

Untersuchungen über die Stabilität von Nitrocellulose.

(Mittheilung aus der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen.)

Von W. Will.

[Schluss von S. 753.]

III.

Die Resultate

der quantitativen Prüfungsmethode
in Beziehung zu den Eigenschaften
der fertigen Nitrocellulose.

Auf Grund des bei vorliegender Arbeit gesammelten experimentellen Materials wurde nun weiter die Frage zu beantworten gesucht, ob Beziehungen bestehen zwischen Stickstoffabspaltung der Nitrocellulose unter der Einwirkung einer Temperatur von 135° C. und ihrem Procentgehalte an Stickstoff, an Löslichkeit in Ätheralkohol etc., ihrer Viscosität und dergleichen. Directe Beziehungen haben sich nicht auffinden lassen. Beispielsweise ersieht man aus dem Vorstehenden, dass Nitrocellulosen von dem allerverschiedensten Nitrungsgrade und entsprechend verschiedenem Stickstoffgehalte auf gleiche Stabilität (Grenzzustand) gegenüber einer Temperatur von 135° gebracht werden können¹⁶⁾. Dass auch das Umgekehrte der Fall ist, dass nämlich bei sehr wechselnder Stabilität der Stickstoffgehalt ein gleicher sein kann, ergibt sich aus der Thatsache, dass verschieden lang gekochte Nitrocellulosen (0—10—50—100 Stunden), welche sich bezüglich der Stickstoffabspaltung so sehr verschieden verhalten (vergl. Fig. 5, S. 752), bei der Analyse nahezu den gleichen Stickstoffgehalt ergeben (13,15—13,02 Proc., bei Anwendung einer Nitrirsäure 9 $\frac{3}{4}$).

Bezüglich der Löslichkeit von Nitrocellulose in einem Gemisch von Äther und Alkohol (2 : 1) und ihrem Verhältniss zur Stickstoffabspaltung wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit der Abspaltung des Stickstoffs von dieser Eigenschaft durchaus unabhängig ist.

In Bezug auf die Löslichkeit von Nitrocellulose in Äthylalkohol stützt der thatsächliche Befund nicht die Annahme, wonach die Haltbarkeit von Nitrocellulose durch einen etwaigen Gehalt an niederen Nitraten stets ungünstig beeinflusst werde. Es ist

¹⁶⁾ Ob die graden Linien, welche den Grenzzustand der verschiedenen Nitrocellulosen darstellen, für alle Nitrocellulositypen zusammenfallen, oder ob — wie es den Anschein hat — die in der Zeiteinheit abgespaltene Menge Stickstoff vom Stickstoffgehalt der Nitrocellulose abhängt, nämlich diesem direct proportional ist, so dass in gleichen Zeiten immer gleichviel Moleküle zerfallen, soll noch eingehender untersucht werden.

die Ansicht vertreten worden¹⁷⁾, dass alle alkohollöslichen Bestandtheile der Nitrocellulose, zu denen auch gewisse niedere Nitrats der Cellulose gehören, unbeständig seien, und dass, je reicher eine Nitrocellulose an solchen Verbindungen sei, sie auch um so mehr zur Zersetzung neigen werde. Aus vorstehenden Untersuchungen ergibt sich nur eine Verschiedenheit hinsichtlich des Grades von Beständigkeit für die einzelnen alkohollöslichen Stickstoffverbindungen, welche bei der Nitrirung von Cellulosen entstehen können. Die mit stark wasserhaltigen Säuren herstellbaren stickstoffärmeren alkohollöslichen Cellulosenitrats sind sehr leicht in sehr haltbarem Zustande zu gewinnen.

Ebenso wenig deuten diese Untersuchungen darauf hin, dass auch die Viscosität an sich etwas sei, was eine gewisse Instabilität mit sich bringe. Indem man die leichter zersetzlichen Antheile aus einer Nitrocellulose herauschafft, ändert man bekanntlich ihre Viscosität, und so war wohl die Annahme gerechtfertigt, dass Beziehungen zwischen Viscosität der Nitrocellulose und ihrer Neigung, bei höherer Temperatur Stickstoff abzuspalten, bestehen würden, was indessen nicht erwiesen werden konnte.

Von besonderem Interesse war ein Vergleich der auf quantitativem Wege gewonnenen Stabilitätszahlen mit den Ergebnissen der üblichen Beständigkeitsproben, um daraus zu entnehmen, in wie weit diese älteren Proben als ein relativ zuverlässiges Maass für die Haltbarkeit der Nitrokörper angesehen werden können.

Die Jodzinkstärkemethode wurde in der üblichen Weise ausgeführt. Aus dem vorliegenden Versuchsmaterial lässt sich entnehmen, dass die Jodzinkstärkeprobe dem Werdegange der Nitrocellulose im Allgemeinen gut folgt, und dass sie deshalb im laufenden Fabrikationsbetriebe ein brauchbares Hilfsmittel ist, um die fortschreitende Reinigung des Nitrirgutes zu erkennen. Man sieht während eines und desselben Reinigungsprocesses, wie in dem Maasse, als die Abspaltung von Stickstoff geringer wird, auch die Testreaction entsprechend später (schwächer) auftritt. Fig. 6 giebt ein Beispiel für den Nitrocellulositypus 4 $\frac{3}{1}$; ähnliche Ergebnisse sind auch mit anderen Nitrocellulosen erhalten worden.

