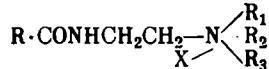


die Sapaminbase alkyliert, erhält man quaternäre Ammoniumbasen, die nun durch Alkali nicht mehr fällbar sind. Solche Substanzen haben den Typus:



worin R ein Fettsäureradikal bedeutet und R₁, R₂, R₃ beliebige Kohlenwasserstoffreste sein können, während X ein beliebiges Anion darstellt.

Die Alkylierung kann durch Erhitzen mit Chlor-methyl, Benzylchlorid und dergleichen erfolgen oder am einfachsten durch Anlagerung von Dimethylsulfat. Über praktische Erfahrungen mit diesen sowohl alkali- als auch säurebeständigen Sapaminammoniumbasen können wir noch keine Mitteilungen machen, die Sache ist noch zu neu.

Eine kurze Bemerkung sei noch über die pharmakologischen Eigenschaften der neuen Substanzen gestattet. Wir haben schon erwähnt, daß die saure Seife in ihren Eigenschaften an die Saponine erinnert. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die Giftigkeit. Es hat sich gezeigt, daß saure Seifen für Kleinlebewesen erheblich giftiger sind, als Alkaliseifen. Wie die Saponine haben sie eine große hämolytische Wirkung. Ferner sind sie ziemlich starke Antiseptika, wie Prof. D o e r r gefunden hat. Diese Eigenschaft ermöglicht vielleicht auch die Anwendung als Desinfektionsmittel in Verbindung mit Kresol oder andern phenolischen Substanzen, die von der sauren Seife außerordentlich leicht emulgiert und gelöst werden. Auch in der Dermatologie sind die sauren Seifen anwendbar. Infolge ihres Emulsionsvermögens geben sie ausgezeichnete Salbengrundlagen ab. Solche Salben haben den Vorteil, durch Wasser leicht abwaschbar zu sein.

Der technische Begriff der Seife ist somit durch unsere Untersuchungen erweitert worden, indem es uns

gelungen ist, seifenartige Substanzen zu synthetisieren, die sowohl in neutralem als auch in saurem und alkalischem Medium beständig sind. Schon früher hat van ja danach getrachtet, Seifen zu erhalten, die auch außerhalb des alkalischen Bereichs anwendbar seien. Die Erfindung des Türkischrotöls durch W u t h hat zum erstenmal eine Sulfosäure mit Seifeneigenschaften ergeben, die in schwach saurem Medium wirksam war. In neuerer Zeit sind eine Anzahl Sulfosäuren alkylierter Naphthaline gefunden worden, deren Eigenschaften ebenfalls teilweise an Seifen erinnern. Es würde den Rahmen unserer heutigen Mitteilung weit übersteigen, wenn man alle diese Produkte miteinander vergleichen wollte. Erinnert sei nur noch an eine Arbeit von K r a f f t, der schon vor 30 Jahren gefunden hat, daß Hexadecylamin-chlorhydrat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ kolloidale Eigenschaften hat, indem es sich bei der Molekulargewichtsbestimmung abnorm verhält. Wie wir uns haben überzeugen können, ist dieses Chlorhydrat in Wasser recht schwer löslich, auch sind Substanzen von diesem Typus technisch kaum zugänglich. Erinnert sei ferner an eine Arbeit von K a r r e r, welcher den Stearinsäureester des Cholins dargestellt hat. Auch diese Substanz dürfte aller Voraussicht nach Seifencharakter haben. Wie wir gesehen haben, hat z. B. auch Stearinsäure-Diäthylamino-äthanolester-chlorhydrat Seifeneigenschaften, aber auch diese Verbindung ist in Wasser schwer löslich.

Wir dürfen somit hoffen, mit den sauren Seifen einen technischen Fortschritt erzielt zu haben. Zum Schluß sei uns gestattet, die Vermutung auszusprechen, daß saure Seifen, d. h. basische Derivate von Fettsäuren, z. B. Aminofettsäuren, auch in der Natur vorkommen. Die Möglichkeiten zum Aufbau von basischen Fettsäure-derivaten sind in den Organismen durchaus vorhanden, allerdings dürfte es bei den Eigenschaften dieser Produkte recht schwer sein, sie zu isolieren. [A. 150.]

