

letzten willkürlich vereinfacht und rechtwinklig wiedergibt. Nicht weniger als 41 diesbezügliche Thatsachen sind dann in diesem Schema enthalten, und zwar:

1. Das Auftreten von Chlornatrium und den 14 in der Figur enthaltenen Mineralien nebeneinander.

2. Jede Grenzlinie zwischen zwei Salzfeldern weist auf die Möglichkeit des Vorkommens nebeneinander hin, so z. B. Carnallit mit Sylvian, nicht mit Glaserit. Die Figur enthält 17 derartige Combinationen.

3. Über die Kalksalze, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, enthält die Figur überdiess 10 Andeutungen, so z. B. dass Syngenit neben Sylvian, Glauberit neben Astrakanit u. s. w. auftreten kann.

— Gyps ( $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )

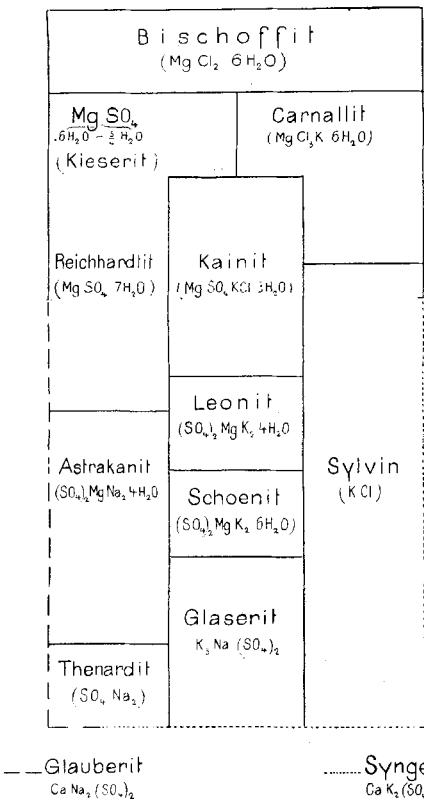


Fig. 5.

Hinzugefügt sei schliesslich, dass Kieserit wahrscheinlich ebenfalls bei  $25^{\circ}$  auftritt, dass jedoch dieses Auftreten sowie das Existenzgebiet durch die hier in hohem Grad sich geltend machenden Verzögerungerscheinungen noch nicht festgestellt sind. Thatsächlich wurden bei L und M in der Figur 3 zwei niedere Magnesiumsulfathydrate mit resp. fünf und vier Molekülen Wasser gebildet und ging die Wasserentziehung bei  $25^{\circ}$  noch weiter.

## Beiträge zur Kenntnis der Nitrocellulosen.

Von G. Lunge und J. Bebie.

[Fortsetzung von S. 515.]

### D. Über die Löslichkeit der Nitrocellulosen in Ätheralkohol.

Die löslichen Nitrierungsstufen der Cellulose spielen in verschiedenen Industrien eine wichtige Rolle und zwar kommen dabei hauptsächlich Okto- und Enneanitrocellulose in Betracht. Wie wir gesehen haben, bedeuten aber diese beiden Nitrierungsstufen nicht die Grenzen der Löslichkeit; es wurden lösliche Producte erhalten bis fast zu der Heptanitrocellulose hinunter, und bis über Dekanitrocellulose hinaus. Diese Grenzfälle sind natürlich schwieriger zu erreichen, als die in der Mitte liegenden, weil man durch ganz geringe Abweichungen in den Nitrigemischen Gefahr läuft, etwas von niedrigeren resp. höheren unlöslichen Nitrierungsstufen mit hinein zu bekommen. Kommt daher der Stickstoffgehalt nicht in Betracht und kommt es bloss darauf an, ein vollständig lösliches Product zu erhalten, so zielt man am besten auf Producte mit 174—184 ccm NO hin. Diese Nitrocellulosen werden als in Alkohol unlöslich bezeichnet; die von uns erhaltenen waren denn auch unlöslich in 95 proc. Alkohol, in absolutem Alkohol erwiesen sie sich aber löslich, unlöslich dagegen in absolutem Äther. Daraufhin könnte man geneigt sein, in dem Gemische von Äther und Alkohol den letzteren als das eigentlich lösende Agens zu betrachten. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Löslichkeit in absolutem Alkohol nicht parallel mit jener in Ätheralkohol geht; von der Enneanitrocellulose an aufwärts nimmt die erstere wieder rasch ab, bei einem Product mit 192 ccm NO betrug sie nur noch 70 Proc. und sank bei der in Ätheralkohol vollständig löslichen Form der Dekanitrocellulose auf 1,3 Proc. hinunter.

