

Halbmikroazotometer über Kalilauge aufgefangen. Die entwickelte Menge wird je Zeiteinheit abgelesen.

Es ist erforderlich, ein bis auf Mikrobblasen luftfreies Kohlendioxyd zu verwenden. Am besten verfährt man hierbei nach den Angaben Pregls⁵⁾. Um das bei Kipp-Apparaten störende Eindiffundieren von Luft zu verhindern, leitet man zweckmäßig mit Hilfe eines zweiten Kipp-Apparates dauernd einen schwachen Strom Kohlendioxyd durch die Säure des Hauptapparates. Mit derart hergestelltem luftfreiem Kohlendioxyd spült man nach Ingangsetzen des Reduzierofens und nach Einsetzen der Proben die Apparatur aus, legt dann den Heizstrom an den Zersetzungsofen an und beginnt mit der Messung. Die Menge an durchgeleitetem Kohlendioxyd wird konstant auf 25 cm³/min eingestellt.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, vor jeder Bestimmung eine qualitative Prüfung des Untersuchungsmaterials vorzunehmen, am schnellsten und einfachsten mit Hilfe der Verpuffungspunkte⁶⁾. Für Nitrate, die über 175° verpuffen, ist 135° die passende Versuchstemperatur. Nitrate mit einem Verpuffungspunkt unter 175° erfordern Versuchstemperaturen von 130° abwärts, da sonst in der Regel nach einiger Zeit Explosion eintritt.

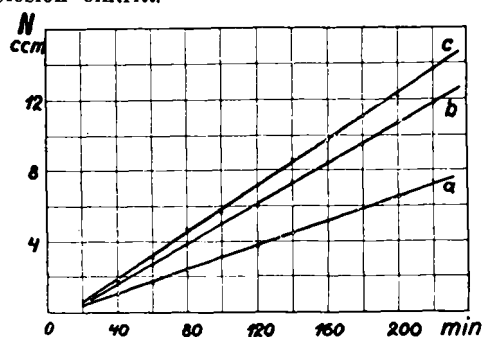


Abb. 2. Stabilisierung eines Cellulosenitrates.

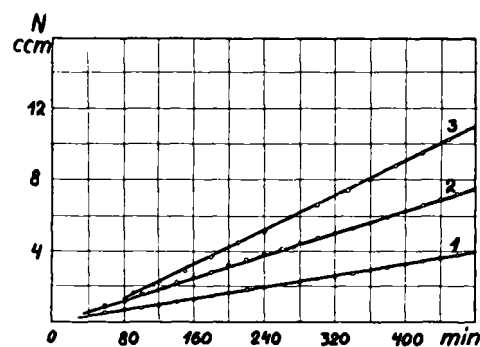


Abb. 3. Kurvenbilder stabiler Stärkenitrate.

Die Abbildungen geben einige der mit dieser Apparatur gewonnenen Resultate wieder. Die Werte beziehen sich auf 1 g Nitrat. Sie entsprechen in ihrem Typus den in den Veröffentlichungen von Will enthaltenen. So gibt z. B. Abb. 2 den Erfolg einer Stabilisierung wieder: die Gerade c gehört zu dem unbehandelten, an sich schon stabilen Lintersnitrat (Verpuffungspunkt 182°), b gibt den Erfolg einer Kochung mit Wasser an (Verpuffungspunkt 183°), während a nach einer Behandlung mit 50%iger Essigsäure⁷⁾ aufgenommen ist (Verpuffungspunkt 188°). Das Nitrat hat jetzt den Grenz Zustand erreicht. Es ist nicht mehr möglich, durch weitere Behandlung eine Verminderung der Gasabspaltung zu erreichen.

Daß die Apparatur sich zur Prüfung ähnlicher Stoffe ebensogut eignet, beweist die folgende Abb. 3.

⁵⁾ F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1923, S. 95. Siehe auch L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920, S. 113.

⁶⁾ Die Beschreibung eines zweckentsprechenden Verpuffungspunktprüfers erfolgt demnächst.