Die Darstellung von Cellulosenitraten.

Von Prof. E. BERL und E. BERKENFELD.

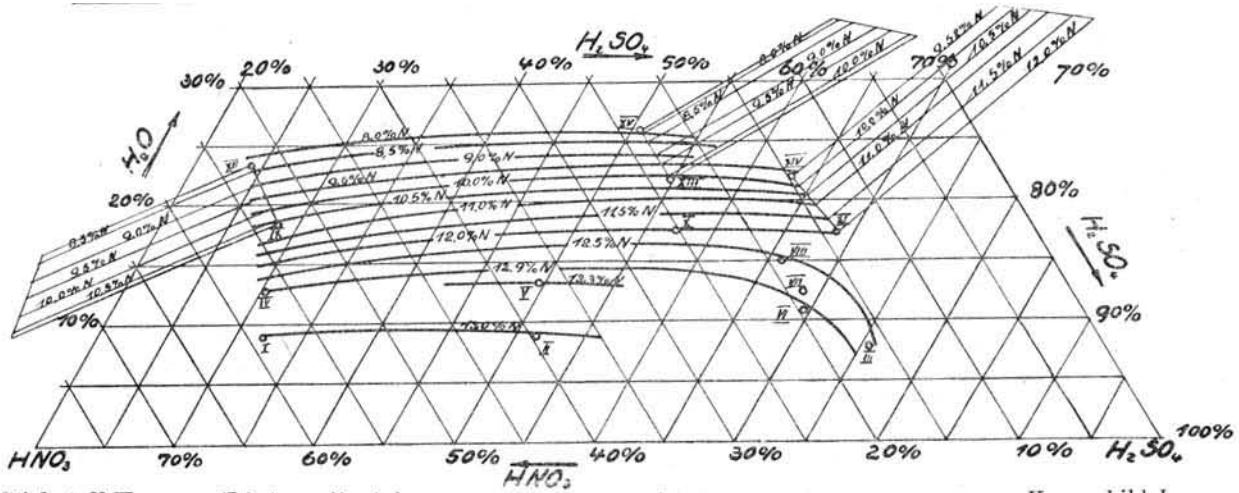
Chemisch-technisches und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 26. November 1927.)

Im Hinblick auf die außerordentlich große technische Bedeutung der Celluloseniträte sind seit ihrer Entdeckung vor mehr als 80 Jahren eine große Zahl von Untersuchungen ausgeführt worden. Trotzdem erweist sich der Herstellungsprozeß von Celluloseniträten noch immer als erheblich empirisch. Die Ursache hierfür ist einmal abzuleiten von der verschiedenen Beschaffenheit der Ausgangscellulose, die entweder in Form von Linters oder von möglichst ligninarmem Zellstoff oder aber endlich in Form von cellulosehaltigen Abfällen angewendet wird. Dann aber erweist es sich auch, daß die bisherigen Literaturangaben insofern fehlerhaft sind, als sie die Abhängigkeit der Eigenschaften von erzeugten Celluloseniträten vom Ausgangssäuregemisch (Tauchsäure) angeben. Dies ist grundsätzlich falsch. Genügend Berührungszeit der Cellulose mit Mischsäure (das Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser) vorausgesetzt, ergibt die resultierende Abfallmischsäure nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes die Eigenschaften des mit ihr im Gleichgewichte stehenden Celluloseproduktes. Das gleiche Tauchsäuregemisch kann erheblich großen Unterschied in den Eigenschaften des gebildeten Cellulosenitrates ergeben, wenn Feuchtigkeit durch Anwendung nicht trockener Cellulose oder Anziehen von Wasser aus der Luft durch das hygrokopische Säuregemisch dessen Zusammensetzung ändert. Es spielt

