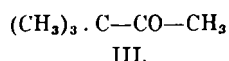
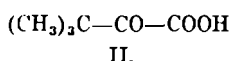


sind so spezifisch auf bestimmte Substrate eingestellt, wie man es bisher nur bei den Fermenten kannte. Ich konnte früher zeigen, daß man Aminosäuren mit Isatin katalytisch dehydrieren kann. Diese Wirkung erstreckt sich nur auf Aminosäuren, nicht etwa, wie die Wirkung des Palladiums, auch auf Alkohole, Aldehyde oder Phenole. Nach Liebig wird Dicyan bei Gegenwart von Acetaldehyd katalytisch zu Oxamid hydratisiert. Der Aldehyd verändert aber nicht, wie die Wasserstoffionen, auch andere Nitrile, Ester, Amide und Acetale. Auch unsere Carboxylasemodelle wirken spezifisch. Sie spalten z. B. keine β -Ketosäuren, denn sie liegen in wirksamer Form als Aldehyd-imine vor, denen kaum mehr basische Eigenschaften zukommen. Die Spezifität ist aber noch viel weitergehend. Neuberg⁹⁾ hat kürzlich die interessante Beobachtung gemacht, daß Trimethyl-brenztraubensäure (II)



von Carboxylase nicht merklich angegriffen wird. Auch unsere Katalysatoren reagieren nicht mit dieser Säure. Diese feine strukturelle Spezifität der Carboxylase ist also bei den einfachen Katalysatoren schon vorhanden. Die Trägheit der Trimethyl-brenztraubensäure kann keinesfalls auf ihrem Unvermögen, sich zu enolisieren, beruhen, denn auch die Phenylglyoxylsäure kann keine Enolform bilden und wird doch von der Carboxylase und den Katalysatoren leicht angegriffen. Es bleibt vielmehr nur übrig, eine sterische Hinderung anzunehmen, und dafür sind auch Analoga in der Literatur bekannt. Offenbar ist die Bildung der Iminosäure behindert, ganz ähnlich, wie nach Petrenko¹⁰⁾ das Pinakolin (III) viel langsamer ein Phenylhydrazon bildet als Aceton. Das quaternäre Kohlenstoffatom behindert in beiden Fällen die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe. Somit sind unsere Carboxylasemodelle anderen Katalysatoren, z. B. dem Hämin, in der Spezifität weit überlegen. Hämin vermag bekanntlich oxydatisch, peroxydatisch und katalytisch zu wirken, wobei außerdem die Zahl der oxy-

⁹⁾ C. Neuberg u. F. Weinmann, Biochem. Ztschr. 200, 473 [1928].

¹⁰⁾ P. Petrenko-Kritschenko, Liebigs Ann. 341, 154 [1905].

dierbaren Substrate sehr groß ist. Es befinden sich darunter so verschiedenartige Stoffe wie Ölsäure und Cystein. Allgemein kann man erwarten, daß Schwermetallkatalysatoren eine geringere Spezifität besitzen, denn schon die Bindung des Katalysators an das Substrat erfolgt bei den Hauptvalenzkatalysatoren auswählender. Organische Gruppen reagieren meist nur mit wenigen anderen Gruppen leicht, während von Schwermetallionen sehr verschiedenartige Verbindungen leicht komplex gebunden werden. Außerdem wächst bei den Hauptvalenzkatalysatoren die Spezifität im Laufe der systematischen Aktivierung.

Zusammenfassend kann man folgende Ähnlichkeiten zwischen unseren Katalysatoren und der Carboxylase feststellen:

1. Die Katalysatoren bilden aus α -Ketosäuren dieselben Reaktionsprodukte wie Carboxylase. Die Wirkung läßt sich sehr stark aktivieren.

2. Die Kinetik der Katalyse stimmt mit dem Verlauf der Fermentreaktion weitgehend überein.

3. Sowohl bei der Katalyse wie bei der Fermentreaktion findet als Nebenreaktion eine Acyloinbildung statt.

4. Die strukturelle Spezifität der Carboxylase ist schon bei den Katalysatoren zu beobachten.

Diese vier verschiedenen Wirkungen sind charakteristisch für die aktive Gruppe unserer Katalysatoren, die Aminogruppe. Es wäre sehr merkwürdig, wenn es noch andere aktive Gruppen gäbe, die genau die gleichen Erscheinungen hervorbrächten. Deshalb darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die aktive Gruppe der Carboxylase ebenfalls eine aktivierte Aminogruppe ist. Über die Natur der aktivierenden Gruppen in der Carboxylase kann man vorläufig nichts aussagen.

Zum Schluß ist es mir eine besondere Freude, den Anteil hervorzuheben, den meine Mitarbeiter an der Ausgestaltung unserer Ergebnisse haben. Es sind dies die Herren Dr. Hutschenreuter, Jüttemann und Hellrung; ihrer Geschicklichkeit und Ausdauer ist es zu verdanken, wenn wir trotz anfänglicher Enttäuschungen einen Schritt weiter gekommen sind.

[A. 181.]

Über die Beeinflussung der Brechung von Flüssigkeitsgemischen durch Nitrocellulose verschiedener Stabilität.

III. Mitteilung zur Kenntnis des Stabilisierungsvorganges¹⁾.

Von T. TOMONARI, C. TROGUS und K. HESS,

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Heß, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 21. September 1931.)