⁷⁾ K. Heß, Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 367.

Sie zeigt die mit dem Stickstoffgehalt wachsende Stickstoffspaltung dreier niedrignitrierter, stabiler Stärkenitrate (Verpuffungspunkte 180°, 182°, 184°).

Beispiele für Ergebnisse, die von instabilen Nitraten herrühren, gibt die Abb. 4, wobei die Kurven 1 und 3 besonders instabilen Stärkenitraten zugehören (Verpuffungspunkte 152° und 171°), während 2 das Verhalten eines Lintersnitrates wiedergibt (Verpuffungspunkt 171°). Hier ist die von Will aufgestellte Forderung, daß stabile Nitrate in gleichen Zeiten gleich viel Stickstoff abspalten sollen, nicht erfüllt.

Die bisher angegebene Darstellungsform der Kurvenscharen kann viel eindeutiger und ausdrucksvoller gestaltet werden, wenn man als Ordinate nicht mehr die Gesamtmenge an Stickstoff aufträgt, sondern nur noch den Zuwachs an Stickstoff.

In Abb. 5 ist eine derartige Darstellung durchgeführt. Die Kurven a, b, c entsprechen jenen in Abb. 2, die Kurven 1 und 2 jenen in Abb. 4.

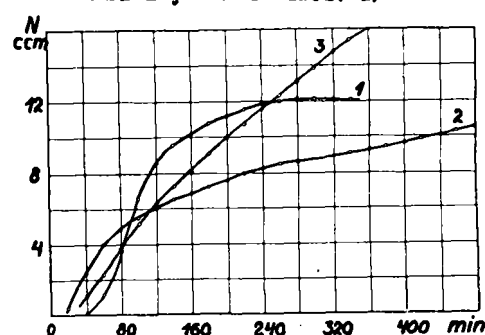


Abb. 4. Kurvenbilder instabiler Cellulose- und Stärkenitrate.

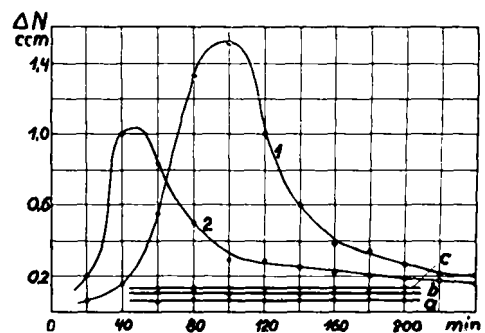


Abb. 5. Vergleich stabiler und instabiler Nitrate durch Wiedergabe des zeitlichen Zuwachses an Stickstoff.

Der autokatalytische Charakter der Zersetzung instabiler Nitrate kommt bei 1 und 2 klar zum Ausdruck. Nach einer gewissen Zeit, die für jedes Nitrat verschieden lang ist, tritt ein Maximum der Abspaltung von Stickoxyden ein. Dann sinkt die Kurve schnell ab und geht in eine mehr oder weniger zur Abszisse geneigte Gerade über.

Die stabilen Nitrate a, b, c zeigen demgegenüber eine sehr schöne Konstanz der Gasabspaltung. Auch hier liegt das Nitrat, das den Grenzzustand erreicht hat, am tiefsten.

Zusammenfassung.

Es wird ein Halbmikro-Verfahren zur Stabilitätsbestimmung von Cellulosenitraten und verwandten Stoffen beschrieben, das in Anlehnung an die Methode von Will die bei einer konstanten Zersetzungstemperatur abgespaltenen Mengen an Stickoxyden nach erfolgter Reduktion zu elementarem Stickstoff in Abhängigkeit von der Zeit auszuwerten gestattet.

Von den so erhaltenen Kurvenbildern werden einige typische als Beispiele angeführt. Besonders anschaulich ist die Darstellung der Ergebnisse durch Wiedergabe der Stickstoffbildung je Zeiteinheit.

[A. 54.]