

andere, die nicht mit der nötigen Sorgfalt behandelt wurden, die Fähigkeit, Benzidinblau zu bilden, bald einbüßen. Nur die Radioaktivität dürfte hier eine Ausnahme machen, denn diese wird stets nach einiger Zeit verklingen, wenn nicht radioaktive Salze im Wasser gelöst sind. Mit dieser Radioaktivität wird von manchen Quellenverwaltungen bei der Reklame Unfug getrieben; man sollte darauf dringen, daß nur diejenigen Quellen als radioaktiv bezeichnet werden dürfen, welche radioaktive Salze enthalten.

Bei der Ausführung dieser Untersuchungen bin ich in dankenswerter Weise von der Bauabteilung des württem-

bergischen Finanzministeriums durch Bewilligung erheblicher Geldmittel unterstützt worden, und es ist mir eine angenehme Pflicht, auch hier an dieser Stelle der Bauabteilung, insbesondere dem Präsidenten, Herrn Dr. med. h. c. K u h n, meinen Dank auszusprechen. Auch Herrn Medizinalrat Dr. S c h o b e r in Wildbad, welchem ich viele Anregungen zu verdanken habe, bin ich zu großem Dank verpflichtet. Nicht zuletzt gebührt auch Dank und Anerkennung den verschiedensten Badverwaltungen und Behörden, welche mir bei meinen Untersuchungen weitest gehendes Entgegenkommen gezeigt haben. [A. 42.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Mikromethode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts von Nitrocellulose. Fraktionierung von Nitrocellulose durch Diffusion.

Von Dr. D. KRÜGER.

Technische Hochschule, Charlottenburg, Technisch-chemisches Institut.

(Eingeg. 20. März 1928.)

Im Verlauf anderer Untersuchungen kam es dem Verfasser darauf an, den Stickstoffgehalt von Nitrocellulose an sehr kleinen Materialmengen zu bestimmen. Es war daher notwendig, eine der bekannten Methoden (Nitrometermethode, Methode von Schloesing-Schultze-Tiemann, Nitronmethode, Bestimmung als  $\text{NH}_3$ ) als Mikromethode umzugestalten. Es lag nahe, die letztgenannte Methode heranzuziehen, da die Destillationsapparatur mit geringen Abänderungen von der üblichen Mikrokjeldahlbestimmung (vgl. F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse) übernommen werden könnte.

Die Bestimmung gliedert sich in folgende Teile:

1. Verseifung der Nitrocellulose.
2. Reduktion des Nitratstickstoffs zu  $\text{NH}_3$ .
3. Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation und Titration.

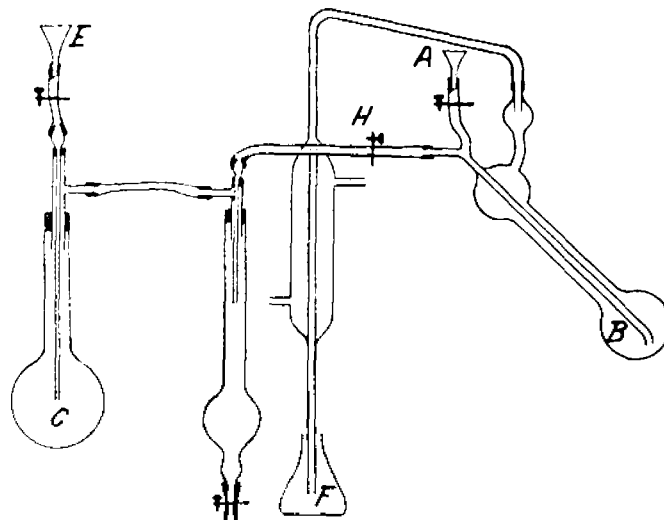
Nach einer Reihe von Vorversuchen erwies sich folgendes Verfahren als geeignet<sup>1)</sup>: 5–10 mg (Mikrowage) Nitrocellulose werden in einem 50 ccm Erlenmeierkölbchen mit etwas Alkohol befeuchtet, 5 ccm 30%ige Natronlauge und 0,5 ccm 30%iges Wasserstoffsperoxyd zugefügt und ein kleines Trichterchen aufgesetzt. Dann erhitzt man in einem Wasserbad von 50–60° unter gelegentlichem Umschütteln so lange, bis die Nitrocellulose vollständig gelöst ist und die Gasentwicklung aufgehört hat.