A. Einleitung.

Im Rahmen einer Untersuchung, die sich mit den Vorgängen bei Quellung und Lösung von Celluloseverbindungen befaßt, interessierte das refraktometrische und interferometrische Verhalten von Nitrocellulosepräparaten. Es wurde beobachtet, daß bei fast konstantem Stickstoffgehalt in Abhängigkeit von den *Darstellungsbedingungen* und den *Nachbehandlungsoperationen* für Lösungen von Nitrocellulose in gemischten Lösungsmitteln zwei typische Brechungswerte beobachtet werden. Beide Brechungswerte sind von der Art und der Zusammensetzung des

Lösungsmittelgemisches abhängig und stellen sich oft erst nach längerer Zeit ein (vgl. die Beispiele in Tab. 1 und 2). Versuche zur Deutung dieses Befundes führten zu der Vorstellung, daß das verschiedene refraktometrische Verhalten von Nitrocellulose in Lösungen entweder durch zwei chemisch verschiedene Nitrocellulosen verursacht ist, oder daß in den Präparaten ein und dieselbe Nitrocellulose vorliegt, der eine zweite unbekannte Komponente beigemischt ist.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Klärung dieser Erscheinung und die Auffindung der Darstellungsbedingungen, nach denen Nitrocellulosepräparate von gleichem Brechungsexponenten sicher erhalten werden können.

¹⁾ I. Mittlg. vgl. K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 268 [1931]. II. Mittlg. vgl. K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. angew. Chem. 44, 825 [1931].

Tabelle 1. Brechungsindices der Lösungen von Nitrocellulose in einem Gemisch aus 50% Cyclohexanon und 50% Methanol.

Die Nitrocellulosepräparate entsprechen den unter Nr. 1–3 in Tabelle 5 angegebenen. — Brechungsindex des nitrocellulosefreien Gemisches $n_C = 1,38517$, $n_D = 1,38720$. Die Fehlergrenze der Bestimmung ist je nach der Durchsichtigkeit der Lösung $\pm 0,00003$ bis $\pm 0,00010$.

Entspricht in Tabelle 5 Versuchs-Nummer	Brechungsindex der Lösung	Unterschied der Brechungsindices von Lösung und Lösungsmittel	Bemerkungen
1	$\left\{ \begin{array}{l} n_C \ 1,39562 \\ n_D \ 1,39766 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,01045 \\ + 0,01046 \end{array} \right.$	2%ige klare Lösung
2	$\left\{ \begin{array}{l} n_C \ 1,38750 \\ n_D \ 1,38951 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,00233 \\ + 0,00231 \end{array} \right.$	
3	$\left\{ \begin{array}{l} n_C \ 1,38741 \\ n_D \ 1,38946 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,00224 \\ + 0,00226 \end{array} \right.$	2%ige trübe Lösung

Tabelle 2. Brechungsindices der Lösungen von Nitrocellulose in einem Gemisch aus 60% Aceton und 40% Methanol.

Brechungsindex des Gemisches $n_C = 1,34741$, $n_D = 1,34922$.

Entspricht in Tabelle 5 Versuchs-Nummer	Brechungsindex der Lösung	Unterschied der Brechungsindices von Lösung und Lösungsmittel	Bemerkungen
1	$\left\{ \begin{array}{l} n_C \ 1,35192 \\ n_D \ 1,35374 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,00451 \\ + 0,00452 \end{array} \right.$	2%ige klare Lösung
2	$\left\{ \begin{array}{l} n_C \ 1,34910 \\ n_D \ 1,35094 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,00169 \\ + 0,00172 \end{array} \right.$	
3	$\left\{ \begin{array}{l} n_C \ 1,34891 \\ n_D \ 1,35074 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,00150 \\ + 0,00152 \end{array} \right.$	2%ige trübe Lösung

Meßmethode. Zur Bestimmung der Brechungsindices wurde ein Pulfrichsches Refraktometer benutzt. Als Lichtquelle diente das Wasserstoffspektrum eines Geißlerrohres und eine Natriumflamme. Meßtemperatur 20°. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

B. Veränderung der Brechungsindices von Gemischen aus Aceton-Methanol und Aceton-Äthanol bei Gegenwart von Nitrocellulose.

In Gemische wechselnder Zusammensetzung der flüssigen Lösungskomponenten wurde eine bekannte Menge Nitrocellulose eingetragen, mindesten 24 h auf der Maschine geschüttelt und der Brechungsindex der flüssigen Phase ermittelt. Gleichzeitig wurde der Brechungsindex des nitrocellulosefreien Flüssigkeitsgemisches bestimmt.

Darstellung der Nitrocellulose: Technisch gebleichte Ramie wurde mit einem Gemisch aus 2 Vol. H_2SO_4 ($d_{15} = 1,8415$) und 1 Vol. HNO_3 ($d_{15} = 1,52$) 16 h bei 0 bis 2° behandelt, das der Nitriersäure entnommene Nitriergut in viel Eiswasser geworfen, mit Leitungswasser säurefrei gewaschen (24 h), mit 50%iger wässriger Essigsäure 4 h lang gekocht, wieder mit Leitungswasser säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet; 13,47% N (Devarda). Im folgenden wird das erhaltene Präparat als *Nitrocellulosepräparat 1* bezeichnet (vgl. auch Tab. 5, Versuch Nr. 1).