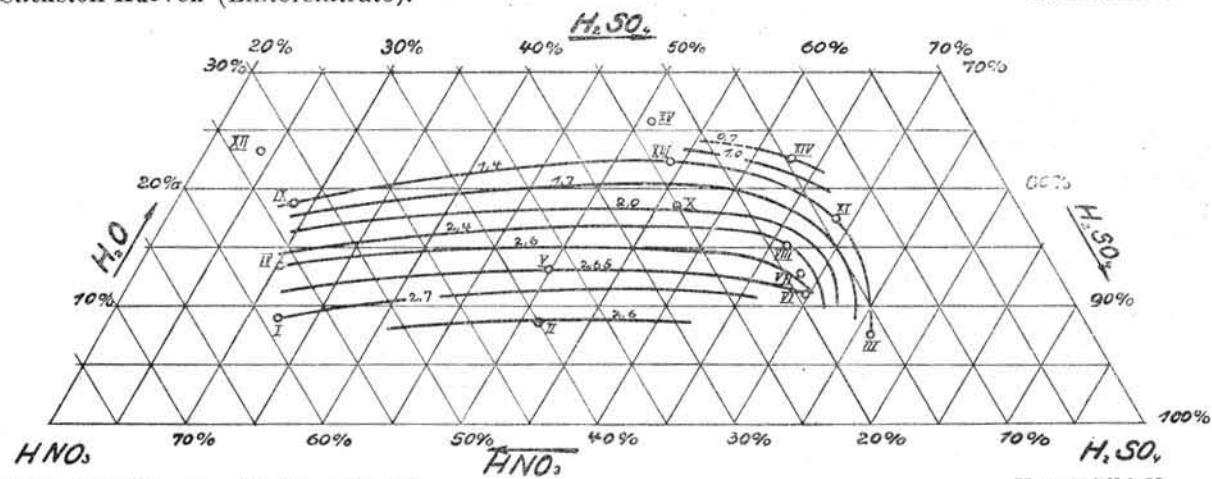
aber auch das Tauchverhältnis, das ist das Gewichtsverhältnis zwischen angewandter Cellulose und Mischsäure, eine große Rolle. Bei der Veresterung entsteht Wasser, und zwar verhältnismäßig um so mehr, je mehr Cellulose auf eine gleichbleibende Menge von Mischsäure eingetragen wird. Diese und andere Faktoren bedingen nun, daß die Zusammensetzung der Abfallsäuren die Eigenschaften des entstandenen Cellulosenitrates besonders im Hinblick auf seinen Stickstoffgehalt bestimmt. Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit K l a y e (Z. f. d. gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 403, 1907) nachgewiesen, daß Celluloseniträte mit fast gleichem Stickstoffgehalt erhalten werden, gleichgültig ob man bei der Nitrierung von bereits nitrierter oder nicht nitrierter Cellulose ausgeht, wenn nach eingetretenem Gleichgewicht die Abfallsäuren in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen¹⁾.

¹⁾ Anders verhält es sich bei den Viscositäten der gebildeten Celluloseniträte: die Viscositäten nehmen bei jeder Umnitrierung ab, gleichgültig ob es sich um eine Höhennitrierung oder um eine Denitrierung mit geeigneten Mischsäuren handelt. Das komplexe Cellulosemolekül kann nach der Esterreaktion beliebigen Stickstoffgehalt durch Bildung von ONO_2 -Gruppen erhalten. Die Viscositäten aber werden durch jeden Nitriervorgang herabgesetzt dadurch, daß das dem Nitrate zugrunde liegende komplexe Cellulosemolekül in kleinere Bruchstücke zerschlagen wird.