Die früher erwähnten Löslichkeitsbestimmungen beziehen sich auf das Ätheralkoholgemisch 3 : 1. Es wurden nun noch einige Versuche darüber angestellt, wie weit man dieses Verhältniss variieren kann, ohne die Löslichkeit zu beeinträchtigen. (Das betreffende Product ergab 184 ccm NO.) Mit dem Gemisch von Äther und Alkohol 6 : 1 trat noch leicht vollständige Lösung ein; bei demjenigen von 9 : 1 wird die Löslichkeit bereits etwas erschwert; es lösten sich noch 95 Proc.; in einem Gemische von 12 Äther und 1 Alkohol lösten sich bei einmaliger Behandlung 92,1 Proc. Von den angewandten 1,044 g wurde also durch die 324 ccm Äther + 26 ccm Alkohol etwa 1 g gelöst. Auch daraus geht hervor, dass die

Lösung nicht allein auf den Alkohol zurückzuführen ist, denn 1 g Nitrocellulose würde sich auch in 26 ccm absolutem Alkohol nicht vollständig lösen können. Bei weiterer Veränderung des Alkoholgehaltes nimmt dann die Löslichkeit rasch ab; bei dem Mengenverhältniss 27:1 betrug sie noch 7,3 Proc. (bei einmaliger Behandlung von 1 g mit 350 ccm Ätheralkohol).

Umgekehrt wurde nun noch ermittelt, wie weit man mit der Verminderung des Äthergehaltes gehen kann. In dem Ätheralkoholgemisch  $\frac{1}{3}:1$  trat noch leicht vollständige Lösung ein, bei dem Verhältnisse  $\frac{1}{6}:1$  wurde sie bereits etwas erschwert; bei zweimaliger Behandlung lösten sich nur 93 Proc. Sank das Verhältniss auf  $\frac{1}{12}:1$ , so ging die Lösung sonderbarer Weise wieder leichter von Statten; schon bei einmaliger Behandlung konnten 96 Proc. extrahirt werden; selbst mit dem Gemische  $\frac{1}{24}:1$  wurden noch 95,6 Proc. gelöst. Daraus ersieht man, dass die Verminderung des Äthergehaltes die Lösung bedeutend weniger erschwert, als jene des Alkohols, und dass also dem letzteren allerdings die wichtigere Rolle bei der Lösung zuzuschreiben ist. Auch zeigen diese Versuche, in wie weiten Grenzen man die Mischungsverhältnisse verändern kann, ohne die Löslichkeit wesentlich zu beeinflussen; denn bei Gemischen von Äther und Alkohol im Verhältniss von  $\frac{1}{24}:1$  einerseits und 12:1 andererseits war die Löslichkeit noch vollkommen erhalten.

#### E. Formel von Kisniemsky.

Vor kurzem erschien eine Arbeit von Kisniemsky<sup>23)</sup>, worin versucht wird, an Hand der Bruley'schen Versuche die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Nitrigemische und den Eigenschaften der entsprechenden Nitrirungsproducte in einem einfachen Verhältnisse auszudrücken. Die Zusammensetzung des Nitrigemisches wird auf die Form:

$1\text{ N}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O} + a\text{ SO}_3\text{H}_2\text{O} + c\text{ H}_2\text{O}$   
gebracht und die Grösse:

$$(1+a) - c = \mu$$

die Charakteristik des Gemisches genannt. Die Nitrigemische mit  $\mu > 0$  sollen wenig lösliche, hoch nitritre Producte geben, diejenigen mit  $\mu < 0$  dagegen lösliche, und zwar jene, bei denen  $\mu$  nur um ein Geringes den Werth -1 übersteigt, Producte mit möglichst hohem Stickstoffgehalt.

Die von uns erhaltenen Resultate wurden nun auch in dieser Weise berechnet und sie zeigten sich im Allgemeinen mit obigem in

<sup>23)</sup> Mémorial des poudres et salpêtres. Tome X, 64.

Übereinstimmung. Ist aber  $\mu$  nahe an Null, so liefert uns dieser Werth (wie übrigens Kisniemsky selbst schon beobachtet hat) keinen Anhaltspunkt mehr; etwa zwischen -0,3 und +0,3 ist man ganz unsicher über die zu erwartenden Eigenschaften. Dieses Intervall schliesst aber gerade eine Anzahl wichtiger Fälle ein. Aber auch bei den andern ist der Aufschluss, den wir in Bezug auf das zu erhaltende Nitrirungsproduct gewinnen, insbesondere in Bezug auf den Stickstoffgehalt, ein so unbestimmter, dass wohl kaum auf Grund dieses Resultates eine Nitrirung im Grossen ausgeführt werden könnte. Es ist auch nicht anzunehmen, dass die Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Nitrigemisches und den verschiedenen Eigenschaften der entsprechenden Nitrocellulosen durch eine so einfache Formel auszudrücken sei.

Die systematische Durchführung von zahlreichen Nitrirungsserien und die graphische Aufzeichnung der Resultate dürfte wohl ein sichereres Mittel als obige Formel an die Hand geben, um aus der Zusammensetzung eines Säuregemisches auf die Eigenschaften der damit zu erhaltenden Nitrocellulosen direct Schlüsse ziehen zu können. Dazu einen Beitrag zu liefern war der Zweck dieses Theiles unserer Arbeit (A bis C).