1 Gewichtsteil Nitrocellulosepräparat 1 wurde mit 50 Vol.-Teilen eines Gemisches aus 4 Teilen Äthanol und 1 Teil Aceton 5 h bei Zimmertemperatur geschüttelt, mit Äthanol gründlich gewaschen, mit Wasser von Äthanol

befreit und an der Luft getrocknet (*Nitrocellulosepräparat 4*; vgl. auch Tab. 5, Versuch Nr. 4).

Die Stabilitätsprüfung nach Bergmann-Junk²⁾ ergab, daß Nitrocellulosepräparat 1 instabil, Nitrocellulosepräparat 4 stabil (0,74 cm³ NO) war.

In Tab. 3 und 4 sind die Änderungen der Brechungsindices (Δn) von Gemischen aus Aceton-Äthanol bei Gegenwart wechselnder Mengen Nitrocellulose (in Tab. 3, Präparat 1; in Tab. 4, Präparat 4) zusammengestellt.

In Abb. 1 sind die Werte für Δn aus Tab. 3 in Abhängigkeit von der Menge anwesender Nitrocellulose (instabil) wiedergegeben, in Abb. 2 die Werte für Δn aus Tab. 4 in Abhängigkeit von der Menge anwesender Nitrocellulose (stabil) und in Abb. 3a bis 3c die Abhängigkeit der Brechungsindices n der Tab. 3 und 4 von der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches (Aceton-Äthanol) bei Gegenwart konstanter Mengen Nitrocellulose. Die mit 1 bezeichneten Kurven entsprechen dem instabilen Nitrocellulosepräparat 1, die mit 2 bezeich-

Tabelle 3 (entspricht Abb. 1, 3a, 3b, 3c).

Beeinflussung der Brechungsindices von Gemischen aus Aceton-Äthanol durch Gegenwart von instabilem Nitrocellulosepräparat Nr. 1.

Δn_C und Δn_D bedeuten die Unterschiede zwischen den entsprechenden Brechungsindices n_C und n_D des Lösungsmittelgemisches bei Gegenwart und Abwesenheit von Nitrocellulose.

Gew.-% zu-gegebene Nitro-cellulose	L.-% ¹⁾	Aceton			10% Äthanol		
		n_C	Δn_C	Δn_D	n_C	Δn_C	Δn_D
0		1,35715 915			1,35760 956		
0,12					1,35774 972	+ 0,00014	16
0,25	100	1,35737 937	+ 0,00022	22	1,35799 997		39
0,50	100	1,35754 955	39	40	1,35816 6016		56
1,00	100	1,35787 986	72	71	1,35852 6052		92
2,00	100	1,35864 6067	149	152	1,35928 6124		168
3,00	100	1,35942 6141	227	226	1,36015 216		255
4,00	100	1,36008 211	293	296	1,36073 275		313
							319
		20% Äthanol			40% Äthanol		
0		1,35807 993			1,35872 6057		
0,12	100	1,35816 6003	+ 0,00009	10	1,35882 6067	+ 0,00010	10
0,25	100	1,35830 6017	23	24	1,35949 6133		77
0,50	100	1,35871 6060	64	67	1,35975 6162		103
1,00	100	1,35919 6106	112	113	1,36014 199		142
2,00	100	1,35995 6180	188	187	1,36089 275		217
3,00	100	1,36074 6259	267	266	1,36162 347		290
4,00	100	1,36140 6327	333	334	1,36227 410		355
							353

¹⁾ L.-% bedeutet immer gelöste Menge Nitrocellulose in % der zu-gegebenen Menge.

²⁾ E. Bergmann u. A. Junk, Ztschr. angew. Chem. 17, 982, 1018 [1904].

Gew.-% zu- gegebene Nitro- cellulose	50 % Äthanol			55 % Äthanol		
	L.-o/o ¹⁾	n _C n _D	Δn _C Δn _D	L.-o/o ¹⁾	n _C n _D	Δn _C Δn _D
0		1,35903 6086			1,35914 6096	
0,12	100	1,35914 6098	+0,00011 12			
0,25	100	1,35998 6182	95 96			
0,50	100	1,36016 200	113 114			
1,00	100	1,36055 238	152 152	75,0 trübe Lös.	1,36021 208	+0,00107 112
2,00	100	1,36131 316	228 230	<100 trübe Lös.	1,36083 268	169 172
3,00	100	1,36209 391	306 305	<100 trübe Lös.	1,36114 298	200 202
4,00	100	1,36274 457	371 371			
60 % Äthanol			80 % Äthanol			
0		1,35923 6105			1,35953 6138	
0,12						
0,25	5,0	1,35933 6114	+0,00010 9	5,0	1,35961 6145	+0,00008 7
0,50	4,0	1,36011 193	88 88	3,8	1,36030 215	77 77
1,00	4,5	1,36009 191	86 86	2,5	1,36024 209	71 71
2,00	7,0	1,36021 201	98 96	2,5	1,36019 202	66 64
3,00	9,7	1,36020 204	97 99	1,5	1,36018 201	65 63
4,00	10,1	1,36021 203	98 98	1,9	1,36017 201	64 63
90 % Äthanol						
0		1,35956 6138				
0,12						
0,25	0	1,35968 6149	+0,00012 11			
0,50	0	1,36028 208	72 70			
1,00	0,5	1,36026 208	70 70			
2,00	0,9	1,36018 203	62 65			
3,00	0,9	1,36014 200	58 62			
4,00	1,1	1,36012 199	56 61			

Tabelle 4 (entspricht Abb. 2, 3 a, 3 b, 3 c). Beeinflussung der Brechungsindizes von Gemischen aus Aceton-Äthanol durch Gegenwart von stabilem Nitrocellulosepräparat Nr. 4.