Indessen besteht kein allgemein gültiger Parallelismus zwischen den nach der Jodprobe und den auf quantitativem Wege ge-

¹⁷⁾ Vieille, Mém. d. poudres et salp. II, 224, scheint zur Verbreitung dieser Auffassung beigetragen zu haben.

wonnenen Resultaten und ist auch wohl von vornherein nicht zu erwarten, wenn man erwägt, dass das mit Jodzinkstärke getränkte Papier nur die Gegenwart eines Jodabscheidungs bewirkenden Fremdkörpers anzeigt, ohne über dessen Charakter und seine Beziehungen zu dem geprüften Nitrokörper etwas auszusagen. Auf diesen Umstand sind

sein mag —, dass eine unstabile Nitrocellulose nunmehr stabil geworden sei, lautet hingegen das auf die quantitative Prüfungsmethode gestützte Gutachten dahin, dass an der Natur der Nitrocellulose und ihrer Neigung, bei höherer Temperatur zu zerfallen, durch die kalte Wäsche so gut wie nichts geändert worden ist. Für die Entscheidung,

Vergleich zwischen Stickstoffabspaltung und Jodzinkstärkeprobe.

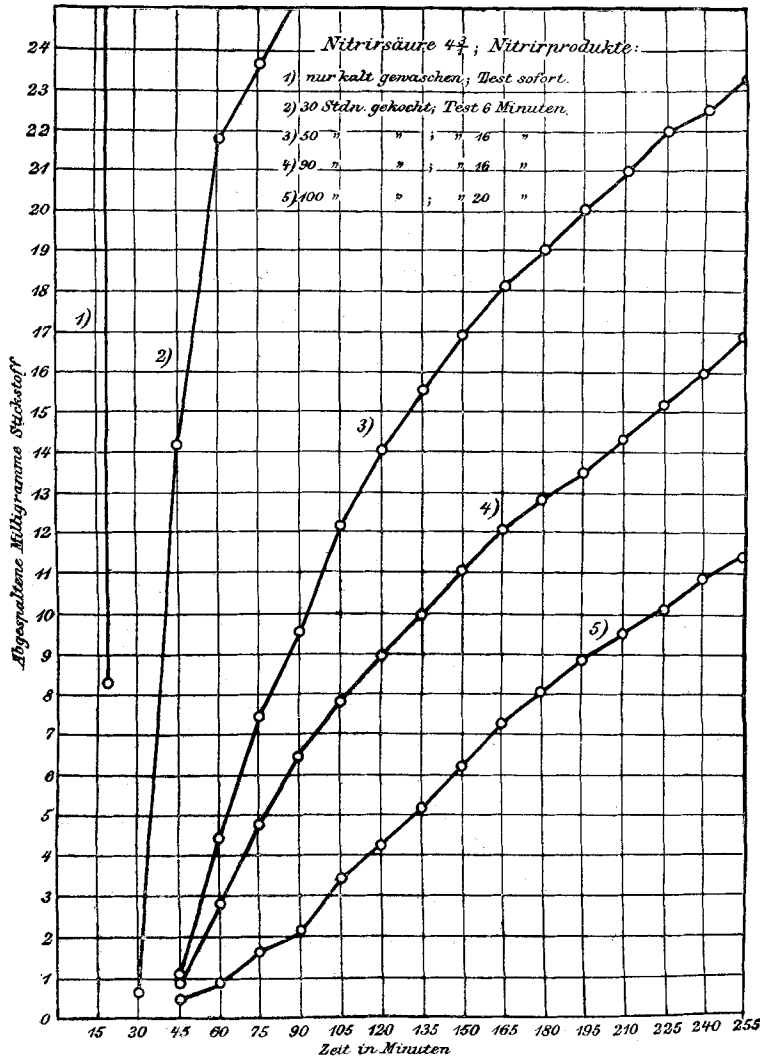


Fig. 6.

scheinbare Widersprüche zwischen den Ergebnissen der beiden Prüfungsmethoden zurückzuführen, wie ein solcher auf Fig. 7 wiedergegeben ist. Curve 1 in dieser Figur stellt eine Nitrocellulose dar, welche den Jodstreifen sofort hervorruft; wäscht man aber das Nitroproduct kalt mit Wasser nach, so steigt der Test auf 30 Minuten (Curve 2). Während aus diesem Ergebniss der Jodprobe der Schluss gezogen werden könnte — und in ähnlichen Fällen wohl oft gezogen

welches von beiden Urtheilen das richtige sei, dürfte die Erfahrung in Betracht kommen, dass Nitrocellulosen, welche von Anfang an früh Jodtest gaben, sich thatsächlich viele Jahre gehalten haben und dass solche Nitrocellulosen bei einer Nachprüfung mit der quantitativen Probe diese ausgezeichnet bestanden, obwohl sie im Teste nicht befriedigten. Derartige Vergleiche beider Prüfungsmethoden deuten darauf hin, dass die Jodmethode eine Haltbarkeitsprobe in dem

Sinne und Umfange, in welchem sie bisher gilt und sogar zu Abnahmezwecken herangezogen wird, nicht ist. Es mag hinzugefügt werden, dass diese Beurtheilung mehr oder weniger auf alle Beständigkeitsproben zutrifft, welche dem Nachweis der ersten Spuren salpetriger Säure, ohne zu untersuchen, woher sie rühren, Bedeutung beilegen.