In die Vorlage F (vgl. nebenstehende Abb.) aus Jenaer Glas gibt man 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure und klemmt sie so ein, daß das Ende des Kühlrohrs in die Flüssigkeit eben eintaucht. Nach dem Erkalten des Kölbcheninhalts wird dieser durch das Trichterchen A in den Destillationskolben B überführt, das Kölbchen und der auf dieses aufgesetzte Trichter mehrmals mit wenig Wasser gut ausgespült, durch den Trichter A 10 ccm 30%ige Natronlauge zugegeben, etwas Wasser nachgegossen, darauf 0,25 g feingepulverte Devarda'sche Legierung mit etwas Wasser in den Destillationskolben gespült und sofort durch Herabsenken von Trichter A luftdicht abgeschlossen; dabei ist die Verbindung mit dem Wasserdampfentwickler C durch den Quetschhahn H unterbrochen, und der Dampfentwickler wird bei hoch-

gestelltem Trichterchen E langsam angeheizt. Wenn die lebhaft Wasserstoffentwicklung im Destillationskolben fast zum Stillstand gekommen ist und das Wasser in C siedet, wird die Verbindung bei H hergestellt und das gebildete Ammoniak in 15 Minuten im Dampfstrom überdestilliert, wobei man B mit kleiner Flamme erhitzt. Dann wird F so weit gesenkt, daß das Kühlrohr etwa 1 cm über dem Flüssigkeitsniveau endet, noch 5 Minuten nachdestilliert und der Inhalt der Vorlage in Gegenwart von Methylrot mit  $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge zurücktitriert.  $\text{mg N} = \text{verbrauchte ccm} \times 0,2$ . Bezüglich der üblichen, bei der Destillation kleiner Ammoniakmengen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln vgl. F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse.

Belege:			
Einwage (mg)	ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH	% N	% N (Nitrometermethode)
4,90	2,930	11,95	11,81
9,40	6,050	12,9	12,8
5,40	2,669	9,87	9,80

Überschichtet man in einem zylindrischen Gefäß, das in einem erschütterungsfreien, thermokonstanten



Destillationsapparatur zur Mikro-Ammoniak-Bestimmung. C = 300 ccm Kjeldahl-Kolben. Inhalt von B = 100 ccm. C und B werden durch Herablassen der mit einem Quetschhahn beschwerten Trichterchen E und A luftdicht abgeschlossen.

<sup>1)</sup> Vgl. die Mikromethode von Koehler, Marquayrol u. Jovinet, Ann. Chim. analyt. appl. 18, 45 [1918]. H. Lüh-  
rig (Pharmaz. Zentralhalle 62, 437 [1921]) hat nach der  
Methode von U l s c h bei Salpeter mit Mikromengen gearbeitet.

