

chemischen Anforderungen am besten erfüllten, sich tatsächlich auch praktisch am besten bewährt haben²³⁾.

Es ist im vorstehenden versucht worden, einen Überblick über die chemisch-physikalischen Eigenschaften und Besonderheiten sowie über die Untersuchung der verschiedenen Straßenteere und Straßenteeremulsionen zu geben. Wie schon die Themen: freier Kohlenstoff, Asphalt-Bitumen-Bestimmung im Teer, Abscheidung der ursprünglichen Straßenteere aus Emulsionen, Untersuchung von fertigen Straßenteerdecken, richtige und rechtzeitige Brechung von Emulsionen auf Gestein und Sand, Kaltteerprüfung usw. gezeigt haben, sind auf dem

²³⁾ Wagner, Mitteilungen der Auskunfts- und Beratungsstelle für Teerstraßenbau, Essen 1931, Nr. 11, und Mitteilungen der Bayerischen Landesgewerbeanstalt 1931, Nr. 10.

Gebiet der Chemie und Physik des Straßenteers noch manche Rätsel zu lösen, und es ist noch manche wissenschaftliche Kleinarbeit zu leisten. Bei den bekannten Vorzügen der Teerstraßen, nämlich der Rauigkeit und Griffigkeit auch im nassen Zustande, der Staubfreiheit, der Billigkeit der Herstellung, der guten Haltbarkeit und der einfachen Art und Weise der Ausbesserung bin ich überzeugt davon, daß die Verwendung des Teers für Straßenbauzwecke noch sehr zunehmen wird — man beachte nur die entsprechenden Verhältnisse im Auslande, namentlich in England und Amerika —, sobald nur überhaupt bei Staat und Gemeinden wieder mehr Geld dafür vorhanden ist. Schließlich ist auch für die deutsche Wirtschaft der Mehrverbrauch von Straßenteer, der ein rein deutsches Fabrikationsprodukt darstellt, von großer Wichtigkeit.

[A. 21.]

Über die Beeinflussung der Brechung von Flüssigkeitsgemischen durch geringe Säuremengen.

Von Dr. T. TOMONARI,

Aus dem Forschungslaboratorium der Kurashiki Kenshoku K. K. (Japan)*.

(Eingeg. am 8. März 1933.)

I. Einleitung. In vorangehenden Untersuchungen¹⁾ ist festgestellt worden, daß bei der Nitrierung von Cellulose mit den üblichen Nitriergemischen neben dem Nitroester der Cellulose eine Substanz gebildet wird, die eine wesentliche Ursache für die Instabilität der primär erhaltenen Nitrofaser ist, und die bei den Stabilisierungsvorgängen in die Stabilisierflüssigkeit abgeführt wird. Eine charakteristische Eigenschaft dieser Substanz ist ihre große Beeinflussung des Brechungsindex von Gemischen organischer Flüssigkeiten, im besonderen von Gemischen aus Ketonen und Alkoholen. Die Substanz enthält Stickstoff, Schwefel und Aschenbestandteile. Die Aschenbestandteile sind für das Wesen der Brechungsbeeinflussung nicht maßgebend, da die Substanz nach dem Entaschen durch Fraktionierung aus Alkohol mit Äther keine Änderung der Brechungsbeeinflussung zeigt²⁾.

Um festzustellen, ob die in Frage stehende Brechungsbeeinflussung eine spezifische Wirkung der die Instabilität hervorrufenden Fasersubstanz ist, oder ob eine Erscheinung allgemeinerer Natur vorliegt, wurde der Einfluß von Säuren und Salzen auf das Brechungsvermögen von Methanol-Aceton und Methanol-Cyclohexanon in enger Anlehnung an die frühere Versuchsführung untersucht.