Die Verpuffungsprobe, in der üblichen Ausführungsform, steht mit den Ergebnissen der quantitativen Prüfung besser als die Jod-

leuchtung, zur Last fallen. Unter dem gleichen Fehler der Unbestimmtheit leidet die auf ähnlichen Principien beruhende Simon Thomas'sche Prüfungsart.

IV.

Die Resultate der quantitativen Prüfungsmethode bei verschiedenen Prüfungstemperaturen.

Im II. Abschnitt wurde an Beispielen gezeigt, dass die Resultate der quantitativen

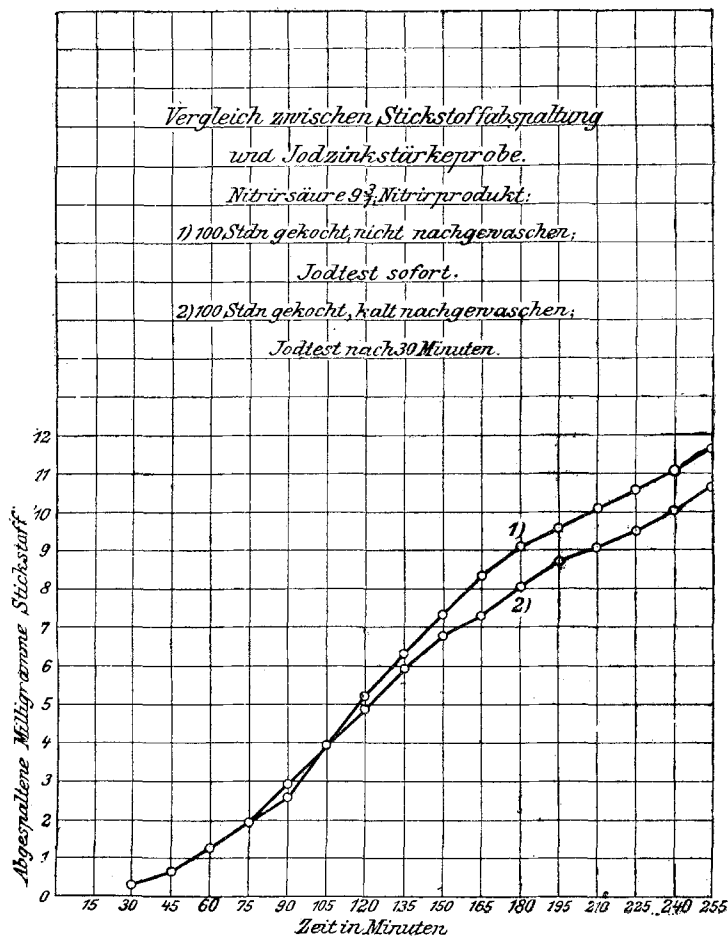


Fig. 7.

probe im Einklang; freilich vermag sie nur grobe Unterschiede nachzuweisen (Fig. 8), da die Verpuffungstemperaturen sehr verschieden stabiler Wollen zu nahe bei einander liegen und durch mancherlei Zufälle unkontrollirbar stark beeinflusst werden können.

Die Resultate der Stabilitätsprobe bei 135° C. zeigen im Allgemeinen einen der quantitativen Probe analogen Gang (Fig. 8). Wo wesentliche Differenzen auftraten, hatte man es meist mit Versuchsfehlern zu thun, welche der schwierigen Beobachtung schwacher gelber Dämpfe, zumal bei ungünstiger Be-

prüfung auf Abspaltung von Stickstoff sich in Beziehung bringen lassen zu dem Lebensgange der Nitrocellulose von der Baumwolle und Nitrirsäure an bis zum fertigen Product. Aus den Versuchsergebnissen folgt, dass die Angreifbarkeit der Nitrocellulose durch eine hohe, constante Temperatur in einem ursächlichen, zahlenmässigen Zusammenhang mit der Art ihrer Fertigung steht. Im Besonderen wurde erkannt, dass verschieden lange oder auch im ungleichen Grade gereinigte Nitrocellulosen einen charakteristisch verschiedenen Zersetzungsverlauf nehmen; ferner,

