

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 21.

Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulosen.

Von G. Lunge und J. Bebie.

(Fortsetzung von S. 488.)

Wir kommen wieder auf die Besprechung der ersten Versuchsreihe zurück. Sinkt der Stickstoffgehalt unter 160 ccm, so nimmt die Löslichkeit wieder ab. Die Nitrirungsstufen von der Hexanitrocellulose ($C_{24} \dots$) an abwärts erwiesen sich als unlöslich in Ätheralkohol. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Angaben von Vieille, in Widerspruch dagegen mit denjenigen von Eder, wonach Di- und Trinitrocellulose ($C_{12} \dots$) löslich wären. Eder erhält diese Produkte durch Behandlung der Cellulose mit sehr heißen Säuregemischen bez. durch Abbau höherer Nitrirungsstufen mit alkoholischem Kali. Dabei bleibt aber das Cellulosemoleköl nicht intact, was schon daraus hervorgeht, dass aus dem auf diese Weise dargestellten Dinitrat mit Eisenchlorür keine Cellulose regenerirt werden kann¹⁸⁾. Bei einem Wassergehalt von etwa 25 Proc. aufwärts ist bei 24-stündiger Einwirkung keine vollständige Nitirung mehr zu erreichen. In Versuch 12. z. B. blieb das Säuregemisch 3 Tage mit der Cellulose zusammen; es blieb aber immer noch unveränderte Cellulose zurück. Der Gehalt an solcher ergab sich nach der von Lunge und Weintraub angegebenen Methode zu 4,1 Proc. Auf cellulosefreies Material berechnet ergibt sich dann ein Stickstoffgehalt von 108,12 ccm, was einer Tetranitrocellulose entsprechen würde. Aus später zu erörternden Gründen kann aber die Cellulosebestimmung in diesem Falle nicht genau sein, und es ist daher auch die Stickstoffangabe nur als angenähert zu betrachten.

Bei weiterer Steigerung des Wassergehaltes ist die nitirende Wirkung nur noch sehr gering. Anfänglich tritt noch eine solche ein, bei längerer Einwirkung der Säuregemische aber entstehen Producte mit den Eigenschaften der Oxyzellulose; sie sind ganz oder theilweise löslich in verdünnten Alkalien und können aus der Lösung durch Säuren oder Alkohol wieder abgeschieden werden, sie färben sich intensiv mit basischen Farb-

¹⁸⁾ Dieser Körper ist daher auch nicht als eigentliche Nitrocellulose aufzufassen. Daraus erklärt sich der scheinbare Widerspruch.

stoffen, reduciren Fehling'sche Lösung und liefern Phenylhydrazinverbindungen.

Wie bereits bemerkt, betrug bei diesen Versuchen die Nitrirungsdauer 24 Stunden und die Temperatur war die Zimmertemperatur.

Bei der Darstellung der Collodionwollen im Grossen wird in manchen Fällen eine erhöhte Temperatur angewandt. Es ist dies im Allgemeinen schon deshalb vortheilhaft, weil dadurch eine Vergrösserung der Reactionsgeschwindigkeit bewirkt wird. Einige bei höherer Temperatur und entsprechend kürzerer Nitrirungsdauer ausgeführte Versuche ergaben, dass die Resultate der letzten Versuchsreihe direct auch auf diese Nitrirungsbedingungen übertragbar sind. Es wurde dies allerdings nur bei jenen Säuregemischen nachgewiesen, die zu den Collodionwollen führen; bei den verdünnteren wurde dies nicht für nothwendig gehalten, da ja die damit zu erhaltenen Nitrocellulosen für die Industrie so wie so kein Interesse haben.

Folgende Tabelle zeigt die mit dem in Versuch 7 (Tab. III.) angewandten Säuregemisch erhaltenen Resultate.

Tab. V.

Vers.	Nitrir-dauer	Tempe-ratur	ccm NO pro 1 g	Löslichkeit in Äther-Alk.	Ausbeute
1	4 Std.	17°	183,54	95,60	155,1
2	24 -	17°	184,78	99,81	156,2
3	4 -	40°	183,40	99,58	148,1
4	4 -	60°	172,48	99,82	52
5	1/4 -	60°	182,80	99,71	146,7

Bei diesem Nitrigemische war schon bei Zimmertemperatur die Nitirung nach 4 Stunden eine vollständige (Vers. 1). Zudem ist das Product in grösserer Ausbeute vorhanden als das bei 40° dargestellte; dagegen ging die Lösung in Ätheralkohol etwas schwieriger vor sich und war auch nicht so vollständig. Bei Erhöhung der Temperatur auf 60° tritt rasch wieder eine theilweise Denitirung ein. Nach vierstündiger Einwirkung sank der Stickstoffgehalt auf 172,48 ccm. Bei diesem Versuche wurde die Structur der Baumwolle vollständig zerstört; der feine Faserbrei wurde daher behufs des Auswaschens sammt dem Säuregemisch in eine grosse Menge kaltes Wasser gegossen und hierauf dann das Nitrirungsproduct in der üblichen Weise behandelt.

In rapider Weise nahm auch die Ausbeute ab. Durch die heissen Säuregemische treten secundäre Reactionen ein. Dass zunächst eine höhere Nitrirung eingetreten ist, zeigt Versuch 5., bei dem die Nitrirungsdauer auf $\frac{1}{4}$ Stunde beschränkt wurde; es findet also durch die Wirkung der heissen Säuregemische nachträglich wieder eine theilweise Denitrierung statt. Die in diesem Versuche eingeschalteten Bedingungen liefern also das Product in der kürzesten Frist. Die bei so hoher Temperatur hergestellten Nitrocellulosen sollen aber, wie wir aus einer Privatmittheilung von Dr. Brönnert entnehmen, nicht spinnbare Collodien geben und daher für die Zwecke der Kunstseidefabrikation unbrauchbar sein.

