

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

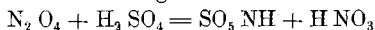
1901. Heft 23.

## Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulosen.

Von G. Lunge und J. Bebie.

[Schluss von S. 543.]

**Versuch I.** Es wurden gleichzeitig und unter genau gleichen Bedingungen zwei Nitrierungen vorgenommen, und zwar mit dem in der Technik üblichen Gemisch von drei Theilen conc. Schwefelsäure und einem Theil Salpetersäure 1,52; die eine Operation ohne Zusatz von Untersalpetersäure, die andere mit einem Zusatze von 4,93 Proc.  $N_2O_4$ , bestimmt durch Titration mit  $\frac{1}{2}$  N-Kaliumpermanganat. Durch die Untersalpetersäure ist im letzteren Falle gemäss der Reaction:



in das eine Nitrigemisch eine bestimmte Menge Salpetersäure hineingebracht worden. Eine genau gleich grosse Menge reiner Salpetersäure wurde daher auch zu dem ohne  $N_2O_4$  angestellten Gemische hinzugefügt, um in beiden Versuchen möglichst gleiche Nitrierungsbedingungen herzustellen. Die Nitrierungsproducte erfuhren sodann eine genau gleiche Behandlung, und zwar wurden sie nach Abpressen der Säuren und wiederholtem Auswaschen mit kaltem Wasser mit einer Scheere aufs feinste zerschnitten und hierauf unter öfterer Erneuerung des Wassers in grossen Porzellanschalen vier Tage lang gekocht, dann zwischen Fliesspapier gut ausgepresst und behufs vollständigen Trocknens etwa 6 Tage lang in einen Vacuumexsiccator gestellt. Die Proben müssen nämlich bei

Ausführung der Stabilitätsprobe möglichst trocken sein, da schon ein geringer Wassergehalt den Eintritt der Reaction auf längere Zeit verschieben kann. Um sich von der unveränderten Empfindlichkeit des Testpapiers zu überzeugen, wurde bei jeder Bestimmung noch eine Probe von bekannter Stabilität mitgeprüft. Das zu diesem Zwecke angewandte Material wurde in feuchtem Zustande in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt.

Zugleich mit der Stabilitätsprüfung wurde gewöhnlich auch die Explosionstemperatur des betreffenden Productes ermittelt und zwar durch Erhitzen von 0,01 g in einem in ein Ölbad gesteckten Gläschen. Die Explosions temperatur ist abhängig von der Dauer des Erhitzens; sie steht zu derselben in umgekehrtem Verhältnisse. Bei Angabe der Explosionstemperatur sollte daher immer auch die Zeit des Erhitzens angeführt werden.

Nach Beendigung der Stabilitätsprobe wurden die Producte auf Uhrgläsern ausgebrettet und an freier Luft, aber vor Staub geschützt, liegen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurden sie wiederum auf ihre Stabilität geprüft, einmal um ihr Verhalten bei längerem Lagern zu erfahren, dann aber auch um durch eine grössere Zahl von Bestimmungen die Resultate zuverlässig zu machen.

Von beiden Producten wurden gleichzeitig immer je zwei Proben von 1,2 g Gewicht geprüft. Alle vier Bestimmungen wurden gleichzeitig und in demselben Apparate ausgeführt.

Tab. XIX. (Abel-Test.)

Tag des Versuches	ohne Untersalpetersäure		mit Untersalpetersäure		Probe zur Controle des Testpapiers c
	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	
5. XII. 1899	25' E.P. = 188,5° t = 5' 11"	27'	37' E.P. = 188° t = 5' 10"	36'	14' E.P. = 195° t = 6'
12. I. 1900	44'	45'	52'	50'	13' E.P. = 201° t = 4' 30"
6. III. 1900	55' E.P. = 187° t = 5' 30"	54'	64' E.P. = 186,5° t = 5' 29"	64'	15' E.P. = 196° t = 6'

Die erste der oben gegebenen Zahlen bedeutet die beim Abel-Test bis zum Eintreten der Reaction verlaufenden Minuten (').

E.P. = Explosionspunkt (-temperatur). t = Dauer des Erhitzens bis zum Eintreten der Explosion.  
Temperatur des Wasserbades = 80°.

Tab. XX.