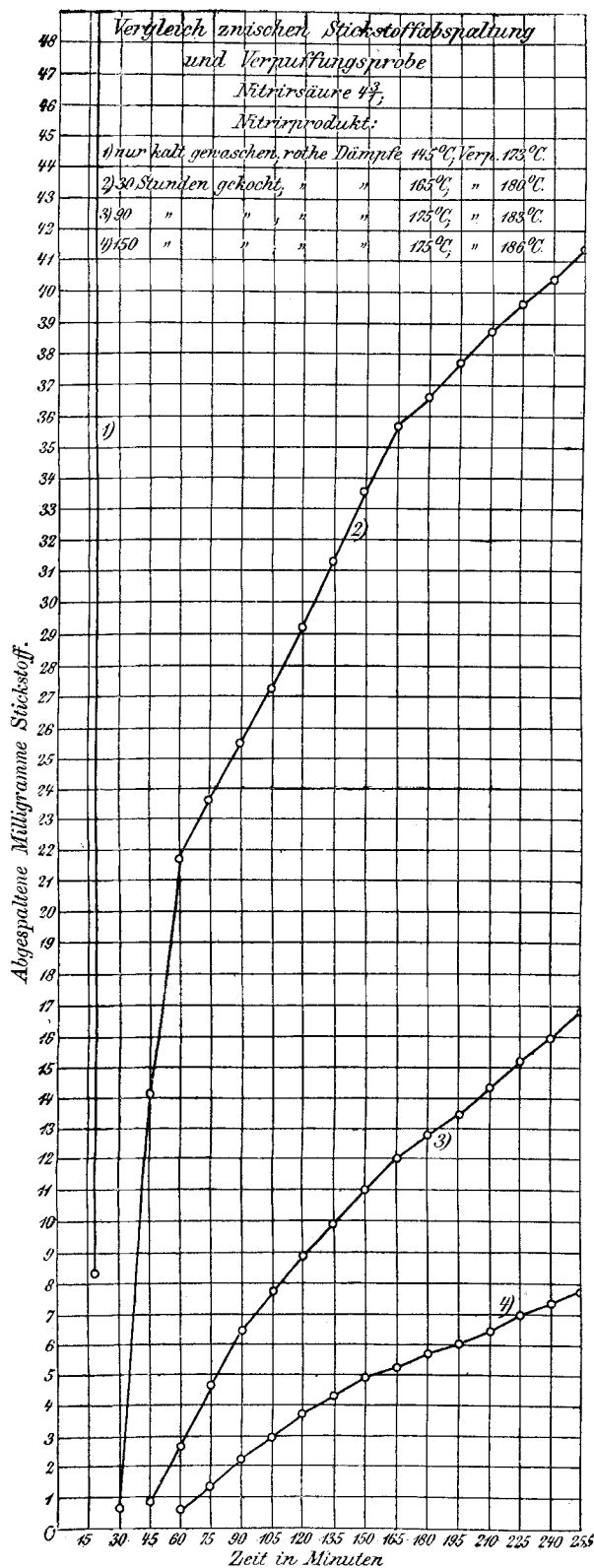


Fig. 8a.

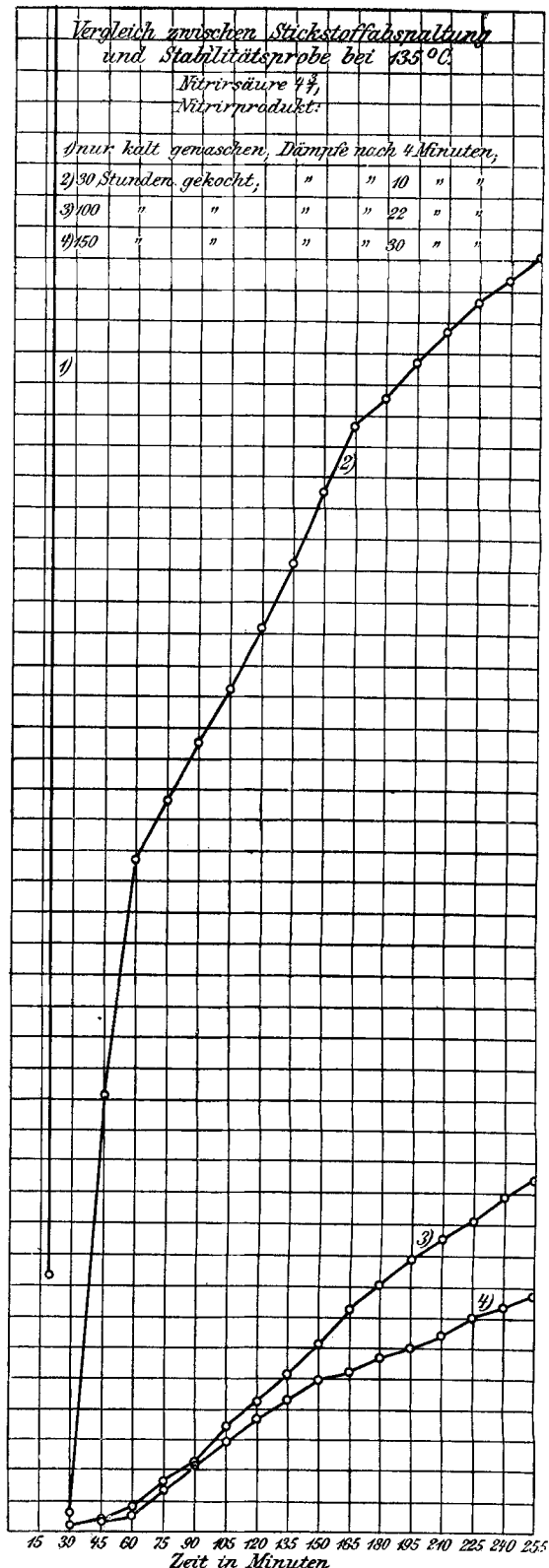


Fig. 8b.

dass die Zersetzungsdiagramme der mehr oder minder gereinigten Nitrocellulosen sich durch entsprechend mehr oder weniger sprunghaften

Ch. 1901.