Die Structur der Baumwolle erleidet durch die Nitrirung bei zunehmendem Wassergehalte der Säuregemische eine starke Veränderung. Bis zu einem Gehalte des Säuregemisches von etwa 15 Proc. Wasser blieb sie fast unverändert; von etwa 18 Proc. an erscheinen die Fasern etwas zusammengezogen, auch ist die charakteristische Drehung der Baumwollfaser verloren gegangen. Bei noch höherem Procentsatze von Wasser wird die Structur fast gänzlich zerstört; das Lumen ist aufgerissen, die Fasern sind in kleine Partikelchen zerfallen, die sich unter einander zu knolligen Massen verfilzen. Bei 23—25 Proc. erreicht diese zerstörende Wirkung ihr Maximum. Diese compacten Produkte sind es denn auch, die bei den Stickstoffbestimmungen wegen der kleinen Oberfläche dem Angriffe der concentrirten Schwefelsäure grösseren Widerstand bieten. Bei noch verdünnteren Säuregemischen bleiben die Fasern wieder intact; nur werden sie bei längerer Einwirkung in kleinere Theilstücke gespalten.

Diese Versuchsreihe gibt uns bereits ein Bild von der grossen Bedeutung des in den Nitrirgemischen enthaltenen Wassergehaltes. Auch gestattet uns die graphische Aufzeichnung der Resultate für jeden beliebigen Wassergehalt den Stickstoffgehalt des entsprechenden Nitrirungs-Productes vorauszusehen, allerdings nur für das eine hier festgehaltene Verhältniss von Salpetersäure zu Schwefelsäure. In dem folgenden Abschnitte ist in dieser Hinsicht noch mit einigen anderen Verhältnissen gearbeitet worden; ferner wird dort die Frage beantwortet, ob bei einem Überschusse an Schwefelsäure die Wirkung des Wassergehaltes eine ebenso bedeutungsvolle sei, wie bei dem Säurenverhältnisse 1 : 1.

B. Einfluss der Schwefelsäure auf den Nitrirungsvorgang.

Wie bereits bemerkt, kommt man mit Salpetersäure allein nicht über die Dekanitrocellulose hinaus. Ein höherer Nitrirungsgrad kann nur durch Zusatz eines wasserbindenden Körpers erhalten werden, und als solcher dient bekanntlich am einfachsten die Schwefelsäure. Während die letztere also zur Darstellung von Schiessbaumwolle unbedingt nothwendig ist, kann die Collodionwolle auch mit Salpetersäure allein dargestellt werden. In der Industrie allerdings werden auch die niedrigeren Nitrirungsstufen immer mit Gemischen beider Säuren dargestellt, und zwar aus ökonomischen Gründen. Man erzielt nämlich auf diese Weise eine bedeutende Ersparniss an Salpetersäure, sowie eine Vergrösserung der Reactionsgeschwindigkeit. Das Verhältniss von Salpetersäure zu Schwefelsäure wird sehr verschieden genommen; in den in der Litteratur zu findenden Vorschriften schwankt es zwischen 1 : 1 und 1 : 6. Die mit dem Verhältnisse 1 : 1 zu erhaltenen Resultate sind in den bisher gegebenen Tabellen, besonders No. III, niedergelegt. In der folgenden Untersuchung wurde nun das Säurenverhältniss variirt und die Nitrirung bei verschiedenem Verdünnungsgrade vorgenommen. Es fanden dabei hauptsächlich jene Säuregemische Berücksichtigung, die zu den Collodionwollen führten.

Um die Resultate direct als Wirkung der Schwefelsäure hinstellen zu können, wurde das Verhältniss der Cellulosemenge zu derjenigen des Nitrirgemisches so gewählt, dass das Verhältniss der in dem letzteren enthaltenen Salpetersäuremenge zu jener der Cellulose dasselbe war, wie in der ersten Versuchsreihe. Die Unterschiede in den Resultaten müssen danu als Wirkungen der Schwefelsäure betrachtet werden. Auf einen Theil Cellulose kamen etwa 30 Theile Salpetersäure.

Die mit Mischungen von Salpetersäure und Schwefelsäure im Verhältnisse 1 : 3 erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle:

Tab. VI.

Versuch	cem NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit in Aether-Alk.	Ausbeute	Verhältniss von Cellulose zu HNO_3
1	210,69	13,21	3,20	174	
2	198,10	12,42	98,70	160	1 : 30
3	186,90	11,72	99,28	157	
4	174,81	10,96	99,50	148	
5	187,30	11,74	99,98	159	
6	173,83	10,90	99,20	149	1 : 12

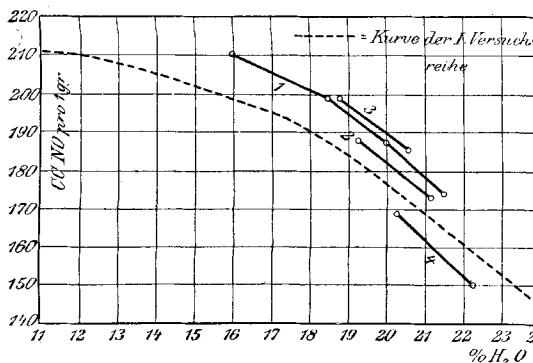
Die angewandten Nitrirgemische hatten nach den Analysen die folgende Zusammensetzung:

Tab. VII.

Versuch	1	2	3	4	5	6
H ₂ SO ₄ . .	62,18	61,53	60,30	58,88	59,77	58,34
HNO ₃ . .	21,91	20,02	19,71	19,60	20,94	20,62
H ₂ O . .	15,91	18,45	19,99	21,52	19,29	21,04

Das in Versuch 2 erhaltene Product entspricht sowohl in Bezug auf Stickstoffgehalt als auf Löslichkeit dem Mendelejeff'schen Pyrocollodion.

Die Unterschiede in den Resultaten im Vergleich mit jenen der Versuchsreihe Tab. III gehen am deutlichsten aus der graphischen Darstellung hervor. Wir ersehen daraus, dass die Steigerung des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure von 1:1 auf 1:3 eine absolute Zunahme im Stickstoffgehalte von etwa 10 ccm NO zur Folge hat (Curvenabschnitt 1). Bei demselben Wassergehalte der Säuregemische kann man also mit dem Verhältnisse 1:3 fast um eine ganze Nitrirungsstufe höher kommen als mit dem Verhältnisse 1:1, immer vorausgesetzt, dass in beiden Fällen das Mengenverhältniss von Cellulose zu Salpetersäure dasselbe sei. Eine Herabsetzung desselben von 1:30 auf 1:12 hat eine Abnahme im Stickstoffgehalte von etwa 5 ccm NO zur Folge¹⁴⁾, es ist also immerhin dann noch ein höhererer Nitrirungsgrad erreichbar, als mit dem Salpeter-Schwefelsäuregemisch 1:1 und dem Verhältniss von Cellulose zu Salpetersäure von 1:30.