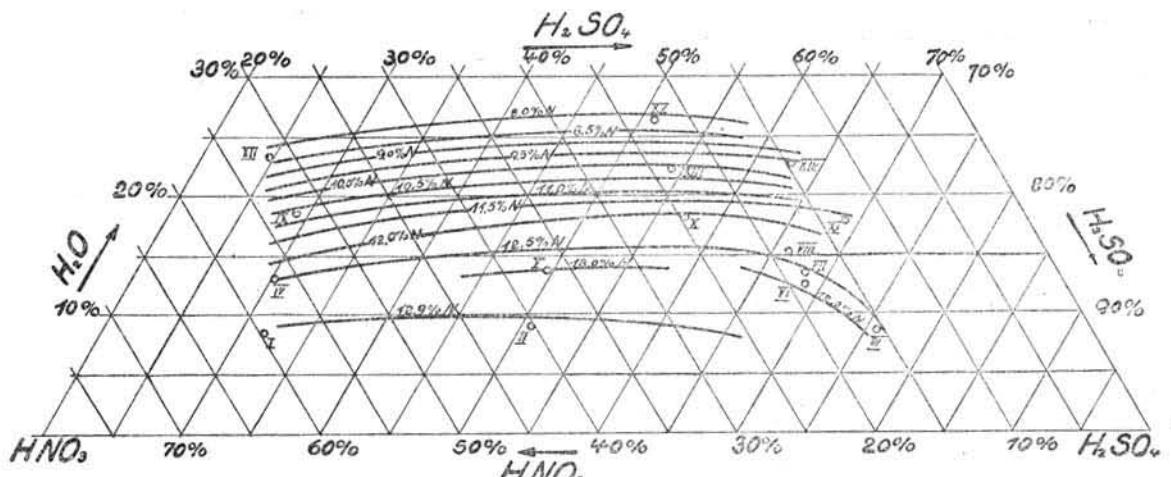
Stickstoff-Kurven (Lintersnitrate).

Kurvenbild I.



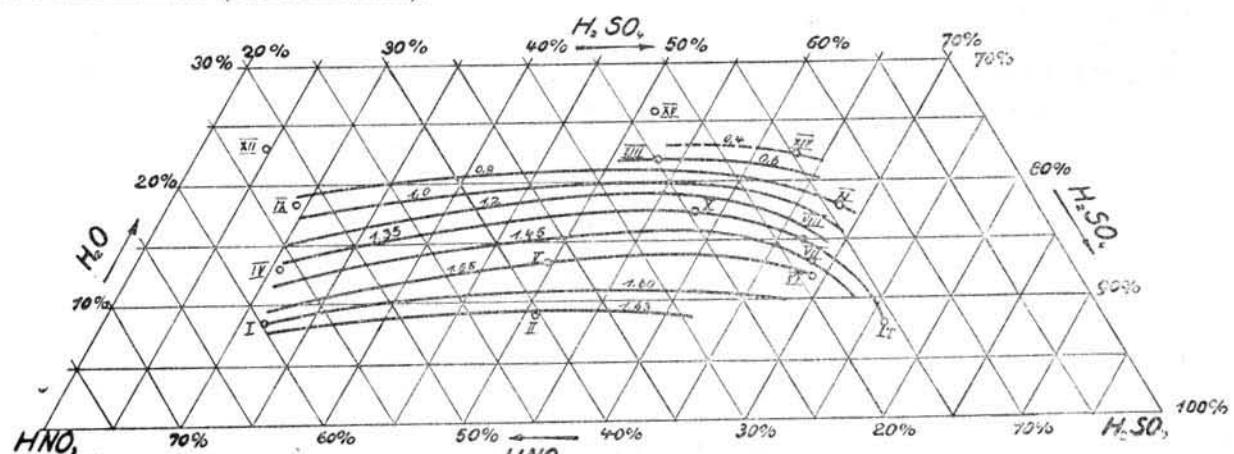
Viscositäts-Kurven (Lintersnitrate).

Kurvenbild II.



Stickstoff-Kurven (Zellstoffnitrate).

Kurvenbild III.



Viscositäts-Kurven (Zellstoffnitrate).

Kurvenbild IV.

Vergleicht man die Angaben in der Literatur, so findet man außerordentlich unterschiedliche Ergebnisse, welche von den verschiedenen Forschern beigebracht worden sind. Dies ist zum größten Teil auf die vorerwähnte Nichtberücksichtigung der Tatsache zurückzuführen, daß die Endmischsäuren und nicht, wie meistens angenommen, die Tauchsäuren die Zusammensetzung und Eigenschaften der gebildeten Cellulosenitrate bestimmen.