Verlauf auszeichnen und dass dieser Verlauf um so gradliniger wird — wobei er sich einer Art von Grenzzustand nähert —, je

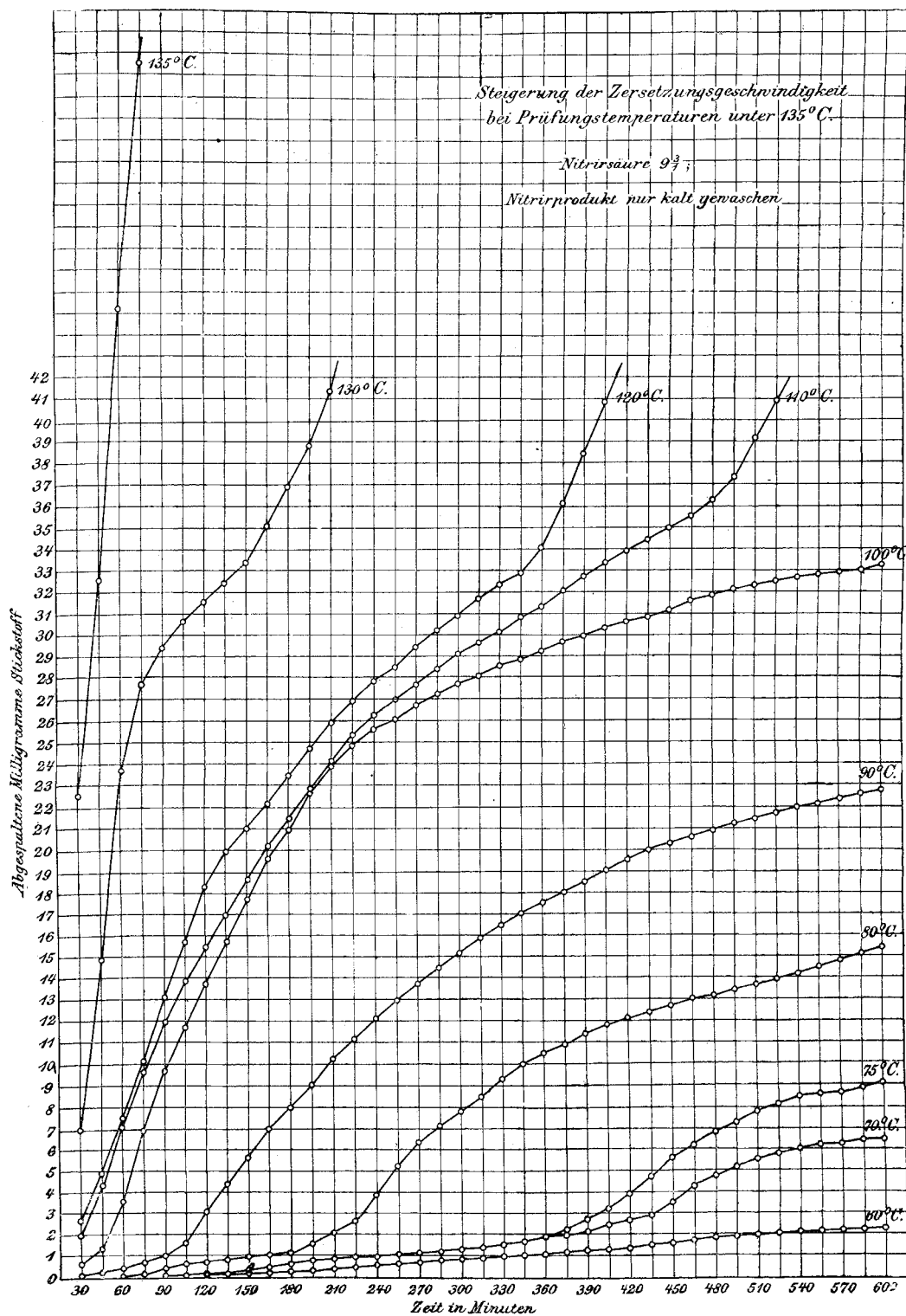


Fig. 9.

gründlicher die Nitrocellulosen gereinigt worden waren.

Bei all diesen Untersuchungen hat man aus Gründen der Zweckmäßigkeit eine Prüfungstemperatur von 135° gewählt. Wenn indessen das Verhalten von Nitrocellulose

bei dieser relativ hohen Temperatur irgend etwas Zuverlässiges bezüglich der Beständigkeit gegenüber niederen Temperaturen aussagen soll, so wird es notwendig, sich darüber Gewissheit zu verschaffen, dass Stabilitätsergebnisse, welche bei verschiedenen