Wie aus dem Verlaufe der Curven ersichtlich ist, nimmt auch bei dem Säureverhältnisse 1:3 bei zunehmender Verdünnung der Stickstoffgehalt in derselben Weise ab wie bei dem Verhältniss 1:1. Auch hier vermögen Säuregemische mit einem Unterschiede im Wassergehalte von nur 1—2 Proc. schon erheblich verschiedene Producte hervorzubringen.

Es wurden nun noch einige Versuche ausgeführt mit den Verhältnissen von Salpeter-

säure und Schwefelsäure 1:4 und 1:5 und dabei folgende Resultate erhalten.

Tab. VIII.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Verhältniss von HNO ₃ zu H ₂ SO ₄	Verhältniss von Cellulose zu HNO ₃
1	192,65	12,08	163		1:30
2	179,10	11,23	153	1:3,8	
3	187,58	11,76	156		1:12
4	175,23	10,99	151		
5	198,32	12,43	167		1:30
6	185,89	11,66	158	1:5	
7	168,00	10,53	140		1:8
8	149,12	9,35	—		

Zusammensetzung der angewandten Nitrigemische:

Tab. IX.

Versuch	1 u. 3	2 u. 4	5	6	7	8
H ₂ SO ₄ . .	63,84	62,52	67,60	66,37	64,85	64,11
HNO ₃ . .	16,96	16,46	13,66	13,04	14,90	13,62
H ₂ O . .	19,20	21,02	18,74	20,59	20,25	22,27

Die Resultate mit dem Säureverhältnisse 1:3,8 sind fast identisch mit jenen des Verhältnisses 1:3; die Erhöhung des Nitrirungsgrades ist minim und es sind daher in der graphischen Darstellung diese Versuche gar nicht aufgezeichnet worden. Die Herabsetzung des Verhältnisses von Cellulose zu Salpetersäure hat denselben Effect wie oben.

Steigt die Menge der Schwefelsäure auf das Fünffache von derjenigen der Salpetersäure, so tritt, im Vergleich mit dem Verhältnisse 1:3 eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes von etwa 4 ccm NO ein. (Curvenabschnitt 3.) Daraus ist zu ersehen, dass die den Nitrirungsgrad erhöhende Wirkung der Schwefelsäure ziemlich begrenzt ist. Sie tritt hauptsächlich hervor bei Steigerung des Verhältnisses von 1:1 auf 1:3; ist aber die Schwefelsäure einmal in diesem Überschusse vorhanden, so vermag eine weitere Steigerung desselben das Resultat nur noch in geringem Maasse zu beeinflussen.

Der Stickstoffgehalt nimmt sehr stark ab, wenn bei dem Säuregemisch 1:5 das Verhältniss von Cellulose zu Salpetersäure von 1:30 auf 1:8 herabgesetzt wird. (Curvenstück 4.)

Alle diese Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, und die Nitrirungsdauer betrug 24 Stunden. Mit je einem Nitrigemische der Säureverhältnisse 1:3, 1:3,8, 1:5 wurden nun noch Nitrirungen bei erhöhter Temperatur ausgeführt. Durch zweistündige Einwirkung bei 35° konnten dieselben Producte erhalten werden wie unter den obigen Bedingungen. Der Stickstoffgehalt war gleich oder um ein ganz wenig höher.

¹⁴⁾ Curvenabschnitt 2.

Nach den Ergebnissen dieses Abschnittes ist die wichtigste Rolle beim Nitrierungsvorgange unbedingt dem Wasser zuzuschreiben. Beim Arbeiten nach Vorschriften zur Erhaltung eines bestimmten Nitrierungsproductes ist also hauptsächlich darauf zu achten, dass in dem Säuregemische der richtige Wassergehalt vorhanden ist. In Bezug auf den Gehalt von Schwefelsäure ist eine so peinliche Genauigkeit weniger nothwendig, insbesondere bei einem grösseren Überschuss an solcher, da die Resultate durch diesen Factor nur in geringer Weise beeinflusst werden.

Daran anschliessend soll noch eine Versuchsreihe erwähnt werden, bei der das Verhältniss von Salpetersäure zu Wasser genau constant gehalten und die Schwefelsäuremenge variiert wurde. Die Resultate sind also nur als auf der Wirkung der Schwefelsäure beruhend zu betrachten. Diese ist auf zwei Ursachen zurückzuführen: einmal auf den absoluten Einfluss der Schwefelsäure, dann aber auch auf die durch Zugabe von Schwefelsäure bewirkte Verminderung des procentualischen Wassergehaltes. Diese beiden Wirkungen summiren sich in ihrem Effecte; dass aber der indirekten der Hauptantheil zuzuschreiben ist, ist nach den Resultaten des letzten Abschnittes mit Sicherheit anzunehmen.

Die angewandte Salpetersäure hatte das spec. Gew. 1,40; das Verhältniss $HNO_3 : H_2O$ ergab sich nach der Analyse = 184 : 100. Gleiche Gewichte dieser Säure wurden nun mit wechselnden Mengen von concentrirter Schwefelsäure versetzt. Dabei war aber zu berücksichtigen, dass durch diese Schwefelsäure, die 94,91 proc. war, wieder Wasser in das Nitrigemisch hineingebracht wurde. Dies wurde compensirt durch berechneten Zusatz der Menge einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50, so dass also das Verhältniss HNO_3 zu H_2O durchweg constant war, und die Resultate dieser Nitrigemische geben uns daher ein Bild von der, wenn auch hauptsächlich indirekten, Wirkung der Schwefelsäure.