II. Die Beeinflussung des Brechungsvermögens von Aceton-Methanol und Cyclohexanon-Methanol durch geringe Mengen von Säuren. Versetzt man Mischungen von Aceton-Methanol bzw. Cyclohexanon-Methanol mit steigenden Mengen Salpetersäure, so ergibt sich eine Änderung des Brechungsindexunterschiedes (Δn) Lösung — n_D Lösungsmittel) gemäß Abb. 1 a und 1 b (vgl. dazu auch Tabelle 1). Ähnlich wie bei der Fremdsubstanz aus instabiler Nitrocellulose zeigt sich zunächst bei sehr niedrigen HNO_3 -Konzentrationen ein Anstieg von Δn , der der Konzentration der zugesetzten Säure proportional ist. Dabei hängt Δn noch von dem Mischungsverhältnis Methanol-Keton ab.

Für alle Mischungsverhältnisse von Aceton-Methanol zeigt die Kurve bei $0,27 \cdot 10^{-3} \text{ g } HNO_3/100 \text{ g Lösung}$ einen

Knick (vgl. Abb. 1 a), von dem an die Kurve nur noch sehr schwach ansteigt (vgl. Abb. 1 b). Ein völlig analoges

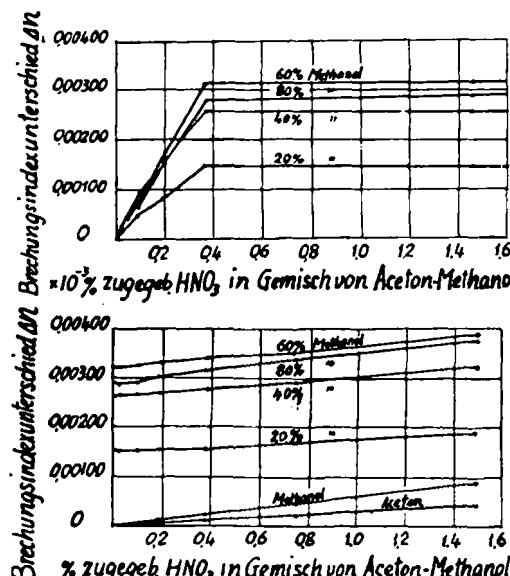


Abb. 1 a und 1 b. Abhängigkeit von Δn bei Aceton-Methanol-Gemischen von der Menge zugegebener HNO_3 .

Verhalten zeigen HCl , H_2SO_4 und Essigsäure (vgl. Abb. 2). Dabei unterscheidet sich Essigsäure von den starken Mineralsäuren einerseits dadurch, daß die Knickpunktkonzentration wesentlich höher ist und andererseits durch die Geschwindigkeit der Einstellung des Endwertes für n_D Lösung bzw. Δn . Während bei den starken Mineral-

Tabelle 1.
Beeinflussung der Brechungsindices (Δn) von Gemischen aus Aceton-Methanol durch Zusatz von Salpetersäure ($d = 1,52$).

% zugegeb. HNO_3	Aceton $n = 1.3591$	20% Methanol 1.36460	40% Methanol 1.34922	60% Methanol 1.34817	80% Methanol 1.33840	Methanol 1.32921
0.00002	—	+0.00015	+0.00020	+0.00017	+0.00018	—
0.00005	—	24	46	40	36	—
0.00009	—	49	88	75	70	—
0.00018	—	74	154	158	145	—
0.00037	—	150	261	314	279	—
0.00146	—	145	257	317	291	—
0.00386	—	154	263	319	287	—
0.0234	—	150	267	317	281	—
0.0938	—	151	265	324	288	—
0.1875	—	153	267	328	304	+0.00012
0.375	+0.0012	152	273	336	313	22
0.75	22	167	287	348	334	45
1.5	45	191	323	387	378	87

* Die Arbeit wurde im Anschluß an die im Laboratorium von Prof. Kurt Hess, Berlin-Dahlem, begonnenen Untersuchungen über die Stabilisierung von Nitro-Cellulosen ausgeführt.

¹⁾ T. Tomonari, C. Trogus u. K. Hess, Angew. Chem. 45, 99, 126 [1932].

²⁾ K. Hess, C. Trogus u. K. Dziengel, LIEBIGS Ann. 501, 76 [1933].

säuren die Einstellung schnell innerhalb von Stunden erfolgt, dauert sie bei Essigsäure bis zu 10 Tagen.