Thomas-Probe	Zahl der Tage
a <sub>1</sub>	2 <sup>1/2</sup>
b <sub>1</sub>	3
c	2

Es konnte also in diesem Versuche eine Verminderung der Stabilität durch die Gegenwart von Unteralpetersäure bei der Nitrirung nicht constatirt werden. Die mit dem untersalpetersäurehaltigen Nitrigemisch dargestellte Schiessbaumwolle zeigte sogar durchgängig günstigere Stabilitätsresultate, was allerdings nicht als Wirkung der Unteralpetersäure hingestellt werden soll, sondern zunächst nur als Thatsache erwähnt werden muss. Die Explosion dieses Productes trat allerdings durchwegs 1—2 Secunden früher ein, und die Temperatur war  $1\frac{1}{2}$ — $1^{\circ}$  tiefer als bei der mit untersalpersäurefreiem Nitrigemisch dargestellten Schiessbaumwolle. Dieser Unterschied ist aber doch zu gering, als dass man ihn für irgend wesentlich halten könnte. Die Explosionspunkte je eines der Producte a und b wurden in demselben Ölbad gleichzeitig bestimmt, die Art und Schnelligkeit des Erhitzens war also bei beiden dieselbe, und demnach können die Resultate direct mit einander verglichen werden. Die beiden Explosionen traten immer rasch hintereinander auf, oft in kaum messbarem Zeitunterschiede. Dass dabei nicht etwa eine Beeinflussung des später explodirenden durch die Erschütterung bei der Explosion des andern Productes im Spiele ist, geht aus der Thatsache hervor, dass zwei Proben von Schiessbaumwolle (a und c), die bei getrennter Bestimmung des Explosionspunktes einen grösseren Unterschied aufwiesen, auch bei gleichzeitiger dieselben Resultate ergaben. Es ist übrigens auffallend, dass der Explosionspunkt von c etwa  $10^{\circ}$  höher liegt als jener der Producte a und b, obwohl sich diese bei der Stabilitätsprobe bedeutend günstiger verhielten. Daraus geht hervor, dass der Beginn der Zersetzung (Stabilitätsprobe) und der Eintritt einer plötzlichen vollständigen Zersetzung (Explosionspunkt) nicht in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen.

Die Resultate der Thomas'schen Probe sind analog jenen des Abel-Testes; auch bei dieser ergibt das bei Gegenwart von Unteralpetersäure hergestellte Product sogar das günstigere Resultat.

Es ist bemerkenswerth, dass bei Wiederholung der Stabilitätsproben mit demselben Material die Zeitdauer bis zum Eintritt der Reaction immer grösser wird. Man würde zunächst erwarten, dass durch die öftere Erwärmung auf  $80^{\circ}$  die Stabilität eher ver-

mindert werden müsste. Das umgekehrte Resultat ist wohl darauf zurückzuführen, dass bei jeder Testprobe der Stickstoffgehalt um ein wenig abnimmt, und in Folge dessen auch die Explosivität des betreffenden Produktes geringer wird.

Versuch II. Es wurden wiederum zwei Nitrirungen unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Das eine Nitrirgemisch war frei von Unteralpetersäure das andere enthielt davon 9,28 Proc. Die Behandlung der Nitrirungsproducte war dieselbe wie im vorigen Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass bei Erneuerung des Kochwassers der Faserbrei durch ein Filter gegossen wurde, da hier auch die Ausbeute bestimmt werden sollte. Bei Versuch I wurde dies unterlassen; dort wurde das Material einfach auf eine fein gelochte Nutsche gegossen; auch nach beendetem Kochen war es noch vollständig weiss. Bei diesem Versuche dagegen färbten sich die Producte allmählich etwas bräunlich und bei jedem Auswaschen auf der Nutsche bei Erneuerung des Kochwassers sammelte sich unten am Filter eine geringe Menge braun gefärbter Substanz an. Bei Ausführung der Stabilitätsprobe waren bereits nach drei Minuten sämtliche Testpapiere tief gefärbt. Dieses schlechte Resultat konnte nur auf die Anwesenheit jener braunen Substanz zurückgeführt werden, was sich denn auch bestätigte. Die beiden Producte wurden noch einige Male mit Wasser gekocht, bei Erneuerung desselben aber auf eine Nutsche ohne Filter gebracht. Beim Nachwaschen liess sich auf diesem Wege die braune Substanz entfernen; sie setzte sich am Boden der Waschwässer ab. Ihre Menge war so gering, dass eine Untersuchung unmöglich war, zudem war sie noch vermengt mit weissen Fäserchen von Schiessbaumwolle. Es konnte nur constatirt werden, dass sich diese Substanz bei  $198^{\circ}$  unter Verkohlung zersetze, ohne zu verpuffen, auch erwies sie sich unlöslich in verdünntem Aceton, ist also nicht identisch mit dem Producte, das nach Lenk und Cross die Instabilität der Schiessbaumwolle verursacht. Jedenfalls ist die Bildung dieser Substanz nicht mit der Unteralpetersäure in Zusammenhang zu bringen, da sie sich ja bei beiden Producten vorfand.

Das Material war nun also wieder vollständig weiss und zeigte eine genügende Stabilität. Um über die Zuverlässigkeit der Testproben einen bessern Aufschluss zu gewinnen, wurden zwei Versuchsserien mit je zwei mal zwei Proben durchgeführt, und zwar wiederum in derselben Weise wie in Versuch I.

Tab. XXI.  
I. Versuchsserie.

Tag des Versuches	ohne Unteralpetersäure		mit Unteralpetersäure		Probe zur Controle des Testpapieres c
	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	
7. I.	15' E.P. = 186,5° t = 4' 1"	14'	17' E.P. = 186° t = 4'	18'	15' E.P. = 199° t = 5' 40"
26. I.	37'	40' E.P. = 186° t = 4' 42"	41'	47' E.P. = 185,5° t = 4' 40"	15'
3. III.	48' E.P. = 190° t = 3' 36"	47'	45' E.P. = 188° t = 3' 34"	51'	14'

Temperatur des Wasserbades = 80°.

Tab. XXII.  
II. Versuchsserie.

