Objektträger als auch die Oberfläche des Prismas bedecken. Die erhaltenen Resultate wurden in verschiedenen Fällen mit Pulfrichs Refraktometer nach der Methode von Ostwald¹⁴⁾ kontrolliert. Da eine Mischung von Aceton und Monobromnaphthalin offenbar nicht brauchbar war, der Einwirkung auf die Nitrocellulose halber, wurde schließlich ein farbloses und durchsichtiges Gemisch aus Kohlenstofftetrachlorid ($n_D = 1,4625$) und Monobromnaphthalin verwendet. Die Ergebnisse waren folgende:

Nr.	Nitriertes Material	Stickstoff in %	Refraktion n_D	Dispersion $n_F - n_C$	Quotient der relativ. Zerstreuung $\gamma = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$
115)	Baumwolle	13,5	1,5059	0,01070	47,29
215)	„	13,2	1,5076	0,01060	47,83
315)	„	12,95	1,5094	0,01014	50,02
4	„	12,44	1,5139	0,01003	51,23
5	„	12,37	1,5139	0,01003	51,23
6	„	12,33	1,5141	0,01003	51,25
7	„	12,30	1,5138	0,01003	51,23
8	„	12,29	1,5141	0,01006	51,10
9	„	12,27	1,5142	0,01007	51,10
10	„	11,96	1,5145	0,01007	51,09
11	„	11,36	1,5143	0,01007	51,07
12	„	11,19	1,5143	0,01007	51,07
13	„	11,10	1,5143	0,01007	51,07
14	„	10,86	1,5143	0,01007	51,07
18	Ramie	13,22	1,5070	0,01055	48,05
19	„	11,75	1,5142	0,01007	51,10
20	Flachs	13,15	1,5095	0,01016	50,14
21	„	11,76	1,5142	0,01007	51,10

Aus der Tabelle läßt sich entnehmen, daß sich die Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 12,95% und darüber von den übrigen unterscheidet und daß bei der letzteren bei verschiedenen Graden der Nitrierung kaum nennenswerte Differenzen vorkommen. Wie zu erwarten war, ist der Brechungsindex offenbar unabhängig vom Grade der Nitrierung.

Der Verf. ließ ferner von seinen Films mehrere in einer Kunstseidenfabrik soweit denitrieren, daß kein Stickstoff mehr mit Hilfe des Nitrometers nachweisbar war. Diese Films führten bei 20 Ablesungen zu Zahlen von 1,5287—1,5310. Die Dispersion wurde zu 0,012315 gefunden. Der Verf. nimmt daher für Cellulose an: $n_D = 1,5310$, $n_F - n_C = 0,012315$ $\gamma = 43,01$. Um die Genauigkeit zu prüfen, wurde eine Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und Monobromnaphthalin hergestellt, die genau den Brechungsindex 1,5310 hatte. Es zeigte sich dann, daß in dieser einzelne Baumwollfasern im durchfallenden Licht tatsächlich un-

¹²⁾ Siehe Traube, Physikalisch-chemische Methoden. Hamburg und Leipzig, 1893, 171.

¹³⁾ Lehrbuch der Physik 2, 381. O. D. Chwolson, übersetzt von M. Pfau. Braunschweig 1904.

¹⁴⁾ W. Ostwald, Physikal.-chemische Messungen.

¹⁵⁾ Films, welche mit Acetonlösung hergestellt waren.

sichtbar wurden. Baumwollstücke (Brocken) erschienen gelatinös. Holzcellulose, Ramie, Flachs verschwanden, unter gleichen Bedingungen betrachtet, in der Flüssigkeit. Die verschiedenen Arten von Cellulose besitzen daher alle den gleichen Brechungsindex. Diese Prüfung ist übrigens sehr empfindlich, da ein Unterschied von weniger als 0,003 im Brechungsindex der Mischung die Substanz gut sichtbar macht. An Stelle des Tetrachlorkohlenstoff-Monobromnaphthalingemisches läßt sich auch eine beständigere Mischung von Phenol und Benzol anwenden.

