

Falls die Nitrocellulosen dauernd der Einwirkung konz. Salpetersäuren ausgesetzt bleiben, so werden sie selbst bei Zimmertemperatur allmählich weiter verändert, und bei Gegenwart größerer Säuremengen gelangt die Reaktion erst dann zum Stillstand, wenn alles in säure- und wasserlösliche Produkte übergeführt ist¹⁰⁾.

Was die Frage nach der Konstitution der Nitrocellulosen anbelangt, so wird man die Salpetersäurepyroxyline bis auf weiteres als aus Nitraten der eigentlichen Cellulose bestehend zu betrachten haben, da sie makro- wie mikroskopisch noch den charakteristischen Bau der Baumwollfaser zeigen und kolloidale Eigenschaften besitzen. Die übrigen Nitrocellulosearten können dagegen in Anbetracht ihrer mehr oder weniger amorphen Beschaffenheit nur als Nitrats von Celluloseabkömmlingen aufgefaßt werden, so nahe diese der Cellulose hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung auch stehen mögen¹¹⁾.

Wie bei niedriger, so wirkt Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. und darüber auch bei höherer Temperatur esterifizierend. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad lösen sich jedoch die Nitrocellulosen mehr oder weniger rasch auf¹²⁾ und fallen dann beim sofortigen Verdünnen der Lösung mit Wasser oder auch mit konz. Schwefelsäure in völlig amorpher Form aus¹³⁾. Unterbricht man das Erhitzen der salpetersauren Lösung nicht rechtzeitig, so machen sich bald die Zeichen einer beginnenden Oxydation bemerkbar, die rasch weiter schreitet und schließlich unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden zu Oxalsäure und Kohlensäure führt.

In der Wärme wirken auch schwächere Säuren, wenngleich weniger energisch, oxydierend auf die Baumwollcellulose ein. Säure von 1,3 spez. Gew. wandelt sie bei Wasserbadtemperatur innerhalb einiger Stunden in eine gallertartige Masse — sog. Oxycellulose — um, wobei gleichzeitig Zuckersäure,

säureanhydrid kann man jedoch zu 13,8% Stickstoff enthaltenden Nitrocellulosen gelangen, über deren Aussehen aber nähere Angaben nicht vorliegen. Hoitsema, diese Z. 21, 173 (1898); Berl u. Klaye, Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 403.

¹⁰⁾ Pyroxyline lösen sich in Säuren von 1,45 bis 1,50 spez. Gew. innerhalb Jahresfrist beinahe vollständig auf. Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt.

¹¹⁾ Daß die Cellulose durch die Behandlung mit kalter, sehr konz. Salpetersäure mehr als spurenweise in Oxycellulosenitrat umgewandelt wird, erscheint wenig wahrscheinlich; wohl aber liegt die Annahme nahe, daß bei der Einwirkung weniger konz. Säuren Nitrats von hydratisierten Cellulosen und selbst von Hydrocellulosenitraten entstehen.

¹²⁾ Das Inlösengehen vollzieht sich bei Wasserbadtemperatur innerhalb $\frac{1}{4}$ —2 Stunden und erfolgt um so langsamer, je wasserärmer die Säure ist. Man wird deshalb annehmen dürfen, daß dem Lösungsvorgang eine Hydratisierung zugrunde liegt.

¹³⁾ Diese von Bracconnot (1832) als Xyloidine bezeichneten Präparate zeigen einen je nach der Herstellungsart innerhalb weiter Grenzen schwankenden, bis zu 13% ansteigenden Gehalt an Stickstoff; s. a. Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1908, 305.

Schleimsäure usw. in Lösung gehen, und nitrose Gase entbunden werden¹⁴⁾. Auch beim Erhitzen mit Säuren von 1,2 und weniger spez. Gew. wird die Baumwolle zusehends zerfasert, und falls die Digestionstemperatur 35—40° nicht überschreitet, lassen sich in der Flüssigkeit Substanzen nachweisen, welche die Fehlingsche Lösung reduzieren.

Bei gewöhnlicher Temperatur und längerer Berührungsdauer wirkt dagegen die verd. Salpetersäure im wesentlichen in demselben Sinne, wie verd. Salzsäure, Schwefelsäure usw., indem sie die Baumwolle sehr allmählich in eine leicht zerreibliche, aus kurzen Faserfragmenten bestehende Masse überführt, die das in Wasser unlösliche Produkt der ersten Phase der Hydrolyse der Cellulose darstellt und als Girardsche Hydrocellulose bezeichnet wird¹⁵⁾.

