

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 20.

Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulosen.

Von G. Lunge und J. Bebie.*)

Inhalt.

Einleitung (Nitrierungsstufen der Cellulose. Bestimmungsmethoden). A. Einfluss des Wassers auf den Nitrierungsvorgang. B. Einfluss der Schwefelsäure auf den Nitrierungsvorgang. C. Über den höchsten mittelst Salpeterschwefelsäure erreichbaren Nitrierungsgrad der Cellulose. D. Über die Löslichkeit der Nitrocellulosen im Ätheralkohol. E. Formel von Kisiemsky. F. Einfluss des Gehaltes der Salpetersäure an Untersalpetersäure auf den Stickstoffgehalt und die Ausbeute an Nitrocellulose. G. Über den Einfluss der in der Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure auf die Stabilität der Schiessbaumwolle. H. Einfluss der Nitrierung bei höherem Wassergehalt auf die Stabilität der Schiessbaumwolle. I. Verhalten verschiedener Baumwollsorten bei der Nitrierung, speciell im Hinblick auf die Darstellung von Collodionwolle. K. Untersuchung käuflicher Sorten von Collodionwolle („löslicher“ Nitrocellulose) für Sprenggelatine und Kunstseide. L. Über das Verhalten der Nitrocellulosen im polarisierten Lichte. M. Färbungen der Nitrocellulosen mit Jod.

Einleitung.

Nitrierungsstufen der Cellulose. Da das Molekulargewicht der Cellulose nicht bekannt ist, so muss die Zahl der theoretisch möglichen Nitrierungsstufen dahingestellt bleiben. Man hat umgekehrt aus den tatsächlich dargestellten Nitrocellulosen auf das Molekulargewicht der Cellulose zu schliessen gesucht. Wenn dies auch keinen absoluten Werth liefern konnte, so ergab es doch wenigstens einen unteren Grenzwerth für die Celluloseformel.

Eder¹⁾ konnte vier verschiedene Nitrierungsstufen von dem Maximum, das früher als „Trinitrocellulose“ angesprochen wurde, bis zur „Mononitrocellulose“ darstellen, und er verdoppelte daher die früher angenommene Celluloseformel: $C_6 H_{10} O_5$ auf $C_{12} H_{20} O_{10}$.

Vieille²⁾ erhielt in denselben Grenzen acht verschiedene Nitrierungsstufen, die er unter Zugrundelegung einer abermals ver-

*) Fortsetzung der in dieser Zeitschrift 1899, S. 441 u. 467 veröffentlichten Untersuchungen von Lunge und Weintrob.

¹⁾ Berliner Berichte XIII, 169.

²⁾ Mémorial des poudres et salpêtres II, s. a. Comptes rendus 95, 132.

Ch. 1901.

doppelten Formel als Tetra- bis Endekanitrocellulose bezeichnete. Die von Eder beschriebene „Hexanitrocellulose“, die er Dekanitrocellulose nennen würde, konnte er nicht erhalten, sondern nur eine zwischen Hexa- und Penta- liegende Nitrierungsstufe; ein weiterer Grund für ihn, die Celluloseformel $C_{24} H_{40} O_{20}$ zu schreiben.

Mendelejeff³⁾ gelang es, eine in Ätheralkohol lösliche Nitrocellulose mit 12,44 Proc. Stickstoff darzustellen. Diese liegt in der Mitte zwischen der von Vieille als unlöslich bezeichneten Dekanitrocellulose und der löslichen Enneanitrocellulose und wird von ihm als einheitlicher Körper aufgefasst. Eine solche Zwischenstufe zwischen der neunfach und zehnfach nitrierten Cellulose ist aber nach der Formel $C_{24} \dots$ ausgeschlossen. Mendelejeff verdoppelte daher die Formel nochmals und leitet die Nitrierungsstufen ab von $C_{48} H_{80} O_{40}$.

Wie sich im Verlaufe dieser Untersuchung herausgestellt hat, existiert auch eine lösliche Form der Dekanitrocellulose; aus der Löslichkeit des von Mendelejeff erhaltenen Productes allein könnte man also einen Grund zur Aufstellung der letzt erwähnten Formel nicht ableiten.