Raum aufgestellt ist, eine Lösung eines Stoffes mit dem reinen Lösungsmittel, so diffundiert der gelöste Stoff allmählich in dieses hinein. Maßgebend für die Diffusionsgeschwindigkeit ist das Molekulargewicht oder die Teilchengröße des betreffenden Stoffes. Liegt ein Gemenge chemisch verschiedener Stoffe oder verschieden großer Teilchen desselben Stoffes vor, so bewirkt die Diffusion eine teilweise Trennung der Komponenten derart, daß die kleinen Teilchen den größeren voraus-eilen und sich in den oberen Schichten anreichern. Läßt man nun 20 ccm einer Lösung von Nitrocellulose in einem organischen Lösungsmittel (Aceton, Methylalkohol, Amylacetat usw.) in den Oeholmschen Apparaten<sup>2)</sup> gegen 60 ccm reines Lösungsmittel diffundieren, zapft nach einer gewissen Zeit vier Schichten von je 20 ccm ab und berechnet aus dem Trockenrückstand der Schichten den Diffusionskoeffizient der Nitrocellulose, so findet man erhebliche Abweichungen vom Fickschen Gesetz, d. h. die Nitrocellulose verhält sich nicht wie ein homodisperser, chemisch einheitlicher Stoff. Ein ausführlicher Bericht über diese Versuche und eine Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Kolloidstruktur der Lösungen wird an anderer Stelle erfolgen. Außer einer Zerlegung in kolloidchemisch verschiedene Fraktionen findet jedoch, wie die Bestimmung des Stickstoffgehalts im Trockenrückstand der untersten und obersten Schichten beweist, auch eine chemische Differenzierung statt, wie folgendes Beispiel zeigt:

Versuch: 20 ccm einer 0,6%igen Lösung von Nitrocellulose mit 12,8% N (erhalten durch dreistündige Nitrierung von 1 g gereinigter Baumwolle mit 50 ccm einer Säure mit 18,7%  $\text{HNO}_3$ , 71,7%  $\text{HSO}_4$  und 9,6% Wasser bei 0°) wurden 42 Tage lang gegen 60 ccm Aceton diffundieren gelassen. Danach enthielt die unterste Schicht (a) noch 51%, die oberste Schicht (d) 11% der gesamten Substanzmenge.

<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 50, 312 [1905].

N-Gehalt des Trockenrückstandes,	Schicht a	Schicht d
Mikromethode . . . . .	13,1%	12,1%

Über eine Zerlegung von Nitrocellulose in Anteile von verschiedenem Stickstoffgehalt durch fraktionierte Fällung bzw. fraktionierte Fällung und fraktioniertes Lösen in Äther-Alkohol haben Stepanow<sup>3)</sup> und Meißner<sup>4)</sup> berichtet, während Duclaux und Wollmann<sup>5)</sup> und Kumichel<sup>6)</sup> hierbei keine Unterschiede zwischen dem Stickstoffgehalt der einzelnen Fraktionen und demjenigen des Ausgangsmaterials feststellen konnten.

Die vom Verfasser beobachtete Anreicherung der niedrigeren Nitrierungsstufen und etwaiger niedrig molekularer Abbauprodukte der Cellulose in den oberen Schichten der Diffusionssäule steht in Einklang mit dem Befund, daß der Diffusionskoeffizient von Nitrocellulosen, die aus demselben Ausgangsmaterial (gereinigte Baumwolle), unter gleichen Bedingungen (24stündige Nitrierung bei 15°, Flottenverhältnis 1:50,  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 = 1:0,901$ ), nur unter Variierung des Wassergehalts der Nitriersäure hergestellt worden waren, mit sinkendem Stickstoffgehalt steigt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Wassergehalt der Nitriersäure in %	% N	Diffusionskoeffizient (cm/Tag) in 0,9%iger Acetonlösung <sup>7)</sup>
12,5	12,81	0,037
15,5	12,54	0,038
20,0	11,05	0,047
22,0	10,00	0,055

[A. 44.]

<sup>3)</sup> Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 43 [1906].

<sup>4)</sup> Ebenda 8, 252 [1913].

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 27, 414 [1920].

<sup>6)</sup> Kolloidchem. Beih. 26, 161 [1928].

<sup>7)</sup> Aus den oben dargelegten Gründen sind die Werte des Diffusionskoeffizienten nur als Mittelwerte zu betrachten.

## Aus Vereinen und Versammlungen.

Die *Fédération Internationale pharmaceutique* hält ihre diesjährige Hauptversammlung vom 10. bis 12. Juli 1928 in Paris ab.