Um die Größe der Beeinflussung für die verschiedenen Säuren zu vergleichen, verlängert man zweckmäßig den oberhalb des Knickpunktes liegenden geraden

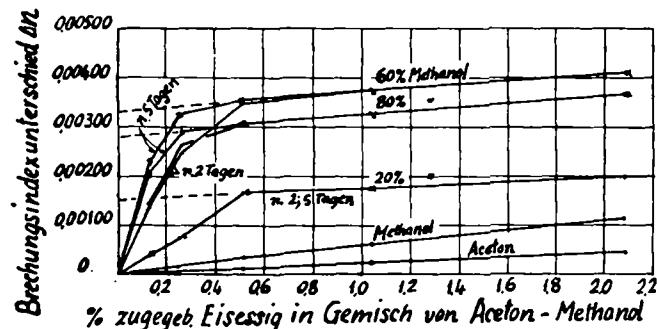


Abb. 2. Abhängigkeit von Δn bei Aceton-Methanol-Gemischen von der Menge zugegebener Essigsäure.

Tabelle 2.

Beeinflussung der Brechungsindizes (Δn) von Gemischen aus Aceton-Methanol durch Zusatz von geringer Menge Salpetersäure ($d = 1,52$), Salzsäure ($d = 1,19$), Schwefelsäure ($d = 1,34$), Eisessig ($d = 1,049$), AgNO_3 und Fremdstoff aus instabiler Nitrocellulose.

	$(\Delta n = \Delta n_0 + \operatorname{tg} \alpha \cdot c_k)$					
	HNO_3	HCl	H_2SO_4	$\text{CH}_3\text{COOH}^*)$	$\text{AgNO}_3^*)$	Fremdstoff ^{**)}
Aceton	Δn_0	0	0	0	0	0
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00030	0.00098	0.00104	0.00023	—
20% Methanol	Δn_0	0.00148	0.00153	0.00142	0.00150	0.00145
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00032	0.00106	0.00113	0.00027	0.00096
40% Methanol	Δn_0	0.00260	0.00280	0.00262	0.00265	—
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00039	0.00121	0.00120	0.00032	—
60% Methanol	Δn_0	0.00318	0.00318	0.00322	0.00328	0.00322
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00045	0.00127	0.00127	0.00040	0.00103
80% Methanol	Δn_0	0.00284	0.00285	0.00270	0.00280	—
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00053	0.00134	0.00135	0.00047	—
Methanol	Δn_0	0	0	0	0	0
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00059	0.00143	0.00144	0.00061	0.00110
c_k liegt zwischen }	0.00026	0.00045	0.00011	0.52%	0.25	0.005
	0.00037%	0.00059%	0.00030%	—	0.50%	0.05%

*) Δn_0 ermittelt durch Extrapolation.

**) Δn_0 bestimmt bei der Fremdstoffkonzentration 0,013 g/100 g Gemisch.

Tabelle 3.

Beeinflussung der Brechungsindizes (Δn) von Gemischen aus Aceton-Methanol durch Zusatz von geringer Menge Salpetersäure ($d = 1,52$), Schwefelsäure ($d = 1,84$) und Fremdstoff aus instabiler Nitrocellulose. $\Delta n = \Delta n_0 + \operatorname{tg} \alpha \cdot c_k$.

	HNO_3	H_2SO_4	Fremdstoff ^{*)}
Cyclohexanon	Δn_0	0	0
	$\operatorname{tg} \alpha$	-0.00037	—
20% Methanol	Δn_0	0.00595	0.00571
	$\operatorname{tg} \alpha$	-0.00009	—
40% Methanol	Δn_0	0.00915	0.00910
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00016	—
60% Methanol	Δn_0	0.00873	0.00862
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00032	—
80% Methanol	Δn_0	0.00550	0.00549
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00053	—
Methanol	Δn_0	0	0
	$\operatorname{tg} \alpha$	0.00059	—
c_k	0.0007%	0.0005%	0.005
			0.05%

*) Δn_0 bestimmt bei der Fremdstoffkonzentration 0,02 g/100 g Gemisch.

