

Die „Frage, ob künstlich gelbgefärbte Cocosfette dem Margarinegesetz unterliegen“, also den für den Verkauf von Margarine geltenden Bestimmungen zu unterwerfen sind, ist in den Berichtsjahren vielfach ventiliert worden. Nach Ansicht des Referenten ist diese Frage zu bejahen. (Siehe u. a. Fendler, Chem. Revue 1906, 244; 1907, 243; Behrend, Z. öff. Chem. 1906, 454; ferner Z. öff. Chem. 1907, 38 und 194.)

„Der höchst zulässige Gehalt des Schweinefettes an Wasser“ ist nach E. Polenske¹⁵⁹⁾ auf 0,3% zu normieren. Verf. begründet eine einfache Bestimmung kleiner Wassermengen im Schmalz auf die Beobachtung der Trübungstemperatur des geschmolzenen Fettes bzw. derjenigen Temperatur, bei welcher das Fett klar geschmolzen ist. Bei 96° lösen sich ca. 0,45%, bei 42° 0,15% Wasser.

E. M. B e m e l m a n s¹⁶⁰⁾ beobachtete in einem Falle, daß die R.-M.-Z. von Margarine durch als Konservierungsmittel zugesetzte Benzoesäure erhöht wurde.

Zum Teil recht schwere „Methämoglobinvergiftungen durch einzelne Sorten Sesamöl“ beobachtete E. R a u t e n b e r g¹⁶¹⁾. Nach Ansicht des Verf. sind diese Vergiftungen auf gelegentlich vorhandene Verunreinigungen zurückzuführen.

Nach L a u f f s und H u i s m a n n¹⁶²⁾ versagt die Baudouinsche Reaktion auf Sesamöl zuweilen und zwar hauptsächlich bei Gegenwart ranziger Fette. Baumwollsaatöl vermag den Übelstand teilweise zu beheben, weshalb man die Baudouinsche Reaktion stets an Mischungen der Fette mit gleichen Mengen Baumwollsaamenöl vornehmen sollte. — S o l t s i e n¹⁶³⁾ veröffentlichte eine Studie über die „Sesamölreaktionen“.

Die „W e l m a n s s c h e Reaktion auf Pflanzenöl“ ist nach K ü h n und H a l p a a p¹⁶⁴⁾ für die Erkennung von Pflanzenölen in Oleomargarine und Talg wertlos, bleibt dagegen für Schweineschmalz eine wertige Vorprüfung.

R u p p¹⁶⁵⁾ modifizierte die H a l p h e n s c h e Reaktion, zu deren Kenntnis ferner K ü h n und B e n g e n¹⁶⁶⁾ einiges mitteilen. — Über den „Nachweis des Baumwollsaamenöls“ mittels der Reaktionen von Halphen und Becchi berichtet Nicola Petkow¹⁶⁷⁾. (Schluß folgt.)

¹⁵⁹⁾ Arb. Kais. Gesundheitsamt. **25**, 505.

¹⁶⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 492.

¹⁶¹⁾ Berl. Klinische Wochenschr. **43**, 1397 (1906).

¹⁶²⁾ Chem.-Ztg. **31**, 1023.

¹⁶³⁾ Chem. Revue **13**, 7 u. 28; diese Z. **19**, 1550 (1906).

¹⁶⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 449.

¹⁶⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 74; diese Z. **20**, 1869 (1907).

¹⁶⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 145; diese Z. **20**, 276 (1907).

¹⁶⁷⁾ Z. öff. Chem. **13**, 21; diese Z. **20**, 1869 (1907).

Über die Einwirkung wasserfreier Salpeter- und Schwefelsäure auf Cellulose.

Von BERTHOLD RASSOW u. WALDEMAR V. BONGÉ¹⁾.

(Eingeg. d. 4. 3. 1908.)

G. L u n g e hat in Gemeinschaft mit W e i n t r a u b²⁾ und später mit B e b i e³⁾ eine Anzahl systematischer Arbeiten veröffentlicht über die Produkte, die entstehen, wenn Cellulose mit verschiedenartigen Gemischen von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt wird.

Zur Verwendung gelangten in der zuerst genannten Arbeit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84, also mit 95,62% H₂SO₄, und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52, die 93,76% HNO₃ und 1,6—2% NO₂ enthält.