Immerhin ist es möglich, die Empirie verlassend, zu zwangsläufigen Ergebnissen zu kommen, wenn man, wie im nachfolgenden beschrieben ist, die Eigenschaften der gebildeten Cellulosenitrate in Abhängigkeit von der Abfallsäurezusammensetzung ermittelt. Will man nun ein derartiges Schema aufstellen, dann müssen die Nitrierbedingungen bis auf Änderung einer Variablen, z. B. der Zusammensetzung der Mischsäuren, peinlichst gleichgehalten werden. Die Versuchsergebnisse können dann grafisch ausgewertet werden, indem man die drei sich zu 100 ergänzenden Hauptbestandteile der Mischsäuren, und zwar Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser, in einem Gibbsschen Dreieck zur Darstellung bringt und die Eigenschaften des Cellulosenitrate, z. B. Stickstoffgehalt oder Viscosität oder Gehalt an gebunde-

nem Schwefelsäureester in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Endmischsäuren darstellt. Um ein derartiges Diagramm aufzustellen, wurden in der vorliegenden Arbeit Linters und Zellstoff, die im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet waren, unter stets gleichen Bedingungen mit Mischsäuren verschiedener Zusammensetzung bei 25° zwei Stunden lang bei einem Tauchverhältnis: 1 Teil Cellulose zu 50 Teilen Mischsäure behandelt. Nach dem Abpressen der Säure in einem Büchnertrichter wurde das Nitriergut in kleinen Anteilen in Eiswasser eingetragen, dann mit Leitungswasser (8 - 10 deutsche Härtegrade vorübergehender Härte, 3 deutsche Grade bleibender Härte) völlig neutral gewaschen und endlich im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Tauch- und Abfallsäuren wurden nach der Methode des einen von uns mit von Boltzen Stern²⁾ untersucht. Der Stickstoffgehalt der Cellulosenitrate wurde nach der Nitrometermethode von Lunge³⁾ ermittelt. Die Viscosität der 1%igen Acetoulösung der Cellulosenitrate wurde mittels des Kapillarviscosimeters von Ostwald⁴⁾ bestimmt. Es wurden die Durchflußzeiten von 5 ccm der Lösungen bei 18° festgestellt. Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer ermittelt. Die relative Viscosität ergibt sich dann aus der Formel:

$$\eta_r = \frac{s \cdot t}{s_a \cdot t_a}$$

wobei s = spezifisches Gewicht, t = die Durchflußzeit der Acetonlösung des Cellulosenitrats, s_a und t_a = dieselben Werte für reines Aceton bedeuten.

Die durch Analysen festgestellten Zusammensetzungen der Abfallsäuren wurden in bekannter Art in ein Gibbssches Dreieck eingezeichnet. In den entstandenen Fußpunkten wurden nun zur Ebene des Dreiecks senkrechte Linien errichtet. Auf diesen Linien kann man in beliebigem Maße die Stickstoffgehalte und die Viscositätswerte auftragen, welche den Cellulosenitraten zugehören, die mit ihren Abfallsäuren im Gleichgewicht stehen. Würde man die

²⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 34, 19 [1921]. — Lunge-Berl., Taschenbuch für die anorganische Großindustrie, 6. Auflage, S. 256.

³⁾ Chem.-techn. Untersuchungsmethoden von Lunge-Berl., 7. Auflage, Band 2, S. 1246. ⁴⁾ Ebenda Band 2, S. 1252.

Endpunkte dieser Linien durch eine Fläche verbinden, dann erhielte man eine Art Dach, dessen First über den Abfallsäurezusammensetzungen liegt, welche Cellulosenitrate mit dem höchsten Stickstoffgehalt bzw. mit der höchsten Viscosität der Lösungen ergeben. Schneidet man diese Fläche durch eine Anzahl von Ebenen, welche parallel zur Ebene des Grunddreiecks liegen und deren Abstand von der Dreiecksebene verschiedene Einheitslängen beträgt, welche einen bestimmten Stickstoffgehalt bzw. bestimmte Viscosität darstellen, und projiziert man die erhaltenen Schnittlinien auf die Dreiecksebene, dann erhält man Kurvenscharen, von denen jede Kurve die Abfallsäuren wiedergibt, welche Cellulosenitrate mit demselben Stickstoffgehalt bzw. der gleichen Zähflüssigkeit der Lösungen liefern.