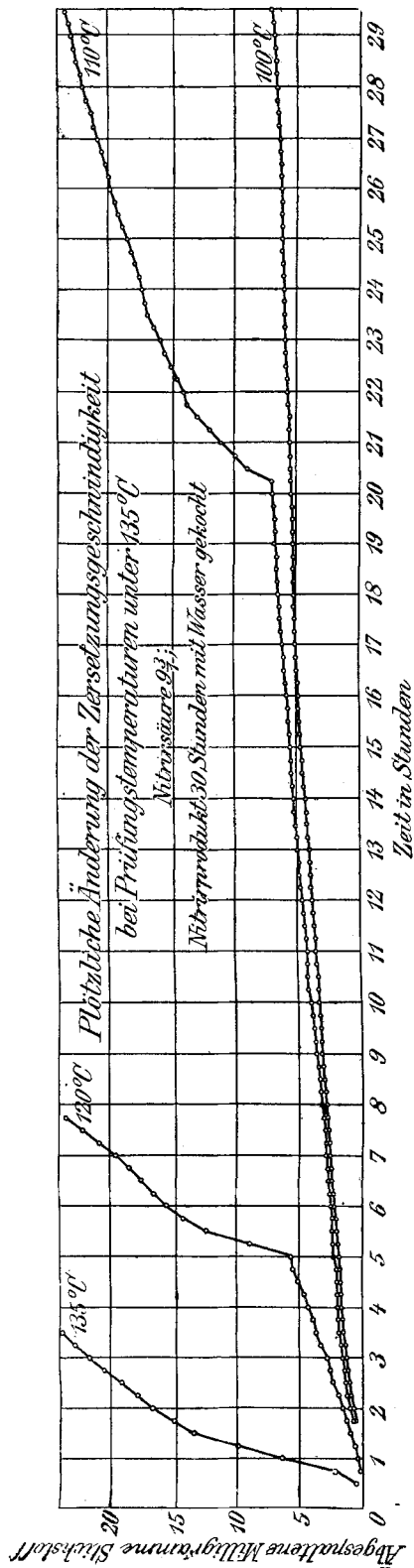


Fig. 10.

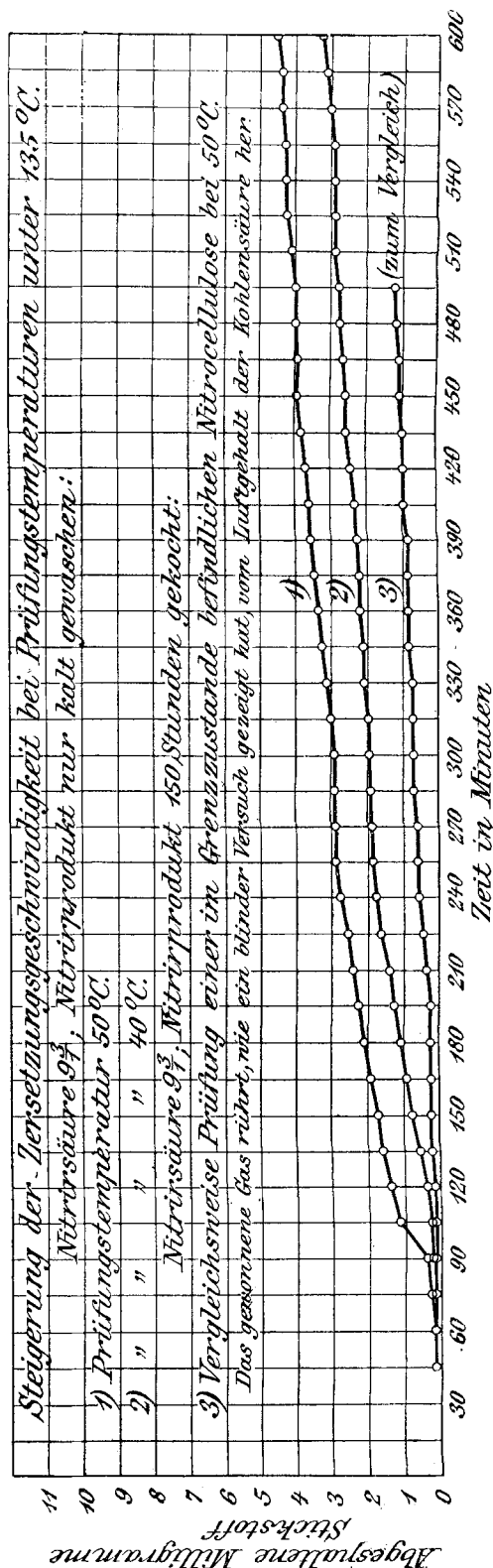


Fig. 11.

Prüfungstemperaturen gewonnen werden, auch unter einander in irgend einem feststellbaren, zahlenmässigen Verhältniss stehen. Wird in dieser Hinsicht ein ursächlicher Zusammen-

hang zwischen den hohen Temperaturen, wie beispielsweise 135° C., und den tieferen bis zu etwa 50° C. nachgewiesen, dann erst wird man berechtigt sein, aus dem Verhalten einer