Tag des Versuches	ohne Unteralpetersäure		mit Unteralpetersäure		Probe zur Controle des Testpapieres c
	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	
5. I.	15' E.P. = 186,5° t = 4' 26"	13'	15' E.P. = 186° t = 4' 25"	12'	16' E.P. = 201° t = 4' 20"
3. II.	36'	34' E.P. = 186,5° t = 5' 2"	34'	35' E.P. = 185,5° t = 5'	15'
13. III.	47' E.P. = 191° t = 3' 5"	49'	51' E.P. = 190,5° t = 3' 4"	56'	15'

Aus diesen beiden Versuchsreihen kann also ebenfalls eine Verminderung der Stabilität der Schiessbaumwolle durch Unteralpetersäure nicht constatirt werden. Beide Producte ergeben bei den Stabilitätsproben übereinstimmende Resultate. Der Explosionspunkt liegt wie bei Versuch I., bei der mit dem undersalpetersäurehaltigen Nitrigemisch dargestellten Schiessbaumwolle um 0,5—1° tiefer; diese minime Differenz lässt aber keine sichere Schlussfolgerung zu, ebenso wenig wie der Umstand, dass dieses Product sich auf der anderen Seite bei der Stabilitätsprobe im Allgemeinen etwas günstiger verhält, als das mit dem undersalpetersäurefreien Nitrigemisch erhalten.

Die beiden Versuchsserien geben übereinstimmende Resultate, ein Beweis dafür, dass bei genau gleichartiger Ausführung der Testproben vergleichbare Werthe erhalten werden können.

In Bezug auf den Stickstoffgehalt war ein nennenswerther Unterschied nicht zu constatiren. Die Bestimmungen wurden nach vollendetem Kochen ausgeführt. Product a ergab einen Stickstoffgehalt von 208,0 ccm NO, b einen solchen von 208,8 ccm. Mit dem angewandten Nitrigemisch von 3 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. conc. Salpetersäure erhält man aber sonst 213—214 ccm NO. Es muss also durch das anhaltende Kochen

der Stickstoffgehalt zurückgegangen sein. Nach Guttmann<sup>36)</sup> tritt dies auch bei der Fabrikation der Schiessbaumwolle ein, bei einem von Bruley<sup>37)</sup> angegebenen Versuche dagegen hat selbst nach 260 stündigem Kochen der Stickstoffgehalt nur um etwa 1 ccm abgenommen. Da in unserm Falle das Material aufs Feinste zerschnitten worden war, so sind möglicherweise einzelne Fäserchen durch das Kochen an den oberen Rand der Wandung geschleudert und daselbst etwas überhitzt worden. Auf dieselbe Ursache ist vielleicht auch die Bildung der früher erwähnten braunen, die Stabilität vermindernden Substanz zurückzuführen.

Die Bestimmung der Ausbeute wurde aus den bereits erwähnten Gründen unterlassen, insbesondere da Lunge und Weintraub schon nachgewiesen haben, dass diese selbst durch einen ganz excessiven Gehalt an Unteralpetersäure, wie er in der Praxis nie vorkommen wird, nicht vermindert wird.

Da die auf ihre Stabilität unterlassene Producte in Bezug auf den Stickstoffgehalt den an eine gute Schiessbaumwolle gestellten Anforderungen nicht mehr entsprachen, so wurde, um einem dahinzielenden Einwurfe zu begegnen, noch ein weiterer Versuch (III) aus-

<sup>36)</sup> Guttmann, Schiess- u. Sprengmittel, S. 86.<sup>37)</sup> Mémorial des poudres et salpêtres, Tome VIII, 131.

geführt. Dabei wurde die Stabilität schon nach kurzem Kochen ermittelt, bei dem der Stickstoffgehalt noch unverändert geblieben war.

III. Versuch. Die zwei Nitrirungen wurden wiederum in derselben Weise ausgeführt wie in den vorhergehenden Versuchen. Das eine Nitrigemisch enthielt 6,16 Proc. Unteralpetersäure, das andere nichts davon.

Nach eintägigem Waschen mit kaltem Wasser und vierstündigem Kochen wurde die Stabilität und der Stickstoffgehalt bestimmt. Der letztere war = 213,20 und 212,86 ccm NO, entspricht also dem bei guter Fabrikation der Schiessbaumwolle erzielten.

Tab. XXIII.

Tag des Versuches	ohne Unteralpetersäure	mit Unteralpetersäure
21. VI.	3'	3' 20"
4. VII.	4'	4' 15"
	E.P. = 166°	E.P. = 164°
	t = 3' 52"	t = 3' 50"

Also auch hier wieder dasselbe Ergebniss wie bei den vorhergehenden Versuchen, dass nämlich ein Gehalt der Nitrigemische an Unteralpetersäure die Stabilität der Schiessbaumwolle nicht zu beeinträchtigen vermag. Nach Payen soll das so hergestellte Product auch andere Löslichkeiten aufweisen, als das mit reinen Nitrigemischen erhaltenen, sowohl gegenüber Ätheralkohol als Essigäther, aber in unserem Falle war dies ebenfalls nicht zu constatiren, und die von 1847 datirenden Versuche Payen's dürfen also wohl jetzt in keiner Weise mehr als maassgebend angesehen werden.