Der Brechungsindex von hartem Canadabalsam beträgt 1,535. Aus diesem Grunde erweisen sich Cellulosefasern, wenn sie in einer konzentrierten Lösung von Canadabalsam in Benzol eingebettet sind, meist unsichtbar und kommen wieder zum Vorschein, sobald der Balsam hart wird.

Berechnet man mit dem oben angegebenen Brechungsindex die Molekularrefraktion nach der Formel:

$$r = \frac{n-1}{\rho}, \quad M \text{ und } R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D},$$

so findet man:

	MW	D	n_D	r	R
Cellulose	162	1,61	1,5310	53,5	31,15
Dinitrocellulose	252	1,67	1,5140	77,6	45,46
Halbe Differenz =					12,05
					7,15.

Diese halben Differenzen sind die Werte von r und R für $\text{NO}_2 - \text{H}$. H. Landolt gibt für $r = 1,30$ an, Gladstone fand den r -Wert für NO_2 zwischen 11 und 14¹⁶⁾. $\text{NO}_2 - \text{H}$ beträgt daher = 9,7 — 12,7, so daß der obige Wert 12,05 innerhalb des Bereiches dieser Bestimmungen liegt. Fügt man zu der Molekularrefraktion von Dinitrocellulose den obigen r -Wert für $\text{NO}_2 - \text{H}$ hinzu, so erhält man 77,6 + 12,05 = 89,65 als r -Wert für Trinitrocellulose (14,4% Stickstoff), eine Zahl, welche $n_D = 1,5010$, ebenso 1,5019 beobachtet für 13,5% Stickstoff und 1,5076 für 13,2% Stickstoff entspricht.

Wendet man Conrady's Atomrefractionen ($n^2 - 1$) für die Natriumlinie¹⁷⁾ auf die Formeln für Cellulose an, welche Green, Cross und Bevan und Nastukoff annahmen, wobei, wie Conrady dies tut, zu unterscheiden ist zwischen O' als Hydroxylsauerstoff, O'' als Carbonylsauerstoff und O_2 als Äthersauerstoff, der mit zwei Kohlenstoffatomen verkettet ist, so findet man:

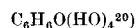
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{HO})_3^{18)}$		$\text{C}_6\text{H}_6\text{CO}(\text{HO})_4^{19)}$	
C_6	2,501 = 15,006	C_6	2,501 = 15,006
H_{10}	1,051 = 10,510	H_{10}	1,051 = 10,510
O_2	1,683 = 3,666	O'_1	2,287 = 2,287
O'_3	1,521 = 4,563	O'_4	1,521 = 6,084
33 445		33,887	

¹⁶⁾ Ostwald, Lehrbuch der Chemie 1, 450 (1903).

¹⁷⁾ Nernst, Theoretische Chemie 1904, 310.

¹⁸⁾ Green, Über die Konstitution der Cellulose; Z. f. Farben- u. Textilind. 1904, 97.

¹⁹⁾ Cross und Bevan, Researches on Cellulose, London 1901, 79.



C_6	2,501 = 15,006
H_{10}	1,051 = 10,510
O_2	1,683 = 1,683
O'_4	1,521 = 6,084
33,283	

im Vergleich zu 31,15 von vorher, berechnet aus einem spez. Gew. von 1,61. Nimmt man die Dichte niederer, zu 1,525 an, so kommt der Wert auf 32,86, der wie ersichtlich, noch unter den Zahlen liegt, die nach den Formeln berechnet sind.

Aus diesen Zahlen läßt sich zweifellos der Schluß ziehen, daß das Cellulosemolekül keine doppelten Bindungen besitzt.