Gew.-% zu- gegebene Nitro- cellulose	Aceton			20 % Äthanol		
	L.-o/o ¹⁾	n _C n _D	Δn _C Δn _D	L.-o/o ¹⁾	n _C n _D	Δn _C Δn _D
0		1,35715 915			1,35807 993	
1,00	100	1,35796 997	+0,00081 82	100	1,35881 6070	+0,0074 77
2,00	100	1,35862 6067	147 152	100	1,35971 6158	164 165
3,00	100	1,35942 6145	227 230	100	1,36046 235	239 242

¹⁾ L.-% bedeutet immer gelöste Menge Nitrocellulose in % der zugegebenen Menge.

Gew.-% zu- gegebene Nitro- cellulose	40 % Äthanol			50 % Äthanol		
	L.-o/o ¹⁾	n _C n _D	Δn _C Δn _D	L.-o/o ¹⁾	n _C n _D	Δn _C Δn _D
0		1,35872 6057			1,35903 6086	
1,00	100	1,35951 6135	+0,00079 78	100	1,35995 6178	+0,00092 92
2,00	100	1,36040 227	168 170	100	1,36076 259	173 173
3,00	100	1,36130 316	258 259	100	1,36118 304	215 218
55 % Äthanol			60 % Äthanol			
0		1,35914 6096			1,35923 6105	
1,00	74,6 trübe Lös.	1,35958 6144	+0,00044 48	10,2	1,35939 6114	+0,00016 19
2,00	<100 trübe Lös.	1,36014 197	100 101	10,2	1,35939 6114	16 19
3,00	<100 trübe Lös.	1,36074 257	160 161	9,5	1,35951 6135	28 30
80 % Äthanol						
0		1,35953 6138				
1,00	2,0	1,35953 6138	+0,00000 0			
2,00	2,5	1,35956 6141	3 3			
3,00	2,3	1,35957 6142	4 4			

¹⁾ L.-% bedeutet immer gelöste Menge Nitrocellulose in % der zugegebenen Menge.

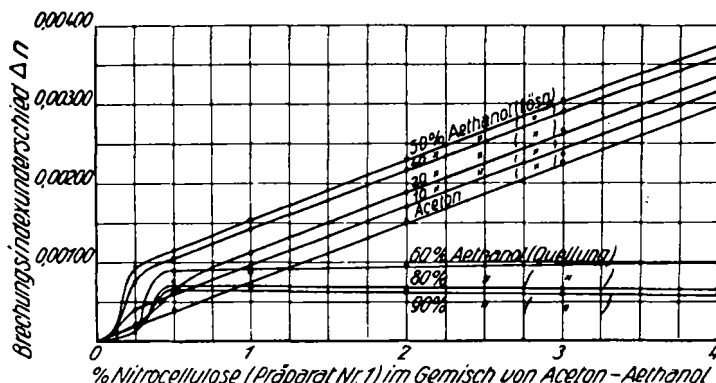


Abb. 1 (entspricht Tabelle 3).

Abhängigkeit von Δn (Differenz der Brechungsindizes der flüssigen Phase bei Ab- und Anwesenheit von Nitrocellulose) von % Nitrocellulosepräparat 1 (instabil) bei Aceton-Äthanol (entsprechend Beschriftung der Kurven).

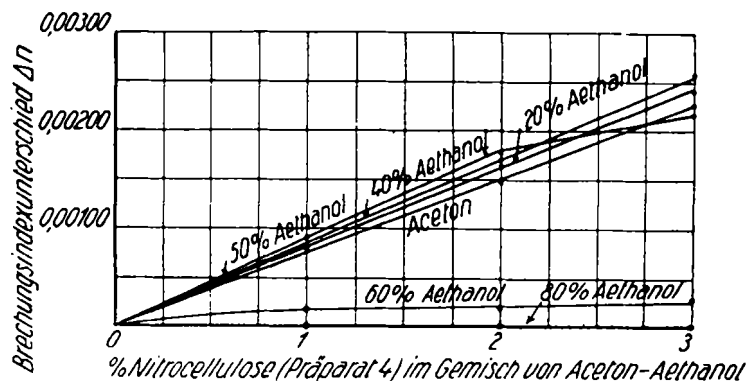


Abb. 2 (entspricht Tabelle 4).

Abhängigkeit von Δn von % Nitrocellulosepräparat 4 (stabil).

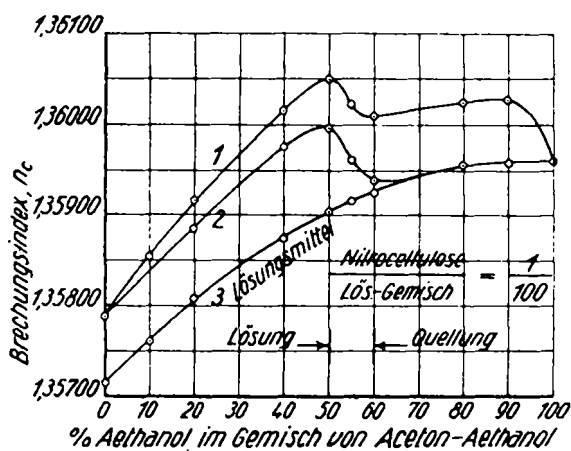


Abb. 3 a.