Bis zu dem Unteralpetersäuregehalt der Salpetersäure von 9,28 Proc., der bei unsren Versuchen im Maximum vorkam, der aber den in der Industrie irgend jemals vorkommenden weit übersteigt, ist also irgend eine Wirkung der Unteralpetersäure nicht zu beobachten. Allerdings muss man dabei immer bedenken, dass die Unteralpetersäure durch die concentrirte Schwefelsäure (sowohl im Laboratorium wie in der Fabrik!) fast ganz in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure übergeht, worüber ja die Untersuchung von Lunge und Weintraub (Zeitschr. f. angew. Ch. 1899 S. 393 und 417) genauen Aufschluss giebt. Freie Unteralpetersäure, bei Abwesenheit von Salpetersäure und Schwefelsäure, vermag dagegen, wie wir aus einem weiteren Versuche ersehen, mit Cellulose leicht zu reagiren. Etwa 8 g Baumwolle wurden zusammen mit 100 ccm Unteralpetersäure drei Tage im Eiskasten stehen gelassen. Die Structur bleibt dabei in der Hauptsache erhalten, nur zeigen sich die

Zellen stark erweitert. Die Masse fühlt sich klebrig an und lässt sich durch kochendes Wasser zum grössten Theil in Lösung bringen. Sie reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung und giebt mit Phenylhydrazin, sowie mit Blei-, Silber- und Baryumsalzen Fällungen. Die Phenylhydrazinverbindung ist unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Durch Vorstehendes glauben wir endgültig nachgewiesen zu haben, dass für die Fabrikation der Schiessbaumwolle ein Gehalt der Salpetersäure an Unteralpetersäure bis zu weiten Grenzen ohne jede Bedeutung ist. Es sei übrigens nochmals bemerkt, dass unsere Versuche mit reiner, entfetteter Baumwolle ausgeführt wurden. Das hierbei erhaltene Resultat kann natürlich nicht ohne Weiteres auf die Fabrikation des Nitroglycerins übertragen werden. Bei der grossen technischen Wichtigkeit dieser Frage wäre eine Entscheidung auch für diesen Fall wünschenswerth gewesen. Die im Vergleich mit Schiessbaumwolle bedeutend schwierigere und gefährlichere Manipulation zwang uns leider, im Hinblick auf die damit verknüpfte grosse Verantwortlichkeit, diese Untersuchung in einem Unterrichtslaboratorium zu unterlassen.

#### H. Einfluss der Nitrirung bei höherem Wassergehalt auf die Stabilität der Schiessbaumwolle.

Bei Anlass der Untersuchung, welchen Einfluss ein verschiedener Gehalt der Nitrigemische auf die Stabilität des Productes ausübt, ist bei längerem Kochen des Productes mit Wasser eine Abnahme im Stickstoffgehalte constatirt worden. Um das hier angegebene Verfahren zur Darstellung von Schiessbaumwolle mit solchen Nitrigemischen, die 8 bis 11 Proc. Wasser enthalten, auf seine praktische Verwendbarkeit hin zu prüfen, musste noch ermittelt werden, ob diese Producte dem kochenden Wasser gegenüber sich nicht etwa doch weniger widerstandsfähig verhalten, als die mit den ganz concentrirten Säuregemischen dargestellten. Es ist dies ja zwar von vornherein nicht wahrscheinlich; in Anbetracht der praktischen Bedeutung dieser Frage war aber eine sichere Feststellung dieses Verhaltens erwünscht. Zu diesem Zwecke wurden nun nebeneinander zwei Nitrirungen ausgeführt: die eine A mit dem üblichen Säuregemisch aus 3 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure d. h. also  $H_2SO_4$  69,14,  $HNO_3$  23,91,  $H_2O$  6,07,  $N_2O_4$  0,88, die andere B mit einem solchen von folgender Zusammensetzung:  $H_2SO_4$  63,64 Proc.,  $HNO_3$  25,54 Proc.,  $H_2O$  10,82 Proc.

Die erhaltenen Nitrirungsproducte wollen wir ebenfalls kurzweg A und B nennen. Die beiden Proben wurden nun in gleicher Weise verschiedenen Behandlungen mit heissem, resp. heissem und kochendem Wasser ausgesetzt und der Einfluss dieser Behandlung auf den Stickstoffgehalt ermittelt. Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate.

Tab. XXIV.

Behandlung der Nitrirungsproducte	Stickstoffgehalt	
	A	B
1/2 Tag mit kaltem, dann 1 Tag mit heissem Wasser gewaschen.	214,46 ccm NO 13,45 Proc. N E.P. = 161° t = 3' 9"	217,58 ccm NO 13,64 Proc. N E.P. = 158° t = 3' 5"
1/2 Tag mit kaltem, dann 3 Tage mit heissem Wasser gewaschen.	215,03 ccm NO 13,48 Proc. N E.P. = 170° t = 4' 40"	215,16 ccm NO 13,49 Proc. N E.P. = 163° t = 4' 30"
1/2 Tag mit kaltem, dann 1 1/2 Tag mit heissem Wasser behandelt und schliesslich noch 2 Stund. gekocht. Das Kochwasser zeigt keine saure Reaction.	214,78 ccm NO 13,47 Proc. N	215,33 ccm NO 13,50 Proc. N
dto. noch weitere 5 Stunden gekocht.	213,00 ccm NO 13,36 Proc. N	214,56 ccm NO 13,45 Proc. N

Product B verhält sich also beim Behandeln mit heissem und kochendem Wasser gleich wie A; der Stickstoff nimmt um ein wenig ab, bleibt aber immer wenig über A. Die Nitrirung mit den von uns verwendeten wasserhaltigeren Säuregemischen liefert demnach ein ganz ebenso stabiles Product wie diejenige mit den sonst üblichen concentrirteren Säuregemischen. Auf die Frage einer möglicherweise vorhandenen Unterschiedes beider Producte in ballistischer Beziehung konnten wir begreiflicher Weise nicht eingehen.