#### F. Einfluss des Gehaltes der Salpetersäure an Unteralpetersäure auf den Stickstoffgehalt und die Ausbeute an Nitrocellulose.

Die oben besprochenen Nitrirungen wurden sämmtlich mit von Unteralpetersäure freien Säuregemischen ausgeführt. Da der Gehalt solcher Gemische an freier Unteralpetersäure dem Verdünnungsgrade proportional ist, so wird bei einem Wassergehalt von etwa 10 Proc. schon ein merklicher Anteil der gesammten anwesenden Unteralpetersäure in freier Form zugegen sein, während dieselbe in ganz concentrirten Säuregemischen so gut wie vollständig in Nitosylschwefelsäure und Salpetersäure übergegangen sein muss. Dass sie in dieser Form den Nitrirungsvorgang nicht störend beeinflusst, haben bereits Lunge und Weintraub nachgewiesen; es war nun noch zu untersuchen, ob dies auch der Fall ist, wenn die Unteralpetersäure noch als solche im Nitrigemische enthalten ist.

Das zu diesem Zwecke verwandte Säuregemisch hatte folgende Zusammensetzung:

$$60,71 \text{ Proc. H}_2\text{SO}_4, \quad 30,67 \text{ Proc. HNO}_3, \\ 8,62 \text{ Proc. H}_2\text{O}.$$

Das Verhältniss von Schwefelsäure zu Salpetersäure war also = 1,98 : 1.

Gleiche Theile dieses Gemisches wurden mit verschiedenen Mengen Unteralpetersäure versetzt; die Procentigkeit bezieht sich auf das Gewicht des Nitrigemisches = 100.

Tab. XVII.

Versuch	cem NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Proc. $N_2O_4$
1	216,15	13,55	174,53	0,13
2	215,10	13,50	175,02	0,99
3	216,30	13,56	173,98	1,84
4	216,21	13,56	175,60	5,15

Es ist also auch in diesem Falle bis zu einem Gehalt an Unteralpetersäure, der in der Praxis wohl kaum vorkommen dürfte, ein Einfluss derselben weder in Bezug auf Stickstoffgehalt des Productes noch auf Ausbeute zu constatiren. Es war dies für uns von Wichtigkeit; denn im umgekehrten Falle hätten die Resultate zur Erzielung hoher Nitrirungsgrade mit wasserreicherem Säuregemischen an praktischer Bedeutung verloren, weil bei diesen etwas mehr freies  $N_2O_4$  als in wasserärmeren Gemischen übrig bleibt.

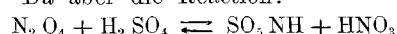
#### G. Ueber den Einfluss der in der Salpetersäure enthaltenen Unteralpetersäure auf die Stabilität der Schiessbaumwolle.

In der Industrie der Nitroglycerin- und Nitrocellulosen - Sprengstoffe ist die Ansicht verbreitet, dass ein Gehalt der Nitrirungsgemische an Unteralpetersäure sowohl die Ausbeute, als auch die Stabilität der erzeugten Producte zu vermindern vermöge<sup>24)</sup>.

In der Litteratur konnte über diesen Gegenstand nur eine einzige Untersuchung gefunden werden, und zwar stammt diese von Payen<sup>25)</sup> aus dem Jahre 1847 her. Dieser Forscher giebt an, dass die Unteralpetersäure sowohl die Ausbeute, als auch den Stickstoffgehalt der Nitrocellulose verringere. Morin untersuchte die von Payen herstammenden Producte am ballistischen Pendel und giebt an, dass sie auch in dieser Beziehung wesentlich schlechtere Resultate lieferten, als die mit untersalpetersäurefreien Gemischen dargestellte Schiessbaumwolle. Seit über 50 Jahren scheint in dieser Beziehung keine neue Untersuchung gemacht worden zu sein.

Eine die Stabilität vermindernde Wirkung der Unteralpetersäure ist allerdings von vornherein nicht unwahrscheinlich. Salpetrigsäureester der Cellulose sind zwar bis jetzt noch nicht dargestellt worden, die Möglichkeit ihrer Entstehung bei Gegenwart von

Unteralpetersäure muss aber immerhin zugegeben werden. Da aber die Ester der salpetrigen Säure im Allgemeinen noch unbeständiger und explosiver sind als jene der Salpetersäure, so wäre eine Verminderung der Stabilität der Schiessbaumwolle durch Gehalt der Nitrisäuren an Unteralpetersäure wohl zu begreifen. Bei den in der Fabrikation der Schiessbaumwolle zur Verwendung gelangenden Nitrigemischen von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure muss allerdings die Unteralpetersäure zum grössten Theil als Nitrosylschwefelsäure vorhanden sein. Da aber die Reaction:



umkehrbar ist, so wird immer — wenn auch nur in minimen Mengen — etwas freie Unteralpetersäure vorhanden sein. Auf alle Fälle könnte auch die Nitrosylschwefelsäure auf Cellulose bez. Glycerin eine solche Wirkung ausüben, dass Salpetrigsäureester entstünden. Kürzlich ist von Berthelot<sup>26)</sup> ebenfalls auf diese Möglichkeit hingewiesen worden, da er bei der Verseifung von Nitroglycerin neben Kaliumnitrat auch beträchtliche Mengen Kaliumnitrit nachweisen konnte. Letzteres kann allerdings auch durch secundäre Reaktionen aus dem Nitrat gebildet worden sein.