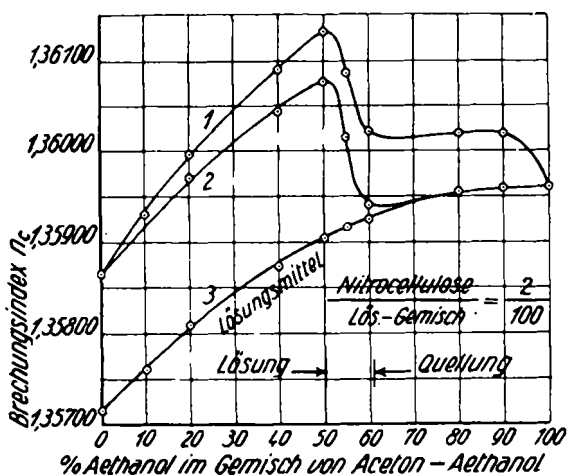


Abb. 3 b.

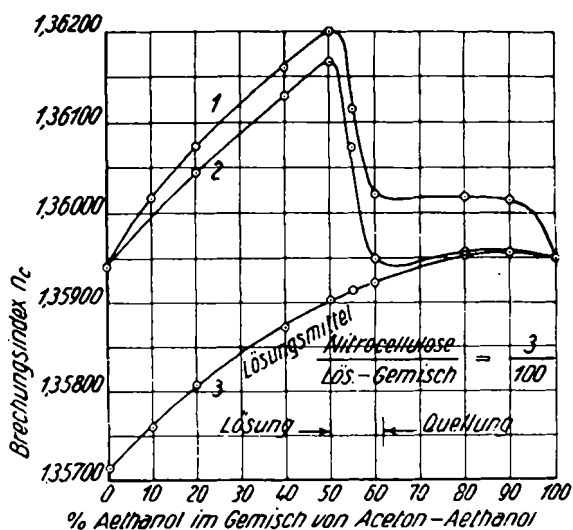


Abb. 3 c.

Abb. 3 a bis 3 c (entspricht Tabelle 3 und 4).

Abhängigkeit des Brechungsindex n_c von der Zusammensetzung des Aceton-Äthanolgemisches bei konstanter Menge Nitrocellulose. Kurven 1 entsprechen instabilem Nitrocellulosepräparat 1, Kurven 2 entsprechen stabilem Nitrocellulosepräparat 4.

neten Kurven dem stabilen Nitrocellulosepräparat 4 und die mit 3 bezeichneten Kurven dem Lösungsmittel. Für Abb. 3a ist das Verhältnis $\frac{\text{Nitrocellulose}}{\text{Lösungsmittelgemisch}} = \frac{1}{100}$, für Abb. 3b $\frac{2}{100}$, für Abb. 3c $\frac{3}{100}$.

Aus Tab. 3 und 4 sowie Abb. 3a bis 3c geht zunächst hervor, daß bei der Einwirkung des Lösungsmittelgemisches auf Nitrocellulose in bezug auf die Änderung

des Brechungsindex drei Konzentrationsbereiche zu unterscheiden sind:

1. Gebiet der völligen Auflösung.
2. Gebiet partieller Auflösung bei teilweisem Zerfall der Fasern.
3. Gebiet, in dem nur geringe Substanzmengen gelöst werden und in dem der Faserverband völlig erhalten bleibt.

In dem System Nitrocellulose-Aceton-Äthanol reicht Gebiet 1 bis zu einer Konzentration von 50% Äthanol, Gebiet 2 von 50 bis 60% Äthanol und Gebiet 3 von 60 bis 100% Äthanol. Die Lage der drei Bereiche stimmt für beide Nitrocellulosepräparate praktisch überein. Vergleicht man aber die Brechungsindizes der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration, so treten für beide Präparate typische Unterschiede hervor, die sich darin äußern, daß der Brechungsindex bei Anwesenheit instabiler Trinitrocellulose immer höher liegt als bei Anwesenheit stabiler Trinitrocellulose. Die Differenz der Brechungsindizes durchläuft mit steigender Äthanolkonzentration ein Maximum, wobei für die reinen Lösungsmittelkomponenten der Unterschied der Brechungsindizes 0 ist.

Für die Beurteilung des unterschiedlichen Verhaltens beider Präparate ist wesentlich, daß die stabile Nitrocellulose im Bereiche der Quellung keinerlei Beeinflussung der Brechungsindizes der Lösungsmittelgemische hervorruft³⁾, während bei instabiler Trinitrocellulose auch in diesem Gebiet auffallend große Unterschiede beobachtet werden, die oberhalb einer bestimmten, sehr kleinen Menge anwesender Menge Nitrocellulose unabhängig von der Nitrocellulosemenge werden (vgl. Abb. 1 und 2).

Andererseits treten auch sehr charakteristische Unterschiede beider Präparate im Gebiet der Lösung auf. Während bei reinem Aceton mit zunehmender Nitrocellulosekonzentration zwischen 0 bis 4 Gew.-% Proportionalität zwischen Konzentrationszunahme und Δn für stabile und instabile Nitrocellulose besteht, beobachtet man bei Gegenwart bis zu 50% Äthanol bei stabiler Nitrocellulose ebenfalls Proportionalität, während bei instabiler Nitrocellulose oberhalb einer Konzentration von etwa 0,25 bis 0,5% die Brechungskurven in Abhängigkeit von der Äthanolkonzentration parallel gegeneinander verschoben sind (vgl. Abb. 1). Unterhalb dieser Konzentration weisen die Kurven Krümmungen auf.

Für reines Aceton ist Δn für stabile und instabile Trinitrocellulose praktisch identisch. Für 1 g Nitrocellulose in 100 g Aceton beträgt Δn für die C- und D-Linie $0,00075 \pm 0,00005$. Die beschriebenen Erscheinungen könnten im Bereich 3 durch Konzentrationsverschiebungen verursacht sein, die auf selektive Adsorption einer Lösungsmittelkomponente durch Nitrocellulose bzw. durch Verbindungsbildung zwischen Nitrocellulose und einer Lösungsmittelkomponente beruht. Die Erscheinungen bei der instabilen Nitrocellulose können indessen nicht in dieser Weise erklärt werden, denn die Verschiebung der Brechungsindizes führt zu Werten, die außerhalb der Grenzwerte der Kurve für die Brechungsindizes des nitrocellulosefreien Lösungsmittelgemisches liegen.

³⁾ Innerhalb der Meßgenauigkeit. Es treten auch bei Verwendung stabiler Nitrocellulose Änderungen der Brechungsindizes auf, die aber auf andere Ursachen (Verbindungsbildung zwischen Nitrocellulose und Aceton) zurückzuführen sind, über die später ausführlich berichtet wird. Bei anderen Gemischen fallen diese Änderungen aus der Fehlergrenze, vgl. dazu Abb. 15–24.

Zur weiteren Klärung der Erscheinung wurden nicht-stabilisierte Nitrocellulosepräparate verschiedener Darstellung nach verschiedenen Methoden stabilisiert und wie oben untersucht. Als Lösungsmittelgemisch wurde Methanol-Aceton verwendet.

In Tab. 5 sind Stabilität und Darstellungsbedingungen der untersuchten Nitrocellulosepräparate zusammengestellt und in Abb. 4a bis 4d sowie Abb. 5 die Ergebnisse in ähnlicher Weise wie oben wiedergegeben⁴⁾.

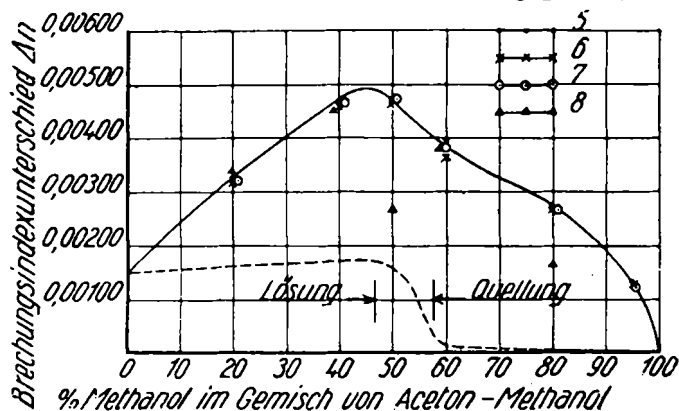


Abb. 4 a.

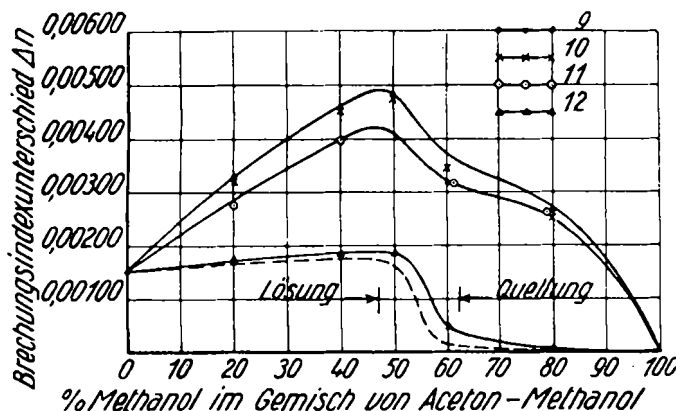


Abb. 4 b.

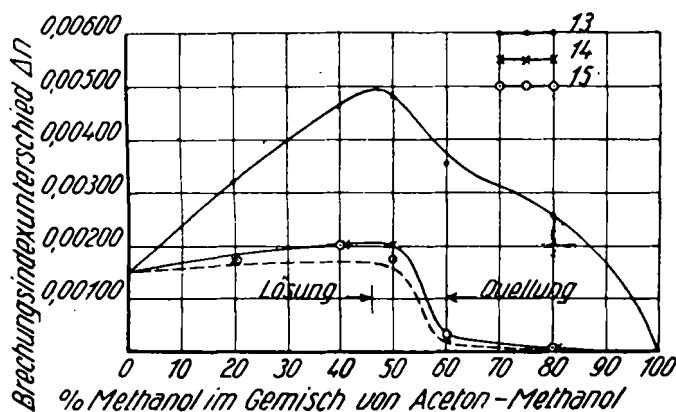


Abb. 4 c.

Um den Einfluß der Nachbehandlung von Nitrocellulose auf die in Frage stehenden Brechungsverhältnisse noch weiter kennenzulernen, wurde das Nitrocellulosepräparat 11 der Tab. 5 noch folgenden Operationen unterworfen:

- Fünfstündiges Schütteln mit Methanol bei Zimmertemperatur (Präparat 11a).
- Extraktion durch fünfstündiges Schütteln bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch Methanol-Aceton (4 : 1) (Präparat 11b).

⁴⁾ Wegen Raummangels wird auf die Wiedergabe der den Abb. 4 a bis 24 entsprechenden Tabellen verzichtet.

- Auflösen in reinem Aceton (2%) und Eindunsten der Lösung bei Zimmertemperatur zur Trockne (Präparat 11c).

- Ausfällen der unter c erhaltenen 2%igen Acetonlösung mit Wasser (Präparat 11d).

Die Ergebnisse der refraktometrischen Untersuchung dieser Präparate sind in Abb. 6 zusammengestellt.

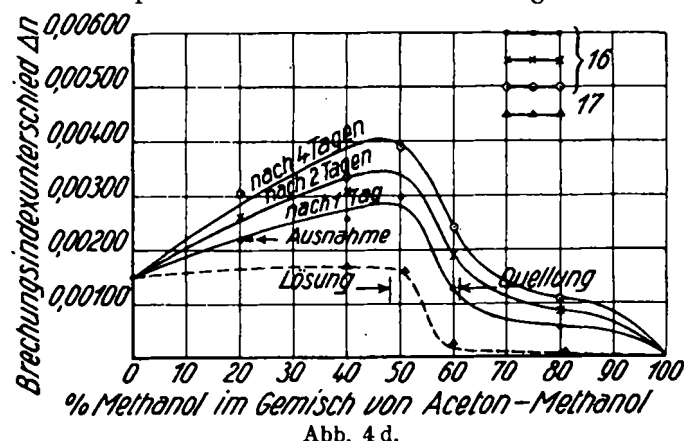


Abb. 4 d.

Abb. 4 a bis 4 d.

Δn von Gemischen aus Aceton-Methanol bei Gegenwart von Nitrocellulosepräparaten verschiedener Nachbehandlung. Die Ziffern der Kurven entsprechen den Präparatnummern der Tabelle 5.

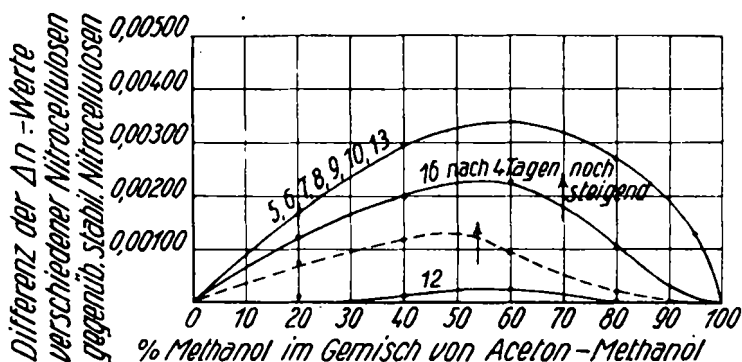


Abb. 5.

Differenz der Δn -Werte verschiedener Nitrocellulose (entsprechend Numerierung der Kurven in Tabelle 5) gegenüber stabiler Nitrocellulose.

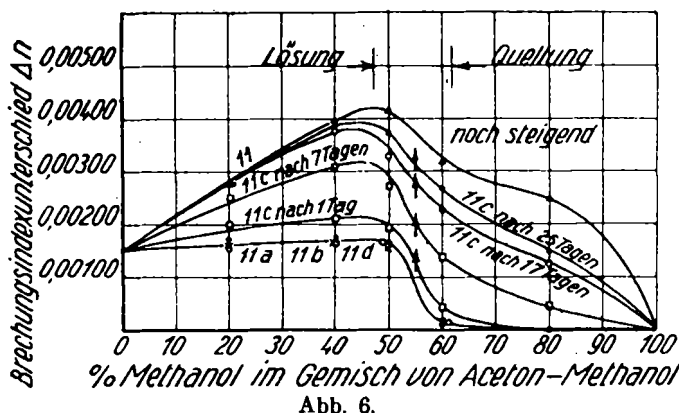


Abb. 6.

Δn von Gemischen aus Aceton-Methanol bei Gegenwart von Nitrocellulosepräparaten verschiedener Nachbehandlung (entsprechend oben a bis d). Die Ziffern der Kurven entsprechen den Präparatnummern der Tabelle 5.

Aus den Ergebnissen der Abb. 4a bis 4d, 5 und 6 geht mit Sicherheit hervor, daß Stabilität und Beeinflussung der Brechungsverhältnisse der Lösungsmittelgemische durch Nitrocellulose in einer Beziehung zueinander stehen. Dabei werden im allgemeinen

Tabelle 5.
Nitrierbedingungen, Nachbehandlung und Eigenschaften der untersuchten Nitrocellulosepräparate.