#### I. Verhalten verschiedener Baumwollsorten bei der Nitrirung, speciell im Hinblick auf die Darstellung von Collodionwolle.

Nach F. Nettlefold<sup>38)</sup>) zeigen Holzcellulose und Baumwolle bei der Nitrirung ein verschiedenes Verhalten. Mit demselben Säuregemisch erhielt er aus der ersten ein Product mit 11,2 Proc. Stickstoff und 41,6 Proc. löslichen Bestandtheilen, aus der letzteren dagegen die höchste Nitrirungsstufe und eine Löslichkeit von nur 8 Proc. In der Praxis wird wohl Holzcellulose nicht häufig zur Darstellung von Collodionwolle verwendet,

aber es wäre doch möglich, dass auch die bei verschiedenen Baumwollsorten vorhandenen Verschiedenheiten in dem Gehalte an Lignin, sowie auch morphologische Verschiedenheiten eine gewisse Rolle spielen könnten.

Man ist auch in der Praxis mancherorts wirklich der Ansicht, dass verschiedene Baumwollsorten unter sich ebenfalls ein ungleiches Verhalten zeigen und führt darauf wohl die Erscheinung zurück, dass angeblich mit denselben Säuregemischen einmal lösliche, dann wieder nur schwierig lösliche Producte erhalten werden.

Bei dem complicirten Bau des Cellulosemolekels und den zahlreichen möglichen Isomerieverhältnissen einerseits, sowie der sehr abweichenden morphologischen Structur der Fasern verschiedener Baumwollsorten anderseits muss die Richtigkeit dieser Annahme a priori als möglich zugegeben werden.

Es wurden nun mit einigen Baumwollsorten verschiedener Provenienz und sehr verschiedenen Eigenschaften für Spinnereizwecke, die wir der Güte des Herrn E. Zollinger-Jenny in Zürich verdanken, Versuche angestellt. Das Nitrigemisch hatte stets die Zusammensetzung: 63,84 Proc. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, 16,96 Proc. HNO<sub>3</sub>, 19,20 Proc. H<sub>2</sub>O; auch die übrigen Versuchsbedingungen waren natürlich bei sämtlichen Nitrirungen genau dieselben.

Tab. XXV.

Versuch	Bezeichnung	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit	Ausbeute
1	Chemisch reine Verbandwatte	187,58	11,76	vollständig löslich	159
2	Amerik. Baumwolle (middling fair)	184,40	11,56		157
3	Amerik. Baumwolle (Florida)	186,21	11,67		153
4	Egypt. Baumwolle, weisse Qualität (Abassi)	186,39	11,69		155
5	Egypt. Baumwolle, natürliche gelbe Qualität	185,16	11,61		154

Bei diesen fünf verschiedenen Sorten ist also ein wesentlicher Unterschied nicht zu constatiren. Sämtliche Nitrirungsproducte zeigen eine vollständige Löslichkeit. Die Producte aus den vier Handelssorten differieren im Stickstoffgehalt unter sich um höchstens 0,13 Proc. N, der chemisch reinen Verbandwatte gegenüber im Maximum um 0,20 Proc. Diese Differenz ist wohl hauptsächlich auf die verschiedene Reinheit der Proben zurückzuführen; der Aschengehalt betrug denn auch bei der Verbandwatte nur 0,05 Proc., bei

<sup>38)</sup> Chemical News LV, 306.

den Handelssorten dagegen durchschnittlich 0,5 Proc.

Wir glauben demnach nicht, dass jene unerwünschten Abweichungen und Resultate bei der Nitrirung von Baumwolle durch die Verwendung verschiedenen Ausgangsmaterials zu erklären seien, sondern möchten sie vielmehr auf ungleiche Nitrirungsbedingungen zurückführen, hauptsächlich auf bisher für unwesentlich gehaltene und überschenc ge ringe Differenzen im Wassergehalte. Derartige im Verlaufe dieser Arbeit vorgekommene Fälle waren wenigstens bestimmt auf diese Weise zu erklären, und auch bei der Fabrikation im Grossen dürfte hierauf das grösste Gewicht zu legen sein.

#### K. Untersuchung käuflicher Sorten von Collodionwolle („löslicher“ Nitrocellulose) für Sprenggelatine und Kunstseide.