Dieser Gegenstand ist von grosser praktischer Wichtigkeit. Wenn die Unteralpetersäure in der That den behaupteten schädlichen Einfluss ausüben sollte, so wären die Vorschriften der Sprengstofffabriken, welche in Bezug auf den Gehalt der Salpetersäure an Unteralpetersäure gemacht werden, nicht nur gerechtfertigt, sondern eher noch strenger zu fassen, und die Fabrikation der Salpetersäure müsste in dieser Beziehung noch sorgfältiger als bisher geleitet werden. Doch gab es immer Praktiker, welche der Meinung waren, dass die Unteralpetersäure gar nichts schade und es schien daher angezeigt, jene vor einem halben Jahrhundert gemachte Untersuchung wieder aufzunehmen, was vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium begonnen worden ist.

Lunge und Weintraub constatirten dabei, wie schon oben erwähnt, dass bis zu einem Gehalte der Salpetersäure an Unteralpetersäure von 6,5 Proc. (ein Gehalt, der für die in der Praxis vorkommenden Säuren wohl als maximaler angesehen werden kann) das  $N_2O_4$  weder in Bezug auf Ausbeute noch auf Stickstoffgehalt von irgend wesentlichem Einfluss sei. Ein geringer Unterschied machte sich erst bemerkbar, wenn der Unteralpetersäuregehalt auf 12 Proc. gesteigert wurde, indem dann der Stickstoffgehalt der

<sup>24)</sup> Journal of the Society of Chemical Industry 1900, 645.

<sup>25)</sup> Comptes rendus XXIII und XXIV.

Schiessbaumwolle auf 210,78 ccm NO sank. Die Stabilität der betreffenden Producte wurde damals nicht geprüft. Es blieb uns daher noch übrig, die Untersuchung in Bezug auf die dabei in Betracht fallenden Stabilitätsverhältnisse weiterzuführen.

Die Frage, welche die zuverlässigste Stabilitätsprobe sei, ist noch nicht abgeklärt. Um daher zu entscheiden, welche derselben für unseren Zweck am besten zu verwenden sei, mussten zunächst die verschiedenen Methoden einer vergleichenden Prüfung unterzogen werden.

Die Stabilitätsverhältnisse der Schiessbaumwolle sind uns in ihren tieferen Ursachen und Wirkungen noch ungenügend bekannt. Daher kommt es, dass die zu ihrer Prüfung angewandten Methoden mehr oder weniger empirische sind und keine absoluten Werthe liefern können. Für die Sprengstofftechnik sind aber die Stabilitätsproben selbst in dieser unvollkommenen Form von grosser Bedeutung, indem die Resultate derselben im Allgemeinen doch einen richtigen, mit den thatssächlichen Verhältnissen übereinstimmenden Aufschluss über die Stabilität geben.

Als Maass für die Stabilität wird gewöhnlich die Zeitdauer angenommen, während welcher eine bestimmte Menge des Sprengstoffes auf einer bestimmten Temperatur erhalten werden kann bis zum Beginne einer minimen Zersetzung. Diese macht sich bemerkbar durch Entstehung von salpetriger Säure und wird angezeigt durch ein für letztere empfindliches Reagens. Auf diesem Prinzip beruht auch die allgemein übliche Hitzeprobe von Abel<sup>27)</sup>. Als Reagens auf die salpetrige Säure wird dabei Jodkaliumstärke verwandt.

Da diese Reaction durch gewisse Beimengungen der Sprengstoffe verdeckt werden kann, schlug Osk. Guttmann<sup>28)</sup> ein neues Reagens vor, nämlich Diphenylamin. Bei Beginn der Reaction bildet sich zunächst auf dem feuchten Theile des Testpapiere eine gelbliche Zone, hierauf soll nach 1—2 Minuten an der Trennungslinie von feucht und trocken plötzlich ein blauer Streifen entstehen. Nach Thomas<sup>29)</sup> tritt diese Bläuerung aber nur ganz allmählich ein. Auch wir konnten bei zahlreichen Bestimmungen das plötzliche Erscheinen der blauen Linie nicht beobachten. Kurz nach dem Auftreten der grünlich gelben Zone zeigte sich allerdings ein bläulicher Schimmer, der dann im Ver-

laufe einiger Minuten intensiver wurde. Bei Fixirung einer bestimmten Intensität der Blaufärbung konnten immerhin auch nach dieser Methode genügend genaue Resultate erhalten werden (s. u.).