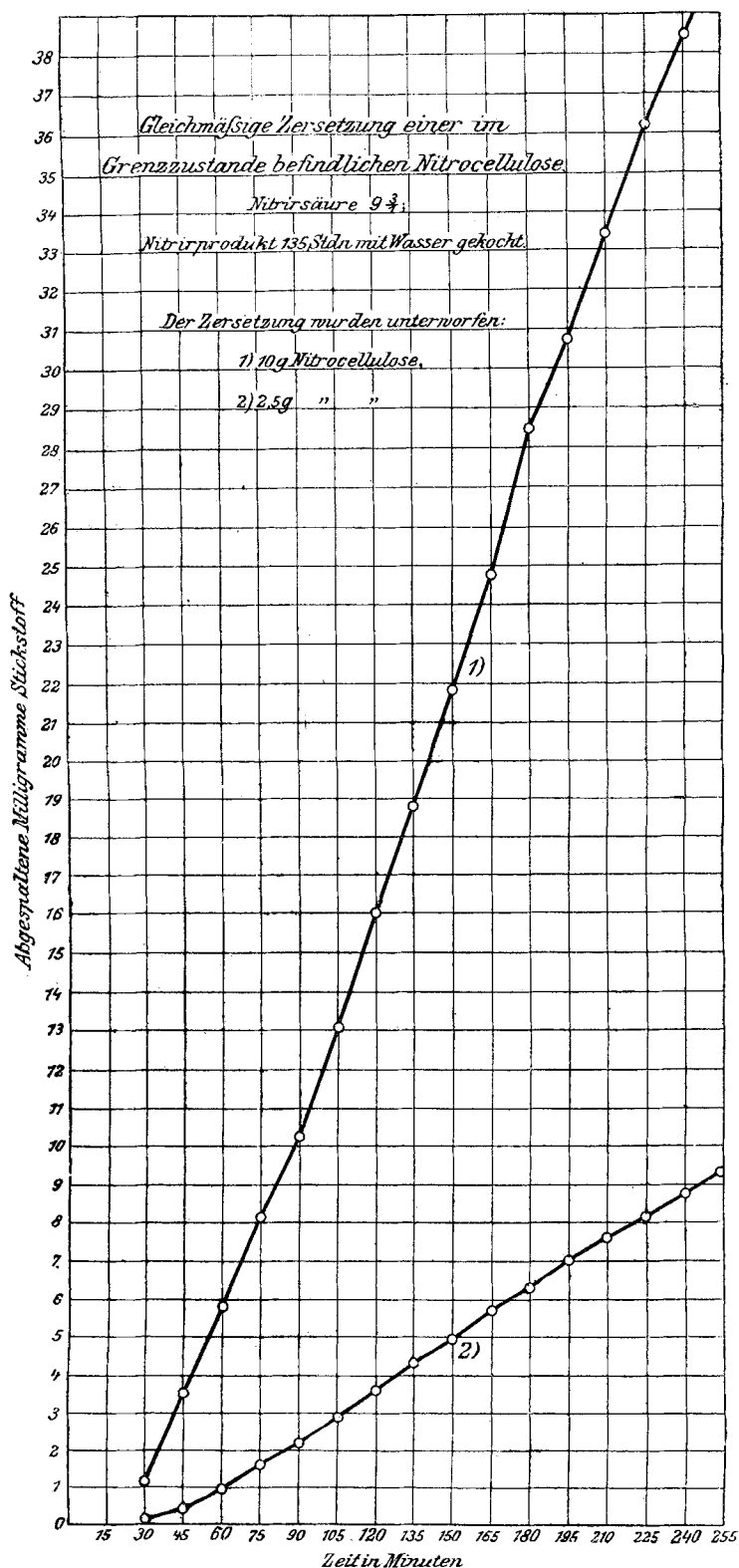


Fig. 12.

Nitrocellulose bei 135° C. oder einer anderen hohen Temperatur auf ihr Verhalten bei den gewöhnlichen oder diesen angenäherten Temperaturen bindende Schlüsse zu ziehen.

Von dem hier dargelegten Gesichtspunkte aus unternommene Versuche erweisen, dass Nitrocellulose, welche bei 135° C. einen unstetigen, sprunghaften Zersetzungsverlauf

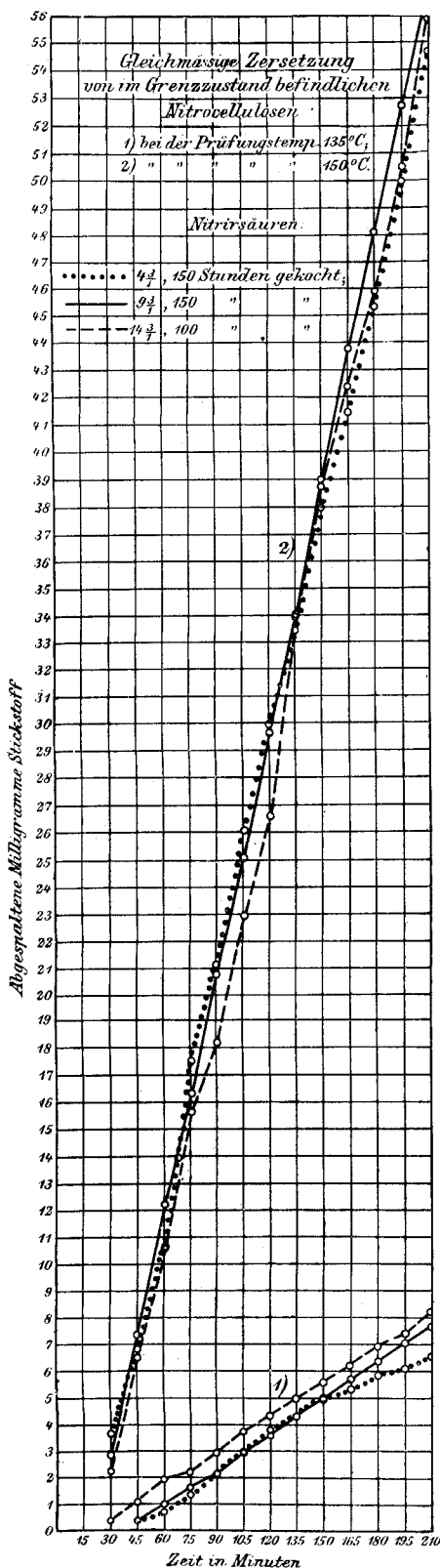


Fig. 13a.