Unter „Collodionwolle“ oder „löslicher Nitrocellulose“ versteht man bekanntlich Producte, welche für ganz verschiedene Zwecke gebraucht werden. Bei den einen kommt es in erster Linie auf die vollkommene, klare Löslichkeit in Ätheralkohol an; hierher gehört das für chirurgische und photographische Zwecke und vor Allem auch für die Chardonnet'sche Kunstseide zu verwendende Product. Bei den anderen dagegen handelt es sich darum, ob sie mit Nitroglycerin (im Verhältniss von 5 bis 7 Proc. der Nitrocellulose auf 95 bis 93 Proc. Nitroglycerin) eine gute „Sprenggelatine“ geben, die ja die Grundlage einiger der wichtigsten Explosivstoffe ist. Die für beide Zwecke am besten dienenden Producte sind jedenfalls von einander verschieden. Sicherer ist bisher über die für jeden Fall zu verlangenden Eigenschaften und die zu deren Erreichung dienenden Mittel nicht in die Öffentlichkeit gekommen; doch scheint für den ersten Zweck (Collodion) ein geringerer Stickstoffgehalt als für den zweiten (Sprenggelatine) erforderlich und zweckmässig zu sein.

Wir haben früher gezeigt, dass man durch Einhalten bestimmter Bedingungen in Ätheralkohol vollkommen lösliche Producte mit einem Stickstoffgehalt bis zu 13 Proc. N erhalten kann, der jedenfalls höher als der selbst für Sprenggelatine erforderliche ist. Was die „Löslichkeit“ als solche betrifft, so wird ja das Verhältniss einer Nitrocellulose zu Ätheralkohol nicht identisch mit dem zu Nitroglycerin als Lösungsmittel sein, doch dürfte zwischen beiden Fällen ein weitgehender Parallelismus bestehen.

Um auch zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern, haben wir Proben der für beide

genannte Zwecke im Handel vorkommenden Collodionwollen untersucht, nämlich (A) einer solchen, die für Sprenggelatine dient (uns von der Société suisse des Explosifs in Brig am Simplon überlassen, aus einer belgischen Fabrik stammend) und (B) einer in Spreitenbach bei Zürich für Kunstseide fabrizirten.

Die Probe A (Brig) ergab pro 1 g 196,70 ccm NO = 12,33 Proc. N; Löslichkeit in Ätheralkohol 95,49 Proc.; Explosionspunkt 198,5° nach Erwärmung während 4' 46".

Probe B (Spreitenbach) ergab einen Explosionspunkt von 197° bei einer Erhitzungsdauer von 4' 45"; also ganz unwesentlich von der Probe A verschieden. Dies ist weniger bedeutsam, als dass auch eine für militärische Zwecke bestimmte Probe von eigentlicher, höchst nitrirter Schiessbaumwolle aus der eidgen. Munitionsfabrik in Thun, wie sich aus folgenden Zahlen ergiebt, in Bezug auf die Explosivität fast identisch mit der weniger hoch nitrirten Collodionwolle ist. (Die Versuche wurden gleichzeitig in demselben Apparate, also unter identischen Bedingungen angestellt.)

Collodionwolle A (Brig)	Schiessbaumwolle C (Thun)
E.P. = 197°	E.P. = 195°
t = 4' 8"	t = 4' 4"
N = 12,33 Proc.	N = 13,25 Proc.

Auch bei andern von uns angestellten Proben zeigten durchwegs die Collodionwollen einen etwas höheren Explosionspunkt als gut ausgewaschene Schiessbaumwolle. Schlecht ausgewaschene Producte geben natürlich viel zu niedrige Explosionstemperaturen.

Mit den Stabilitätsproben war in diesem Falle wenig anzufangen, wie Folgendes zeigt.

Bezeichnung	Eintritt der Reaktion bei der Abel-Probe in Minuten	
C Schiessbaumwolle Thun	15'	17'
A Collodionwolle Brig	Nach 2 Stunden in beiden Röhrchen noch keine Färbung	
B Collodionwolle Spreitenbach	20'	24'

Temperatur des Wasserbades = 80°.

Die Collodionwolle von Brig gab auch nach stundenlanger Erwärmung auf 80° keine Reaction; sie scheint eine die Testprobe verdeckende Beimengung zu enthalten.

#### L. Über das Verhalten der Nitrocellulosen im polarisierten Lichte.

Durch die Nitrirung wird das Verhalten der Baumwollfaser im polarisierten Lichte verändert. Das charakteristische Irisiren derselben mit vorwiegend gelb- und braun-

gelbem Aufleuchten geht verloren. Die nitrierte Faser zeigt nur noch schwache Doppelbrechung, die hoch nitrierten leuchten blau auf, während bei den übrigen eine ausgesprochene Farbe nicht zu beobachten war. Dies giebt uns ein vorzügliches Mittel zur qualitativen Prüfung auf unangegriffene Cellulose und zur Verfolgung des Nitrierungsvorganges an die Hand.

Es ist schon von anderer Seite versucht worden, die verschiedenen Nitrierungsstufen nach ihrem Verhalten im polarisierten Lichte zu unterscheiden. Nach Morton-Liebschütz<sup>39)</sup> wäre die Hexanitrocellulose ( $C_{12} \dots$ ) am grösseren Glanz der Fasern und ihrer schiefergrauen Farbe zu erkennen, die Pentanitrocellulose an der blauen und die Tetranitrocellulose an der gelben Farbe.