Spica<sup>30)</sup> dagegen verwirft die Diphenylaminprobe. Auch er konnte das plötzliche Erscheinen der blauen Zone nicht constatiren, in vielen Fällen sei dieselbe überhaupt ausgeblieben. Spica schlägt deshalb wiederum ein neues Reagens vor, nämlich Metaphenylen-diamin, das noch bedeutend empfindlicher als die obigen sein solle. Ob dies gerade ein Vortheil sei, möchten wir bezweifeln (s. u.). Da dieser Theil unserer Arbeit bei Erscheinen von Spica's Mittheilungen schon abgeschlossen war, so wurden mit dieser Methode keine Bestimmungen ausgeführt. Ebenso wenig kann hier von der äusserst interessanten Discussion der Stabilitätsproben Notiz genommen werden, welche nach völligem Abschluss unserer Arbeit, gerade vor deren Drucklegung, in der Londoner Section der Society of Chemical Industry geführt wurde<sup>31)</sup>.

Thomas hält alle Stabilitätsproben, wobei Spuren von salpetriger Säure angezeigt werden, für prinzipiell unrichtig, weil sie viel zu empfindlich seien, um eine in Betracht fallende Zersetzung anzuzeigen. Er hält die reine Erwärmungsprobe für die einzige richtige. Die Proben werden nach seiner Vorschrift 8—10 Stunden täglich in mit Glasstopfen geschlossenen Probirrörchen auf etwa 100° erhitzt, bis sich die Atmosphäre in denselben rothbraun färbt.

Spica wiederum erhielt mit den Thomas'schen Proben ganz unzuverlässige Resultate, und spricht sich daher für Beibehaltung der alten Stabilitätsproben aus.

Das zu diesen Untersuchungen zu verwendende Material musste natürlich in Bezug auf Stabilität den in der Praxis gestellten Anforderungen entsprechen. Es war also zunächst zu ermitteln, wie dies bei der Darstellung von Schiessbaumwolle im Kleinen am besten zu erreichen ist. Diese Frage steht in nächstem Zusammenhange mit derjenigen nach der Ursache der Instabilität. Früher führte man die letztere ganz und gar auf minimale Überreste der Nitroäsuren zurück; es käme also bloss darauf an, jede Spur der letzteren durch Auswaschen zu entfernen. Die früher häufigen Explosionen in Schiessbaumwollfabriken haben zur Genüge erwiesen, dass durch ein noch so langes Waschen in kaltem, auch mit fliessendem Wasser eine gute Stabilität nicht zu erreichen ist. In der Praxis

<sup>27)</sup> Lunge, Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden Bd. II, 492.

<sup>28)</sup> Zeitschrift für angew. Chemie 1897, 233 u. 265; 1898, 1103.

<sup>29)</sup> Zeitschrift für angew. Chemie 1898, 1027.

<sup>30)</sup> Moniteur scientifique 1900, 313.

<sup>31)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 8.

ist jetzt daher das Verfahren von Abel allgemein verbreitet, wonach die Nitrirungsproducte im Holländer zerkleinert und in der Kochhitze gewaschen werden.

Um über diese Verhältnisse einen genaueren Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst ermittelt, wie weit man durch abwechselungsweise Behandlung mit kaltem, fliessendem und heissem Wasser die Stabilität zu bringen vermöge.

Bei einem ersten Versuche wurde die Schiessbaumwolle zunächst drei Tage mit kaltem Wasser behandelt. Sie befand sich in einer grossen Porzellanschale, die etwa stündlich mit frischem Wasser beschickt wurde, wobei jeweilen das Nitrirungsproduct am Vacuum tüchtig abgepresst wurde. Darauf folgte eine gleiche Behandlung mit heissem Wasser (90—93°) während zwei Tagen. Die Hälfte wurde sodann im trockenen Luftstrom bei 40°, die andere im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die letztere gab bei der Abel-Probe bei 70° die Reaction nach 4' 15"; die erstere nach 2' 1". Die Stabilität war also vollständig ungenügend. Da nach Thomas die Abel-Probe im Vergleich mit der seinigen manchmal direct entgegengesetzte Resultate liefern soll, so wollten wir gerade sehen, wie sich dieses Product bei der Thomas'schen Prüfung verhalten würde. Zwei Proben von je 1,2 g wurden in ein mit Thermoregulator versehenes Ölbad eingeführt und dieses langsam angewärmt. Nach etwa einer halben Stunde trat eine heftige Explosion ein, welche die Zerschmetterung des Apparates zur Folge hatte. Die Temperatur konnte noch nicht einmal auf 100° gestiegen sein; denn etwa eine halbe Minute vor Eintritt der Explosion wurden erst 92° abgelesen. In diesem Falle also war die Übereinstimmung mit dem Resultat der Abel-Probe eine nur zu deutliche. Für Producte, von denen nicht zum Voraus eine ziemlich gute Stabilität zu erwarten ist, dürfte daher die von Thomas vorgeschlagene Prüfung mit Rücksicht auf die Sicherheit des Experimentators nicht gerade empfehlenswerth sein.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Product in der oben beschriebenen Weise einen Tag mit kaltem und drei Tage mit heissem Wasser behandelt und schliesslich noch drei Tage einem Strome fliessenden Wassers ausgesetzt; aber auch damit war kein genügend stabiles Product zu erhalten. Die Abel-Probe ergab 4—6 Minuten<sup>32)</sup>.