Da die *Society of Chemical Industry* ihre diesjährige Hauptversammlung in New York abhält, veranstaltet sie außerdem eine außerordentliche Jahresversammlung in London, 11. bis 15. Mai. Auf der Tagesordnung stehen folgende Vorträge: F. H. Carr: „Einige ingenieurchemische Fragen der Feinchemikalienindustrie“; Sir Arthur Duckham: „Die Brennstoffindustrien und die Arbeit des Ingenieurchemikers“; Sir Alexander Houston: „Wasserreinigung“; J. H. Coste: „Verunreinigung von Strömen, die durch die Gezeiten beeinflusst oder nicht beeinflusst sind“; G. P. Pollitt: „Die englischen Stickstoffwerke Billingham“. Weiter sind vorgesehen Vorträge von Sir Alfred Mond und Sir John Russel und eine ganztägige Besichtigung der Versuchsstation in Rothamsted.

Der 8. Kongreß für technische Chemie (*Congrès de Chimie Industrielle*), veranstaltet von der *Société de Chimie Industrielle*, findet vom 22. bis 30. Juli 1928 in Straßburg statt.

Ein internationaler Torfkongreß findet vom 8. bis 12. Juli in Laon statt. Die Arbeiten des Kongresses werden in vier Abteilungen erledigt. Die erste Abteilung beschäftigt sich mit den wissenschaftlichen Fragen des Torfes und der Torfläger, die zweite Abteilung beschäftigt sich mit der wirtschaftlichen Organisation der Torfindustrien, die dritte mit dem Abbau und dem Betrieb der Torfläger, die vierte mit der Verwertung und Aufarbeitung des Torfes. Mit dem Kongreß ist eine Ausstellung verbunden.

## Deutsche Gesellschaft für Metallkunde im Verein Deutscher Ingenieure E. V.

Berlin NW 7, Friedrich-Ebert-Straße 27, Ingenieurhaus.

Vorsitzender J. Czochralski, Geschäftsführer H. Groeck.

Einladung zur Fachtagung „Röntgenforschung“ am Montag, dem 30. April 1928 im Langenbeck-Virchow-Haus, Berlin NW 6, Luisenstraße 58/59.

Die Verwendung der Röntgenstrahlen für die Metallforschung und Metallprüfung zeigt eine stark vorwärtstreibende Entwicklung. Die Neuheit dieser Untersuchungsverfahren hat es mit sich gebracht, daß sich viele Metallfachleute mit dem Wesen und der Methodik der Röntgenforschung und mit ihren Ergebnissen nicht völlig vertraut machen konnten. Der Zweck der bevorstehenden Tagung ist, allen denjenigen, welche in ihrem Beruf mit metallischen Werkstoffen zu tun haben, die Möglichkeit einer grundlegenden Unterrichtung auf dem Gebiet zu gewähren. Die Teilnehmer der Tagung sollen sich die Grundlagen für die selbständige Anwendung der Röntgenstrahlen aneignen. Führende Fachleute haben die Vorträge übernommen. Im Mittelpunkt ihrer Ausführungen werden zahlreiche Experimente und Beispiele aus Wissenschaft und Praxis stehen. Die Darstellung wird dem Verständnis auch weiterer Kreise (Ingenieure, Chemiker, Betriebsleute usw.) angepaßt sein. —

Anmeldungen sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Berlin NW 7, Friedrich-Ebert-Straße 27 (Ingenieurhaus). Die Teilnehmergebühr in Höhe von 10,— M. bittet man unter Angabe des Zweckes der Sendung einzuzahlen auf Postscheck-Konto Berlin Nr. 115 635 der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde. Studierende bezahlen gegen Ausweis 5,— M. Die Anmeldungen sind erbeten bis zum Montag, den 23. April d. J. Die Karten werden einige Tage nach Eingang der Teilnehmergebühr abgesandt.