

in Anwesenheit von Knochenkohle aufeinander einwirken läßt. Bei neueren Versuchen benutzt man zur Einleitung der Reaktion die Energie von kurzwelligen Strahlen. Man läßt dabei die Sonnenstrahlen zuerst durch gewöhnliches Glas, dann durch Uviolglas und zuletzt durch Quarzglas auf das Gasgemisch einwirken. Auch die stillen elektrischen Entladungen sind angewendet worden. Wie weit diese Verfahren industriell ausgenutzt werden, kann ich nicht sagen.

Als während des Krieges die Beschaffung des Acetons, des Ausgangsmaterials für den synthetischen Kautschuk, Schwierigkeiten bereitete, versuchten Hofmann und Deichsel in Elberfeld durch Einwirkung von Phosgen auf Methan zum Acetylchlorid oder zum Aceton zu gelangen. Die Versuche verliefen leider ergebnislos, obgleich sich in der Literatur eine Angabe Berthelots findet, der durch Einwirkung dieser beiden Gase aufeinander Acetylchlorid erhalten haben will.

Wie bereits mehrfach erwähnt, sind die Erdgasvorkommen in Deutschland nur sehr gering, aber unsere Industrie war vor dem Kriege in großem Umfange an der Erdöl- und damit auch an der Erdgasproduktion, vor allem in Galizien und Rumänien beteiligt. Durch den Friedensvertrag haben wir Elsaß-Lothringen mit seinen reichen und mannigfachen Naturschätzen verloren, unsere großzügig organisierten Industrieunternehmen im Auslande sind uns genommen. Dadurch ist das wirtschaftliche Interesse an diesem Naturstoff für uns von ganz untergeordneter Bedeutung geworden. Trotzdem sollten wir es uns nicht verdrießen lassen, den Erdgasen auch fernerhin unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden und an den Problemen mitzuarbeiten, die sich mit der chemischen Auswertung des Methans und seiner nächsten Homologen befassen.

[A. 34.]

Über die Salpetersäureester der Stärke.

Von H. KESSELER und R. RÖHM.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

(Eingeg. 17./2. 1922.)

Die Literatur über die Salpetersäureester der Stärke ist weit verstreut. Ich war im Verlauf experimenteller Arbeiten genötigt, mich damit zu beschäftigen, und ich glaube manchem auf diesem Gebiete tätigen Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, wenn ich im nachfolgenden eine kritische Übersicht über das gebe, was bisher auf diesem Gebiete veröffentlicht wurde. Über meine eigene Experimentaluntersuchung soll demnächst berichtet werden.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das unterschiedliche Verhalten von konzentrierter und verdünnter Salpetersäure anorganischen wie organischen Substanzen gegenüber erhielt Braconnot¹⁾ 1832 durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Kartoffelmehl, Sägespähne, Baumwolle, Leinwand, Gummi-Traganth und Gummiarabikum neue Körper, die er auf Grund ihres ähnlichen Verhaltens für identisch ansah.

Da bei seinen Versuchen die Ausbeute zufällig mit dem Gewicht der angewandten Menge Ausgangssubstanz übereinstimmte, und keine Gewichtszunahme eingetreten war, da ferner der neue Körper ohne Einwirkung auf Indigo in schwefelsaurer Lösung blieb und auch mit Eisen-2-sulfat die charakteristische Salpetersäurereaktion nicht zeigte, erschien ihm das Vorhandensein von Salpetersäure darin unwahrscheinlich. Doch hielt er mit einer klaren Stellungnahme vorsichtigerweise zurück. Er sagte wörtlich: „ich fand es schwierig, die neue Materie auf eine angemessene Weise zu bezeichnen, da sie aber mit der Holzfaser Ähnlichkeit zu haben schien, so möchte der Name Xyloidin (ξύλον Holz, εἶδος ähnlich) passend sein“.

Zur näheren Charakteristik der hergestellten Produkte macht er noch verschiedene Angaben über ihr Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure, konzentrierte und verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure, Ammoniak, Kaliumcarbonat und Alkohol und beobachtet auch schon die leichte Entflammbarkeit des neuen Körpers, der beim Erhitzen in dem Augenblicke verpufft, wo er zu schmelzen beginnt, ohne dabei einen nennenswerten Rückstand zu hinterlassen.

Die eigenartigen einander widersprechenden Angaben Braconnots²⁾ l. c. veranlaßten Liebig³⁾ zu einer Nachprüfung der Braconnotschen Versuche, deren Resultate er der Übersetzung von Braconnots Arbeit in den Annalen der Pharmazie anfügt. Er weist durch eine Reihe einfacher Versuche einwandfrei nach, daß in der Tat die Salpetersäure ein wesentlicher Bestandteil des neuen Körpers ist.