Die Formel $C_{24} H_{40} O_{20}$ entspricht ja zwar sicherlich nicht der wirklichen Grösse des Cellulosemoleküls, da aber über die letztere doch nichts Sichereres bekannt ist und da die Formel $C_{24} \dots$ zur Charakterisirung der bis jetzt bekannten Nitrierungsstufen genügt, so dürfte es schon aus Gründen der Einfachheit räthlich sein, auf dem Gebiete der Nitrocellulosen vorläufig bei dieser Formel zu bleiben. Diese und später zu erwähnende andere Gründe bewogen uns die Vieille'sche Eintheilung und Nomenclatur einzuhalten. Wenn nichts Besonderes bemerkt ist, so sind also im Folgenden die Nitrierungsstufen immer auf die Formel $C_{24} \dots$ bezogen.

Die Resultate der Stickstoffbestimmungen geben die französischen Chemiker regelmässig in den auf 0° und 760 mm reducirten ccm Stickoxyd, die von 1 g Substanz entwickelt werden, während man in Deutschland und England den Stickstoffgehalt meist in Procenten ausdrückt. Daher soll zur leichteren Orientierung die Formel $C_{24} H_{40} O_{20}$ benutzt werden.

³⁾ Moniteur scientifique 1897, 510.

39

tirung in folgender Tabelle eine Vergleichung beider Bezeichnungen gegeben werden.

Tab. I.

Name	Formel	ccm NO pro 1 g	Proc. N
Dodeka- Endeka- Deka- Ennea- Okto- Hepta- Hexa- Penta- Tetra-	$C_{24} H_{28} O_8 (NO_3)_{12}$	226,27	14,14
	$C_{24} H_{29} O_9 (NO_3)_{11}$	215,17	13,47
	$C_{24} H_{30} O_{10} (NO_3)_{10}$	203,35	12,75
	$C_{24} H_{31} O_{11} (NO_3)_{9}$	190,75	11,96
	$C_{24} H_{32} O_{12} (NO_3)_{8}$	177,19	11,11
	$C_{24} H_{33} O_{13} (NO_3)_{7}$	162,36	10,18
	$C_{24} H_{34} O_{14} (NO_3)_{6}$	145,93	9,15
	$C_{24} H_{35} O_{15} (NO_3)_{5}$	127,91	8,02
	$C_{24} H_{36} O_{16} (NO_3)_{4}$	107,81	6,76

Die Nitrirungsstufen von Tetra- bis Dekanitrocellulose können mittelst Salpetersäure allein erhalten werden; zur Erreichung eines noch höheren Stickstoffgehaltes sind Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure erforderlich. Zur Darstellung von Nitrocellulosen im Grossen werden wohl für alle Nitrirungsstufen Gemische beider Säuren angewandt; es ist daher auch in vorliegender Arbeit fast ausschliesslich diese Nitrirungsart zur Verwendung gekommen.

Wir haben die wichtigsten Factoren, die beim Nitrirungsvorgange in Betracht kommen, einer genaueren Untersuchung unterzogen und in Zusammenhang damit die Bedingungen festgestellt, die zur Darstellung der verschiedenen Nitrirungsstufen nothwendig sind. Ob manches von dem hier als neu Mitgetheilten in dieser oder jener Fabrik schon bekannt ist, können wir natürlich nicht wissen, und kommt auch für die nicht in solche Fabrikgeheimnisse Eingeweihten nicht in Betracht.

Über die angewandten Bestimmungsmethoden möge zunächst noch einiges angeführt werden.

Bestimmung des Stickstoffs. Für diesen Zweck wurden die Producte in dem von Lunge und Weintraub⁴⁾ beschriebenen Apparate getrocknet. Damals wurde bei 40° getrocknet; da aber nach unserer Beobachtung bei 40° gewöhnlich schon eine minimale Zersetzung eintritt, indem die vorgelegte Schwefelsäure 2—3 Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleon verbraucht, so wurde, obschon dies nachgewiesenermaassen die Resultate nicht zu beeinflussen vermochte, doch versucht, auch diese spurenweise Zersetzung zu vermeiden. Bei 30—32° war in der That niemals eine solche zu bemerken, und es wurde daher stets bei dieser Temperatur getrocknet.

Die Stickstoffbestimmungen wurden in Lunge's Gasvolumeter ausgeführt⁵⁾. Die

⁴⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, S. 442.