4. Optische Aktivität.

Allen²¹⁾ führt an, daß eine einprozentige Lösung von Cellulose in Schweitzers Reagens eine spezifische Drehung von -20° für das durchfallende Licht zeige, welches zu dem Natriumstrahl im Verhältnis 1:1,85 steht. Diese Zahl läßt sich nicht aufrecht halten, da alsdann das durchfallende Licht in bezug auf Wellenlänge oder Wellenzahl außerhalb des Spektrums liegen würde. Allen setzt weiter hinzu, daß die optische Aktivität sich nicht genau proportional zu der aufgelösten Cellulose verhält, daß sie etwas langsamer wächst als die Konzentration der Lösung und daß Cellulosen verschiedener Provenienz dieselbe optische Aktivität aufweisen. Levallois²²⁾ fand Cellulose in Kupferoxydammoniak links drehend. Tollens²³⁾ behauptet, daß die Rotation der Kupferoxydammoniaklösung nicht durch die Cellulose veranlaßt wird. Béchamp²⁴⁾ folgert, daß die Lösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak von fortschreitenden molekularen Veränderungen begleitet sei, indem die optische Aktivität (rechtsdrehend) der Produkte zu einem Maximum anwächst, welches einem schließlich erreichten Gleichgewichtszustande entspricht. Es erscheint daher zweifelhaft, ob Cellulose links- oder rechtsdrehend ist, und schließlich ob sie überhaupt optische Aktivität besitzt. Prof. Guye in Genf sprach gelegentlich einer Unterhaltung mit dem Verf. die Ansicht aus, es müsse möglich sein, die Drehungswirkung der Cellulose durch direkte Methoden zu bestimmen, entweder indem man einen starken Lichtstrahl durch eine dicke Schicht von übereinandergelegten Filmen passieren lasse, oder indem man feinzerteilte Cellulose in einer Flüssigkeit von gleichem Brechungsindex plazierte unter Anwendung eines Rotationspolarimeters, wie es Landolt bei der Bestimmung der Drehung des Chlornatriums tat²⁵⁾. Der Verf. hat in dieser Richtung noch keine Versuche unter-

²⁰⁾ Nastukoff, Über die Einwirkung von Benzol auf Cellulose; Z. Farben- u. Textilind. 1902.

²¹⁾ Allen Commercial Organic Analysis 1, 388.

²²⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen. Bransschweig 1898.

²³⁾ Tollens, Lehrbuch der Kohlenhydrate 2, 233.

²⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 100, 117, 278, 368.

²⁵⁾ Landolt, optische Aktivität u. chemische Zusammensetzung.

nommen. V i g n o n²⁶⁾ gibt an, daß er eine Nitrocellulose mit 10,68% Stickstoff in Ätheralkohol untersucht und sie rechtsdrehend gefunden habe. Bei einer Konzentration von 1,4943 in Ätheralkohol beobachtete er eine Ablenkung $\alpha_J + 0,635^\circ$ und bei einer Konzentration von 3,848 in Aceton $\alpha_J + 1,625^\circ$ und berechnete $[\alpha]_J$ zu $+19,3^\circ$ im ersten und $[\alpha]_J$ zu $21,1^\circ$ im zweiten Falle. Die Werte, für Natriumlicht berechnet, ergeben $[\alpha]_D = 17,2^\circ$ und $[\alpha]_D = 18,8^\circ$ ²⁷⁾. Der Verf. hat die folgenden Resultate erhalten:

Nitriertes Material	Stickstoff in %	Lösungsmittel	Konzentration (gr in 100 cc)	$[\alpha]_D$
Baumwolle	13,2	Äthylacetat	2,31	$+25,1^\circ$
„	13,2	Aceton	1,60	$+18,0^\circ$
„	12,44	„	1,65	$+25,3^\circ$
„	12,44	„	4,20	$+19,2^\circ$
„	12,29	„	3,34	$+19,8^\circ$
„	11,96	„	1,73	$+20,7^\circ$
„	11,10	„	2,07	$+23,1^\circ$
Holzcellulose	13,20	„	1,88	$+23,4^\circ$
„	13,20	Äthylacetat	1,64	$+23,6^\circ$
„	13,20	„	3,82	$+23,3^\circ$
Ramie	13,20	Aceton	1,79	$+18,7^\circ$
„	13,20	„	3,09	$+24,0^\circ$