Angeregt durch die Versuche Braconnots untersuchte Pelouze⁴⁾ die Umstände, unter welchen die Bildung der Substanz erfolgt, näher und gibt ihre Zusammensetzung zu $C_6H_7O_4 \cdot NO_3$ (alte Formel $C_{12}H_{10}O_8NO_3$) an. Er nimmt an, daß Xyloidin z. B. aus Stärke und Salpetersäure entsteht, indem ein „Atom“ Wasser durch ein „Atom“ Salpetersäure ersetzt wird. Er beobachtet im Gegensatz zu Braconnot auch eine dieser Umsetzung entsprechende Gewichtszunahme der Stärke, wenn sie unmittelbar nach dem Lösen in Salpetersäure mit Wasser ausgefällt wird. Überläßt man dagegen die Lösung von Stärke in Salpetersäure selbst, so verringert sich die Ausbeute, bis man nach zwei Tagen mit Wasser keinen Niederschlag mehr erhält. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt dann eine zerfließliche weiße Masse, eine stickstofffreie Säure, die einige Ähnlichkeit mit der Zuckersäure hat und in der Kälte langsam in Oxalsäure übergeht. Diese letzteren

Angaben konnten von Béchamp und einer Reihe anderer Forscher bestätigt werden. Auch Pelouze weist auf die leichte Entzündbarkeit und lebhaft Verbrennung der Substanz hin, die ihm von Wert für den Gebrauch in der Sprengstofftechnik zu sein scheint.

Gab Pelouze neben einer einfachen Erklärung für die Bildung des Xyloidins diesem eine Formel, so erhartete er aber seine Behauptungen keineswegs durch irgendwelche analytischen Daten. Es ist das Verdienst des Niederländers Buys-Ballot⁵⁾, diesen Mangel abgestellt zu haben. Er machte dabei die interessante Beobachtung, daß das auf oben beschriebene Weise aus Kartoffelmehl hergestellte Produkt aus zwei, wenn nicht mehr verschiedenen Stoffen besteht, also kein einheitlicher Körper ist. Er stützt diese Behauptung auf die Tatsache, daß in verdünnter Kalilauge nur ein Teil des Xyloidins mit bräunlicher Farbe in Lösung geht, während ein anderer Teil selbst in einem großen Überschuß Kalilauge nach zwei Tagen noch vollkommen ungelöst blieb.

Berl und Smith⁶⁾ haben die Einwirkung von Kalilauge auf Xyloidin und besonders das dabei entstehende harzähnliche Produkt näher untersucht, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird.

Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure erhält Buys-Ballot einen weißen flockigen Niederschlag. Die Analyse dieses Körpers sowie die des in Kalilauge unlöslichen Rückstandes ergaben Werte, die um ein Geringes voneinander abweichen, auf Grund deren Buys-Ballot für das nicht einheitliche Xyloidin die rationelle Formel $C_{10}H_{13}O_{12}NO_4$ aufstellt.

In seinem Lehrbuche⁷⁾ erwähnt Gerhardt die beiden Individuen, aus denen nach Buys-Ballot das Xyloidin besteht und kombiniert dafür in Übereinstimmung mit der von ihm aufgestellten Typentheorie die beiden Formeln $C_{12}H_{19}O_{10}X$ und $C_{12}H_{19}O_{10}X_2$ ($X = NO_3$), von denen ein Gemenge mit bestimmter Zusammensetzung die von Buys-Ballot aufgestellte Gesamtformel ergibt.

Inzwischen war der Glaube an die Identität der aus Stärke und Cellulose durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen Körper wankend geworden. Pelouze⁸⁾ äußerte sich 1846 bereits dahin, daß die Xyloidine Braconnots und die von ihm durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose erhaltenen Produkte nicht identisch seien, obgleich große Analogie in ihrer Zusammensetzung wie in ihren Eigenschaften besteht. Diese Auffassung setzte sich schnell durch, als die epochemachenden Arbeiten Schönbeins⁹⁾ bekannt wurden, dem unabhängig von den französischen Forschern, die Darstellung von Schießbaumwolle durch Einwirkung eines Salpetersäure-, Schwefelsäuregemisches auf Baumwollcellulose gelang. Nunmehr bezeichnete man mit Xyloidin nur noch das aus Stärke erhaltene Produkt, während die aus Cellulose erhaltenen Produkte Pyroxyline und Colloxyline genannt wurden.

Versuche Béchamps¹⁰⁾, durch Regeneration des Ausgangsmaterials aus dem Xyloidin den positiven Beweis für die Verschiedenheit des Xyloidins und Pyroxyline zu erbringen, gelangen mit der Einschränkung, daß das aus Xyloidin zurückerbaltene Produkt im Gegensatz zur nativen Stärke in Wasser löslich war. Er vermochte aber zu zeigen, daß sich aus der nativen Stärke auf anderem Wege direkt eine in Wasser lösliche Modifikation von gleichem optischen Drehungsvermögen wie das regenerierte Produkt erhalten läßt. Umgekehrt konnte Reichardt¹¹⁾ später, gelegentlich seiner Untersuchung über die Einwirkung oxydierender Körper auf lösliche Stärke, diese letztere wieder unter dem Einfluß von rauchender Salpetersäure in eine (lösliche) Mononitrostärke überführen, die sich von den entsprechenden Produkten Béchamps nur durch ihre Löslichkeit in siedendem Äther unterscheidet.