Kurvenast bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate (Extrapolation dieses Kurvenastes auf die Säurekonzentration 0) und trägt die so erhaltenen Ordinatenabschnitte als Maß für Δn in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Keton-Methanol auf. Dabei erhält man Kurven, die praktisch nicht untereinander, sondern auch mit denen der Fremdstoff aus instabiler Nitrocellulose übereinstimmen. (Vgl. Abb. 3 und Tabelle 2 und 3.) In Tabelle 2 sind unter c_k die Konzentrationen der Zusatzsubstanzen am Knickpunkt, unter $\operatorname{tg} \alpha$ die Neigung der Geraden oberhalb des Knickpunktes angegeben. Aus dem Vergleich dieser Werte geht hervor, daß die starken Mineralsäuren nicht nur im Δn -Wert übereinstimmen, sondern auch in der Knickpunktskonzentration und dem Neigungswinkel des zweiten Kurvenastes. Essigsäure zeigt eine Knickpunktskonzentration, die etwa 1000mal größer ist als die der starken Mineralsäuren. Die Fremdstoff aus instabilen Nitrofasern zeigt eine Knickpunktskonzentration, die dazwischen liegt (etwa 100mal so groß wie die der starken Mineralsäuren).

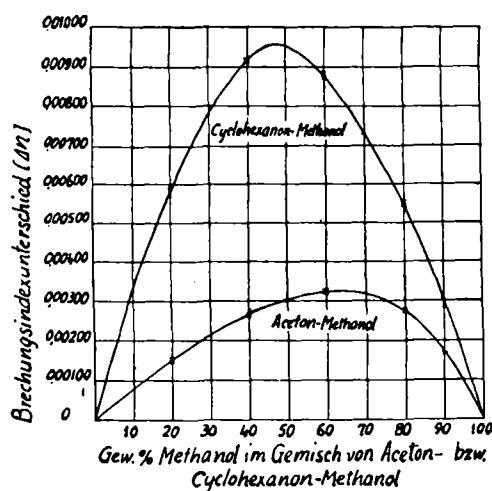


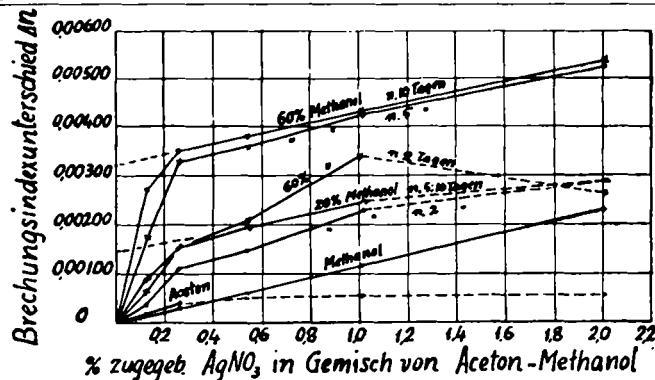
Abb. 3. Abhängigkeit für Δn (bei den Knickpunktskonzentrationen³⁾) von der Zusammensetzung des Aceton- bzw. Cyclohexanon-Methanol-Gemisches in Gegenwart von Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure und Fremdstoff aus instabiler Nitrocellulose. Für alle Zusätze fallen die Kurven praktisch zusammen.

III. Beeinflussung durch Salze. Untersucht wurden die Nitrat- und Chloridionen von Kalium, Natrium, Calcium und Silber, sowie Natriumchlorid und -sulfat. Diese Salze verhalten sich im Gegensatz zu den Säuren völlig normal, d. h. sie zeigen, sofern sie sich lösen, eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration.

Bei Silbernitrat, das sich nur zu etwa 0,3% löst, tritt insofern eine Abweichung von diesem Verhalten auf, als bei längerem Stehen der Lösungen im Tageslicht der für Säuren charakteristische Verlauf der Δn -Kurve beobachtet wird (Abb. 4). Dies dürfte indessen nicht auf die Wirkung von Silbernitrat selbst zurückzuführen sein, sondern auf die Wirkung von Reaktionsprodukten von saurem Charakter, die durch photochemische Reaktion gebildet werden.