Ein beständiges Rotirenlassen der Schiessbaumwolle während des Auswaschens in

fliessendem Wasser vermochte ebenfalls die Resultate nicht wesentlich zu verbessern.

Es wurde nun bei einem weiteren Versuche das Nitrirungsproduct zunächst in gleicher Weise gewaschen wie in Versuch 2. Nach dieser siebentägigen Behandlung mit kaltem, heissem und fliessendem Wasser können jedenfalls nur noch minime Spuren von zurückgebliebener Säure vorhanden sein. Wenn die Stabilität nun wirklich allein von der Entfernung dieser letzten Säurespuren abhängen würde, so müsste sie durch Neutralisation derselben bedeutend verbessert werden können. Als Grund für die schwierige Entfernung dieser letzten Säureantheile wird gewöhnlich angegeben, dass die Nitrirsäuren bis in das Innerste der Baumwollfasern und Zellen eindringen; wenn wir nun aber zuletzt mit einem ganz verdünnten Alkali behandeln, so ist nicht einzusehen, warum dasselbe nicht ebenso leicht in die Zellen eindringen könne, wie die um ein Bedeutendes dichteren Nitrigemische. Nach der oben genannten siebentägigen Behandlung wurde daher das Product noch einen Tag mit heissem Wasser behandelt, und zwar unter Zusatz von 0,2 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Sodalösung. Das Wasser zeigte am Schlusse noch alkalische Reaction; es ist also mit Sicherheit anzunehmen, dass nunmehr keine Spur von Säure mehr vorhanden war; dennoch ergab die Abel-Probe nur acht Minuten, also immer noch eine ungenügende Stabilität. Eine weitere Verbesserung über diese Grenze hinaus dürfte also wohl auf andere Ursachen zurückzuführen sein. Es ist auch schon die Ansicht geäussert worden, dass eine dieser Ursachen in der Schiessbaumwolle enthaltene Fremdkörper seien. Diese könnten herühren von der Einwirkung der Nitrigemische auf in der angewandten Cellulose enthaltene Verunreinigungen, oder sie wären zurückzuführen auf secundäre Wirkungen der Säuregemische auf die Cellulose selbst. Lenk und Cross<sup>33)</sup> haben kürzlich darüber eine Untersuchung veröffentlicht. Es ist ihnen gelungen, durch Digeriren mit einem mit Wasser so weit verdünnten Aceton, dass das Gemisch auf Schiessbaumwolle selbst noch nicht lösend wirkte, aus dieser geringe Mengen einer fremden Substanz zu entfernen und dadurch die Stabilität bedeutend zu verbessern. Dieser die Stabilität vermindernde Körper ist noch nicht näher untersucht; er enthält 9—12 Proc. Stickstoff. Auf diese Weise sollen bedeutend bessere Resultate erhalten werden, als durch auhaltendes Kochen. Dazu ist zu bemerken, dass wir auch ohne jene Procedur einfach

<sup>32)</sup> Wenn keine besonderen Angaben darüber gemacht sind, wurde die Probe bei 66° ausgeführt.

<sup>33)</sup> Journal of the Society of Chem. Industry 1900, 642.

durch dreitägiges Kochen ebenfalls eine Stabilität von 50 Minuten und darüber erhielten. Das Maximum bei den Versuchen von Cross war 55 Minuten.

Will und Lenz<sup>34)</sup> haben zahlreiche Kohlehydrate, insbesondere verschiedene Zuckerarten, u. A. auch Abbauprodukte der Cellulose durch Säuren, der Nitrierung unterworfen; diese zeigten im Allgemeinen geringe Stabilität und einige derselben, die in Wasser unlöslich waren, liessen sich durch kochendes Wasser zersetzen und auf diese Weise in Lösung bringen. Es ist wohl möglich, dass bei der Nitrierung der Cellulose geringe Mengen solcher Substanzen gebildet werden, und dass diese dann durch den Kochprocess entfernt werden. Thatsache ist, dass durch relativ kurzes Kochen die Stabilität bedeutend mehr verbessert wird als durch eine noch so lange Behandlung mit kaltem und heissem Wasser.