Die Kenntnis über das Xyloidin erfuhr eine wesentliche Bereicherung durch die im Jahre 1862 veröffentlichten beachtenswerten Arbeiten Béchamps¹²⁾. Er wies nach, daß das Xyloidin Braconnots aus zwei Modifikationen besteht, einer löslichen und einer unlöslichen, deren Bildung von dem Mengenverhältnis von Stärke zu Salpetersäure abhängig ist. Bei einer Temperaturerhöhung auf 34° R ließ sich ein Xyloidin herstellen, das auch in Alkohol löslich war. Wurde aus der Lösung von Stärke in Salpetersäure das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure anstatt mit Wasser ausgefällt, so erhielt er ein an Stickstoff reicheres Xyloidin, dem er die Formel einer Dinitrostärke $C_6H_5O_8(NO_3)_2$ zuschrieb.

Auch dieses Produkt erwies sich als nicht einheitlich. Er konnte es mit Alkohol in zwei Isomere zerlegen, die sich aber beide schon nach wenigen Tagen unter Entwicklung nitroser Gase zersetzten, im Gegensatz zu dem ohne Schwefelsäure erhaltenen Produkt, das sich als sehr beständig erwies.

Er macht ferner bemerkenswerte Angaben über die verschiedenen Einflüsse, die eine Rolle beim Nitrierungsvorgang spielen. Durch eingehende polarimetrische Studien kommt er zu der Einsicht, daß die Intensität des optischen Drehungsvermögens des Xyloidins mit steigendem Stickstoffgehalte abnimmt.

Auf Grund einer Reihe von Versuchen spricht er die Xyloidine wie bereits einige Jahre früher die Pyroxyline¹³⁾ als Nitrate an; dem Bildungsvorgange liegt also eine Veresterung, keine Nitrierung zugrunde. Er zeigt, daß sich die Salpetersäure schon in der Kälte aus den

⁴⁾ A. 45, 47 [1843].

⁵⁾ Zürich, Dissertation 1908.

⁶⁾ Précis de chimie organique 1845, Bd. 2, 225.

⁷⁾ C. r. 24, 5.

⁸⁾ Phil. Mag. 3 (31), S. 7.

⁹⁾ A. ch. (3) 48, 458.

¹⁰⁾ B. 8, 1020.

¹¹⁾ A. ch. (3) 64, 311.

¹²⁾ J. pr. 68, 51 [1856].

¹⁾ A. ch. 2. série, 52 u. 92 [1832].

²⁾ A. 7, 280 [1833].

³⁾ A. 29, 28 [1839].

Tabellarische Übersicht über die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen.