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt und die Nitrierungsdauer betrug 24 Stunden. Bis zu einem Gehalte von etwa 33 Proc. Schwefelsäure konnte auf diese Weise keine vollständige Nitrierung erreicht werden; es blieb immer noch unveränderte Cellulose. Es schien uns dies Anfangs für die Untersuchung kein Hinderniss zu sein. Durch die Stickstoffbestimmung des Gemisches und aus der Bestimmung der unveränderten

Cellulose mit Natriumäthylat sollte der Stickstoffgehalt des Nitroproducts auf indirecte Weise ermittelt werden; auf diese Weise hofften wir die niedrigste erhaltbare Nitrierungsstufe zu ermitteln und eventuell in Zusammenhang damit einen Minimalwerth für das Molekulargewicht der Cellulose zu finden.

Die Cellulosebestimmungen stellten sich aber als ungenau heraus; bei Bestimmungen an demselben Producte ergaben sich Differenzen von 5—10 Proc. Diese sind wohl zurückzuführen auf die Anwesenheit von Oxycellulose. Durch die Einwirkung der verdünnten Säuren wird die Cellulose — wie schon bei der ersten Versuchsreihe beobachtet wurde — ganz oder theilweise in Oxycellulose übergeführt. Durch die allerdings nur schwach alkalische Natriumäthylatlösung muss dann ein Theil der nicht nitriten Cellulose in Lösung gegangen sein, und es fallen in Folge davon die Bestimmungen der Cellulose zu niedrig aus. Die übrigen Methoden zur Cellulosebestimmung würden natürlich noch weniger zum Ziele führen, da bei diesen noch stärker alkalische Ingredienzien, wie alkoholische Natronlauge und Natriumstannat, zur Anwendung gelangen.

Um über diese neben der Nitrierung auftretende oxydirende Wirkung einen genaueren Aufschluss zu erhalten, wurde versucht die Bildung von Oxycellulose bei verschiedenen Nitrigemischen quantitativ zu verfolgen, und zwar durch die Bestimmung der Anziehungskraft gegenüber basischen Farbstoffen. Es wurden jeweilen 0,5 g Substanz mit 150 ccm einer 5% Methylenblaulösung eine Stunde lang in einem mit Uhrglas bedeckten Bechergläse auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten 100 ccm abgegossen und der Verlust an Methylenblau im Colorimeter von Lummer und Brodhun durch Vergleich mit 100 ccm der Stammlösung ermittelt. Bei grossem Gehalt an Oxycellulose musste diese auf 0,25 bis 1,125 % verdünnt werden.

1 g reine Cellulose fixierte 0,0012 g Methylenblau. Die Producte der in Tab. III angeführten Versuche ergaben die folgenden Resultate:

Tab. X.

Versuch	Methylenblau fixirt von 1 g Subst.
1	0,0010 g
2	0,0009 -
3	0,0011 -
6	0,0021 -
8	0,0036 -
11	0,0120 -

Nach diesen Versuchen würde bei den concentrirten Säuregemischen eine neben der Nitrirung einhergehende Bildung von Oxy cellulose nicht eintreten, indem die erhaltenen Producte im Vergleich mit der Cellulose keine erhöhte Anziehungskraft zu Methylenblau zeigen. Die letztere wird also durch die Einführung von NO_2 -Gruppen in das Cellulosemoleköl nicht verändert; das Ansteigen dieser Fähigkeit bei Anwendung von verdünnten Säuregemischen ist demnach lediglich auf eine secundäre Wirkung dieses Gemisches, nämlich auf die Bildung von Oxy cellulose zurückzuführen.

Ein analoges Verhalten wurde bei den Producten der letzterwähnten Versuchsreihe beobachtet. Durch steigenden Zusatz von Schwefelsäure zu der Salpetersäure 1,4 wird die Affinität der betreffenden Producte zu Methylenblau vergrössert; sie erreicht ein Maximum (Fixirung von 0,0123 g) bei einem Nitrirgemisch mit 26 Proc. Wasser (entspricht auch demjenigen in Versuch 11, Tab. III) und nimmt dann bei weiterer Concentrirung der Nitrirgemische durch Zusatz von Schwefelsäure wieder ab.

Die mit den **verdünnten** Säuregemischen zu erhaltenen Producte sind also eigentlich anzusehen als Nitrooxy cellulosen resp. Gemische von Nitrocellulosen mit Nitrooxy cellulosen.

Vor Kurzem ist auch von anderer Seite darauf hingewiesen worden. Nach Dr. Brönner¹⁵⁾, wie auch nach Leo Vignon¹⁶⁾ soll aber im Gegensatz zu unseren Versuchen eine Bildung von Oxy cellulose auch bei den concentrirten Säuregemischen statt finden. Vignon bestimmte das Reductionsvermögen seiner Producte gegenüber Fehling'scher Lösung und fand dasselbe ungefähr gleich gross bei nitrirter Cellulose wie bei nitrirter Oxy cellulose; auch sei es unabhängig vom Nitrirungsgrade. Die reducirende Wirkung geht also nicht parallel mit der Anziehungskraft gegenüber basischen Farbstoffen, und es ist daher kaum wahrscheinlich, dass diese beiden Erscheinungen auf dieselbe Ursache, einen Gehalt an Oxy cellulose, zurückzuführen seien. Bei Behandlung unserer eigenen in Tab. X angeführten Producte mit Schiff'schem Reagens (einer mittelst schwefliger Säure entfärbten Fuchsinlösung) zeigte sich allerdings, dass die Intensität der Rothfärbung derselben, welche auf das Vorhandensein von Aldehydgruppen zurückgeführt wird, in der gleichen Weise zu-

nahm, wie die Anziehungskraft gegenüber Methylenblau. Diese allerdings nur qualitativen Versuche deuten darauf hin, dass die Bildung von Aldehydgruppen bei concentrirten Säuregemischen sehr gering ist, dass sie aber ebenso wie die Methylenblau-Reaktion mit der Verdünnung der Nitrirsäuren zunimmt.

Wenn nun das Reductionsvermögen der Producte ausschliesslich auf dem Vorhandensein von Aldehydgruppen beruhte, so müsste es in derselben Weise wie die obigen Reactionen bei den verschiedenen Nitrirgemischen variiren. Da aber Vignon eine Verschiedenheit der Art nicht gefunden hat, so kann auch das Reductionsvermögen nicht im geraden Verhältnisse zu den Aldehydgruppen, d. h. zur Oxy cellulose, stehen. Wir müssen deshalb an unserem Schlusse festhalten, dass bei Anwendung von concentrirten Säuregemischen so gut wie gar keine Bildung von Oxy cellulose eintritt.