⁵⁾ Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden Bd. II, 478.

Auflösung der Nitrocellulose in concentrirter Schwefelsäure konnte in den meisten Fällen im Trichter des Zersetzungsgefäßes selbst vorgenommen werden, nur bei einigen ganz kurzfaserigen Producten geschah dies in besonderen Wägegläschen. Die Auflösungsdauer ist auch abhängig von der physikalischen Beschaffenheit des Materials. So lange die Structur der Cellulose erhalten bleibt, ist im Allgemeinen zur vollständigen Lösung nur kurze Zeit erforderlich. Bei compacten Producten dagegen, die der Schwefelsäure eine kleine Oberfläche bieten, kann es bis zu 20 Stunden dauern. Durch Verwendung des schon vor längerer Zeit von Lunge für diesen Zweck verwendeten Schwanenhals-Trichterchens ist aber jede Spur von Verlusten ausgeschlossen. Zur Ausspülung des Trichterchens kann concentrirte oder auch ein wenig verdünnte Schwefelsäure verwendet werden. Nach Williams⁶⁾ fallen allerdings bei Anwendung der letzteren die Resultate etwa um 0,2 Proc. höher aus. Er führt dies auf die durch die Mischung der verdünnten mit der concentrirten Schwefelsäure bewirkte Temperaturhöhung zurück und nimmt an, dass ohne dieselbe, also bei Anwendung von nur concentrirter Schwefelsäure, die Zersetzung eine unvollständige sei. Dies konnte von uns nicht bestätigt werden. Vergleichende Analysen ergaben bei Anwendung von concentrirter ebenso wie von verdünnter Schwefelsäure dieselben Resultate. Es gab auch bei Verwendung von nur concentrirter Säure der nach der Entwicklung und Entfernung des Stickoxydes bleibende Rückstand bei weiterer Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure keine Gasentwicklung mehr, was doch bei der Richtigkeit der Annahme von Williams der Fall sein müsste.

Die bei den eben erwähnten Vergleichen erhaltenen Resultate sollen hier angeführt werden, weil sie zugleich einen Beweis für die grosse Genauigkeit dieser Methode liefern. Alle unsere Bestimmungen variieren selten um mehr als 0,3 ccm pro 1 g, was in den Procenten nur etwa $\frac{1}{100}$ ausmacht.

Tab. II.

Auswaschen mit	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Mittel
conc. Schwefelsäure	{ 212,15	13,302	13,290
	{ 211,78	13,278	
verdünnter Schwefelsäure	{ 211,70	13,273	13,282
	{ 211,98	13,291	

Bestimmung der Löslichkeit in Ätheralkohol. Für diese Bestimmung sind zwei Methoden in Gebrauch. Nach der einen

⁶⁾ Moniteur scientifique 1899, 820.

wird das Product längere Zeit mit Ätheralkohol behandelt, das Ungelöste abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Auf diese Weise können aber nur dann richtige Resultate erhalten werden, wenn blos wenige Procente löslicher Bestandtheile vorhanden sind. Bei grossen Löslichkeiten lässt sich die Collodionlösung schwierig filtriren und es wird in Folge dessen ein vollständiges Auswaschen des unlöslichen Theiles unmöglich, insbesondere wenn dieser durch die Wirkung des Ätheralkohols eine gallertige Consistenz angenommen hat.

In diesen Fällen ist die andere Methode⁷⁾ (sog. englische Vorschrift) zu verwenden. Die Nitrocellulose wird dabei in geschlossenen Cylindern mit einem bestimmten Quantum Ätheralkohol behandelt. Nachdem sich das Ungelöste abgesetzt hat, wird von der übrigen, klaren Flüssigkeit ein aliquoter Theil abpipettirt, eingedampft und bei 50° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Das Collodion scheidet sich dabei als zähe, zusammenhängende Masse aus, die nur schwierig vom Ätheralkohol vollständig zu befreien ist. In Folge dessen fallen die Resultate zu hoch aus. Bei vollständig löslichen Producten wurde gewöhnlich 102—103 Proc. gefunden. Es wurde daher versucht, die Nitrocellulose in fein vertheilter flockiger Form abzuscheiden; dies wurde auch erreicht durch Zufügen von Wasser vor dem Eindampfen, und zwar unter gutem Umrühren bis zur bleibenden Trübung. Auf diese Weise konnten dann genaue Resultate erhalten werden.