G. L u n g e ging dann in der Arbeit mit B e b i e einen Schritt weiter, indem er auch den Wassergehalt in dem Säuregemisch veränderte. In dieser Arbeit finden wir eine Tabelle, die den Einfluß des Wassergehaltes des Nitriergemisches auf die Zusammensetzung, die sonstigen Eigenschaften und die Ausbeuten der jeweils erhaltenen Nitrocellulosen sehr schön veranschaulicht.

Entsprechend dem Wassergehalt der von L u n g e und B e b i e benutzten Säuren enthielt das von ihnen als Ausgangsmaterial verwendete Säuregemisch bereits 5,62% Wasser. Damit wurde eine Schießbaumwolle gewonnen mit 13,65% Stickstoff, d. h. mit annähernd dem höchsten Stickstoffgehalt, der bei direkter Nitrierung von Baumwolle überhaupt beobachtet worden ist. Bei Steigerung des Wassergehaltes in dem Nitriergemische erfährt aber der Gehalt an Stickstoff in den Nitroprodukten eine regelmäßige Abnahme.

Auch in der Technik gelangen zur Gewinnung von Nitrocellulosen die Säuren des Handels zur Verwendung, welche immer einen größeren oder geringeren Wassergehalt aufweisen.

Wir beabsichtigten nun festzustellen, wie sich Cellulose gegen ganz wasserfreie Salpeter- und Schwefelsäure, einzeln und in Gemischen verhält. Zu diesem Zwecke verstärkten wir eine konz. Schwefelsäure durch Zusatz von rauchender Säure auf 100%; als Salpetersäure verwandten wir annähernd wasserfreie Salpetersäure (99,7%ige), wie sie die Firma Valentiner & Schwarz in Leipzig-Plagwitz liefert. Um auch das bei der Reaktion auftretende Wasser möglichst unwirksam zu machen, haben wir bei den Nitrierungen der Cellulose jedesmal einen großen Überschuß an Schwefel- oder Salpetersäure angewendet. Wenn 5 g Cellulose zu Hexanitrocellulose nitriert werden, entstehen 1,67 g Wasser, die gegenüber den angewandten 200—400 g wasserfreier Nitriersäuren außer acht bleiben konnten.

Schon vor langer Zeit ist die Beobachtung gemacht worden, daß starke Schwefelsäure für sich

¹⁾ Aus der Inauguraldissertation von W. v. Bongé, Leipzig 1904.

²⁾ Diese Z. **12**, 441 (1899).

³⁾ Diese Z. **14**, 483 (1901).

allein Cellulose zu einer Flüssigkeit löst, die beim Eingießen in Eiswasser keine Ausscheidung von unveränderter Cellulose mehr gibt. Die Schwefelsäure hydrolysiert die Cellulose zu Produkten, die in Wasser leicht löslich sind, und bewirkt einen Abbau des Moleküls, der schließlich zum Traubenzucker führt.

Andererseits verwandelt sich Cellulose, bei der Behandlung mit 99,7%iger Salpetersäure allein, in eine schleimige Masse, die beim Eintragen in eiskaltes Wasser halbfest und stückig wird.

Es drängen sich danach folgende Fragen auf: Wie groß muß der Zusatz von Salpetersäure zur Schwefelsäure sein, damit der eben erwähnte Abbau der Cellulose verhindert wird, und sich Nitrocellulosen an Stelle der Spaltungsprodukte bilden? Wie groß ist die Ausbeute an Salpetersäureestern, und welche Zusammensetzung haben diese selbst?

Auf der anderen Seite wollten wir feststellen, wieviel Schwefelsäure der Salpetersäure eben zugefügt werden muß, damit das Quellen und Schleimwerden der Cellulose verhindert und eine faserige, gut auswaschbare Schießbaumwolle erhalten wird.

Da wir über die Molekulargröße der Cellulose nicht orientiert sind, wurde den Berechnungen die willkürliche Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zugrunde gelegt. Es wurde ferner mit den oben genannten Autoren und anderen Bearbeitern dieses Gebietes⁴⁾ angenommen, daß die Nitrierung der Cellulose stufenweise stattfindet, mit der Mononitrocellulose $C_{12}H_{19}O_6(ONO_2)$ beginnend, bis zur Hexanitrocellulose, $C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$.

Letztere ist in analysenreinem Zustand noch nicht erhalten worden, doch glaubt L u n g e, daß die Nitrocellulosen, welche den höchsten beobachteten Stickstoffgehalt aufwiesen, 13,74—13,82—13,91⁵⁾ entsprechend 222,12 cem NO für 1 g, eine Substanz, welche E d e r⁶⁾ durch Nitrieren mit einem Gemisch von drei Gewichtsteilen konz. H_2SO_4 und einem Gewichtsteil rauchender HNO_3 erhielt, als Hexanitrat anzusprechen seien. Diese Verbindung müßte einen Gehalt von 14,17% Stickstoff haben, entsprechend 226,27 cem NO auf 1 g Substanz.