Laufende Nr.	Zeit	Dargestellt von	Nitr. Stufe $C_{12}H_{20}O_{10}$	Nitrirung			Ausgefällt mit		Trock- nung der Stärke	Nitrirungs- zeit	Nitrir- ungs- temp.	Entf- punkt	Stabilität	Löslichkeit						Stärkeart
				% N	TL. Säure auf 1 Teil Stärke	HNO ₃ dargestellt nur mit HNO ₃	dar- gestell- te Misch- säure	H ₂ SO ₄	H ₂ O					Alko- hol	Äther	Äther- Alko- hol	Ace- ton	Essig- ester	Chloro- form	
1	1832	Bracconot	Dinitro-St.	?	?	HNO ₃	—	—	—	5 Min.	20	?	Stabil	u. l.	?	?	?	?	?	Kartoffel
2	1839	Pelouze	"	?	?	HNO ₃	—	—	H ₂ O	5 "	20	180°	"	?	?	?	?	?	?	"
3	1843	Buyss-Ballot	"	6?	?	HNO ₃	—	—	"	5 "	20	?	"	?	?	?	?	?	?	"
4	1862	Bechamp	"	6,71	5—8	rauchend	—	—	—	5 "	20	195/198	"	u. l.	u. l.	u. l.	u. l.	u. l.	u. l.	"
5	1862	"	"	6,71	10—12	"	—	—	"	5 "	20	198/200	"	u. l.	—	l.	l.	l.	u. l.	"
6	1862	"	"	6,71	10—12	"	—	—	"	5 "	34	198/200	"	l.	—	l.	l.	l.	u. l.	"
7	1862	"	Tetra Nitro	10,72	12	HNO ₃	—	H ₂ SO ₄	dann H ₂ O	5 "	0	178	zersetzlich	u. l.	l.	l.	l.	l.	u. l.	"
8	1862	"	"	10,72	12	"	—	"	"	5 "	0	172	"	l.	s. l.	l.	l.	l.	u. l.	"
9	1875	Reichardt	Dinitro-St.	?	?	HNO ₃	—	—	"	?	?	?	?	l.	l.	—	—	—	—	Lösl. St.
10	1891	Dynamit A.-G. Nobel	Tetra Nitro	11,00	10	HNO ₃	—	Mischs.	—	50 Stunden	25	175	Stabil	l.	u. l.	l.	l.	l.	u. l.	Kartoffel
11	1892	Mühlhäuser	"	11,03	10	1,501	—	"	—	50 "	25	170	"	l.	u. l.	l.	l.	l.	u. l.	"
12	1892	"	"	10,54	10	1,501	—	—	H ₂ O	mehrere Tage	20	170	"	l.	u. l.	l.	l.	l.	u. l.	"
13	1892	"	Penta Nitro	12,87	20	—	—	—	"	eine Stunde	25	160	zersetzlich	u. l.	u. l.	l.	l.	l.	u. l.	Reis
14	1892	"	"	12,50	30	—	—	—	"	"	25	121	"	u. l.	u. l.	l.	l.	l.	u. l.	Kartoffel
15	1892	"	Hexa Nitro	13,32	erst 10 dann 40	HNO ₃	1:3	—	—	24 Stunden	20	155	"	u. l.	u. l.	l.	l.	l.	u. l.	Reis?
16	1898	Will u. Lenze	Hexa Nitro	14,04	10	HNO ₃	—	—	H ₂ O	24 Stunden	8	194	Stabil	u. l.	—	?	l.	l.	—	Reis
17	1898	"	"	13,9	30	—	1:2	—	—	"	8	194	"	—	l.	?	l.	l.	—	"
18	1898	Synlewski	"	?	?	HNO ₃	—	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	Lösl. St.
19	1899	Brown u. Millar	Tri Nitro	9,22	10?	HNO ₃	—	H ₂ SO ₄	—	?	0	?	"	?	?	?	?	?	?	"
20	1903	Saposhnikoff	Hexa Nitro	13,44	nach Will und Lenze	—	—	—	H ₂ O	24 Stunden	8	?	"	—	—	—	l.	l.	—	Reis
21	1903	"	"	?	?	—	—	—	"	24 "	8	?	?	—	—	—	l.	l.	—	Weizen
22	1904	Hough	Okto Nitro	16,05	3	—	1:1	—	"	10 Min.	10	?	Stabil	u. l.	u. l.	—	l.	l.	—	Kohle- hydrate
23	1908	Berl u. Smith	Tetra Nitro	10,65	?	—	1:1	—	"	24 Stunden	?	?	?	s. l.	—	—	l.	—	—	?
24	1908	"	Hexa Nitro	14,08	?	—	1:1	—	"	"	?	?	?	s. l.	—	—	l.	—	—	?
25	1910	Berl u. Büller	"	13,23	3	—	1:1	—	"	30 Min.	10	121	zersetzlich	u. l.	—	s. l.	—	—	—	Weizen
26	1910	"	"	13,44	3	—	+ 2% SO ₃	—	"	30 "	10	120	"	u. l.	—	s. l.	—	—	—	Kartoffel
27	1910	"	"	12,86	3	—	"	—	"	30 "	10	155	"	u. l.	—	l.	—	—	—	Reis
28	1910	"	"	13,35	3	—	"	—	"	30 "	10	120	"	u. l.	—	l.	—	—	—	Lösl. St.

Xyloidinen mit Schwefelsäure abspalten und nachweisen läßt; mit Eisen-2-Salzen entwickelt das Xyloidin in Gegenwart von Mineralsäuren analog den Nitraten Stickstoffoxyd.

Diese Annahme einer Esterbildung bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke ist durch eine Reihe von weiteren Untersuchungen bestätigt worden; so durch die Zersetzung mit Schwefelsäure über Quecksilber, wobei aller Stickstoff als Stickoxyd abgespalten wird, eine Reaktion, die quantitativ verläuft, so daß sie die Grundlage der Stickstoffbestimmung im Lungeschen Nitrometer bildet. Auch die Resultate der alkalischen Verseifung zeigen, daß die Xyloidine als Salpetersäureester aufzufassen sind.

Nach diesen grundlegenden Arbeiten fehlt es nicht an Versuchen, die Stärkenitrate in einer solchen Form darzustellen, die ihre Verwendung in der Sprengstofftechnik gestatten würde. Alle dahingehenden Versuche scheiterten aber an der Schwierigkeit, ein technisches Verfahren auszuarbeiten, nach welchem sich auf einfache Weise ein stabiles Stärkenitrat herstellen ließe.