Die niedrigen Werte sind zweifellos den unvollkommenen Lösungen zuzuschreiben. Die Resultate des Verf. bestätigen die Beobachtungen von V i g n o n in bezug auf die Rechtsdrehung der Nitrocellulose, die Werte liegen jedoch etwas höher. Das Bereich der Konzentration, innerhalb welcher durchsichtige Lösungen erhältlich sind, ist zu klein, und die Lösungen sind nicht vollkommen genug für den Versuch der Bestimmung von Konstanten. Mehr noch, der Drehungsgrad und seine Veränderlichkeit mit der Konzentration ist gegenwärtig ohne stöchiometrische Bedeutung. Da Nitrierung eine systematische Reaktion darstellt, so liefert die optische Aktivität der Nitrocellulose nur einen Beweis für die optische Aktivität an sich, nicht aber für die Richtung oder den Grad der Drehung der ursprünglichen Substanz. Es ist daher klar, daß die Cellulose optisch aktiv ist und daß, weil dies der Fall ist, das Molekül ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten muß.

5. Die Dialyse.

Nach einer früheren Mitteilung des Verf.²⁸⁾ gelang es, eine Lösung von Nitrocellulose in Aceton zu dialysieren, wobei Aceton als äußere Flüssigkeit verwendet wurde. Seitdem hat der Verf. Nitrocellulose durch vegetabilische und animalische Membranen dialysiert, jedoch sind diese Versuche noch nicht genügend vorgeschritten. Auch fraktionierte Dialyse wurde versucht, indem das äußere Aceton zu gegebenen Zeiten erneuert und die entnommene Flüssigkeit verdunstet wurde, um die in einem gewissen Zeitraum durch die Membran passierte Nitrocellulose wiederzugewinnen. Eine Prüfung der auf diesem Wege erhaltenen Fraktionen hat gezeigt, daß der Stickstoffgehalt mit dem der

ursprünglich aufgelösten Substanz identisch ist. Der Verf. beabsichtigt, bei späterer Gelegenheit die Dialyse und den Lösungsdruck abzuhandeln.

In der sich anschließenden Diskussion hob C. F. C r o s s hervor, daß die Löslichkeit und die Viscosität der Lösungen von Nitrocellulose vereinigte Funktionen der Zusammensetzung wären, d. h. des Prozentgehaltes an Stickstoff und der vorausgegangenen Prozente einschließlich des Rohmaterials und der ihm zu Teil gewordenen Bearbeitung. Eine wohl ausgearbeitete optische Methode der Analyse könne die Feststellung erleichtern helfen, daß die Verteilung von negativen Gruppen im Cellulosemolekül gleichartig wäre, und dies sei ein Resultat von großer theoretischer Bedeutung. In diesem Sinne empfehle er Beobachtungen an Schnitten nitrierter Fasern unter dem Gesichtspunkte, die Durchdringung von Seiten der esterifizierenden Gruppen von außen nach innen zu studieren, oder festzustellen, ob die Substanz von der ersten Kombination der negativen Gruppen an homogen durchdrungen zu sein scheine. Die Dichten der Cellulosen in Wasser, Alkohol und Benzin wären notwendigerweise veränderlich. Die Molekularvolumbeobachtungen könnten auf die Konstitution der Cellulose bezüglich der Bindungsweise mit negativen Gruppen Licht werfen. Die Hinzufügung von aufeinanderfolgenden Nitrogruppen zu der Cellulose verursache kleine Wechsel in der Dichte und die Molekularvolumina schienen konstant zu sein. Bei Nitroglycerin dagegen fände bei der dritten Nitrogruppe eine bedeutende Volumverkleinerung statt. Dieser Umstand deute auf einen Unterschied in den Wärmewerten bei den Esterifizierungen hin. Gehe man den Dichtigkeitsbeobachtungen in dieser Richtung nach, so könne wohl endgültig die Funktion der Hydroxylgruppen und die innere Konstitution der Cellulose aufgeklärt werden. Mit Bezug auf die Dichte der gelösten Cellulose bezweifle er die Berechtigung M o s e n t h a l s, den Verlust an Volumen dem Gelösten zuzuschreiben. Es wäre das System, dessen Volum sich ändere, gerade wie bei einer Mischung von Alkohol und Wasser. Übergehend zur Refraktion würde es sich empfehlen, die empirischen Konstanten für andere Kolloide, z. B. für Gelatine und Stärke zu bestimmen, welche gleichfalls in Form von Films erhalten werden könnten. Bei den Beobachtungen an denitrierten Films habe es M o s e n t h a l unterlassen, in Betracht zu ziehen, daß die Cellulose in dieser Form teilweise sowohl hydrolysiert als hydriert wäre. Folglich mußten die berechneten Zahlen korrigiert werden in dem Verhältnis, in welchem das Molekulargewicht ansteige und die Dichte abnehme. Ein anderer sehr wichtiger Punkt sei die Calorimetrie der verschiedenen Cellulosereaktionen, insbesondere der Esterreaktionen, welche unmittelbar ein Licht auf die damit zusammenhängenden Konstitutionsfragen werfen könnte. M o s e n t h a l habe jedenfalls eine Anzahl sehr wichtiger Konstanten festgestellt, welche praktisch verwendbar seien. Die Leitfähigkeit der Cellulose und die besonderen damit zusammenhängenden elektrolytischen Erscheinungen bildeten ein großes Kapitel von Problemen, deren Lösung ein ganzes Institut mit physikalischen Chemikern erfordere.