Es sollte nun ermittelt werden, welche Nitrocellulosen treten auf

- a) wenn verhältnismäßig viel Schwefelsäure im Säuregemisch,
- b) wenn verhältnismäßig wenig Schwefelsäure in diesem Gemisch angewendet wird.

Im Verhältnis zur Cellulose wurde dabei immer sehr viel Salpetersäure genommen; in allen Fällen mehr, als zur Bildung von sogen. Hexanitrocellulose nötig war.

Wir stellten weiter Versuche an, die bezweckten, Cellulose von Nitrocellulose zu trennen, um feststellen zu können, ob in den Nitrierungsprodukten unveränderte Cellulose vorhanden sei.

Nach den Angaben in der Literatur sollte man annehmen, daß hierzu das S c h w e i z e r s c h e Reagens geeignet wäre, da es von ihm heißt, daß es Nitrocellulosen nicht löst⁷⁾ und deshalb zur

Trennung von Cellulose von Nitrocellulose verwendet werden könnte.

Es wurde Nitrocellulose von hohem Stickstoffgehalt mit Kupferoxydammoniaklösung von gutem Lösungsvermögen für Cellulose zusammengebracht. Hierbei stellte sich aber heraus, daß sie in dem Lösungsmittel für Cellulose löslich war.

Schon nach kurzem Stehen bemerkte man eine deutliche Veränderung; die Nitrocellulose zerfällt zu kurzen Fasern.

Nach mehrstündigem energischen Schütteln trat fast vollständige Lösung ein, während sich eine geringe Menge einer braunen amorphen Masse absetzte.

Eine Trennung von Cellulose und Nitrocellulose war also auf diesem Wege nicht zu erreichen. Ein anderes Mittel, das Cellulose auflöst, ohne Nitrocellulose anzugreifen, ist uns nicht bekannt.

Auf eine Isolierung der Nitrocellulosen mit niedrigem Stickstoffgehalt mußte daher verzichtet werden. Wir mußten uns damit begnügen, die Zusammensetzung dieser Substanzen indirekt festzustellen, indem wir die Nitrocellulosen in einen löslichen Zustand überführten und die unlöslich bleibende Cellulose bestimmten.

Diese Versuche wurden mit dem Reagens an gestellt, das schon L u n g e mit gutem Erfolg anwandte, um nitrierte Cellulosen von unangegriffener Cellulose zu trennen: Einer Mischung von alkoholischem Natriumäthylat und Aceton.

Damit geht die Nitrocellulose in Lösung, während etwa vorhandene Cellulose nicht angegriffen wird. Im L u n g e s c h e n Nitrometer entwickelte die ungelöst gebliebene Substanz kein Stickoxydgas mehr, jedoch war die Reaktion mit Diphenylamin, selbst nach mehrmaliger Behandlung mit dem von L u n g e vorgeschlagenen Reagens deutlich sichtbar.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der verschiedenen Nitrocellulosen diente das von G. L u n g e konstruierte Nitrometer⁸⁾.

Das durch Reduktion der Salpetersäure quantitativ entstehende Stickoxydgas wurde, nachdem es in einem Schüttelgefäß durch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Quecksilber entwickelt worden war, in das Meßgefäß übergeführt und aus der Menge des Stickoxyds der Gehalt der Nitrocellulosen an Stickstoff ermittelt und in Prozenten ausgedrückt. Die abgelesenen Kubikzentimeter Stickoxyd wurden ferner auf 1 g Substanz umgerechnet, um einen Vergleich der Resultate mit denen von L u n g e und seinen Mitarbeitern zu ermöglichen.

Als Ausgangsmaterial diente die käufliche Verbands watte. Sie wurde mit einer 20%igen Lösung von Natriumcarbonat etwa eine Stunde gekocht; dann mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen und hierauf mit reinem Wasser ausgesüßt. Schließlich wurde sie noch einer gründlichen Behandlung mit Alkohol und Äther unterzogen. Jedesmal vor dem Nitrieren wurde die lufttrockene Cellulose bei einer Temperatur von 100° im Thermostaten getrocknet und im Nitrierungsgefäß im

⁴⁾ E d e r, Berl. Berichte **13**, 176. Vieille, Mémoire des poudres et salpêtres.