Das D.R.P. Nr. 57711¹³⁾ der Dynamit A.-G. vorm. Alfred Nobel, beschreibt ein Verfahren, wonach man auf verhältnismäßig einfachem Wege zu einem stabilen Produkt gelangen kann. Das Verfahren weicht insofern von dem bekannten ab, als bei 100° getrocknete Stärke zur Verwendung kommt und zur Ausfällung des gelösten Stärkenitrats aus ökonomischen Gründen die Abfallsäure der Nitroglycerinfabrikation benutzt wird. Die Stabilisierung wird durch Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, weiter durch 24 stündiges Behandeln mit einer 5%igen Sodaaflösung und nachfolgendes Tränken mit Anilin erreicht.

Mühlhäuser¹⁴⁾ prüfte diese Angaben nach und beschreibt ein Verfahren, das ebenfalls zur Darstellung eines stabilen Produktes führte, allerdings unter Verzicht auf die Wiedergewinnung der Salpetersäure. Es gelang ihm ferner, die Nitrierung um eine Stufe weiter zu tragen und ein stickstoffreicheres Produkt zu erhalten. Die für den Stickstoff ermittelten %-Zahlen ließen die Vermutung zu, daß das Produkt aus einem Gemisch des Tetra- und Pentanitratens zusammengesetzt war.

In der Tat gelang Mühlhäuser eine Trennung des Präparates auf Grund der Alkoholunlöslichkeit seines Pentanitratens.

Durch stufenweise Nitrierung vermochte er den Stickstoffgehalt noch weiter zu steigern. Er ließ bei 100° getrocknete Stärke zunächst 24 Stunden lang in der zehnfachen Menge Salpetersäure (1,501) stehen und gab dann die Lösung langsam zu der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure (66 B), wodurch das in Salpetersäure gelöste Pentanitrat ausgefällt wurde. Durch einhalbstündige Einwirkung der entstandenen Mischsäure auf das Pentanitrat erhielt er ein Produkt mit 13,32% N, während reines Pentanitrat nur 12,75% N und Hexanitrat 14,14% N enthalten müßte. Das so gewonnene Nitrat besitzt also auch keine einheitliche Zusammensetzung. Alle stickstoffreicheren Produkte erwiesen sich jedoch als nicht stabil, so daß ihre Anwendung als Sprengmittel nicht in Frage kam.

Einige Jahre später von Will und Lenze¹⁵⁾ angestellte Versuche über die Salpetersäureester der Stärke bestätigten die Angaben Mühlhäusers, zumal sie sich im wesentlichen an seine Vorschriften halten. Stabilität ihrer Produkte konnten sie nur nach ausgiebiger Behandlung mit kochendem Alkohol erreichen. Bei minder sorgfältiger Reinigung zersetzten sich die Präparate schon nach kurzer Zeit. Sie untersuchten ferner, ob die Nitrierung der Stärke einen anderen Verlauf nehme, wenn eine Lösung derselben in Salpetersäure vermieden wurde. Sie setzten zu diesem Zwecke der Salpetersäure von vornherein die doppelte Menge Schwefelsäure zu. Das Produkt, das sie auf diese Weise erhielten, erwies sich aber als mit dem vorigen vollkommen identisch. Beide Produkte, aus getrockneter Reissstärke hergestellt, zeichneten sich durch ihren hohen Stickstoffgehalt von 14,04 und 13,9% aus.

Saposhnikoff¹⁶⁾ prüfte die Angaben von Will und Lenze unter Verwendung von Reis- und Weizenstärke nach. Es gelang ihm jedoch nicht, Produkte mit mehr als 13,5% N herzustellen. Er versuchte ferner, das Molekulargewicht seiner Stärkenitrate auf kryoskopischem Wege in Acetonlösung zu ermitteln und erhielt einen Durchschnittswert von 1845, der einer Verbindung $C_{36}H_{43}O_{13}(NO_3)_{17}$ ungefähr entsprechen würde. Er zieht daraus den Schluß, daß die Stärke, deren Molekulargröße er beträchtlich höher annimmt, beim Nitrieren offenbar in einfachere Moleküle zerfällt.

Syniewski¹⁷⁾ erhielt durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf lösliche Stärke einen ähnlichen Ester wie der, den Will und Lenze beschreiben.

Brown und Millar¹⁸⁾ versuchten hydrolytische Abbauprodukte der Stärke durch Überführung in ihre Salpetersäureester und nachfolgende Regenerierung mit Ammonsulfid aus diesen zu isolieren, da eine direkte Trennung der Abbauprodukte — etwa auf Grund verschiedener Löslichkeit — sich als undurchführbar erwies. Die Versuche gelangen nur mit löslicher Stärke, dagegen nicht mit Maltodextrin, Amylodextrin und beständigem Dextrin, deren offene Carbonylgruppen während der Nitrierung eine Oxydation erlitten, so daß bei diesen Körpern Gemische mit Carbonsäuren resultierten.