Wo nichts Besonderes bemerkt ist, beziehen sich in der Folge die angeführten Resultate auf ein Gemisch von drei Theilen Äther (spec. Gew. 0,720) und einem Theile Alkohol (spec. Gew. 0,810). Dieselben Ergebnisse können aber, wie später noch gezeigt werden soll, noch auf zahlreiche andere Mischungsverhältnisse direct übertragen werden.

Über Bestimmung von unveränderter Cellulose und Oxycellulose vgl. Abschn. B.

A. Einfluss des Wassers auf den Nitrirungsvorgang.

Die Hauptfactoren bei der Darstellung der Nitrocellulose sind die gegenseitigen Verhältnisse von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser. Das Mengenverhältniss dieser drei Körper bestimmt in erster Linie das Resultat der Nitrirung. Seitdem nun verschiedene Nitrirungsstufen der Cellulose eine grosse industrielle Anwendung gefunden haben, hat sich das Bedürfniss herausgestellt, die

⁷⁾ Lunge, Chem.-techn. Untersuch.-Methoden Bd. II, 483.

verschiedenen Mischungsverhältnisse jener drei Körper in ihrem Einflusse auf den Nitrirungsvorgang möglichst genau zu kennen. Es ist natürlich nicht möglich, alle die zahllosen möglichen Combinationen einzeln zu untersuchen; durch zahlreiche systematisch angelegte Versuchsreihen sollte es aber gelingen, einen sicheren Einblick in diese complicirten Verhältnisse zu gewinnen.

Es war Vieille⁸⁾, der zuerst in dieser Absicht eine Untersuchung vornahm. Er ging dabei aus von einer Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,832 und gab zu einem Theile derselben wechselnde Mengen einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,316. In zwölf verschiedenen Verhältnissen erhielt er auf diese Weise Nitrocellulosen mit Stickoxyd-Ausbeuten von 132,7—195,9 ccm NO. Bei dieser Art der Nitrirung sind also zwei Grössen variabel, Salpetersäure und Wasser, und die erhaltenen Resultate sind daher als die Wirkung je zweier Factoren zu betrachten. Dasselbe ist zu bemerken von den später von Bruley⁹⁾ ausgeführten Versuchen. Seine Resultate gestatten bereits einen Überblick über den Einfluss einer grossen Zahl der in Frage kommenden Combinationen von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser, dagegen ist die absolute Wirkung jedes einzelnen dieser drei Factoren nur in beschränktem Maasse daraus ersichtlich. Die Kenntniss derselben müsste aber für weitere Untersuchungen von Werth sein, und eine solche zu erlangen war das Ziel des ersten Theiles dieser Arbeit.

Zunächst handelte es sich also darum, den Einfluss des Wassers auf den Nitrirungsvorgang in möglichst unzweideutiger Weise zu bestimmen, zu welchem Zwecke der folgende Weg eingeschlagen wurde.

Das angewandte Nitrigemisch bestand aus gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure 1,83 und Salpetersäure 1,5 (frei von niedrigeren Stickoxyden). Gleiche Theile derselben wurden nun mit wechselnden Mengen Wasser versetzt. In sämmtlichen Nitrigemischen war also das Verhältniss von Salpetersäure zu Schwefelsäure dasselbe. Auch die übrigen Factoren, wie Temperatur, Nitrirungsdauer, Verhältniss der Cellulose zu der im Nitrigemisch enthaltenen Salpetersäuremenge, wurden möglichst constant gehalten. Variabel war also nur der Wassergehalt und die Resultate sind daher lediglich auf die Wirkung dieses einen Factors zurückzuführen.

Die Temperatur war diejenige der Umgebung, d. Z. 16—18° C.; die Nitrirungsdauer betrug

⁸⁾ Mémorial des poudres et salpêtres, Tome II, 217.

⁹⁾ Mémorial des poudres et salpêtres, Tome VIII, 111.