Bei Anwendung von Salpetersäure 1,4 allein, also schon ohne Zusatz von Schwefelsäure, tritt bereits eine theilweise Nitrirung ein. Oxy cellulose wird dabei noch sehr wenig gebildet (0,0018 g Methylenblau pro 1 g). Die in diesem Falle ausgeführten Cellulosebestimmungen können daher als annähernd richtig angenommen werden; sie zeigten auch unter sich eine ziemlich gute Übereinstimmung, während bei grösserem Gehalt an Oxy cellulose Unterschiede bis zu 10 Proc. auftreten. Der Cellulosegehalt ergab sich = 62,87 Proc; 1 g des Gemisches entwickelt 23,73 ccm NO, und es berechnet sich daraus der Stickstoffgehalt des reinen Nitrirungsproductes für sich = 63,92 ccm NO = 4,00 Proc. N. Es würde dies einer Dimitrocellulose ($C_{24} \dots$) entsprechen, deren theoretischer Stickstoffgehalt = 3,96 Proc. ist. Da diese Nitrirungsstufe von anderer Seite bis jetzt noch nicht erhalten worden ist, so wurde versucht dieselbe von der Cellulose wirklich zu isolieren, um den Stickstoffgehalt auch auf directem Wege zu ermitteln. Lösungsversuche mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schlugen jedoch fehl. Die Löslichkeit wird eben durch den grossen Gehalt an unveränderter Cellulose sehr erschwert. Es wurde auch versucht durch wiederholte Behandlung dieses Nitrirungsproductes mit Salpetersäure von 1,4 die noch unveränderte Cellulose ebenfalls in den gewünschten Nitrirungsgrad umzuwandeln, aber ebenfalls ohne Erfolg. Selbst nach dreimaliger Wiederholung blieb der Stickstoffgehalt fast constant, die Menge der unveränderten Cellulose also ebenfalls¹⁷⁾.

¹⁵⁾ Jahresbericht 1900 der industriellen Gesellschaft v. Mülhausen i. E.

¹⁶⁾ Comptes rendus, 10. Sept. 1900.

¹⁷⁾ Auch nach 8 maliger Wiederholung war der Stickstoffgehalt kaum verändert, dagegen muss eine andere Wirkung auf die Cellulose vor sich ge-

Bei Zusatz von 5 Proc. Schwefelsäure zu der Salpetersäure 1,4 nimmt die Bildung von Oxy cellulose um mehr als das Doppelte zu. In Folge dessen wird auch die Cellulosebestimmung ungenauer, und es zeigten sich Unterschiede im Cellulosegehalt bis zu 5 Proc. Wird die höhere der so erhaltenen Zahlen (58,04 Proc.) als die richtigere angenommen (der Rückstand erwies sich als stickstofffrei), so ergibt sich daraus und aus dem Stickstoffgehalt des Gemisches (34,24 ccm NO) derjenige des reinen Nitrirungsproduktes = 81,62 ccm NO = 5,12 Proc. N. Der theoretische Stickstoffgehalt einer Trinitrocellulose ($C_{24} \dots$) wäre 5,36 Proc. Es wäre auch dies eine bis jetzt noch nicht erhaltene Nitrirungsstufe. Wegen der unvermeidlichen Ungenauigkeit der Cellulosebestimmung ist aber dieses Resultat natürlich nur angenähert. Versuche, das Nitrirungsproduct zu isoliren, schlugen auch hier fehl.

Durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure wurden zunächst wiederum Gemische von Nitrocellulosen mit unveränderter Cellulose erhalten. Aus obigem Grunde übergehen wir diese Versuche hier und gehen direct zu jenen über, die cellulosefreie Produkte lieferten.

Tab. XI.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit in Aether-Alk.	Ausbeute	$H_2 SO_4$	HNO_3	$H_2 O$
1	147,78	9,27	14,22	134	41,86	35,82	22,32
2	164,50	10,32	92,30	142	38,47	40,19	21,34
3	171,57	10,76	98,24	151	40,83	38,72	20,45
4	175,78	11,02	98,90	153	42,92	37,40	19,68
5	195,00	12,23	99,58	155	48,03	34,18	17,79
6	203,71	12,77	99,82	166	49,37	33,38	17,25
7	207,70	13,02	99,32	165	50,71	32,50	16,79
8	209,10	13,11	7,65	167	52,81	31,27	15,92
9	214,62	13,45	2,63	173	54,92	30,06	15,02

Das Verhältniss der Cellulosemenge zu der im Nitrirgemisch enthaltenen Salpetersäure war etwa 1 : 25. In dem in Versuch 1 erhaltenen Producte war im polarisierten Lichte keine unveränderte Cellulose mehr nachweisbar. Da aber die Structur desselben zum grössten Theil zerstört war, so konnte aus dieser Beobachtung nichts Sichereres geschlossen werden. Mit Jod und Schwefelsäure trat zunächst Braunfärbung ein, erst allmählich eine schwache Bläuing. Es schienen also doch noch geringe Mengen Cellulose vorhanden zu sein. Die Stickstoffbestimmung ergab 147,78 ccm NO. Zur Isolirung des reinen Nitrirungsproduktes benutzten wir eine von Dr. Brönnert gefundene Eigenschaft der Nitrirungsstufen unterhalb der Oktonitro-

gangen sein, indem das Product mit Jod allein, schon ohne Zusatz von Schwefelsäure, Blaufärbung zeigte.

cellulose, nämlich ihre Löslichkeit in einem 4 Proc. Chlorcalcium enthaltenden Alkohol von 95 Proc. Mit diesem Gemisch liessen sich in der Kälte etwa 10 Proc. extrahiren, bei Behandlung am Rückflusskühler noch weitere 35 Proc. Das ausgefällt Product zeigte einen Stickstoffgehalt von 148,68 ccm NO, der sich von demjenigen des ursprünglichen Materials nur um 0,07 Proc. unterscheidet. Es können also nur noch Spuren von Cellulose vorhanden gewesen sein. Der in Ätheralkohol unlösliche Theil hat genau den Stickstoffgehalt der Hexanitrocellulose, wiederum ein Beweis für die Unlöslichkeit dieser Nitrirungsstufe.