Bei der Nitrierung von löslicher Stärke wurden Bedingungen eingehalten, die denen Béchamps zur Darstellung von Tetranitrostärke — Temperatur 0°, Stärke: Salpetersäure = 1:10, Fällen des Reaktionsproduktes erst mit Schwefelsäure, dann mit Wasser (die Zeit ist nicht angegeben) — am nächsten kommen. Merkwürdigerweise erhielten sie Produkte, die sich von den entsprechenden Béchamps um eine ganze Nitrierungsstufe unterscheiden, und denen bei einem Stickstoffgehalt von 9,2% die Formel eines Trinitrates ($9,1\% N$) zuzuschreiben wäre. Sie konnten aus diesem Produkt durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung lösliche Stärke zurückgewinnen, wie sie Béchamps mit Eisen-2-Salzen aus seinem Tetranitrat erhielt.

Hough stellte nach dem durch D.R.P. 172549 (12. 8. 1904) geschützten Verfahren ein nach seiner Ansicht für sprengtechnische Zwecke geradezu ideales Stärkenitrat dar. Nach den von ihm gemachten Angaben handelte es sich um ein nahezu einheitliches Octonitrat, bezogen auf $C_{12}H_{20}O_{10}$, von geringer Hygroskopizität, das an Beständigkeit und einer dem Dynamit gleichkommenden Explosionskraft alle bisher dargestellten hochnitrierten Kohlehydrate bedeutend übertreffen sollte.

Nach Hough¹⁹⁾ wird die hohe Nitrierungsstufe dadurch erreicht, daß während der ganzen Dauer des Nitrierungsprozesses ein Überschuß an Schwefelsäureanhydrid von etwa 2% aufrechterhalten wird, so daß das sich bei der Nitrierung abspaltende Wasser dauernd gebunden wird und die Stärke immer mit absolut wasserfreiem Säuregemisch in Berührung kommt. Die Stabilität wird durch Behandeln mit heißer Ammoniaklösung erreicht²⁰⁾. Da aber die nach den bisher bekannt gewordenen Methoden dargestellten Stärkehydrate beim Kochen in alkalischer Lösung zersetzt werden, so muß Hough von einer modifizierten Stärke ausgehen, die nach einem geheimgehaltenen Verfahren vorbehandelt wird und dann einer Einwirkung von kochendem Ammoniak standhält.

Die Angaben Houghs stehen aber in starkem Widerspruch zu den grundlegenden Gesetzmäßigkeiten, die Saposhnikoff²¹⁾ auf den Ergebnissen eingehender Versuche fußend aufstellt. Danach erreicht die Salpetersäure die höchste Grenze ihrer Nitrierfähigkeit, wenn das Säuregemisch den maximalen Dampfdruck aufweist, der dann eintritt, wenn die Salpetersäure durch die wasserbindende Schwefelsäure in die Form ihres Monohydrates $HNO_3 \cdot H_2O$ übergeführt ist, während die Schwefelsäure als $H_2SO_4 \cdot H_2O$ vorliegt. Ein weiterer Zusatz von Schwefelsäure bewirkt Verminderung des Dampfdruckes und würde damit auch die Nitrierfähigkeit der Salpetersäure herabsetzen. Durch die Anwesenheit eines dauernden Überschusses von Schwefelsäureanhydrid wird aber außerdem die Salpetersäure zugunsten des Schwefelsäureanhydrids dehydratisiert und somit der Nitrierung entzogen. Der Enderfolg müßte also das gerade Gegenteil von dem sein, was Hough durch seine besonderen Bedingungen erreichen will.

So hielten in der Tat die Angaben Houghs einer späteren Nachprüfung durch Berl und Büttler²²⁾ nicht stand. Trotzdem von diesen eine Versuchsanordnung gewählt wurde, die sich nach Möglichkeit den in der Patentschrift niedergelegten Angaben anpaßt, konnte mit Kartoffelstärke ein Produkt mit nur 13,44% N erhalten werden, das sich als stark hygroskopisch erwies. Da Berl und Büttler bei der Stabilisierung mit Ammoniak eine Zersetzung des Produktes unter Gelbfärbung beobachteten, verzichteten sie auf eine Nachbehandlung und erhielten daher kein stabiles Präparat. Die Angaben Houghs sind somit sehr in Frage gestellt.

Vergleichende Nitrierungen mit anderen Stärkesorten ergaben Produkte mit noch geringerem Stärkegehalt, deren Eigenschaften von Berl und Büttler folgendermaßen zusammengestellt sind:

Stärkenitrate nach Berl und Büttler.

Stärkeart	% N	Entfl.-punkt	Löslichkeit		Hygrosk.	H ₂ SO ₄ -Gehalt
			Alkohol	Äther Alkohol		
Kartoffel	13,44	120°	u. l.	s. l.	6,57%	0,49%
Weizen	13,23	121°	u. l.	s. l.	—	—
Reis	12,86	135°	u. l.	l.	—	0,50%
Lösl. Stärke	13,35	120°	u. l.	l.	—	—

Viskosität derselben Stärkenitrate.