Bei allen weiteren Versuchen verfuhren wir nun wie folgt. Nach Entfernung der Hauptmenge der anhaftenden Nitritsäure durch kaltes Wasser wurde die Schiessbaumwolle — entsprechend dem Holländerprocesse — mit einer Scheere aufs Feinste zerschnitten und sodann unter öfterer Erneuerung des Wassers ausgekocht. Auf diese Weise ist in 3—4 Tagen eine sehr gute Stabilität zu erreichen. Es ist, wie bereits bemerkt, unwahrscheinlich, dass dieses Resultat bloss auf Entfernung der letzten Säurespuren zurückzuführen sei. Ein ursprünglicher geringer Gehalt an Fett oder anderen Verunreinigungen, wie sie in den technisch verwendeten Ausgangsmaterialien vorkommen, kann hier ebenfalls nicht in Betracht fallen, da ja stets vollkommen entfettete „chemisch reine Verbandwatte“ zur Anwendung gelangte. Es wäre also nur noch eine secundäre Wirkung der Nitrigemische auf die Cellulose selbst denkbar.

Über eine gewisse Grenze hinaus kann aber auch auf diese Weise die Stabilität nicht mehr getrieben werden. Ein absolut stabiles Product ist nicht zu erreichen, da eben die Schiessbaumwolle an und für sich ein instabiler Körper ist.

Spica<sup>35)</sup> hat nachgewiesen, dass auch die sorgfältigst gereinigte Schiessbaumwolle beständig in einem minimen Grade der Zersetzung begriffen sei.

Man könnte also unterscheiden zwischen einer temporären Instabilität, verursacht durch Spuren zurückgebliebener Nitritsäuren einentheils und Anwesenheit fremder Substanzen anderntheils, und einer permanenten Instabi-

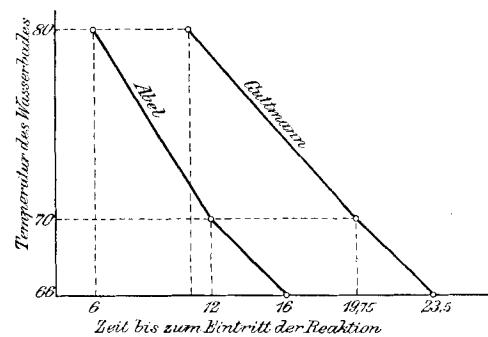
lität, die bedingt ist durch die labile Art des Nitrocellulosemoleküls.

Numehr konnte zum Vergleiche der verschiedenen Stabilitätsproben übergegangen werden, und zwar wurden an einem Producte bei den verschiedenen üblichen Testtemperaturen Bestimmungen ausgeführt.

Tab. XVIII.

Temperatur	Abel	Guttmann	Thomas
66°	17' 15'	24' 23'	
70°	13' 14'	19,5' 20'	3 und 2½ Tage
80°	6' 6'	10' 12'	

Es ergaben also die Proben nach Abel und Guttmann unter einander genügend übereinstimmende Resultate. Die zwei bei den verschiedenen Temperaturen angegebenen Werthe beziehen sich auf zwei zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Versuche; gleichzeitig ausgeführte geben im Allgemeinen geringere Differenzen. Die beiden Methoden brauchen natürlich nicht dieselben Werthe zu liefern, da sie ja abhängen von der Empfindlichkeit der betreffenden Reactionen und in Folge dessen nicht absolute sind. Sie ergeben aber correspondirende Werthe, d. h. das Verhältniss zwischen Testtemperatur und Zeitdauer der Wärmeprobe ist bei beiden ungefähr dasselbe, was aus der graphischen Aufzeichnung leicht ersichtlich ist.



Für unsere Zwecke hätten wir also die Guttmann'sche Probe ebenso gut verwenden können wie die Abel'sche, wir blieben aber bei der letzteren, da der Endpunkt immerhin noch etwas leichter zu erkennen ist, als bei der Diphenylaminreaction. Der einzige Nachtheil der Jodkaliumprobe, die eventuelle Verdeckung der Reaction durch gewisse von den Fabrikanten bisweilen gebrauchte Beimengungen, fällt ja bei unseren Untersuchungen ausser Betracht.

Um nun also zu entscheiden, ob ein Gehalt der Nitrigemische an Untersalpetersäure die Stabilität zu verringern vermöge, wurde wie folgt verfahren.

Es wurden jeweilen zwei Nitrierungen mit demselben Nitrigemisch ausgeführt, die

<sup>34)</sup> Berliner Berichte 1898, 68.