Versuche 2—5 liefern die Gruppe der Collodionwollen, d. h. die Nitrirungsstufen zwischen Hepta- und Enneanitrocellulose.

Ein Product genau vom Stickstoffgehalt der Dekanitrocellulose und mit vollständiger Löslichkeit ergab Versuch 6. Die Frage über die Löslichkeit dieser Nitrirungsstufe ist schon öfters erörtert worden. Eder bezeichnet sie als löslich, Vieille als unlöslich; auch Lunge und Weintraub haben nur eine unlösliche Dekanitrocellulose erhalten. Es zeigt dieser Fall wiederum, dass die Frage nach der Löslichkeit einer Nitrirungsstufe in dieser einfachen Form keiner Antwort fähig ist, und dass der Stickstoffgehalt allein über die Löslichkeitsverhältnisse im Allgemeinen keinen sicheren Aufschluss zu geben vermag. Die vielen einander widersprechenden Angaben in Bezug auf die Löslichkeit bestimmter Nitrirungsstufen röhren zum Theil daher, dass Producte als Nitrocellulosen bezeichnet werden, die eigentlich gar keine solchen sind, nämlich solche, bei deren Darstellung eine Lösung in Säure vorausgegangen ist, oder die erhalten werden durch Abbau höherer Nitrirungsstufen mit alkoholischem Kali. Aber auch bei Beiseitelassung dieser Producte finden wir noch weitere Complicationen, selbst bei der gewöhnlichen Art der Nitrirung mit Salpetersäure bez. Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die von Vieille durch Nitrirung mit reiner concentrirter Salpetersäure erhaltene Dekanitrocellulose ist unlöslich, ebenso die von Lunge und Weintraub mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure 10 : 1 dargestellte, während die in Versuch 6 resultirende, bei der ein verdünnteres Säuregemisch zur Anwendung gelangte, löslich ist. Es existiren also zwei Formen der Dekanitrocellulose, eine lösliche und eine unlösliche.

Es steht dies in Übereinstimmung mit den Versuchen von Sir H. Roscoe, dem es bei Anlass des bekannten Cordit-Processe ebenfalls gelungen ist, eine lösliche sowie

eine unlösliche Nitrocellulose vom Stickstoffgehalt 12,8 Proc. darzustellen.

Versuch 7. zeigt, dass man in dieser Richtung sogar noch weiter gehen kann; er liefert ein Nitrirungsproduct mit einem Stickstoffgehalt von 207,7 ccm NO und vollständiger Löslichkeit. Es sind übrigens auch im Grossen schon lösliche Produkte vom Stickstoffgehalt der Dekanitrocellulose und darüber erhalten worden¹⁸⁾. Diese haben Bedeutung für die Fabrikation der Sprenggelatine und anderer Sprengstoffe, bei denen es darauf ankommt, lösliche Nitrirungsstufen mit möglichst hohem Stickstoffgehalt zu gewinnen. Eine Besprechung im Schoosse der New-Yorker Section der Society of Chemical Industry¹⁹⁾ zeigt uns aber, dass die Bedingungen zur Erhaltung dieser hoch nitrirten löslichen Produkte nicht allgemein bekannt sind; denn während daselbst von einer Seite die vor wenigen Monaten gelungene Darstellung einer löslichen Nitrocellulose mit 12,9 Proc. Stickstoff als Neuigkeit constatirt wird, behauptet man von anderer Seite, dass dies mit keinen Schwierigkeiten verbunden sei und dass man daselbst schon lösliche Produkte mit 13,2 Proc. N erhalten habe.

Bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure nahm dann die Löslichkeit rasch wieder ab. Versuch 9. ergab eine elffach nitrirte Cellulose. Dieses Resultat ist deshalb sehr auffallend, weil das zur Verwendung gelangte Nitrirgemisch einen Wassergehalt von 15 Proc. aufweist, die Endekanitrocellulose sonst aber nur mit den ganz concentrirten Säuregemischen zu erzielen ist. Dies veranlasste uns in dieser Richtung weiter zu gehen und es gelang denn auch dabei den Stickstoffgehalt noch zu steigern. Wir kommen damit zu der Frage:

C. Über den höchsten mittelst Salpeter-Schwefelsäure erreichbaren Nitrirunggrad der Cellulose.

In der Litteratur sind darüber widersprechende Angaben vorhanden.

Eder²⁰⁾ erhielt mit einem Gemische von 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure ein Product, das nach Entfernung der niedrigeren Nitrirungsstufen durch Auswaschen mit Ätheralkohol einen Stickstoffgehalt von 13,74—13,91 Proc. aufwies, und er betrachtet dasselbe als nahezu reines Cellulosehexanitrat ($C_{12} \cdot .$), also nach

¹⁸⁾ H. C. Aspinwall berichtet, dass er eine lösliche Nitrocellulose dargestellt habe mit 12,91 Proc. N. (Moniteur scientifique 1900, 829.)

¹⁹⁾ Journal of the Society of chemical Industry 1900, 315.

²⁰⁾ Berliner Berichte 13, 176.

unserer Bezeichnungsweise Dodekanitrat, dem ein theoretischer Stickstoffgehalt von 14,14 Proc. zukommt.

Vieille²¹⁾, sowie auch Vignon²²⁾ gelangten unter ganz ähnlichen Bedingungen zu Producten mit nur 213—214 ccm NO (13,4 Proc. N), was etwa einer elffach nitrirten Cellulose entsprechen würde, und sie halten dies für den höchsten erreichbaren Nitrirungsgrad. Nach Guttmann wäre aber dieser Stickstoffgehalt selbst bei der Arbeit im Grossen schon zuweilen um ein Geringes überschritten worden (bis zu 13,6 Proc. N); er befürwortet daher die Annahme von Eder, wonach man durch Salpeterschwefelsäure bis zu Dodekanitrat kommen könne, Lunge und Weintraub, die mit zahlreichen Verhältnissen von concentrirter Schwefelsäure zu rauchender Salpetersäure arbeiteten, kamen dabei nicht höher als Vieille, nämlich im Maximum auf 214,4 ccm NO. Mit Salpetersäure und Phosphorperoxyd dagegen erhielten sie ein Product, das sich der Hexanitrocellulose sehr annäherte, mit 13,87 Proc. N.