Stärkeart	Viskosität in Aceton			H ₂ SO ₄ -Gehalt
	1%	2%	5%	
Kartoffel	2,00	3,78	12,44	0,49%
Weizen	1,37	1,86	4,65	—
Reis	1,26	1,60	3,70	0,50%
Lösl. Stärke	1,16	1,35	2,09	—

¹³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1891, 611.

¹⁴⁾ Dinglers polytechnisches Journal 294, 140 [1892].

¹⁵⁾ Berl. B. 81, 87 und C. 1898, I, 441.

¹⁶⁾ C. 1903, I, 1122.

¹⁷⁾ C. 1898, II, 421.

¹⁸⁾ P. Ch. S. 15, 13 und Soc. 75, I, 309.

¹⁹⁾ C. 1906, II, 983.

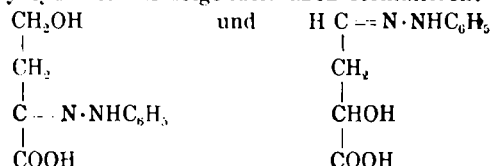
²⁰⁾ Z. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 2, 295.

²¹⁾ Ebenda 1906, I, 453.

²²⁾ Z. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffw. 1910 V, 32 und C. 1910 I, 2074.

Aus den in Acetonlösung bestimmten Viskositäten ziehen sie den Schluß, daß von den verarbeiteten Stärkesorten Kartoffelstärke das höchst zusammengesetzte, lösliche Stärke das am weitesten abgebaute Molekül besitzt.

(Berl und Smith²³⁾) unternahmen es, die beim alkalischen Abbau der Stärkesalpetersäureester entstehenden Produkte zu identifizieren. Sie stießen dabei auf dieselbe Tatsache, die schon von Buys-Ballot²⁴⁾ hervorgehoben wurde. Sie untersuchten jedoch nur den in alkoholischer Kalilauge unlöslichen, harzähnlichen, rotgefärbten Körper und wiesen darin partiell denitrierte Stärke und mittels Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein Homologes der Oxybrenztraubensäure nach, dessen Phenylhydrazon sie folgendermaßen formulieren:



Zum Zwecke einer besseren Übersicht sind die bisher in der einschlägigen Literatur bekanntgegebenen Nitrierungsverfahren der Stärke und die Eigenschaften der dabei erhaltenen Produkte in einer Tabelle (s. S. 126) zusammengestellt.

Wenn Untersuchungen über Stärkenitrate in so geringem Maße ihren Niederschlag in der chemischen und Patentliteratur gefunden haben — im Gegensatz zu dem gewaltigen Umfange, zu dem die Literatur über die Cellulosenitrate seit Schönbein angeschwollen ist, so liegt das daran, daß Stärkenitrate nur in geringem Umfange technische Bedeutung erlangt haben, weil die meisten Versuche, technisch verwendbare Stärkenitrate herzustellen, mißlingen.

Da zudem die Arbeiten der einzelnen Forscher in der Mehrzahl der Fälle in keinem inneren Zusammenhange stehen, die Untersuchungen von ganz verschiedenen Gesichtspunkten und zu ganz anderen Zwecken durchgeführt wurden, erhellt ohne weiteres das Lückenhafte und die Unzulänglichkeit der Kenntnis über die Stärkenitrate und den Nitrierungsvorgang, so daß selbst mit Hilfe der Tabelle ein klares Bild nicht gewonnen werden kann. [A. 52.]

Neue Bücher.

- Bauer, O. u. Deiss, E.**, Probenahme und Analyse von Stahl und Eisen. 2. Auflage. Mit 176 Abb. und 140 Tafeln im Text. Berlin 1922. Verlag Julius Springer. geb. M 118
- Fichter, Fr.**, Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse. 3. Auflage. Mit 2 Textabb. Stuttgart 1922. Verlag Ferdinand Enke. M 33
- Grünwald, J.**, Chemische Technologie der Edelmetallmaterialien. 2. Auflage. Mit 25 Textabb. Berlin 1922. Verlag Julius Springer. geb. M 76
- Kalning, H.**, Das chemische Praktikum des Müllers und Bäckers. Leipzig 1922. Verlag Wilhelm Engelmann. M 20
- Pfeiffer, P.**, Organische Molekülverbindungen. (Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Prof. Dr. Jul. Schmidt. XI. Band.) Stuttgart 1922. Verlag Ferdinand Enke. M 135
- Stavenhagen, A.**, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Auflage. Mit 170 Holzschnitten. Stuttgart 1922. Verlag Ferdinand Enke. M 100
- Stoklasa, J.**, Über die Verbreitung des Aluminiums in der Natur und seine Bedeutung beim Bau- und Betriebsstoffwechsel der Pflanzen. Mit 28 Abb. im Text. Jena 1922. Verlag Gustav Fischer. brosch. M 80
- Wüst, F.**, Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. 3. Band. 1. Heft. Düsseldorf 1921. Verlag Stahlisen m. b. H.