⁵⁾ Diese Z. 1899, 444.

⁶⁾ Berl. Berichte **13**, 176.

⁷⁾ Jahresberichte 1857, 247.

⁸⁾ Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden Bd. II. S. 478.

Vakuum erkalten gelassen. Mehrere Bestimmungen der Asche der Cellulose ergaben einen Gehalt von durchweg 0,06% Asche. Die Dauer der Nitrierungen war bei jedem angestellten Versuch 15—16 Stunden. Die Temperatur betrug bei Beginn 16—17° und sank während der Nacht nur um ein Geringes.

Das Nitrierungsgefäß ähnelte dem von Lunge und Weintraub beschrieben; den eingeschliffenen Deckel ersetzten wir aber zur Erleichterung des Öffnens des Gefäßes durch einen

Saugen von der anhängenden Säure nach Möglichkeit befreit und, mittels einer Zange mit Porzellanspitzen in kleine Stücke zerzupft, in Eiswasser geworfen.

Das weitere Auswaschen geschah nur mit kaltem, fließendem Wasser in einem großen Trichter, der mit einer Siebplatte und Filter versehen war; zwischendurch wurde diese Operation mehrfach unterbrochen. Die Nitrocellulose wurde schließlich auf einen Nutschtrichter gebracht, dessen Boden

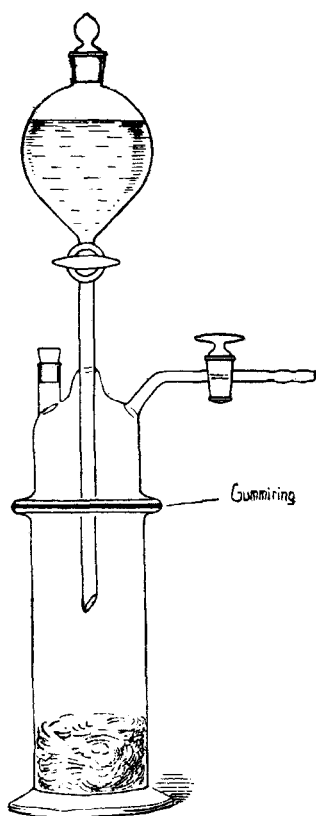


Fig. 1.

aufgeschliffenen Helm, der mittels eines Gumminges abgedichtet wurde (s. Figur 1).

Sämtliche Nitrierungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

5 g getrocknete Cellulose wurden in das Gefäß gebracht und dann hierin ein Vakuum erzeugt. Das auf Zimmertemperatur abgekühlte Säuregemisch wurde in den Scheidetrichter gegeben und das Säuregemisch durch Öffnen des Hahnes am Scheidetrichter zu der Cellulose gelassen. Nach wenigen Minuten war dann die Cellulose durchtränkt und dank dem großen Überschuß der angewandten Säuren auch von ihnen überschichtet. Das Vakuum blieb noch eine halbe Stunde bestehen; dann wurde die Cellulose mit der Säure in ein Glasgefäß mit eingeriebenem Deckel übergeführt. Hierin verblieb sie bis zur Vollendung der Nitrierung. Die nitrierte Cellulose wurde, wenn sich ihre Struktur erhalten hatte, durch Pressen und