In Bezug auf Hexa- und Pentanitrocellulose verweisen wir auf die von Lunge und Weintraub<sup>40)</sup> gemachten Beobachtungen, da sie mit den unsrigen übereinstimmen und fügen nur noch Folgendes hinzu. Bei den zahlreichen zwischen Penta- und Hexanitrocellulose ( $C_{19} \dots$ ) liegenden Producten, die in dieser Hinsicht untersucht wurden, zeigte sich allerdings im polarisierten Lichte ein Gemisch von grauen und blau aufleuchtenden Fasern. Blau waren insbesondere solche in einer ganz bestimmten Lage und jene in senkrechter oder wenig davon abweichender Richtung zu derselben; bei der Drehung des Objecttisches kamen ehemals graue Fasern zum blauen Aufleuchten, und solche, die vorher blau waren, wurden nun grau. Die graue Farbe kann daher nicht (wie Morton-Liebschütz glaubt) als Charakteristicum eines bestimmten Nitrierungsgrades angesehen werden.

Den von Chardonnet<sup>41)</sup> angegebenen violetten Übergangston zwischen den hoch nitrierten Cellulosen und der Gruppe der Collodionwollen konnten wir nicht beobachten. Von etwa 198 ccm NO an abwärts zeigten die meisten Producte einen grauen Glanz, der bei Abblendung des Oberlichtes in einen matten gelblichen Ton übergeht, in manchen Fällen auch unverändert bleibt. Nach Chardonnet geht bei dem Stickstoffgehalt von 160—180 ccm die Farbe der Fasern von Strohgelb in Orange über. Unsere Producte zwischen 170 und 180 ccm NO zeigten das bereits genannte Verhalten (bei Oberlicht silbergrau glänzend, bei Abblendung desselben z. Th. ein matt gelblicher Ton); von denen unter 160 ccm kann nichts Sichereres gesagt werden; bei diesen war die Structur mehr oder weniger zerstört. Da aber das

Verhalten im polarisierten Lichte nicht nur von der chemischen Zusammensetzung abhängt, sondern auch eine Function der physikalischen Beschaffenheit ist, so war eben in diesen Fällen eine entscheidende Beobachtung unmöglich.

Die Beobachtung mit dem Polarisations-Mikroskop gestattet also, bei noch erhaltener Structur der Faser (d. h. beim Nitrieren mit concentrirteren Säuregemischen) die unveränderte Cellulose durch das Irisiren, und die hoch nitrierten Producte (von Dekanitrocellulose an) durch das blaue Aufleuchten zu unterscheiden; fernere Unterscheidungen sind jedoch nicht möglich, und bei etwas verdünnteren Säuregemischen (wie sie zu Collodionwollen führen), wobei die Structur verloren gehen kann, wird in diesem Falle sowohl die Erkennung der unveränderten Cellulose, wie auch die der verschiedenen Nitrierungsstufen nicht erreicht.

#### M. Färbungen der Nitrocellulosen mit Jod.

Das verschiedene Verhalten gegenüber Jod und Schwefelsäure giebt bekanntlich ein einfaches Mittel an die Hand, um Cellulose neben Nitrocellulose zu erkennen. Cellulose färbt sich tief blau, während Nitrocellulose die braune Färbung der Jodlösung zeigt; nach Auswaschen der letzteren werden die Nitrierungsproducte wieder rein weiss. Anders dagegen verhalten sie sich gegenüber Jodlösung allein, ohne vorherige Behandlung mit Schwefelsäure. Nur bei den eigentlichen Schiessbaumwollen war eine bleibende Färbung nicht zu beobachten; dagegen stellte sich heraus, dass bei den niedriger nitrierten Cellulosen auch nach dem Auswaschen eine Braufärbung blieb, und zwar nahm diese mit abnehmendem Nitrierungsgrade zu<sup>42)</sup>. Immerhin ist diese Verschiedenheit der Färbung nicht so ausgeprägt, dass man darauf eine genaue Bestimmung des Nitrierungsgrades begründen könnte. Die verschiedenen Färbungen sind wohl nicht ein absolutes Charakteristicum für eine bestimmte Nitrierungsstufe, sondern sie stehen wahrscheinlich im Zusammenhang mit den secundären Einwirkungen der verdünnten Säuregemische auf das Cellulosemoleköl, nämlich mit der Bildung von Oxy cellulose. Diese nimmt, wie früher nachgewiesen worden ist, ebenfalls mit zunehmender Verdünnung der Säuregemische zu. Oxy cellulose selbst allerdings giebt mit Jod nicht eine rein braune, sondern dunkel grün-braune Färbung. Da mit der Bezeichnung: Oxy-

<sup>39)</sup> Moniteur scientifique 1891, 119.

<sup>40)</sup> Zeitschrift für angew. Chemie 1899, S. 471.

<sup>41)</sup> Zeitschrift für angew. Chemie 1899, S. 31.