²⁶⁾ Bll. Soc. chim. Paris 1904, 104.

²⁷⁾ $[\alpha]_D = 0,89 \times [\alpha]_J$, L a n d o l t, Das optische Drehungsvermögen 1898, 187.

²⁸⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1904, 296.

Robertson empfiehlt Methylenblau als Färbungsmittel für die Fasern beim Einbetten in Canadabalsam. In bezug auf die Dialyse habe er beobachtet, daß eine 5%ige Lösung von Schießbaumwolle in Aceton, welche von reinem Aceton durch Hausenblase getrennt war, innerhalb eines Jahres im Betrag von 2% des ganzen in das äußere Aceton übergeht, und zwar passierten sowohl Nitrocellulosen mit niederem als auch solche von hohem Stickstoffgehalt die Membran.

Ling weist in bezug auf die von allen beobachtete Tatsache der Linksdrehung der Cellulose in Schweitzers Reagens darauf hin, daß kürzlich durch Großmann²⁹⁾ festgestellt wurde, alkalische Kupferlösungen seien imstande, die Drehung gewisser optisch aktiver Körper in Lösung umzukehren.

L. Johnson war der Ansicht, Mosenthal habe die Ergebnisse seiner Tabellen nicht genügend verwertet. Wenn man die Spalte der Brechungsindices und die Spalte der nitrierten Baumwolle übersehe, so variierten die Zahlen in umgekehrtem Verhältnis zu der Nitrierung der Baumwolle. Die Löslichkeiten variierten direkt, während die Brechungsindices in umgekehrtem Verhältnis variierten. Dies könne nicht zufällig sein. Nach seiner Ansicht liege diesen Verhältnissen ein Gesetz zugrunde, welches die Nitrierung mit dem Brechungsindex und der Löslichkeit verbinde. Zur Unterstützung der refraktometrischen Bestimmungen empfehle er zwei andere Methoden, die eine bekannt als Tyndalleffekt, die andere auf der Tatsache ruhend, daß viele kolloidale Lösungen merkwürdige Absorptionsstreifen zeigten.