Folgerung. Aus dem Vergleich des Verhaltens von Säuren und Salzen gegenüber Gemischen aus Methanol und Ketonen mit dem entsprechenden Verhalten der Fremdstoff aus instabiler Nitrocellulose geht hervor, daß die Wirkung der Fremdstoff der einer Säure entspricht. Für die Fremdstoff ergeben sich dementsprechend folgende Möglichkeiten.

³⁾ Bzw. auf Ordinate extrapolierte oberer Kurvenast.

Abb. 4. Abhängigkeit von Δn bei Aceton-Methanol-Gemischen von der Menge zugegebener AgNO_3 .

1. Die Fremdstoff ist eine Säure (z. B. saurer Schwefelsäureester oder ein saures Oxydationsprodukt der Cellulose, z. B. nitrierte Carbonsäure).
2. Die Fremdstoff enthält als wirksame Beimengung eine Säure (z. B. HNO_3 oder H_2SO_4).
3. Die Fremdstoff reagiert mit dem Flüssigkeitsgemisch unter Bildung einer Säure (entsprechend dem Verhalten von AgNO_3).

Da man nach dem Verfahren von *Heß* und *Trogus* (D. R. P. 505 221) mit Essigsäure und Salpetersäure unmittelbar zu stabilen Nitrocellulosen kommt, und bei der Nitrierung mit HNO_3 — H_3PO_4 die gleiche Fremdstoff wie bei Verwendung schwefelsäurehaltiger Nitriersäuren erhält, dürfte die Möglichkeit freier Schwefelsäure oder Salpetersäure als Ursache für die Brechungsindexbeeinflussung nicht in Frage kommen. Es ist zu vermuten, daß die in Frage stehende Fremdstoff ein saures Oxydationsprodukt der Cellulose ist oder ein saurer Nitrosulfoester der Cellulose bzw. eines Abbauproduktes. Daneben ist die unter 3. genannte Möglichkeit nicht auszuschließen. Dabei bleibt das Wesen der auffallend starken Brechungsbeeinflussung noch ungeklärt.

Da die Erscheinung kaum anders als durch Annahme einer Reaktion zwischen Keton und Alkohol, die durch die gegenwärtige Säure ausgelöst wird, gedeutet werden kann, dürfte die Erscheinung ein über den engeren Rahmen der vorliegenden Untersuchung hinausgehendes Interesse beanspruchen. [A. 22.]

Berichtigung.

Zur Arbeit Feit: „Die technische Gewinnung des Rheniums und Galliums und einiger ihrer Verbindungen.“ (46, 216 [1933].)

Einer freundlichen Mitteilung von Prof. *Biltz*, Hannover, verdanke ich die Angabe einer neuen Bestimmung des Schmelz-

punktes von Kaliumperrhrenat (Beobachterin S. Kornehl), der bei 552° liegt, nicht bei 350° , eine Angabe, die einer älteren Arbeit entstammt. — Auf Seite 217, linke Spalte, zweiter Absatz, muß es heißen: Platin—Platin/Rhenium, nicht aber Platin—Platin/Rhodium.

Feit.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutscher Verein von Gas- und Wasserfachmännern E. V.