24 Stunden. Das angewandte Cellulosematerial war „chemisch reine Verbandwatte“. Diese wurde noch mit verdünnter Sodalösung gekocht, gut ausgewaschen und zuletzt mit Alkohol und Aether behandelt, vor der Nitrierung sodann bei 100° getrocknet und im Exsiccator erkalten gelassen. Die Nitrierung wurde im Allgemeinen in weithalsigen, gut verschliessbaren Glascylindern vorgenommen, bei Nitrierungen bei erhöhter Temperatur dagegen in dem von Lunge und Weintraub¹⁰⁾ beschriebenen Apparate.

Nach 24 Stunden wurde das Nitrigemisch abgegossen, das Nitrierungsproduct auf einer Porzellannutsche durch Pressen von der Hauptmenge der anhaftenden Säure befreit und hierauf in kleinen Portionen in viel kaltes Wasser eingetragen, dann auf eine Nutsche gebracht, einige Zeit mit kaltem Wasser behandelt und schliesslich während etwa 2 Tagen möglichst oft mit heissem Wasser übergossen.

Die Untersuchung der erhaltenen Producte erstreckte sich auf Stickstoffgehalt, Löslichkeit in Ätheralkohol und Verhalten im polarisirten Lichte. Ausserdem geben wir die jedesmalige Ausbeute an Nitrocellulose aus 100 Theilen angewandter reiner Cellulose.

Folgende Tabelle enthält die Resultate dieser ersten Versuchsreihe, sowie die Analysen der entsprechenden Nitrigemische. Diese wurden nach der allgemein üblichen Methode ausgeführt. Die eine Probe ergab durch Titration die Gesammtacidität, die andere nach Abdampfen der Salpetersäure auf dem Wasserbade die Schwefelsäure; der Salpetersäuregehalt wird aus der Differenz ermittelt.

Tab. III.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit in Aeth.-Alk. (9:1)	Aus- beute	Nitrierungsgemisch		
					Schwe- felsäure SO ₄ H ₂	Sal- peter- säure HNO ₃	Wasser H ₂ O
1	217,73	13,65	1,50	177,5	45,31	49,07	5,62
2	210,68	13,21	5,40	176,2	42,61	46,01	11,38
3	203,49	12,76	22,00		41,03	44,45	14,52
4	200,58	12,58	60,00	167,0	40,66	43,85	15,49
5	196,35	12,31	99,14	159,0	40,14	43,25	16,61
6	192,15	12,05	99,84	153,0	39,45	42,73	17,82
7	184,78	11,59	100,02	156,5	38,95	42,15	18,90
8	174,29	10,93	99,82	144,2	38,43	41,31	20,26
9	155,73	9,76	74,22	146	37,20	40,30	22,50
10	148,51	9,31	1,15	138,9	36,72	39,78	23,50
11	133,94	8,40	0,61	131,2	35,87	38,83	25,30
12	103,69	6,50	1,73		34,41	37,17	28,42

Es sei hier übrigens ein für alle Mal bemerkt, dass die in dieser Arbeit angeführten Zahlen in allen Fällen zum mindesten aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen hervorgegangen sind.

¹⁰⁾ Zeitschrift für angew. Chemie 1899, S. 442.

Die erhaltenen Nitrirungsproducte stellen im Allgemeinen keine einheitlichen Körper dar, sondern Gemische verschiedener Nitrocellulosen. Bei den in Ätheralkohol nur theilweise löslichen Producten weist schon diese Eigenschaft mit Sicherheit darauf hin; dies wurde denn auch benutzt, um wenigstens eine theilweise Trennung der Nitrirungsproducte durchzuführen. Allerdings kann der lösliche wie auch der unlösliche Theil wiederum aus einem Gemische verschiedener Nitrocellulosen bestehen; es stellte sich aber öfters heraus, dass — wenigstens dem Stickstoffgehalt nach zu schliessen — eine oder beide der Componenten einheitlicher Natur waren. Bei jenen Producten, die von löslichen bez. unlöslichen Bestandtheilen nur wenige Procente enthielten, musste auf eine getrennte Untersuchung beider Theile wegen Mangel an Material verzichtet werden und es wurde dann nur derjenige Theil für sich untersucht, welcher in vorwiegender Menge vorhanden war, der Stickstoffgehalt des andern Theiles dagegen durch Rechnung ermittelt.