Hydrocellulose bildet sich auch, wenn Baumwolle längere Zeit unter einer Glasglocke über einer Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. enthaltenden Schale stehen bleibt, während die Dämpfe der sehr konz. Säuren ausgesprochen nitrierend wirken.

Schließlich mag noch darauf hingewiesen sein, daß die Eigenart der Cellulose wohl am deutlichsten in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure zutage tritt, und daß das vergleichende Studium der Eigenschaften von Salpetersäure- und von Mischsäurepyroxylinen voraussichtlich einen näheren Einblick in die Rolle der Schwefelsäure beim Nitrierungsprozeß ermöglichen wird. [A. 167.]

Ein einfacher Injektor.

Mitteilung aus dem technischen Bureau von
Dr. ERNST ASBRAND, Hannover-Linden.

(Eingeg. 4.8. 1910.)

Die Anwendung des Injektors in der chemischen Technik ist allgemein. Wo es sich um Heben und zugleich Erwärmen von Flüssigkeiten handelt, also besonders bei Laugereien, da ist der Injektor unentbehrlich. Er hat aber den Nachteil, daß seine verschiedenen Arten in der Anschaffung teuer und

¹⁴⁾ Cross u. Bevan, Journ. of the Chem. soc. 43, 22. Faber u. Tollens, Berl. Berichte 32, 2589 (1899); 34, 1434, 1427 (1901). Tollens betrachtet diese Oxycellulosen als Verbindungen der Cellulose mit einer sauerstoffreicheren Substanz, dem Celloxin $C_6H_8O_8$ in nach der Herstellungsweise wechselnden Verhältnissen. Vermutlich ist jedoch in der Oxycellulose nicht Cellulose als solche, sondern Hydrocellulose enthalten. Über die verschiedenartigen Oxycellulosen s. Berl u. Klaye, Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 381. Piest, D. C. Die Zellulose. Stuttgart. Ferd. Enke, 1910.

¹⁵⁾ A. Girard, Memorial sur l'Hydrocellulose, Paris 1881. Ost, diese Z. 19, 994 (1906). Schwalbe, ibid. 20, 2166, (1907); 23, 433 (1910). Stein, Chem. Zentralbl. 1904, I, 934. Von den hydratisierten Cellulosen oder Cellulosehydraten unterscheidet sich die Hydrocellulose auch wesentlich durch die Art ihrer Entstehung, die nicht mit einer Anlagerung von Wasser an die Cellulose, sondern mit einer Abspaltung löslicher Substanzen aus der Cellulose verbunden ist.

meist auch schwierig und kostspielig oder gar nicht zu reparieren sind. Selten können die Reparaturen sofort an Ort und Stelle in der Fabrik selbst vorgenommen werden, wodurch Zeit- und Arbeitsverlust entstehen.

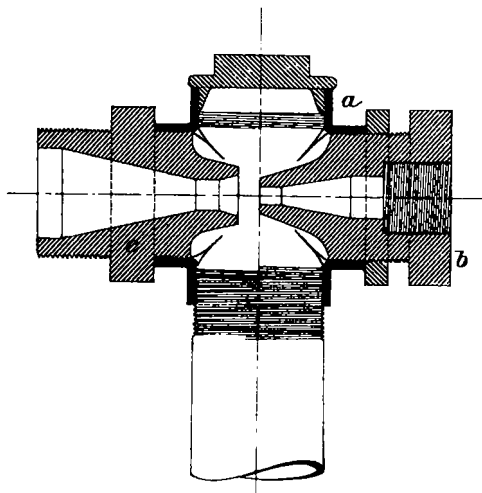


Fig. 1.

Dem soll ein ganz einfaches Modell abhelfen, das ausgezeichnet arbeitet.

Aus beistehender Skizze ist alles ersichtlich. Das Injektorgehäuse wird durch ein Kreuzstück a gebildet, wie sie bei Gasleitungen gebräuchlich sind.

Zwei gegenüberliegende Arme tragen die Dampf-düse b und die Druckdüse c. Von den beiden noch übrigen Armen trägt einer das Saugrohr, während der andere als Reinigungs- und Kontrollöffnung dient und durch einen passenden Gewindestopfen verschlossen wird.