<sup>42)</sup> Es bezieht sich dies auf eine Lösung von Jod in Jodkalium; eine Chlorzinkjodlösung gab nicht so deutliche und regelmässige Erscheinungen.

cellulose schon sehr verschiedene Körper belegt worden sind, so muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass hier die durch Einwirkung verdünnter Säuregemische (die eine nitrirende Wirkung nicht mehr ausüben) auf Cellulose erhaltenen Producte gemeint sind. Diese sind je nach der Dauer der Einwirkung oder der dabei eingehaltenen Temperatur ganz oder theilweise löslich in verdünnten Alkalien. Die mittels Schwefelsäure aus einer solchen Lösung erhaltene Fällung giebt, wie bereits bemerkt, mit Jod eine dunkel grünbraune Färbung. Die Braunfärbung der niedrigeren Nitrirungsstufen dürfte damit in Zusammenhang stehen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### Bemerkungen zur Frage nach dem Gehalte der holländischen Butter an flüchtigen Fettsäuren.

Von Dr. R. Racine, Kreis-Chemiker, Gelsenkirchen.

Die interessante Abhandlung des Herrn Dr. Reicher in Heft 6 dieser Zeitschrift über den „Gehalt der niederländischen Butterarten an flüchtigen Fettsäuren“ muss für jeden Nahrungsmittelchemiker von besonderer Bedeutung sein, weil die Arbeiten der niederländischen Chemiker über die Reicher-Meissl'sche Zahl der Butter bisher in weiteren Kreisen wenig bekannt geworden zu sein scheinen und nicht die Beachtung gefunden haben, welche sie beanspruchen dürfen. Jedenfalls mahnen die von Herrn Reicher angeführten Zahlenreihen in den umfangreichen und systematisch durchgeführten Arbeiten über den Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren dringend, die Bedeutung der R.-M.-Z. für die Beurtheilung der Unverfälschtheit einer Butter nicht zu überschätzen und ihr nur einen bedingten Werth zuzuerkennen, so unangenehm diese Thatsache auch für den mit der Überwachung des Nahrungsmittelmarktes betrautten Chemiker sein mag, denn bisher wurde und wird vielfach, nicht nur in Deutschland<sup>1)</sup>, wie Herr Reicher in seiner Arbeit zeigt, der Ansicht gehuldigt, dass man in der Bestimmung der R.-M.-Z. ein untrügliches Mittel zum Nachweise der Butterfälschung in der Hand habe.

Allerdings macht der Entwurf für die „Einheitliche Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmiteln“ des Reichs-

<sup>1)</sup> So ist am 31. Oct. 1900 in Belgien eine Kgl. Verordnung erlassen worden, nach welcher die Butter mindestens 25 R.-M.-Z. titriren muss!

Gesundheitsamtes darauf aufmerksam, dass der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren von mancherlei Umständen abhängig, und bei der Beurtheilung der Reinheit der Butter grosse Vorsicht erforderlich ist<sup>2)</sup>. Namentlich wo in Bezirken mit kleinerbäuerlichen Verhältnissen eine fragliche Butter nur von einer oder zwei Kühen stammt, oder wo ein abnormes, einseitiges Futter auch in grösseren Stallungen verabreicht wird, kann die R.-M.-Z. bedeutend unter 24 ccm sinken<sup>3)</sup>. Im Anschluss an diese Ausführungen wird dann empfohlen, die Entscheidung über die Reinheit einer Butter durch die Vornahme der Stallprobe herbeizuführen. Das „Schweizerische Lebensmittelbuch“ verlangt von der Butter eine R.-M.-Z. von 26,64—33,68<sup>4)</sup>, weist aber ebenfalls weiterhin darauf hin, dass sowohl diese Zahl als auch die andern Constanten des Butterfettes innerhalb viel weiterer Grenzen schwanken, als nach den von ihm genannten Ergebnissen des schweizerischen Controll-Materials anzunehmen ist, und hält es in verdächtigen Fällen die Vornahme der Stallprobe für angezeigt. Von anderen neueren Werken über Nahrungsmittelchemie machen, abgesehen von den ausführlichen Angaben König's<sup>5)</sup>, soweit mir bekannt, nur Dr. Bujard und Dr. Baier in der neuen Auflage ihres „Hilfsbuch für den Nahrungsmittelchemiker“ darauf aufmerksam, dass die R.-M.-Z. selbst bei reinem Butterfett ausserordentlich schwanken und zwar zwischen 20 und 36, und dass auf alle Fälle bei der Beurtheilung der gefundenen Zahl, sofern sie nicht unter 20 fällt, grosse Vorsicht zu üben sei<sup>6)</sup>. Auch diese Autoren empfehlen in Zweifelsfällen die Entnahme der Stallprobe und geben als niedrigste Zahlen für Norddeutschland Schwankungen zwischen 20 und 24 an, was ich aus meiner Praxis für Münsterländer Butter im Besonderen bestätigen kann. In praxi ist es aber in sehr vielen Fällen garnicht möglich, eine Stallprobe zu erhalten, weil sich die Herkunft der Butter des Handels, die der Chemiker oft erst aus dritter und vierter Hand erhält, nicht mehr nachweisen lässt; auch schien es sich schon deshalb für den Experten zu erübrigen, jener Forderung nachzukommen, da eben der Glaube an die unbedingte Zuverlässigkeit der R.-M.-Z. ein weitverbreiteter und feststehender war und noch ist.

<sup>2)</sup> I. c. Seite 96.

<sup>3)</sup> I. c. Seite 97.

<sup>4)</sup> I. c. Seite 22.

<sup>5)</sup> König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 1891. S. 389 ff.

<sup>6)</sup> I. c. Seite 146.