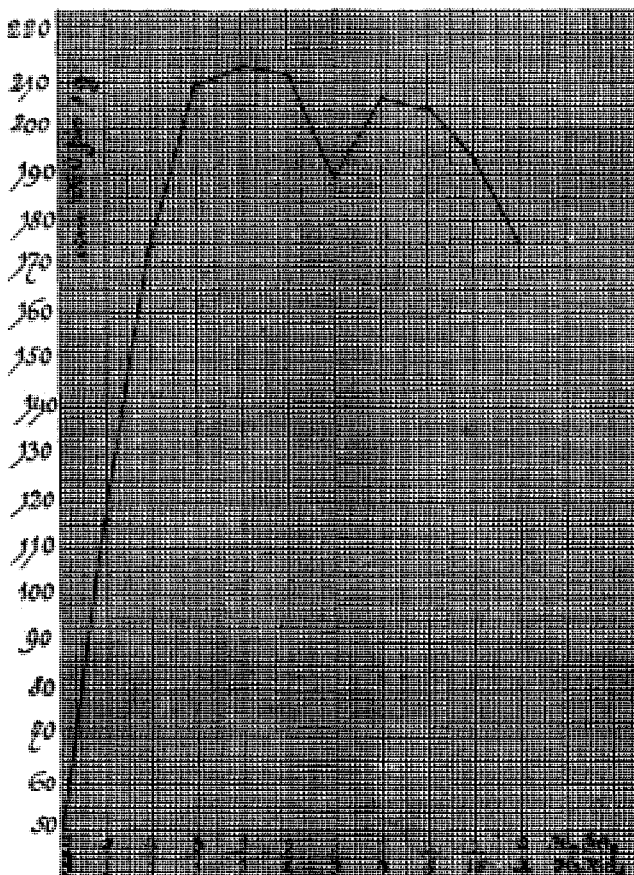


Fig. 2.

mit einem gehärteten Filter bedeckt war, um Verluste an Material zu vermeiden, und die Feuchtigkeit abgesaugt.

Nach 1½-tägiger Behandlung war die Nitrocellulose ausgewaschen; Lackmuspapier zeigte bei längerer Berührung keine saure Reaktion mehr. Das Trocknen der Nitrierungsprodukte nahmen wir in einem Asbestkasten vor, in welchem zwei zylinderförmige Röhren, die vom Wasser durch Pressen möglichst befreite Substanz bargen. Ein durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom strich durch diese Gefäße. Die Temperatur wurde andauernd auf 31—32° gehalten. Auf dem Boden des Asbestkastens befand sich ein Kupferkörper, der die genaue Regulierung der Temperatur innerhalb eines Grades ermöglichte.

Die Nitrocellulosen wurden immer unter einer mit schwarzem Papier beklebten Glocke oder in Exsiccatoren aus braunem Glase aufbewahrt. Hatten

diese Gefäße auch nur vom Abend bis zum nächsten Morgen evakuiert gestanden, so zeigten die hochnitrierten Substanzen immer einen Geruch nach nitrosen Dämpfen. Bei den Nitrocellulosen mit geringem Stickstoffgehalt wurde dieser Geruch nicht bemerkt.

Die Resultate der Nitrierungen und die Verhältnisse von Salpetersäure zur Schwefelsäure sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Ferner wurde in dieser Tabelle die Löslichkeit eines Teils der Nitrocellulosen in Äther-Alkohol (3:1) und das Verhalten der Nitrierungsprodukte gegenüber Natriumäthylat-Acetonlösung, dem *L u n g e*-schen Reagens, eingetragen.

Die drei ersten Versuche, Cellulose mit einem Säuregemisch von Salpeter und Schwefelsäure zu nitrieren, in welchem die Schwefelsäure in großem

Überschuß vorhanden war, ergaben ein negatives Resultat. Wie bei Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat allein, ging auch hier die Cellulose vollständig in Lösung und konnte weder als solche noch in nitriertem Zustand durch Eingießen der Lösung in eiskaltes Wasser wieder erhalten werden.

Die Versuche 4—7 zeigen dann ein rapides Steigen des Stickstoffgehaltes der Produkte.

Die graphische Darstellung (Fig. 2) läßt das anfangs schnelle Steigen und die dann eintretende unregelmäßige Abnahme des Stickstoffgehaltes deutlich erkennen. Das Gewichtsverhältnis der Säuren zueinander ist auf der Abszisse, der Stickstoffgehalt der Nitrierungsprodukte auf der Ordinate aufgetragen; der Stickstoffgehalt ist ausgedrückt in Kubikzentimetern NO für 1 g Substanz.

Es ist also die Höhe des Stickstoffgehaltes der

Tafel 1.

Versuch	Auf 5 g Cellulose angewandte Säuren:				Das Produkt ergab:		Nach Abzug der unverändert. Cellulose Proz. N	Löslichkeit in Äther-Alkohol 3:1	Gehalt an unverändert. Cellulose	Ausbeute in % der Cellulose
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	Verhältnis		ccm NO für 1 g	Proz. N				
1.	300	30	10	1						Die Substanz löste sich
2.	270	30	9	1						
3.	240	30	8	1						
4.	210	30	7	1	50,35 50,73	3,16 3,18	5,1		37,79 37,72	Die Substanz ging oft ganz in Lösung, ferner wurden erhalten: 56,6 20,0
5.	250	50	5	1	118,24 114,62	7,42 7,19	10,24		27,19 27,86	
6.	280	70	4	1	176,26 172,66	11,06 10,84		1,91	6,95 7,02	142,4
7.	300	100	3	1	210,23 209,22	13,20 13,13				165,2
8.	150	150	1	1	210,88 214,73	13,24 13,48		1,70	0,00	185,8
9.	75	150	1	2	212,22 210,67	13,32 13,22			0,00	172,1
10.	75	225	1	3	190,03 187,83	11,93 11,79		1,69	0,00	169,2
11.	60	240	1	4	207,61 205,02	13,03 12,87		1,10	0,00	167,5
12.	30	270	1	9	203,05 205,95	12,74 12,93		4,94	Spuren	151,0
13.	15	240	1	16	195,21 192,60	12,25 12,09				175,8
14.	0	250	—	∞	174,97 175,21	10,98 11,00		0,00	0,00	150,0

Produkte bei Anwendung fast wasserfreier Säuren abhängig von dem Gewichtsverhältnis der Schwefelsäure zur Salpetersäure. Bei den Versuchen 7 und 8 entsprechend dem Verhältnis der Schwefelsäure zur Salpetersäure 3 : 1 und 1 : 1 tritt eine geringe Vermehrung des Stickstoffgehaltes ein; er bleibt dann bei dem Verhältnis 1 : 2 fast konstant, um bei dem Versuch 10, 1 Teil H_2SO_4 auf 3 Teile HNO_3 , erheblich zu fallen. Bei 1 : 4 findet dann wieder ein fast gleichstarkes Ansteigen der Kurve statt. Dann fällt der Stickstoffgehalt bei Zunahme der Salpetersäure in dem Säuregemisch, doch erzielt man immer noch ein Produkt, welches etwa 10,99% Stickstoff enthält.

Die Behandlung der Nitrocellulosen mit Äther-Alkohol geschah auf folgende Weise: In einem gut verschleißbaren Standzylinder ließ man die Substanz mit Äther-Alkohol 2—3 Tage stehen und schüttelte dabei aber öfters um. Dann dekantierte man das Lösungsmittel durch ein gehärtetes Filter und wusch den ungelöst gebliebenen Rückstand mit Äther-Alkohol gründlich aus.

Dieses Auswaschen nahm bisweilen recht lange Zeit in Anspruch.

Die ungelöst bleibende Substanz wurde bei 32° getrocknet, in ein Wägegöläschen gebracht und gewogen.

Größere Mengen löslicher Produkte entstanden nur bei Versuch 12, bei dem eine Nitrocellulose vorlag, welche durch Nitrieren mit einem Gemisch von $1\text{H}_2\text{SO}_4 : 8\text{HNO}_3$ erhalten war. Im übrigen ist die Menge der löslichen Nitrocellulosen, die bei der Nitrierung unter Ausschluß von Wasser entsteht, äußerst gering.

Durch das Lunge'sche Reagens konnte nur bei den Versuchen 4, 5 und 6 unveränderte Cellulose nachgewiesen werden. Es zeigt sich auch hier, daß die Schwefelsäure, im Überschuß angewendet, den Nitrierungsvorgang teilweise verhindert. So enthielten die Produkte, welche durchschnittlich 3,17% N aufwiesen und durch Einwirkung von 7 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Salpetersäure erhalten wurden, nur durchschnittlich 37,75% unangegriffene Cellulose.

Bei dem Versuch 5 ($5\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{HNO}_3$) wurden 27,52% unangegriffene Cellulose nachgewiesen und endlich bei Versuch 6 nur noch 7,02%.

Als wir den Versuch 3 zum ersten Male anstellten, hatte sich am nächsten Tage der größte Teil der angewandten Cellulose nach einer 16stündigen Einwirkung der Säuren gelöst. Der Versuch wurde noch einmal angesetzt. Am nächsten Tage, nach wiederum 16stündiger Nitrierungsdauer, war die Cellulose völlig in Lösung gegangen. Mehrfach wiederholte Versuche führten immer wieder zu dem letzten Resultat.

Bei dem Versuch 4 machten wir ähnliche Erfahrungen. Mehrmals ging unter gleichen Versuchsbedingungen die Cellulose in Lösung. Die Ausbeute betrug jedoch bei zwei Versuchen, bei denen feste Produkte gewonnen wurden, 20% und 56,6% des Ausgangsmaterials.

Die Cellulose wird bei Anwendung von 7 Teilen Schwefelsäure auf einen Teil Salpetersäure kurzfasrig; sie läßt sich dann nur durch Dekantieren auswaschen, denn beim Absaugen verstopft sie in ganz kurzer Zeit die Poren des Filters. Das De-

kantieren nimmt eine lange Zeit in Anspruch. Man muß oft 24 Stunden warten, ehe sich das Nitrierungsprodukt am Boden abgesetzt hat. Bei Anwendung von heißem Wasser mag das Auswaschen schneller von statten gehen, doch wollten wir nur kaltes Wasser verwenden, damit keine Zersetzungen eintreten.