Man hält sich von den einzelnen Stücken, die sehr billig sind, Vorrat und ist dann imstande, jederzeit schnell einen Injektor zusammenzustellen oder einen versagenden nachzusehen und zu repara-

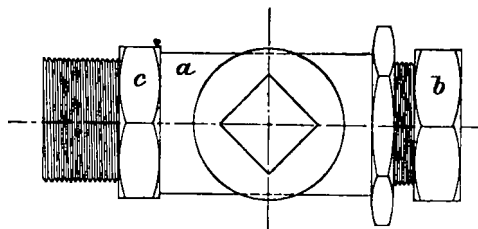


Fig. 2.

rieren. Da alles sehr robust gehalten ist, so ist die Dauer solcher Injektoren schon an und für sich sehr beträchtlich. Besonders eignen sie sich für Schwefelnatrium-, Soda-, Schwefelbarium-, Chlorbarium-, Eisen-, Kupfer-, Zink-Laugereien, wobei ihre Armaturteile natürlich stets aus dem gerade wünschenswerten Metalle hergestellt werden können.

Der Injektor ist als Gebrauchsmuster angemeldet und kann nebst Ersatzteilen von dem oben genannten Bureau bezogen werden. [A. 186.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Brasilien. Über den Außenhandel Brasiliens i. J. 1909 entnehmen wir einem Berichte des Kaiserl. Generalkonsulates in Rio de Janeiro folgende Angaben. Der Wert der Wareneinfuhr stellt sich nach den endgültigen Ermittlungen auf 592 875 927 Milreis Papier = 37 139 354 Pfd. Sterl. An dieser Einfuhr waren beteiligt England mit 26,9 (1908: 28,8), Deutschland mit 15,6 (14,9), die Vereinigten Staaten von Amerika mit 12,4 (12,1), Frankreich mit 10,4 (9,0) %. Die Einfuhr aus Deutschland ist von 84,3 Mill. Milreis Papier i. J. 1908 auf 92,3 Mill. i. J. 1909 gestiegen, aber unter dem Höhepunkte, der i. J. 1907 mit 99 Mill. erreicht war, noch um 6,7% zurückgeblieben. Sie hatte 1909 (1908) in einigen der wichtigeren Warengruppen nachstehende Werte in Millionen Milreis Papier aufzuweisen: Blei, Zinn, Zink und deren Legierungen 0,3 (0,2); Kupfer und Kupferlegierungen 0,4 (0,3); tierische Erzeugnisse, wie Fischleim, Wachs, Leim oder Gelatine, tierische Öle 0,1 (0,1); Eisen und Stahl in Stangen und Stäben, Walzeisen 1,5 (1,2); Farb- und Riechstoffe, Bleiweiß, Indigo, Anilin- und Fuchsinfarben, künstliche Essenzen, Tinte, pulverisiert, Mennige 2,4 (2,2); Asbest, Teer, Asphalt, Zement, Koks, Schmirgel, Gips, Edelsteine, lose, Salpeter 4,8 (4,6), davon entfallen 4,3 auf Ze-

ment; Teer und Pech, Harze und sonstige Extraktivstoffe, Essig und pflanzliche Öle und Wachs 0,4 (0,4); wissenschaftliche Instrumente 0,3 (0,5); Glas- und Porzellanwaren 3,2 (3,4); chemische Erzeugnisse, Drogen und Arzneimittel 3,2 (2,9). — Die Wareneinfuhr Brasiliens bewertete sich auf 63 724 440 (44 155 280) Pfd. Sterl., davon entfallen auf Deutschland 9 944 155 (6 964 846) Pfd. Sterl. Unter den Abnehmern der brasilianischen Ausfuhr stehen wie seit Jahren die Vereinigten Staaten von Amerika mit 40,2 (40,1)% obenan; ihnen folgen Großbritannien mit 16,2 (14,8), Deutschland mit 15,6 (15,8), Frankreich mit 8,8 (7,6)%. Von der Gummiausfuhr im Gesamtwerte von 291,9 Mill. Milreis Papier nahmen die Vereinigten Staaten von Amerika ungefähr 54,7%, Großbritannien 36,0%, Frankreich 6,5% und Deutschland 2,3%. Die Ausfuhr von Monazitsand ist zu 83,3 (87,0)% nach Deutschland gegangen. Von den brasilianischen Mangangerzen hat Deutschland nur einen verschwindenden Teil bezogen. Brasilianisches Bienenwachs ging fast ganz, Pflanzenwachs (Karnauba) zu rund 56% nach Deutschland. — L. [K. 1027.]

Japan. Im Anschluß an die früher veröffentlichten Zahlen über den Außenhandel Japans seien nach der amtlichen japanischen Statistik die nachstehenden Angaben über die Beteiligung der fremden Länder am Außenhandel Japans i. J. 1909 (1908) mitgeteilt: