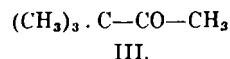
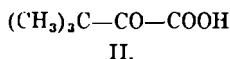


sind so spezifisch auf bestimmte Substrate eingestellt, wie man es bisher nur bei den Fermenten kannte. Ich konnte früher zeigen, daß man Aminosäuren mit Isatin katalytisch dehydrieren kann. Diese Wirkung erstreckt sich nur auf Aminosäuren, nicht etwa, wie die Wirkung des Palladiums, auch auf Alkohole, 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  $\beta$ -Ketosäuren, denn sie liegen in wirksamer Form als Aldehyd-imine vor, denen kaum mehr basische Eigenschaften zukommen. Die Spezifität ist aber noch viel weitergehend. Neuberg<sup>9)</sup> 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 strukturchemische 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 Petrenko<sup>10)</sup> das Pinakolin (III) viel langsamer ein Phenylhydrazone 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-

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

<sup>10)</sup> P. Petrenko-Kritschenko, LIEBICS 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  $\alpha$ -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 strukturchemische 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 Hellring; 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 Stabilisierungsvorganges<sup>1)</sup>.

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.

<sup>1)</sup> 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	{ $n_C = 1,39562$ $n_D = 1,39766$	{ $+0,01045$ $+0,01046$	{ 2%ige klare Lösung
2	{ $n_C = 1,38750$ $n_D = 1,38951$	{ $+0,00233$ $+0,00231$	{ 2%ige trübe Lösung
3	{ $n_C = 1,38741$ $n_D = 1,38946$	{ $+0,00224$ $+0,00226$	{ 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	{ $n_C = 1,35192$ $n_D = 1,35374$	{ $+0,00451$ $+0,00452$	{ 2%ige klare Lösung
2	{ $n_C = 1,34910$ $n_D = 1,35094$	{ $+0,00169$ $+0,00172$	{ 2%ige trübe Lösung
3	{ $n_C = 1,34891$ $n_D = 1,35074$	{ $+0,00150$ $+0,00152$	{ 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 Nitriegut 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-Junk<sup>2)</sup> ergab, daß Nitrocellulosepräparat 1 instabil, Nitrocellulosepräparat 4 stabil (0,74 cm<sup>3</sup> NO) war.

In Tab. 3 und 4 sind die Änderungen der Brechungsindices ( $\Delta n$ ) 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  $\Delta n$  aus Tab. 3 in Abhängigkeit von der Menge anwesender Nitrocellulose (instabil) wiedergegeben, in Abb. 2 die Werte für  $\Delta n$  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.

$\Delta n_C$  und  $\Delta n_D$  bedeuten die Unterschiede zwischen den entsprechenden Brechungsindices  $n_C$  und  $n_D$  des Lösungsmittelgemisches bei Gegenwart und Abwesenheit von Nitrocellulose.

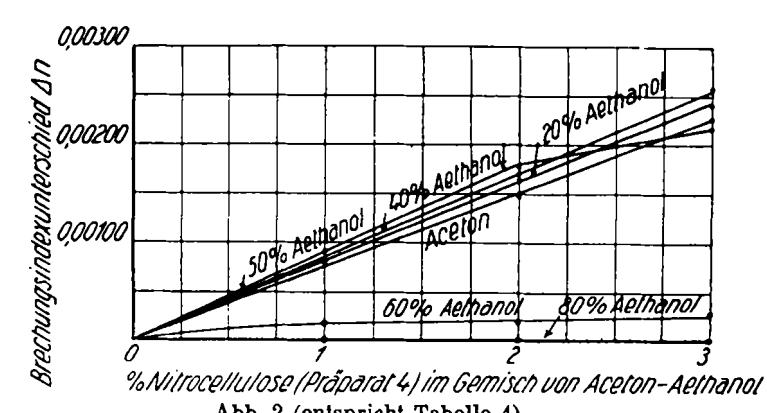
Gew.-% zu gegebene Nitrocellulose (L.-%)	Aceton		10% Äthanol			
	$n_C$	$\Delta n_C$	$n_C$	$\Delta n_C$		
0	1,35715	915		1,35760		
0,12				956		
0,25	100	1,35737 937	+0,00022 22	100	1,35774 972	+0,00014 16
0,50	100	1,35754 955	39 40	100	1,35799 997	39 41
1,00	100	1,35787 986	72 71	100	1,35816 6052	56 92
2,00	100	1,35864 6067	149 152	100	1,35852 6124	96 168
3,00	100	1,35942 6141	227 226	100	1,36015 216	255 260
4,00	100	1,36008 211	293 296	100	1,36073 275	313 319

	20% Äthanol		40% Äthanol			
	$n_C$	$\Delta n_C$	$n_C$	$\Delta n_C$		
0	1,35807 993		1,35872 6057			
0,12	100	1,35816 6003	+0,00009 10	100	1,35882 6067	+0,00010 10
0,25	100	1,35830 6017	23 24	100	1,35949 6133	77 76
0,50	100	1,35871 6060	64 67	100	1,35975 6162	103 105
1,00	100	1,35919 6106	112 113	100	1,36014 199	142 142
2,00	100	1,35995 6180	188 187	100	1,36089 275	217 218
3,00	100	1,36074 6259	267 266	100	1,36162 347	290 290
4,00	100	1,36140 6327	333 334	100	1,36227 410	355 353

<sup>1)</sup> L.-% bedeutet immer gelöste Menge Nitrocellulose in % der zugegebenen Menge.

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

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



<sup>1)</sup> L-% bedeutet immer gelöste Menge Nitrocellulose in % der zugegebenen Menge.

Abb. 2 (entspricht Tabelle 4).  
Abhangigkeit von  $\Delta_n$  von % Nitrocellulosepraparat 4 (stabil).

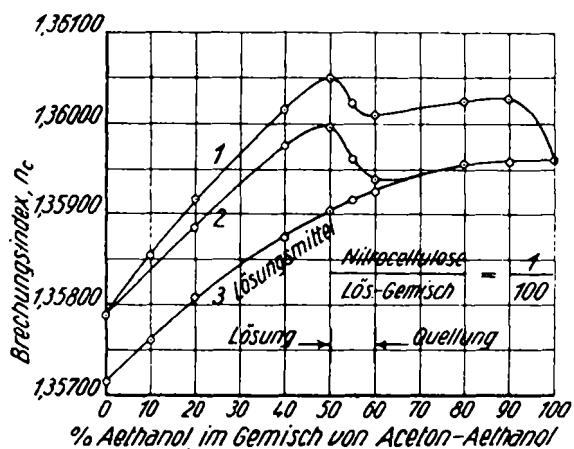


Abb. 3 a.

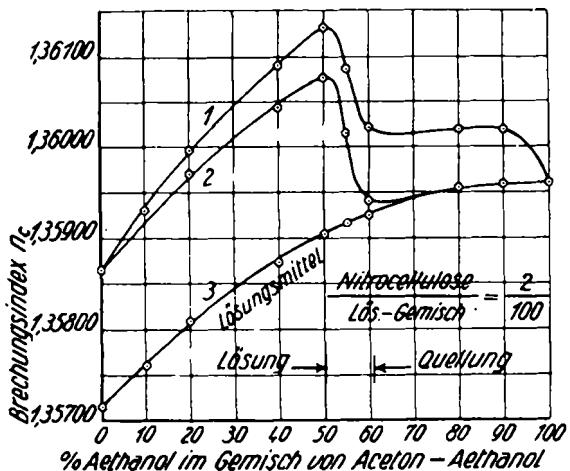


Abb. 3 b.

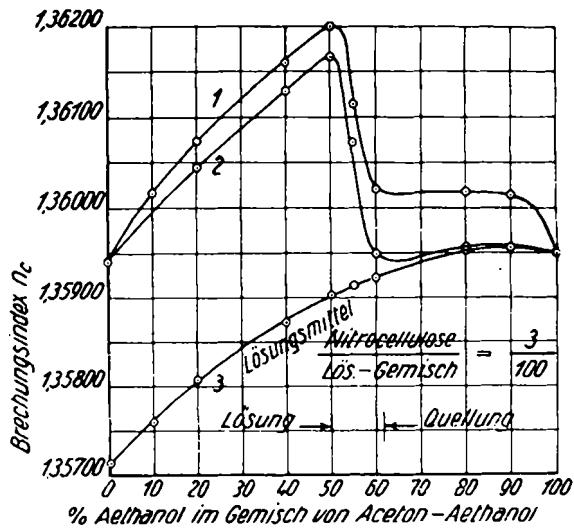


Abb. 3 c.

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 Bereich der Quellung keinerlei Beeinflussung der Brechungsindizes der Lösungsmittelgemische hervorruft<sup>3)</sup>, 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  $\Delta n$  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  $\Delta n$  für stabile und instabile Trinitrocellulose praktisch identisch. Für 1 g Nitrocellulose in 100 g Aceton beträgt  $\Delta n$  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.

<sup>3)</sup> 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 wiedergegeben\*).

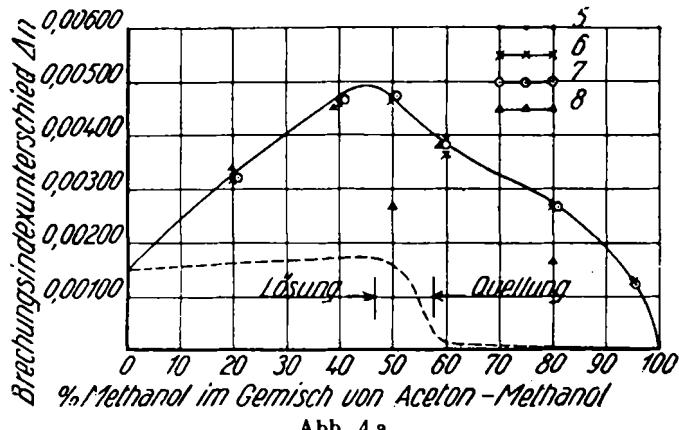


Abb. 4 a.

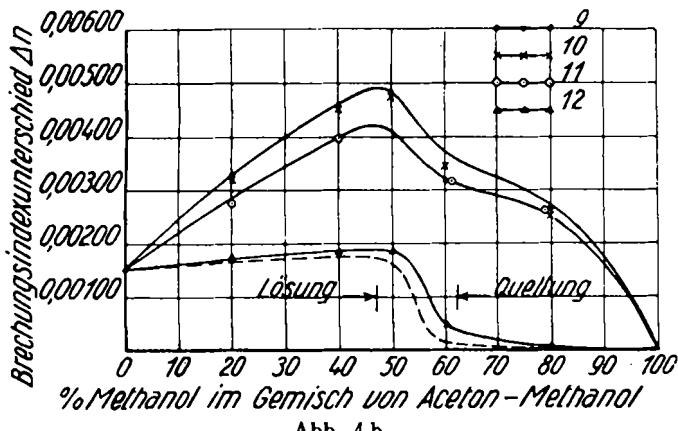


Abb. 4 b.

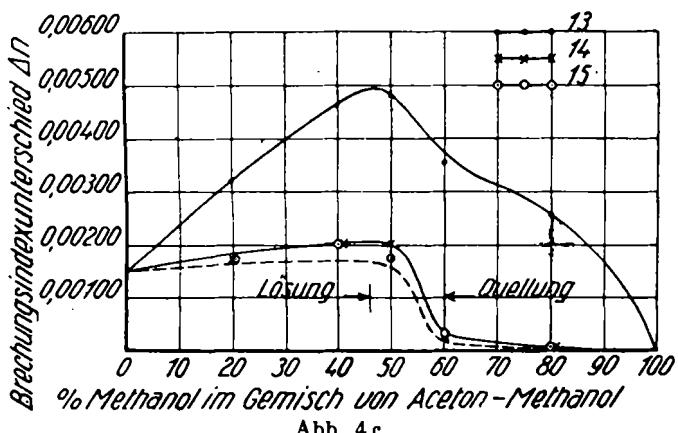


Abb. 4 c.

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).

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

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

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

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

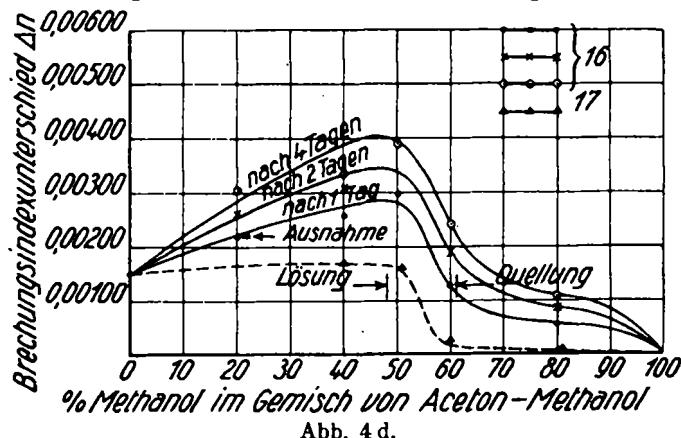


Abb. 4 d.

Abb. 4 a bis 4 d.  
 $\Delta_n$  von Gemischen aus Aceton-Methanol bei Gegenwart von Nitrocellulosepräparaten verschiedener Nachbehandlung. Die Ziffern der Kurven entsprechen den Präparatnummern der Tabelle 5.

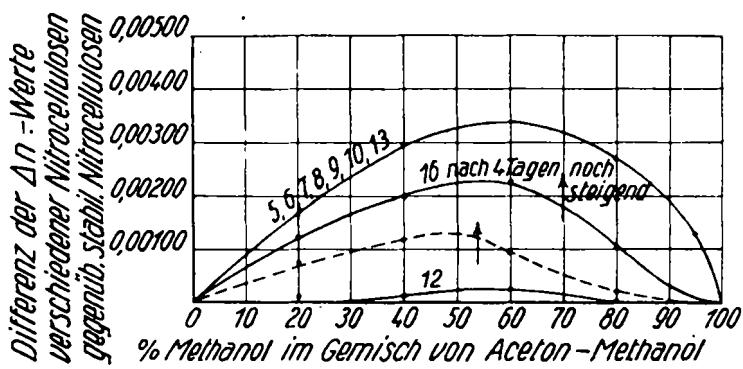


Abb. 5.  
Differenz der  $\Delta_n$ -Werte verschiedener Nitrocellulose (entsprechend Numerierung der Kurven in Tabelle 5) gegenüber stabiler Nitrocellulose.

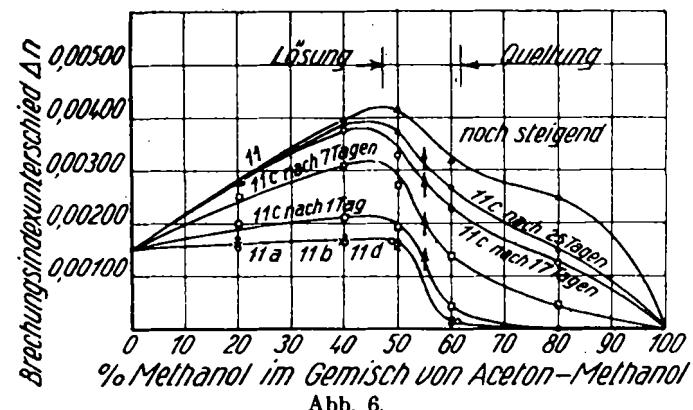


Abb. 6.

Abb. 6.  
 $\Delta_n$  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

T a b e l l e 5.  
Nitrierbedingungen, Nachbehandlung und Eigenschaften der untersuchten Nitrocellulosepräparate.

Versuchs-Nr.	Nitrierbedingungen	Nachbehandlung	% N	Stabilität bestimmt nach Bergmann-Junk
1	2 Vol. $H_2SO_4$ <sup>1)</sup> , 1 Vol. $HNO_3$ <sup>2)</sup> , 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. $H_2SO_4$ <sup>1)</sup> , 1 Vol. $HNO_3$ <sup>2)</sup> , 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 <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup> NO)
4		5 h mit Athanol-Aceton (4:1, Flottenverh. 1:50), bei Raumtemperatur geschüttelt, mit Athanol, dann mit $H_2O$ gewaschen . . . . .	13,47	vollkommen stabil (0,74 cm <sup>3</sup> 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. $H_2SO_4$ <sup>1)</sup> , 1 Vol. $HNO_3$ <sup>2)</sup> , 16 h, 0—2°, Flotte 1:55; säurefrei gewaschen . . . . .	50 h mit 50%iger $CH_3COOH$ gekocht . . . . .	13,67	vollkommen stabil (1,29 cm <sup>3</sup> NO)
13		2 h mit Methanol bei Raumtemperatur . . . . .	13,52	instabil (13 cm <sup>3</sup> NO)
14		2 h mit Methanol gekocht . . . . .	13,41	stabil (10,9 cm <sup>3</sup> NO)
15		8 h mit Methanol gekocht . . . . .	13,55	vollkommen stabil (0,75 cm <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup> NO)
11a		Vgl. S. 103 unter a) . . . . .	13,5	vollkommen stabil (0,74 cm <sup>3</sup> NO)
11b		Vgl. S. 103 unter b) . . . . .	13,5	vollkommen stabil (0,74 cm <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup> 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 . . . . .		

<sup>1)</sup> In allen Fällen  $d_{15} = 1.8415$ .

<sup>2)</sup> 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 Stelle<sup>1)</sup> „Kritisches über die Entdeckung von Lavoisiers System“ der Fachwelt zu unterbreiten, worin ich u. a. zu dem Ergebnis kam, daß Lavoisier noch

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

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 578—582 [1926].