Die Nitrierungsprodukte, welche durch Behandlung der Cellulose mit einem Gemisch von 16 Teilen Salpetersäure und 1 Teil Schwefelsäure und mit reiner Salpetersäure erhalten waren, ließen sich auch schlecht auswaschen. Diese verwandeln sich beim Nitrieren in eine schleimige Masse, die, in kaltes Wasser gebracht, zähe wird. Das Zerkleinern ist nun recht mühsam; man muß die Masse auseinanderreißen und sie dann in kleinere Brocken zerpfücken, um das Auswaschen zu erleichtern. Trotzdem nahm das Auswaschen bedeutend längere Zeit in Anspruch als bei den Nitrocellulosen, die ihre Struktur beim Nitrieren nicht verloren hatten.

Letztere lösten sich in Schwefelsäure schnell, meistens innerhalb einer Stunde, erstere brauchten 6—10 Stunden, um in Lösung zu gehen.

Die Ausbeute an Nitrierungsprodukt steigt vom Versuch 4—8, erreicht hier ihren Höhepunkt und wird dann wieder geringer; nur bei dem 13. Versuch war sie wieder größer.

Im folgenden bringen wir die analytischen Daten für unsere Versuche, der Kürze halber in Form von Tabellen.

In Tafel 2 geben wir die Mengen der angewandten Substanzen und die daraus entwickelten Kubikzentimeter Stickoxydgas, welche dann auf 1 g Substanz umgerechnet, und aus denen weiterhin die Prozentgehalte an Stickstoff berechnet wurden.

Tafel 2.

Ver- such ¹⁰⁾	An- gewandte Menge Substanz	Ent- wickelte cm NO-Gas	Um- gerechnet auf 1g Substanz	Prozente N
4	0,4041	20,50	50,73	3,18
	0,6068	30,55	50,35	3,16
5	0,4330	51,20	118,24	7,42
	0,4502	51,60	114,62	7,19
6	0,3421	60,30	176,26	11,06
	0,2922	50,45	172,66	10,84
7	0,6650	139,80	210,23	13,20
	0,4916	102,85	209,22	13,13
8	0,4410	93,0	210,88	13,24
	0,5670	121,75	214,73	13,48
9	0,7068	150,00	212,22	13,32
	0,6845	144,20	210,67	13,22
10	0,4694	89,20	190,03	11,93
	0,4387	82,40	187,83	11,79
11	0,3941	81,80	207,61	13,03
	0,3824	78,40	205,02	12,87
12	0,3898	79,15	203,05	12,74
	0,4404	90,70	205,95	12,93
13	0,4892	95,50	195,21	12,25
	0,3977	76,60	192,60	12,09
14	0,5581	97,65	174,97	10,98
	0,6147	107,70	175,21	11,00

¹⁰⁾ Die Nummern der Versuche sind mit denen in Tafel 1 identisch.

Bestimmung der Löslichkeit
der Nitrierungsprodukte in Äther-
Alkohol (3:1).

Tafel 3.

Versuch	Angewandte Mengen Substanz	Menge der ungelösten Substanz	Prozente gelöster Substanz
6	0,3847	0,3114	1,91
8	0,7814	0,7681	1,70
10	0,7169	0,7048	1,69
11	0,5064	0,5008	1,10
12	0,6112	0,5810	4,94
14	0,8290	0,8292	0,00

Bestimmung der Löslichkeit der
Nitrierungsprodukte
in Lungeschem Reagens.

Tafel 4.

Versuch	Angewandte Menge Substanz	Menge der unveränderten Cellulose	Prozente Cellulose
4	0,3792	0,1433	37,79
	0,3083	0,1163	37,72
5	0,4447	0,1209	27,19
	0,7898	0,2200	27,86
6	0,7481	0,0520	6,95
	0,5125	0,0360	7,02
8	0,8530	—	—
9	0,7098	—	—
10	0,2156	—	—
11	0,6272	—	—
12	0,4150	Spuren	—
14	0,7573	—	—

Fassen wir schließlich die Ergebnisse dieser Untersuchung kurz zusammen:

Bei der Einwirkung von überschüssiger wasserfreier Schwefelsäure und Salpetersäure auf Cellulose tritt erst dann Bildung von in Wasser unlöslichen Salpetersäureestern ein, wenn auf 7 Teile Schwefelsäure mindestens 1 Teil Salpetersäure zur Anwendung gelangt. Die dabei entstehende Nitrocellulose ist kurzfasrig und enthält bis zu 37,79% unveränderte Cellulose; die Ausbeuten sind gering.