Ist z. B. der Stickstoffgehalt des unlöslichen Theiles bestimmt worden und setzen wir:

$$a = \text{ccm NO pro 1 g des Gemisches},$$

$$b = \text{ccm NO pro 1 g des unlöslichen Theiles},$$

$$c = \text{Löslichkeit in Aether-Alkohol (Procente)}$$

So ergiebt sich daraus der Stickstoffgehalt d des löslichen Theiles zu

$$d = \frac{100(a - b) + b \cdot c}{c}$$

Ist umgekehrt der Stickstoff im löslichen Theile $= d$ bestimmt worden, so findet man den Stickstoffgehalt b des Unlöslichen:

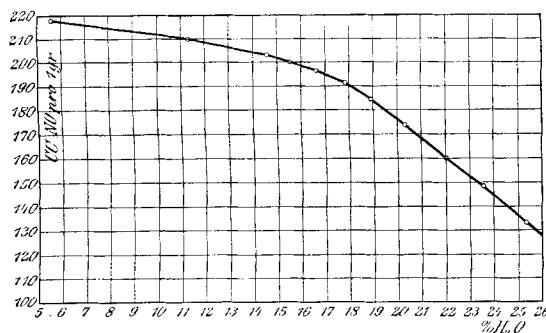
$$b = \frac{100a - d \cdot c}{100 - c}$$

Es ist aber zu berücksichtigen, dass die Löslichkeitsbestimmung keine sehr scharfe ist, insbesondere bei geringem Gehalte an löslichen Bestandtheilen, und dass daher diesen indirekten Stickstoffbestimmungen nicht dieselbe Genauigkeit zugeschrieben werden kann wie den directen. Um einen bessern Einblick in die Nitrierungsvorgänge zu gewinnen, können dieselben aber immerhin ganz gute Dienste leisten.

Versuch 1 ergab ein Product mit auffallend hohem Stickstoffgehalt. Obschon das Nitrigemisch 5,6 Proc. Wasser enthielt, also nicht zu den concentrirtesten gehört, wurde der von Vieille als Maximum bezeichnete Stickstoffgehalt von 214 ccm noch um ein geringes überschritten. In dem Abschiff C. „Über den höchsten durch Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure zu erreichenden Nitrierungsgrad“ wird dieses Resultat seine Erklärung

finden. Der Stickstoffgehalt des mit Ätheralkohol extrahirten Productes war nur wenig höher, nämlich 218,00, derjenige des löslichen Theiles berechnet sich zu 200,00 ccm NO.

Die Vergrösserung des Wassergehaltes hat anfänglich — bis zu etwa 11 Proc. — nur eine geringe Verminderung im Stickstoffgehalte zur Folge. Aus der graphischen Darstellung der Resultate wird der allmählich sich steigernde Einfluss des Wassergehaltes deutlich ersichtlich. Der Wassergehalt der Nitrirgemische ist auf der Abscisse, der Stickstoffgehalt der entsprechenden Nitrirungsproducte auf der Ordinate aufgetragen.



Der unlösliche Theil des in Versuch 2 erhaltenen Productes zeigt einen Stickstoffgehalt, nahe dem der Endekanitrocellulose, nämlich 213,25 ccm, derjenige des löslichen Theiles berechnet sich zu 181,4 ccm.

Versuch 3. liefert ein Product mit einem Stickstoffgehalt übereinstimmend mit demjenigen der Dekanitrocellulose. Die nur theilweise Löslichkeit zeigt aber, dass kein einheitlicher Körper vorliegt. Der lösliche Theil erwies sich als Oktonitrocellulose (177 ccm NO), während der unlösliche Theil einen Stickstoffgehalt von 211,5 ccm ergab (berechnet 211,00). Derjenige des Gemisches stimmt dann zufällig mit jenem der Dekanitrocellulose. Es zeigt dies deutlich, dass der Stickstoffgehalt allein nicht genügt, um ein Nitrirungsproduct zu charakterisiren. Die Eigenschaften einer Nitrocellulose, deren Stickstoffgehalt auf eine bestimmte Nitrirungsstufe passt, dürfen daher nicht — wie es öfters geschehen ist — ohne Weiteres auf diese selbst übertragen werden.