74. Jahresversammlung am 26. und 27. Mai in Weimar.

Direktor Müller, Hamburg: „Gegenwärtige Aufgaben im Gas- und Wasserfach.“ — Prof. Dr.-Ing. Drawe, Berlin: „Starkgas durch Brennstoffvergasung mit Sauerstoff.“ — Prof. Dr. Bunte, Karlsruhe: „Neuere Erkenntnisse über den Verkokungsvorgang.“ — Dr. Lux, Berlin: „Grundsätzliche zur Frage der Straßenbeleuchtung, insbesondere der Beleuchtung mit Gas.“ — Obering, Dipl.-Ing. Ratzel, Magdeburg: „Die Großgasmessung in den Versorgungsgebieten der Magdeburger Versorgungsbetriebe A.-G., Abteilung Gaswerk, und der Gasversorgung Magdeburg-Anhalt A.-G.“ — Dipl.-Ing. Albrecht, Berlin: „Fortschritte in der Gasbäckerei.“ — Direktor Holthausen, Hamburg: „Fünf Jahre Grundwasseranreicherung in Curslack.“ — Direktor Vollmar, Dresden: „Neuzeitliche korrosionssichere Rohre; Eternit-Rohre.“ — Direktor Kirchner, Breslau: „Wirkungsweise der neuen Schnellfilteranlage der Städtischen Wasserwerke Breslau.“ — Direktor Dr.-Ing. Buth, Weimar: „Entwicklungsgeschichte der neuen Wasser-versorgung von Weimar und die neuesten Wünschelrutenforschungen.“ — Direktor Hartmann, Breslau: „Aktuelle Fragen der Wassermessung.“ — Dr. Beck, Berlin: „Verhalten neuerer Rohrschutzmittel unter elektrischer, thermischer und Schwingungs-Beanspruchung.“

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwoche,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Ernannt: Dr. H. Schade, nichtbeamter a. o. Prof. in der medizinischen Fakultät der Universität Kiel, zum o. Prof. in der Philosophischen Fakultät dortselbst.

Dr. P. Brügel, Prof. für Agrikulturchemie, ist für das Jahr 1933/34 als Rektor der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim gewählt und bestätigt worden.

Apotheker Dr. Kerna, Dozent für pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig wurde vom

Minister für Volksbildung Sitz und Stimme in den Körperschaften der Hochschule erteilt.

Geh. Baurat Dr.-Ing. e. h., Dr. oec. publ. h. c. O. v. Miller, München, hat den Vorsitz im Vorstandsrat des Deutschen Museums niedergelegt.

Versetzung in den Ruhestand haben beantragt: Geh. Rat Prof. Dr. F. Haber, Ordinarius an der Universität Berlin und Leiter des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie. — Prof. Dr. phil. II. Freylich und Prof. Dr. med. et phil. M. Polanyi, beide Abteilungsvorsteher des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie, Berlin. — Geh. Reg.-Rat Dr. Dr.-Ing. e. h., Dr. d. Landw. e. h. A. Wohl, o. Prof. für organische Chemie und Technologie an der Technischen Hochschule Danzig.

Beurlaubt wurden bis auf weiteres: Prof. Dr. Kauffmann, Privatdozent für Chemie, Stuttgart; an der Technischen Hochschule Berlin Dr. E. Lehmann, beamt. a. o. Prof. für Photochemie und Kinotechnik, Doz. I. Traube, a. o. Prof. (Kolloidchemie); an der Universität Königsberg i. Pr. Dr. F. Paneth, o. Prof. für Chemie.

Gestorben sind: Dr. K. Bülow, Tübingen, emerit. o. Hon.-Prof. der Chemie und chemischen Technologie, im Alter von 75 Jahren¹⁾. — Dr. phil. et Dr. jur. utr. Stephan Kekule von Stradonitz, Sohn August Kekules, Ehrensenator der Technischen Hochschule Darmstadt, am 5. Mai kurz nach Vollendung seines 70. Lebensjahres. — Dr. A. Kraisy, seit über 10 Jahren Chemiker bei der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, am 28. April im Alter von 48 Jahren. — Kommerzienrat Dr.-Ing. e. h. O. Polysius, Vorsitzender des Aufsichtsrates der G. Polysius A.-G., Dessau, Vorsitzender des Gesamtverbandes des Zerkleinerungs- und Aufbereitungsmaschinenbaues, Vorstandsmitglied des V. D. M. A., am 4. Mai im 70. Lebensjahr.

Ausland. Gestorben: M. H. Mounier, leitender Direktor der „L'Industrie Chimique“ und der „Phosphate et Engrais Chimiques“, Paris, am 17. April.

¹⁾ Vgl. diese Zeitschrift 45, 777 [1932].