Die Weiterführung der im letzten Abschnitt beschriebenen Versuchsreihe ergab nun folgende merkwürdige Resultate.

Tab. XII.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Aus- beute	Nitrirungsgemisch		
				H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O
1	217,26	13,62	173	60,00	27,43	12,57
2	219,28	13,75	174	62,10	25,79	12,11
3	220,66	13,83	175	62,95	24,95	12,10
4	219,34	13,75	175	63,72	25,31	10,97
5	218,73	13,71	175	64,56	24,65	10,79

Es wurden also jetzt Producte erzielt, die sich dem Stickstoffgehalte der wirklichen Hexanitrocellulose (14,14 Proc.) mehr als alle früheren durch Salpeterschwefelsäure direkt erhaltenen nähern, nämlich bis 13,83 Proc. Das Auffallende ist aber, dass dies nicht mit den concentrirtesten Säuregemischen gelang, sondern dass vielmehr die zu den höchsten Stickstoffgehalten führenden Säuregemische relativ viel Wasser enthielten. Unsere Versuche zeigen also nicht nur, wie man ohne Weiteres, d. h. ohne die technisch doch nicht durchführbare Behandlung des Nitrirungsproductes mit Lösungsmitteln, zu höheren als den bisher erreichten Stickstoffgehalten kommen kann, sondern auch, dass dies mit nicht ganz concentrirten Säuregemischen, also auf verhältnissmäßig billigem Wege, erreicht wird.

Die Wichtigkeit dieses Ergebnisses forderte zu weiterer Controle auf, welche auf folgende

²¹⁾ Comptes rendus 1882, 132.

²²⁾ Comptes rendus 1898, 6. Juni.

Weise angestellt wurde. Ein Gemisch von Salpetersäure 1,5 und Schwefelsäure 1,82, worin das Verhältniss der beiden Säuren zu einander dasselbe wie bei den vorigen Versuchen war, wurde mit verschiedenen Mengen von Wasser verdünnt. Die Nitrirungen mit solchen Gemischen ergaben folgende Resultate:

Tab. XIII.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Aus- beute	Nitrirungsgemisch		
				H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O
1	219,44	18,76	—	25,28	68,02	6,70
2	218,95	18,72	173	64,55	26,55	8,88
3	221,98	18,92	173	68,35	25,31	11,34

Es konnte also auch hier bei einem Wassergehalte von 11,34 Proc. ein Stickstoffgehalt nahe dem der Dodekanitrocellulose erreicht werden, nämlich 221,98 ccm NO = 18,92 Proc. N. Dies ist wohl das höchste, je durch directe Nitrirung, ohne Auswaschen des in Ätheralkohol löslichen, erhaltenen Nitrirungsproduct der Cellulose, das unbedingt grossenteils aus zwölffach nitrirter Cellulose ($C_{24} \dots$) besteht, und demnach ist nunmehr sicher nachgewiesen, dass zwölffach nitrierte Cellulose mit Salpeter-Schwefelsäure, nicht nur mit Salpetersäure und Phosphorpentoxyd erhalten werden kann.

Nach einigen Monaten war der Stickstoffgehalt einer feucht aufbewahrten Probe dieses Productes auf 13,5 Proc. gesunken. Diese höchste Nitrirungsstufe erwies sich überhaupt als nicht beständig. Bei Wiederholung der Versuche zur Darstellung derselben gelangten wir ohne Weiteres wieder zu Stickstoffgehalten von 13,6—13,8 Proc. Gewöhnlich zeigte aber nur die erste Analyse diese Werthe; bei den folgenden, nach weiterer Aufbewahrung im Exsiccator ausgeführten, wurde meist 13,5 erhalten, und dieser Stickstoffgehalt, der Endekanitrocellulose entsprechend, bleibt dann vollkommen constant, was einen weiteren Grund für Annahme der Formel $C_{24} \dots$, statt $C_{12} \dots$ abgibt. Auch beim Aufbewahren der hochnitriten Producte unter Wasser trat nach kurzer Zeit Zersetzung ein, wie die saure Reaction des Wassers zeigte.

Man könnte hiernach vielleicht meinen, dass die von uns nachgewiesene Möglichkeit, durch directe Nitrirung ungewöhnlich hochnitritete Cellulosen zu erzielen, keinen praktischen Werth habe, da diese Producte nicht genügend stabil sind und ihr Stickstoffgehalt schnell auf einen etwas niedrigeren, auch sonst allerdings früher nicht ganz leicht erhaltenen Werth herabsinkt. Aber zum Mindesten wird die Praxis aus unseren Versuchen doch den Schluss ziehen können und

müssen, dass man die höchsten praktisch erreichbaren Nitrirungsgrade nicht durch Anwendung der concentrirtesten Säuregemische, sondern gerade bei einem nicht zu niedrigen Wassergehalte der letzteren erreicht.

Das Verhältniss von Schwefelsäure zu Salpetersäure war bei den vorigen Versuchen 2,50 bis 2,52; durch die folgenden Versuche sollte nun ermittelt werden, ob eine Veränderung dieses Verhältnisses in bestimmten Grenzen die eben erhaltenen günstigen Resultate zu beeinflussen vermöge. Auch hier wurden die Mengen des Wassers in systematischer Weise variiert.

1. Verhältniss der Schwefelsäure zur Salpetersäure = 3,3 : 1.

Tab. XIV.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Aus- beute	Nitrirungsgemisch		
				H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O
1	215,70	18,58	176	75,33	22,80	1,87
2	215,54	13,51	175	74,16	22,12	3,72
3	216,50	13,57	—	72,97	21,63	5,40
4	217,53	13,64	177	69,90	20,45	9,65
5	217,10	13,61	176	68,31	20,49	11,20
6	211,32	18,25	172	67,43	19,37	13,20

Die Nitrirgemische zu diesen Versuchen, sowie zu den in der folgenden Tabelle angegebenen wurden dargestellt durch Mischung von stärkster Salpetersäure (1,5) mit 25 proc. Oleum und Schwefelsäuremonohydrat; unter steigender Verdünnung dieser Grundgemische mit Wasser.