Die obigen Versuche zeigen eine ziemlich grosse Differenz im Nitrirungsgrade der beiden Componenten (löslicher und unlöslicher Theil). Es dürfte dies hauptsächlich auf die während des Verlaufes der Reaction eintretende Verdünnung des Nitrirgemisches zurückzuführen sein. Diese wird bewirkt theils durch Entzug von Salpetersäure, theils durch das entstehende Reactionswasser. Wie sich aber

gerade bei dieser Versuchsreihe herausgestellt hat, vermögen Differenzen im Wassergehalte von nur wenigen Procenten schon erheblich verschiedene Nitrirungsgrade hervorzubringen, und es ist daher leicht verständlich, dass bei den Nitrirungen keine einheitlichen Körper, sondern Gemische verschiedener Nitrocellulosen entstehen. Je grösser die Menge des Nitrirgemisches im Verhältniss zu derjenigen der Cellulose, um so geringer ist die absolute Veränderung in der Zusammensetzung desselben, und um so weniger wird dieselbe also den Nitrirungsvorgang zu beeinflussen vermögen. Es hat sich denn auch herausgestellt, dass das Verhältniss zwischen der Menge der Cellulose und jener des Säuregemisches eine nicht unwesentliche Rolle spielt.

Mit 16,6 Proc. Wasser (Versuch 5) erhalten wir ein vollständig lösliches Product und gelangen damit zu der Gruppe der Collodionwollen. Wie aus dem Verlaufe der Curve ersichtlich ist, wird die Wirkung des Wassers immer intensiver; von etwa 18 Proc. an nimmt mit zunehmendem Wassergehalte der Stickstoffgehalt sehr rasch ab. Die Gruppe der löslichen Nitrocellulosen zwischen 170 und 196 ccm ist begrenzt durch einen Unterschied im Wassergehalte von nur 4 Proc., und zwar durch das Intervall von etwa 16,5—20,5 Proc. Zwischen Versuch 7. und 8. liegt die für die Industrie bedeutsame Oktonitrocellulose (typische Collodionwolle) mit einem Stickstoffgehalt von 177,2 ccm. Durch Interpoliren aus der Curve ergab sich der zugehörige Wassergehalt zu 19,5 Proc. Dies wurde denn auch durch den Versuch bestätigt, indem ein Nitrirgemisch mit 19,42 Proc. Wasser (und natürlich demselben Verhältniss Salpetersäure zu Schwefelsäure wie bei dieser Versuchsreihe) zu der gewünschten Nitrirungsstufe führte, die man demnach auf dem hier gezeigten Wege jedesmal sicher erreichen wird.

Bei dieser Gelegenheit müssen wir auf die von Wyss-Naef^{(1)}} veröffentlichten Mittheilungen über die Fabrication der Zellstoffseide zu Besançon zurückkommen. Darnach soll die Collodionwolle durch vier- bis sechsstündige Behandlung der Cellulose mit einem Gemische von 85 Theilen Schwefelsäure und 15 Theilen rauchender Salpetersäure hergestellt werden; zwar wird nicht ausdrücklich concentrirte Schwefelsäure erwähnt, es kann aber nur solche gemeint sein, denn es wird nachher von der starken Wasseranziehung des Nitrirungsgemisches gesprochen. Zudem ist es bei einem technischen Verfahren schon

⁽¹⁾ Zeitschr. für angew. Chemie, 1899, S. 469.

aus ökonomischen Gründen ausgeschlossen, dass, wenn man bei Säuregemischen die eine der beiden Säuren concentrirt, die andere in bestimmtem Grade verdünnt verwenden muss, man gerade die theurere Salpetersäure in der concentrirten Form, die billigere Schwefelsäure aber in der verdünnten anwenden sollte. Das specifische Gewicht der Salpetersäure ist aber a. a. O. zu 1,52 angegeben; unter Schwefelsäure muss daher ebenfalls concentrirte Säure verstanden werden.