Rintoul fügte hinzu, daß der Durchschnitt von mehreren Bestimmungen der Dichte von Schießbaumwolle zur Zahl 1,675 führe. Die zuverlässigste Bestimmungsweise würde durch Einführung von flüssigem Paraffin in das Bestimmungsrohr erreicht, in welchem ein bekanntes Gewicht trockener Baumwolle vorhanden sei. Das Rohr müsse gut evakuiert werden, um die Luft auszutreiben. In bezug auf die Unterschiede der Stickstoffresultate nach der Waltham-Abege- und Ardeermethode mit Langes Nitrometer ist er der Ansicht, daß die angegebene Zahl Mosenthals zu hoch gegriffen sei. Wiederholte Vergleiche der beiden Methoden mit identischem Material durch dieselben und durch verschiedene Experimentatoren zeigten einen nicht größeren Unterschied als 0,1%, wobei die Ardeermethode das höhere Resultat lieferte. Den Schluß der Diskussion bildete die Bemerkung Mosenthals bezüglich der Konstitution der Cellulose, er halte die Cellulose nicht für isocyclisch und möchte auch bezweifeln, daß dieselbe heterocyclisch sei, wie Green angenommen habe, dagegen habe man sie auf Grund physikalischer Daten als aliphatisch anzusehen. Näher eingehend auf die thermischen Daten, die Cross als wichtig ansehe, weise er darauf hin, daß nach Ansichten von Autoritäten der Charakter der Resultate nach dieser Richtung enttäuschte.

(J. Soc. Chem. Ind. 1907, 443—450. Vortrag, gehalten im Burlingtonhouse am Mo. 8./4. 1907.)

²⁹⁾ Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1906, 1024.

Bestimmung des Quecksilbers durch Reduktion des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit Wasserstoffperoxyd.

Von A. KOLB und A. FELDHOFFEN.

Mitteilung aus dem chem. Inst. von W. Stadel, Techn. Hochschule, Darmstadt.

(Eingeg. d. 25./9. 1907.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns durch eine Notiz¹⁾ mitgeteilt, daß Quecksilberoxydsalze durch Wasserstoffperoxyd unter bestimmten Bedingungen entweder zu Mercurochlorid oder zu metallischem Quecksilber reduziert werden können. Inzwischen ist mit Unterstützung einiger Mitarbeiter diese Reaktion eingehender geprüft worden, um dieselbe eventuell als quantitative Trennungsmethode zu verwenden. In letzter Linie sollte dabei hauptsächlich in der vollständigen Fällung als Mercurochlorid für die analytische Praxis ein bequemer Ersatz für die mit vielen Fehlerquellen behaftete Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid erreicht werden. Über die zahlreichen Versuche zur Abscheidung des Quecksilbers in metallischem Zustande, sowie über die Verwendung dieser Reaktion zur Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen, soll an anderer Stelle berichtet werden. Hier mögen nur die Resultate über die Reduktion zu Mercurochlorid mitgeteilt werden. Diese Reduktion zu Chlorür, das seinerseits entweder gewichtsanalytisch oder besser maßanalytisch ermittelt werden kann, ist quantitativ mit Perhydrol leicht zu erreichen, sodaß auf diesem Wege auch die quantitative Bestimmung der Quecksilbersalze ausführbar ist.

Nach den Ergebnissen der früheren Versuche konnte die Reduktion der Quecksilbersalze zu Mercurochlorid mit Perhydrol nur in neutraler oder ganz schwach saurer Lösung erwartet werden, denn in Gegenwart starker Säuren findet überhaupt keine Reaktion statt, und in nur schwach alkalischer Flüssigkeit geht die Reduktion weiter. Da nun beim Übergang des Mercurochlorids in Mercurochlorid Salzsäure frei wird, so mußte die letztere neutralisiert werden, wozu wir Natriumacetat, Calciumcarbonat, Natriumcitrat, Seignettesalz und Ammoniumtartrat verwendeten.

Bei unseren Versuchen über die Reduktion der Quecksilbersalze in alkalischer Flüssigkeit hat sich gezeigt, daß ein Zusatz von Glycerin die Abscheidung des metallischen Quecksilbers sehr vorteilhaft beeinflusst. Dieser Zusatz hat nun auch die Reduktion zu Mercurochlorid in einigen Fällen sehr begünstigt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die betreffenden Mischungen auf angeheiztem Wasserbade während der angegebenen Zeit erhitzt, dann verdünnt und nach dem Abfiltrieren des Niederschlags auf einen Quecksilbergehalt mit Schwefelwasserstoff und Stannochlorid in der üblichen Weise geprüft wurden. Die Quecksilberlösung enthielt im Liter 5 g HgCl₂, das Perhydrol war 3%ig.

¹⁾ Chem.-Ztg. 25, 21.