Bei steigendem Salpetersäuregehalt der Nitriermischung steigt der Stickstoffgehalt der Produkte bis auf 13,48%, einem Gemisch von Penta- und Hexanitrocellulose entsprechend.

Die höchst nitrierten Cellulosen, die bei der Verwendung von technischen (wasserhaltigen) Nitriersäuren entstehen, lassen sich bei Ausschluß von Wasser nicht darstellen.

Bei Verwendung von 1 Teil Schwefelsäure und 3 Teilen Salpetersäure findet eine plötzliche Abnahme des Stickstoffgehaltes der Nitrocellulosen statt, der bei steigendem Salpetersäuregehalt in der Nitriermischung wieder zunimmt, um dann auf 10,98% herabzusinken, wenn reine Salpetersäure zum Nitrieren Verwendung findet.

Die durch reine, wasserfreie Salpetersäure allein gebildete Nitrocellulose ist schleimig und schlecht auswaschbar; sie wird beim Behandeln mit Wasser zähe und stückig.

Die Ausbeuten steigen und fallen im allgemeinen mit dem Stickstoffgehalt der gebildeten Nitrocellulosen.

Die Löslichkeit der unter Wasserausschluß gewonnenen Salpetersäureester in Äther-Alkohol ist im allgemeinen gering; sie nimmt von Versuch 6—11 ab und erreicht ihren Höhepunkt bei dem Produkt, welches durch Nitrieren mit einem Salpeterschwefelsäuregemisch von 8 Teilen Salpetersäure zu einem Teil Schwefelsäure erhalten wurde.

Entgegen den Angaben in der Literatur werden die Cellulosenitrate von Schweizerischem Reagens bei andauerndem Schütteln glatt gelöst.

Über die
Radioaktivität und den Arsengehalt
der Dürkheimer Mineralquelle¹⁾.

Von E. EBLER.

(Eingeg. d. 19./2. 1907.)

Das erste Glied der Radium-Thorium-Uraniumreihe des periodischen Systems der Elemente, welches seiner Stellung nach ein radioaktives Alkalimetall sein muß, ist bis jetzt unbekannt. Wenn es überhaupt existiert, ist zu vermuten, daß es sich neben Cäsium und Rubidium in dem Quellwasser der Maxquelle von Bad Dürkheim a. d. Haardt findet, denn das Wasser dieser Quelle lieferte seinerzeit der Spektralanalyse die ersten neuen Elemente, die seltenen Alkalimetalle Rubidium und Cäsium.

Die Bestimmung der Radioaktivität von Quellwasser, Quellgas und Quellsediment geschah auf elektrostatischem Wege. Das getrocknete und von jeder elektrostatischen Ladung befreite Quellgas, welches im wesentlichen aus Kohlendioxyd besteht, wurde direkt in die Apparatur eingeführt. Der Emanationsgehalt wird berechnet unter Berücksichtigung des Zerstreungsvermögens gewöhnlicher Kohlensäure von demselben Feuchtigkeitsgehalt und unter Berücksichtigung der induzierten Aktivität. Die in 1 l Quellgas enthaltene Emanation unterhält einen Sättigungsstrom von $7,7 \times 10^{-3}$ E. S. E.

Zur Untersuchung des Quellwassers wurde das Fontaktoskop von Engler und Sieveking und der Apparat von H. W. Schmidt benutzt. Die in 1 l Maxquellwasser gelöste Emanation unterhält einen Sättigungsstrom von $2,4 \times 10^{-3}$ E. S. E. Das Verhältnis der Konzentrationen der Emanation im Quellwasser und dem daraus aufsteigenden Quellgase ist 0,33.

Bemerkenswert ist das Sediment der Maxquelle wegen seiner starken Radioaktivität, seines hohen

¹⁾ Nach einem Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung des Oberrhein. Bez.-Vereins, Mannheim, 14./12. 1907, z. T. schon veröffentlicht in: „Verhandl. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg“ N. F. 8, 435 und 9, 87 und in: Berl. Berichte 40, 1804 (1907); vgl. diese Z. 20, 423 (1907) und 21, 306 (1908).