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studierende an Universitäten und Technischen Hochschulen. Von Dr. A. F. Holleman, o. Professor der Chemie an der Universität Amsterdam. 17. verbesserte Auflage. Berlin u. Leipzig 1921. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger Walter de Gruyter & Co. Preis M 60

Tausende von Studierenden haben sich nach diesem Buche zum Examen vorbereitet, seit es im Jahre 1900 zum ersten Male erschienen ist. Das große didaktische Geschick des Verfassers verbürgt den Wert auch dieser neuen Auflage, und viele Kapitel, wie z. B. das über die Wernersche Theorie sind Muster an Klarheit und Kürze. Allerdings ist die Kürze eine Gefahr. Man sucht vergebens im Kapitel Elektrochemie den Namen Faradays, und der Abschnitt über die Struktur der Atome ist allzu konzentriert. Dem Verfasser soll daraus kein Vorwurf gemacht werden. Er hat versucht, den seit zwanzig Jahren gewaltig angeschwollenen Lehrstoff im alten Umfang darzustellen. Aber ist das heute noch möglich? Fast scheint es, als wollte infolge der tiefgreifenden Änderungen der chemischen Grundbegriffe der Inhalt die Form sprengen, so daß kurzgefaßte Lehrbücher der anorganischen Chemie für den Hochschulunterricht kaum noch ausreichen. —n. [BB. 267.]

Deutscher Färberkalender für das Jahr 1922. 31. Jahrgang. Herausgegeben von der Redaktion der deutschen Färberzeitung. XXIV und 216 Seiten. Wittenberg. A. Ziemsen.

M 25 und Sortimentszuschlag — Ausland höher

Der diesjährige Jahrgang enthält eine Anzahl leserwerter Aufsätze, unter denen eine Kritik der Bedeutung der Ostwaldschen Farbenlehre in ihrer Beziehung zur Färberei, eine Betrachtung über das Moitschutzmittel Eulan und eine Übersicht über die Gerbstoffe und ihre Verwendung in der Färberei hervorgehoben seien. Neben dem üblichen technischen Rückblick auf das abgelaufene Jahr ist auch wieder ein Verzeichnis der neuen Farbstoffe deutscher Farbstofffabriken beigegeben. Auch sonst ist der bewährte Inhalt des Kalenders unverändert. F. Mayer. [BB. 11]

Naturkunde für Mittelschulen und verwandte Anstalten. Von Lorenzen-Clasen-Fitschen. Zweite Abteilung. Erstes Heft (Physik). Sechste Auflage. Breslau. F. Hirt. 1921.

M 14,65 einschl. Teuerungszuschl.

Das Heft ist in klarer Darstellung abgefaßt und durch anschauliche Figuren erläutert und kann durchaus empfohlen werden. Nur die Darstellung des Luftkreislaufes auf der Erde, auf S. 91/92, entspricht nicht mehr dem Stande der Wissenschaft und bedarf einer Umarbeitung. Dabei würde auch die Darstellung in stereographischer Projektion besser durch eine andere ersetzt.

Prof. Dr. L. Henkel. [BB. 218.]

Verein deutscher Chemiker.

Am 19. Februar verschied zu Griesheim a. M. nach langem, schwerem Leiden unser technischer Direktor

Herr Dr. phil.

Ludwig Schmidt.

Der Entschlafene, welcher unserer Gesellschaft seit mehr als 25 Jahren, davon 7 Jahre als Mitglied des Vorstandes angehörte, hat zu dem Emporblühen und dem Ausbau unseres Unternehmens in hervorragender Weise beigetragen. Seine umfassenden Kenntnisse, seine von ernstem Pflichtgefühl getragene Arbeitsfreude und seine Tatkraft befähigten ihn im hohen Maße zur Erfüllung der ihm gestellten Aufgaben.

Wir betrauern tief den allzufrühen Heimgang dieses durch Lauterkeit des Charakters und liebenswürdiges Wesen ausgezeichneten Mitarbeiters und werden ihm immerdar ein treues Gedenken bewahren.

Frankfurt a. M., den 20. Februar 1922.

Der Aufsichtsrat und Vorstand der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron.

Am 28. Februar
verschied infolge Herzschlages unser Mitglied
Herr Dr. phil.

Fritz Brüggemann

Laboratoriumsvorstand der Hackethal-Draht- und Kabelwerke A.-G.

Seit vielen Jahren stand der Entschlafene als Vertreter unserer Bestrebungen in unserer Mitte.

Sein maßvolles Auftreten, sowie sein freundliches Wesen sichern dem Verschiedenen in den Reihen der Fachgenossen ein dauerndes Gedenken.

**Hannoverscher
Bezirksverein deutscher Chemiker**
Der Vorstand.

²³⁾ Dissertation Zürich 1908.

²⁴⁾ l. c.