2. Verhältniss der Schwefelsäure zur Salpetersäure = nahe an 2 : 1.

Tab. XV.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Aus- beute	Nitrirungsgemisch		
				H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O
1	217,35	13,62	176,5	67,32	32,53	0,15
2	216,38	13,57	175	65,41	31,34	3,25
3	217,50	13,63	176	68,75	30,80	5,45
4	218,28	13,68	176	70,68	29,31	10,01

Auch hier sind also bei einem Wassergehalte von 10—11 Proc. sogar noch etwas höher nitritete Producte erhalten worden, als mit den concentrirten Gemischen; es scheint also bei diesen letzteren bereits wieder eine theilweise Verseifung des Esters einzutreten. Dem gegen unsere Ergebnisse etwa zu machenden Einwurfe, dass unsere Stickstoffbestimmungen in Folge eines ungenügenden Auswaschens der Salpetersäure zu hoch aus gefallen seien, könnten wir schon dadurch begegnen, dass bei dem von uns ausgeführten gründlichen Auswaschen ein quantitativ nachweisbarer Rückhalt an Salpetersäure nicht denkbar erscheint. Wir können einen der-

artigen Einwurf aber auch durch Folgendes entkräften. Die Nitrirung mit dem in der Technik üblichen Gemisch von 3 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure ergab bei genau gleicher Behandlung des Productes mit kaltem, dann mit heissem Wasser, wie es bei allen oben angeführten Versuchen geschah, einen Stickstoffgehalt von 13,46 Proc., d. h. nicht höher als den der unter diesen Umständen sicher zu erwartenden Endekanitrocellulose. Bei der von uns ausgeführten Waschprocedur wird die Säure also in der That vollständig entfernt, und eine Täuschung bei der Stickstoffbestimmung in Folge zurückgebliebener Nitritsäure ist also ausgeschlossen.

Ausser dem Säureverhältniss kommen bei der Nitrirung noch andere Verhältnisse in Betracht.

Durch Erhöhung der Temperatur kann die Nitrirungsdauer bedeutend abgekürzt werden. Bei der Nitrirung bei erhöhter Temperatur steigt der Stickstoffgehalt bis zu einem bestimmten Maximum und nimmt dann bei weiterer Einwirkung der Säuren wieder ab. Es muss daher in jedem Falle die günstigste Nitrirungszeit für eine bestimmte Temperatur ermittelt werden. Im Folgenden ist dies mit dem oben gebrauchten Säuregemisch B für die Temperatur von 32° geschehen. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, ist das Maximum des Stickstoffgehaltes nach einstündiger Nitrirung erreicht worden. Auf diese Weise kann also in kürzester Zeit und mit billigeren, als den üblichen hoch concentrirten Nitrigemischen eine Schiessbaumwolle von 13,50 Proc. Stickstoff erhalten werden.

Tab. XVI.

Nitrirungs-dauer	Temperatur	ccm NO pro 1 g	Proc. N
5 Min.	32°	211,68	13,27
15 -	-	214,29	13,44
30 -	-	214,80	13,47
60 -	-	215,28	13,50
120 -	-	213,74	13,40

Mit demselben Säuregemische wurde noch ein Versuch ausgeführt, bei welchem bei der Reinigung des Nitrirungsproductes jede Verwendung heissen Wassers vermieden wurde, um wo möglich auf diese Weise den Stickstoffgehalt noch zu steigern. Nach $\frac{1}{2}$ -tägiger Behandlung mit kaltem Wasser wurde die Schiessbaumwolle in eine 1 proc. Sodalösung gelegt ($\frac{1}{2}$ Std.) und hierauf wieder tüchtig mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen. Es ergab sich ein Stickstoffgehalt von 216,46 ccm NO = 13,53 Proc. Stickstoff,

also doch nicht höher als bei heissem Auswaschen. Für die Praxis ist aber das Auswaschen mit kochendem Wasser ohnehin unvermeidlich, da sonst eine genügende Stabilität nicht zu erreichen ist. Das nach Obigem erhaltene Product explodirte nämlich schon bei 150°, trotzdem durch die Behandlung mit Sodalösung die Gegenwart freier Mineralsäuren ausgeschlossen war. Wiederum ein Beleg dafür, dass die Stabilisirung der Schiessbaumwolle nicht allein auf die Entfernung von etwa noch anwesenden Spuren von Säuren zurückzuführen ist.

[Fortsetzung folgt.]

Verbesserungen in der Aceton-Fabrikation.

Von Dr. C. Bechert.

Bei dem Verfahren der trockenen Destillation werden die Ausbeuten in nicht geringem Maasse dadurch herabgedrückt, dass das Product trotz Anwendung eines Rührwerks oder Verwendung von Kesseln mit doppelwandigem Boden eine ungewünschte weitergehende Zersetzung erleidet, indem sich die Masse infolge Überhitzung der Kesselwände fest an letztere ansetzt. Durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf in das Reactionsgut kann dieser Fehler ganz wesentlich verringert werden; auch wird außerdem eine bessere Durchmischung des Körpers sowie ein schnellerer Transport des Reactionsproductes erreicht. Die Temperatur des Wasserdampfes und die Art der Einführung muss der Natur der betreffenden Körper entsprechend von Fall zu Fall geändert werden.

Seit langem schon wird in der Theer- und Erdölindustrie überhitzter Wasserdampf behufs Wärmezufuhr erfolgreich angewendet, und zwar da wo es gilt, einer Überhitzung der Kesselwände durch freies Feuer zu begegnen.

Auch bei der Darstellung von Ketonen, z. B. dem Dibenzylketon aus phenylessigsaurer Kalk und dem Aceton aus holzessigsaurer Kalk, ist die Verwendung von überhitztem Wasserdampf vom besten Erfolg begleitet. Speciell bei der Destillation des holzessigsauren Kalkes treten infolge ungleichmässiger Erhitzung resp. Überhitzung soviel verschiedene Reactionsproducte auf, dass die dadurch bedingte geringe Ausbeute an aldehydfreiem Aceton oft die Rentabilität der Anlage in Frage stellte. Auch die Verwendung von Kesseln, die mit Blei gefüllten doppelten Boden haben, und die gleichzeitige Verwendung eines Rührwerkes und von Dampf von geringer Spannung, oberhalb des Reactionsgutes lediglich als Träger der