Aus dem Kurvenbild I ist zu ersehen, wie solche Kurven gezeichnet werden. Die Punkte zweier Abfallsäuren, z. B. IX und XII, wurden miteinander verbunden und auf dieser Linie in IX und XII Senkrechte errichtet. Die Längen dieser Senkrechten entsprechen mit 12 bzw. 9,58 Einheiten einem Stickstoffgehalt von 12 bzw. 9,58% N. Die Ermittlung der Punkte für die Abfallsäuren, die mit Cellulosenitraten von 10,0%, 10,5% usw. im Gleichgewicht stehen, ergibt sich aus der Zeichnung. Zur klareren Übersicht ist beispielsweise im Kurvenbild I gezeigt, wie man mit den Abfallsäuren IX und XI—XV zu Punkten gelangt, durch welche Kurven zu legen sind, auf denen alle Abfallsäuren liegen, die Cellulosenitrate mit gleichem Stickstoffgehalt liefern.

Die Kurvenbilder zeigen in übersichtlicher Weise die Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes und der Zähflüssigkeit von dem jeweiligen Gehalt der Abfallsäure an Wasser, Schwefel- und Salpetersäure. Besonders sei darauf hingewiesen, wie stark ein erhöhter Schwefelsäuregehalt die Zähflüssigkeit der Cellulosenitrate herabdrückt, was sich an der starken Krümmung der Viscositätskurven im Bereich hoher Schwefelsäuregehalte der Mischsäuren zu erkennen gibt.

Auch ist aus den Kurvenbildern II und IV ersichtlich, daß die Viscositätswerte für Lintersnitrat, wie im übrigen schon bekannt, wesentlich höher sind als die der Zellstoffnitrate, welche unter den gleichen Nitrierbedingungen hergestellt worden sind. [A. 138.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Zur analytischen Untersuchung des Chromeisensteins.

Von Prof. Dr. E. DITTLER.
Mineralogisches Institut der Universität Wien.

(Eingeg. 19. Januar 1928.)

In dem großen Werke „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“ von G. Lunge und E. Berlin¹⁾ findet sich ein Verfahren zur Gesamtanalyse des Chromeisensteins angegeben, das, wie zahlreiche Analysen zeigten, nicht zum Ziele führt, weil es nicht gelingt, Chromeisenstein auch bei noch so großer Feinheit des Pulvers durch reine Soda aufzuschließen. Immer verbleibt ein kleiner Rückstand des Minerals, abgesehen davon, daß bei acht- bis zehnständigem Erhitzen im Platintiegel sehr beträchtliche Mengen Platin in Lösung gehen. Wohl gelingt dieser Aufschluß unter Zugabe von Kalisalpeter ($KNO_3 : Na_2CO_3 = 1 : 10$), aber nur mit größter Gefahr für den Platintiegel, und die in Lösung gegangenen Platinmengen werden noch größer.

¹⁾ II. Band, 507 [1922]; L. Duparc u. Dr. Leuba, Chem.-Ztg. 28, 518 [1904].

Die Mangelhaftigkeit dieses Verfahrens und die Ausarbeitung der Analysenmethoden für das Element Chrom im großen Handbuch der Mineralchemie von C. Doellner und H. Leitmeier, Bd. IV, 2. Abt. [1927], haben mich veranlaßt, eine abgeänderte Arbeitsweise auszuarbeiten, mit welcher bei der Untersuchung zahlreicher wissenschaftlicher Chromeisensteinanalysen ausgezeichnete Resultate erhalten werden konnten, und die hier kurz mitgeteilt seien.

Das sehr fein, bis zur Mehlfeinheit zerriebene Mineral — etwa 0,5 g — wird mit der zehnfachen Menge Natriumsperoxyd im Silbertiegel vorsichtig gemischt und in bekannter Weise geschmolzen und aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure vom ausgeschiedenen Silber und Silberchlorid befreit. Im Filtrat bestimmt