Versuchs-Nr.	Nitrierbedingungen	Nachbehandlung	% N	Stabilität bestimmt nach Bergmann-Junk
1	2 Vol. H_2SO_4 ¹⁾ , 1 Vol. HNO_3 ²⁾ , 16 h, 0—2°, Flotte 1:55; säurefrei gewaschen	4 h mit 50%iger CH_3COOH gekocht, mit H_2O gewaschen . .	13,5	instabil (nach 5 min explodiert)
2	2 Vol. H_2SO_4 ¹⁾ , 1 Vol. HNO_3 ²⁾ , 16 h, 0—2°, Flotte 1:55; säurefrei gewaschen	Präparat 1 5 h mit CH_3OH gekocht, mit H_2O gewaschen . .	13,3	vollkommen stabil (0,75 cm ³ NO)
3	15 Vol. HNO_3 ; 4 Vol. CH_3COOH , 1 Vol. Essigsäureanhydrid, 4 h, 0—2°, Flotte 1:55; säurefrei gewaschen	15 min mit H_2O gekocht	13,6	vollkommen stabil (0,74 cm ³ NO)
4		5 h mit Äthanol-Aceton (4:1, Flottenverh. 1:50), bei Raumtemperatur geschüttelt, mit Äthanol, dann mit H_2O gewaschen	13,47	vollkommen stabil (0,74 cm ³ NO)
5		nicht nachbehandelt	13,33	instabil (nach 5 min explodiert)
6		2 h mit dest. Wasser gekocht . .	13,3	instabil (nach 5 min explodiert)
7		4 h mit dest. Wasser gekocht . .	13,39	instabil (nach 5 min explodiert)
8		50 h mit dest. Wasser gekocht . .	13,25	instabil (nach 15 min Explosionsgefahr)
9		2 h mit 50%iger CH_3COOH bei Raumtemperatur	13,46	instabil (nach 5 min explodiert)
10		2 h mit 50%iger CH_3COOH gekocht	13,44	instabil (nach 15 min Explosionsgefahr)
11		4 h mit 50%iger CH_3COOH gekocht	13,47	instabil (nach 7—12 min Explosionsgefahr)
12	2 Vol. H_2SO_4 ¹⁾ , 1 Vol. HNO_3 ²⁾ , 16 h, 0—2°, Flotte 1:55; säurefrei gewaschen	50 h mit 50%iger CH_3COOH gekocht	13,67	vollkommen stabil (1,29 cm ³ NO)
13		2 h mit Methanol bei Raumtemperatur	13,52	instabil (13 cm ³ NO)
14		2 h mit Methanol gekocht	13,41	stabil (10,9 cm ³ NO)
15		8 h mit Methanol gekocht	13,55	vollkommen stabil (0,75 cm ³ NO)
16		2 h mit Gemisch aus 80% Methanol und 20% Aceton bei Raumtemperatur	13,24	instabil (nach 15 min Explosionsgefahr)
17		20 h mit Gemisch aus 80% Methanol und 20% Aceton bei Raumtemperatur	13,44	instabil (12,99 cm ³ NO)
11a		Vgl. S. 103 unter a)	13,5	vollkommen stabil (0,74 cm ³ NO)
11b		Vgl. S. 103 unter b)	13,5	vollkommen stabil (0,74 cm ³ NO)
11c		Vgl. S. 103 unter c)	13,5	instabil (nach 25 min Explosionsgefahr)
11d		Vgl. S. 103 unter d)	13,5	vollkommen stabil (1,12 cm ³ NO)
18	1 Vol. H_2SO_4 , 2 Vol. HNO_3 , 16 h, 0—2°, Flotte 1:55	nicht nachbehandelt		
19	1 Vol. H_2SO_4 , 3 Vol. HNO_3 , 16 h, 0—2°, Flotte 1:55	nicht nachbehandelt		

¹⁾ In allen Fällen $d_{15} = 1.8415$.

²⁾ In allen Fällen $d_{15} = 1.52$.

für die Präparate nur zwei typische Grenzkurven der Abhängigkeit der Brechungsbeeinflussung von der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches beobachtet (vgl. z. B. die beiden Kurven in Abb. 4a). Kurven, die in den Raum zwischen den beiden Grenzkurven fallen, verschieben sich in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit in Richtung auf die Grenzkurve für die instabile Nitrocellulose zu, ohne diese zu überschreiten

(vgl. Abb. 4d und Abb. 6). Über die Bedeutung von Kurven, die in den Zwischenraum fallen, ohne eine zeitliche Veränderung zu zeigen, vgl. in der Fortsetzung.

Zusammenfassend ergibt sich, daß alle Operationen an Nitrocellulosefasern, die die Stabilität der Fasern erhöhen, die Brechungskurve in Richtung auf die typische untere Grenzkurve herabdrücken.

(Fortsetzung folgt.)

Die entdeckte Lavoisier-„Note“ vom 20. Oktober 1772.

Von Dr. MAX SPETER, Berlin.

(Eingeg. 26. September 1931.)

Wie ist Lavoisiers Gedankengebäude entstanden? Um diese für jeden Chemiker belangreiche Frage kritisch zu klären, unternahm ich es vor fünf Jahren, an dieser Stelle¹⁾ „Kritisches über die Entdeckung von Lavoisiers System“ der Fachwelt zu unterbreiten, worin ich u. a. zu dem Ergebnis kam, daß Lavoisier noch

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 578—582 [1926].

vor seiner berühmten Note vom 1. November 1772, die stets als das Fanal für den Beginn seines Systems galt, eine andere Note bei der Akademie der Wissenschaften zu Paris, und zwar am 20. Oktober 1772, deponiert haben müsse. Ich stellte es damals der französischen Fachwelt als dankbare Aufgabe anheim, nach dem Verbleib dieser von mir positiv vermuteten früheren Note Lavoisiers