<sup>35)</sup> Moniteur scientifique 1900, 315.

eine mit einem bestimmten Gehalte desselben an Untersalpetersäure, die andere ohne einen solchen. Die beiden Nitrirungen wurden gleichzeitig vorgenommen und die zwei zu vergleichenden Nitrirungsproducte erfuhren eine genau gleiche Behandlung in Bezug auf Auswaschen, Trocknen und Ausführung der Stabilitätsprobe. Die grosse Empfindlichkeit der letzteren und die zahlreichen Factoren, die dieselbe zu beeinflussen vermögen, haben diese Arbeitsweise nothwendig gemacht. Es war zuerst versucht worden, mit dem untersalpetersäurefreien Nitrigemisch nur eine Nitrirung auszuführen. Die betreffende Schiessbaumwolle wurde in genau festgesetzter Weise behandelt und sodann die Stabilität ermittelt. Durch genau gleiche Behandlung der später nach einander mit wechselndem Gehalt an Untersalpetersäure hergestellten Producte glaubten wir vergleichbare Resultate erhalten zu können. Dies war aber nicht der Fall. Die so erhaltenen Resultate waren oft ganz widersprechend. Diese Versuche werden daher hier ganz übergangen und wir gehen zu jenen über, die nach dem oben erwähnten Verfahren zu gleicher Zeit und unter genau gleichen Umständen angestellt worden sind.

*(Schluss folgt.)*

### Der Kölner Congress für gewerblichen Rechtsschutz.

Von Dr. jur. et phil. E. KloeppeL.

Der erste von dem Deutschen Verein für den Schutz des gewerblichen Eigenthums veranstaltete Congress, der zu Frankfurt a. M. im Mai vorigen Jahres tagte, und über den ich auf S. 583 ff. des vorigen Jahrgangs dieser Zeitschrift berichtet habe, hatte ein derartig reichhaltiges Programm aufzuweisen gehabt, dass es damals nicht möglich war, dasselbe zu erschöpfen. Insbesondere war von den dem Congress gemachten Vorschlägen für die Abänderung des Patentgesetzes nur etwa die Hälfte durchberathen worden, die andere Hälfte wurde damals vertagt und einem späteren Congresse vorbehalten. Dieser II. Congress für gewerblichen Rechtsschutz hat nun am 13.—15. Mai d. J. in Köln a. Rh. getagt.

Ebenso wie gelegentlich des Frankfurter Congresses hatte auch in diesem Jahre die Reichsregierung ihr reges Interesse für die Verhandlungen des Congresses durch Entsendung von officiellen Vertretern bekundet. Es wohnten dem Congress in dieser Eigenschaft der Director im Kaiserlichen Patentamt, Geheime Regierungsrath Dr. Rhenius, und der Regierungsrath Dr. Rösing, Ab-

theilungsvorsitzender im Kaiserlichen Patentamt, bei. Beide Herren konnten im Laufe der Verhandlungen ebenso wie im vorigen Jahre bei verschiedenen Fragen sehr dankenswerthe und interessante Aufschlüsse über die Praxis des Kaiserlichen Patentamtes geben. Auch die österreichische Regierung hatte in der Person des Vicepräsidenten des österreichischen Patentamtes, Sectionschefs Dr. Schultz, einen officiellen Vertreter entsandt.

Bei meinem vorliegenden Bericht muss ich mich nun, ebenso wie bei demjenigen über den Frankfurter Congress und bei dem Referat über den Internationalen Congress für gewerblichen Rechtsschutz zu Paris<sup>1)</sup>, mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum auf eine Besprechung der patentrechtlichen Erörterungen beschränken.

Der erste und bei Weitem wichtigste Berathungsgegenstand auf dem Gebiete des Patentrechtes war die Frage der Errichtung eines Patentgerichtshofs.

In welcher Richtung sich die hierauf bezüglichen Vorschläge der Patentcommission des Vereins bewegten, habe ich bereits auf S. 591 des vorigen Jahrgangs dieser Zeitschrift dargelegt und gestatte mir darauf zu verweisen. Gegenstand der Berathungen bildeten auf dem diesjährigen Congress nicht die einzelnen, in den Congressberichten niedergelegten Leitsätze, da dazu die Zeit bei Weitem nicht ausgereicht haben würde, sondern die folgende, das allgemeine Princip dieser Vorschläge zum Ausdruck bringende Resolution:

„Nach den bisherigen Resultaten unserer Rechtsprechung in Patentsachen erscheint eine Änderung der Gesetzgebung nothwendig dahin, dass die bisher nur von rechtsgelehrten Richtern abgeurtheilten Sachen (Eingriffsstreite, Abhängigkeitsklagen u. s. w.), ebenso wie schon jetzt die Nichtigkeits- und Zurücknahmeklagen, von Gerichten abgeurtheilt werden, die aus Juristen und Technikern als ständigen Richtern zusammengesetzt sind.“

Die Commission, deren Standpunkt zu dieser Frage der Generalsecretär des Vereins, Dr. A. Osterrieth, als Berichterstatter vertrat, hatte sich bei ihren Vorschlägen von folgenden Erwägungen leiten lassen:

Während sich die im Nichtigkeits- und Zurücknahmeverfahren bereits übliche, in der Nichtigkeitsabtheilung des Patentamtes verkörperte Vereinigung juristisch gebildeter Richter mit technisch vorgebildeten Richtern zur Entscheidung von Streitfragen auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes sehr

<sup>1)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie 1900, Heft 41.