Diese Angaben sind auch in das kürzlich von Dr. Süvern herausgegebene Buch „Die künstliche Seide“ übergegangen. Lunge und Weintraub¹²⁾ konnten aber auf diese Weise keine Collodionwolle erhalten. Das von ihnen nach der Vorschrift von Wyss-Naef dargestellte Product enthielt nur 19 Proc. löslicher Bestandtheile, zudem war die Nitrirung keine vollständige, indem unter dem Polarisationsmikroskop noch unveränderte Cellulose nachzuweisen war. Die Nitrirung wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt. Wie wir seitdem vernommen haben, wird aber in der Kunstseidefabrikation bei etwas erhöhter Temperatur nitriert. Da die Schwefelsäure in grossem Überschusse zugegen ist, so war es nicht ausgeschlossen, dass bei diesem Säure-

10 ccm Chlorzink-Nährgelatine (10 Proc.) versetzt mit 0 ccm Nährgelatine. Nb. 10 Proc. Zn Cl ₂	
8	-
6	-
4	-
2	-
1	-

gemisch durch Erhöhung der Temperatur wesentlich andere Resultate erhalten werden können. Es wurden daher in dieser Richtung noch einige Versuche zur Ergänzung derjenigen von L. und W. ausgeführt, aber, wie folgende Tabelle zeigt, mit gleichem Misserfolge.

Tab. IV.

Temp.	Nitridauer	ccm NO pro 1 g	Löslichkeit	Ausbente
30°	4 Std.	199,89	17,14	160,2
40°	7 -	209,20	15,54	143,1

Die erhaltenen Nitrirungsproducte sind also ebenfalls nur zu einem kleinen Theile löslich, dagegen ist hier, im Gegensatz zu der Nitrirung bei gewöhnlicher Temperatur, die Nitrirung eine vollständige. Es blieb keine unangegriffene Cellulose mehr zurück. Im polarisierten Lichte erschienen die Fasern schwach stahlblau.

In den oben genannten Mittheilungen wird die Nitrirung als beendet bezeichnet, wenn sämmtliche Fasern blau aufleuchten. Dazu ist zu bemerken, dass bei den Nitrocellulosen mit einem Stickstoffgehalt unter

190 ccm (und diese sind es doch, die hier in Betracht fallen) niemals ein blaues Aufleuchten zu beobachten war. Die Angaben von Wyss-Naef sind also nur mit grosser Vorsicht zu brauchen.

[Fortssetzung folgt.]

Die ökonomische Tränkung von Holz mit Theeröl.

Von Fr. Seidenschnur.

[Schluss von S. 441.]

Herstellung von Nährböden (Bouillon-Gelatine) mit wechselnden Mengen von Chlorzink. Um nun Nährböden mit wechselnden Mengen Chlorzink zu gewinnen, wurden zunächst 50 g des chemisch reinen, geschmolzenen Chlorzinks in 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst und auf 100 ccm verdünnt. Aus dieser Lösung schied sich beim Erkalten zwischen 40° und 50° ein beträchtlicher Theil von basischem Chlorzink ab. 20 ccm der heißen, klaren Lösung wurden mit 80 ccm auf 70° erwärmer Nährgelatine versetzt und die sich ergebende 10 Proc. Chlorzink enthaltende Nährgelatine nach folgender Tabelle in Reagensröhren abgefüllt.

2	-	8	-
4	-	6	-
6	-	4	-
8	-	2	-
9	-	1	-

Hierzu sei bemerkt, dass die angegebenen Prozentzahlen nicht ganz richtig sind, da das specifische Gewicht der 10 Proc. Chlorzink enthaltenden Lösung grösser als 1 ist. Dieser Fehler kam aber zunächst nicht in Betracht. Die so hergestellten, in der Hitze klaren Nährböden sind durch beim Erkalten ausgeschiedene basische Zinksalze trübe und deshalb noch etwas zinkärmer wie angegeben; trotzdem aber sind sie steril für die genannten Pilze und Bakterien, und wurden deshalb die Zusätze an Chlorzink bei nachfolgenden Versuchen unter 1 Proc. verringert.

Bei der Herstellung von Nährböden mit 1—0,8—0,6—0,4—0,2 und 0,1 Proc. Chlorzink wurde in der Weise verfahren, dass man zunächst durch Zusatz bestimmter Mengen Salzsäure das in der kalten, wässrigen Lösung abgeschiedene, basische Chlorzink auflöste. Es wurden 50 g festes Chlorzink in etwa 400 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und zur Lösung des beim Erkalten sich ausscheidenden basischen Salzes 24,6 ccm Normal-Salzsäure hinzugegeben. Dann wurde zu 500 ccm verdünnt und 10 ccm dieser fast genau 10-proc., sauren Chlor-

¹²⁾ Zeitschrift für angew. Chemie 1899, S. 469.