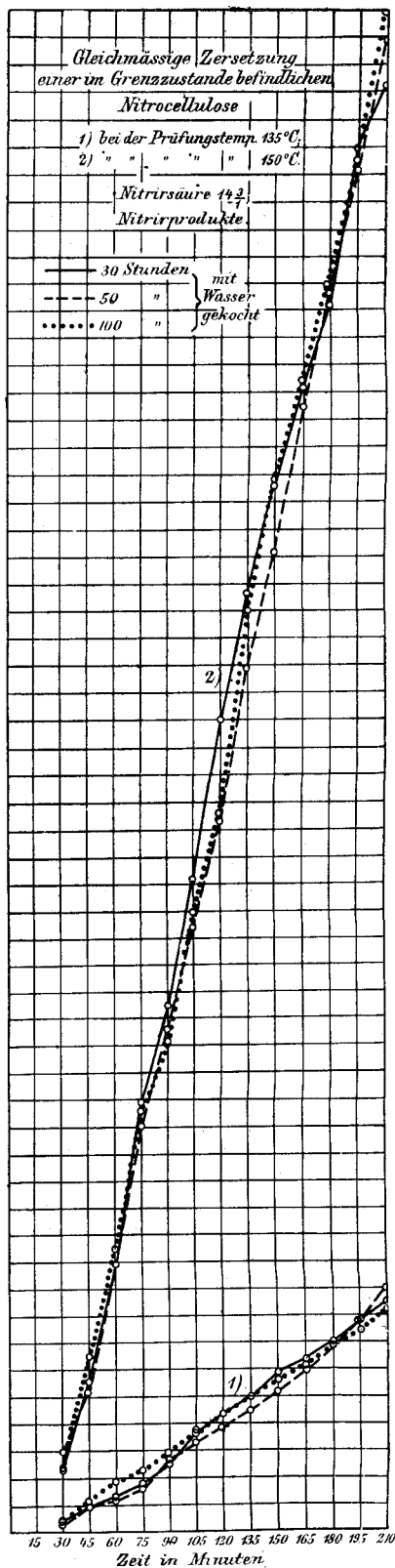


Fig. 13b.

nimmt, in der That diese charakteristische Eigenschaft für niedere Temperaturen beibehält. Wie aus Fig. 9, welche eine nur

kalt gewaschene Nitrocellulose behandelt, weiter ersichtlich ist, wird zwar die Menge des in der Zeiteinheit abgespaltenen Stick-

stoffs in dem Maasse, als die Prüfungstemperatur abnimmt, geringer; bei Temperaturen von etwa 60° C. gewinnt es sogar den Anschein, als ob auch das Kennzeichen eines un stetigen Zersetzungsverlaufs für die vorliegende Nitrocellulose allmählich verschwände; indessen ist das Verhalten der Nitrocellulose aus den Versuchsbedingungen erklärbar. Sobald man nämlich dafür sorgt, dass überhaupt eine genügende Menge Stickstoff entwickelt werden kann, genügend, um in den zu Grunde gelegten Maasseinheiten Minute bez. Stunde und Milligramm eine relativ bedeutende Grösse auszumachen — was durch Vermehrung der zu zersetzenden Quantität Nitrocellulose von 2½ g auf etwa das Vierfache, 10 g, leicht erreicht werden kann — dann werden auch bei Temperaturen von 60 bez. 50 und 40° C. die für eine nicht genügend gereinigte Nitrocellulose als charakteristisch bezeichneten Änderungen der Zersetzungsgeschwindigkeit erkennbar (Fig. 11).

Andererseits bleibt bei einer im Grenzzustande befindlichen Nitrocellulose der Verlauf der Zersetzung unter allen Umständen ein gleichmässiger, sei es, dass man die Menge der absichtlich zersetzten Nitrocellulose vermehrt (Fig. 12), oder sei es, dass man — was bei einer nicht stabilen Nitrocellulose die gleiche Wirkung hervorruft — die Prüfungstemperatur erhöht (Fig. 13)¹⁸⁾.

Dass auch solche Nitrocellulosen, welche in Folge vorausgegangener theilweiser Reinigung wohl auf einen höheren Beständigkeitsgrad, aber nicht bis auf den Grenzzustand gebracht worden sind, bei niederen Temperaturen ebenfalls noch die Neigung besitzen, ihre Zersetzungsgeschwindigkeit — und zwar sehr plötzlich¹⁹⁾ — zu steigern, lehren die Diagramme in Fig. 10. Es ist bemerkenswerth, dass sich in dieser Hinsicht die noch nicht völlig gereinigten Nitrocellulosen durchaus den ganz instabilen anschliessen und dass eine durchgreifende Änderung des Cha-

rakters der Nitrocellulose erst dann erfolgt, wenn der Grenzzustand erreicht ist.

V.

Wodurch ist eine haltbare Nitrocellulose gekennzeichnet?

Als Ergebniss der vorstehenden Untersuchung über die Stabilität von Nitrocellulose an sich — das heisst einer Nitrocellulose, welche zunächst frei von Zusätzen gedacht wird — ist anzusehen, dass ein sicheres Merkmal gewonnen wurde, ob eine Nitrocellulose die erreichbare Haltbarkeit besitzt. Dieses Criterium wurde darin gefunden, dass eine Nitrocellulose in einen Zustand gebracht werden kann, in welchem sie bei ihrer Zersetzung unter dem Einflusse hoher Temperatur in gleichen Zeiten gleiche Mengen Stickstoff abspaltet. Eine solche Nitrocellulose neigt nicht zu mehr oder weniger plötzlich sich steigender Zersetzung, wenn diese z. B. durch Erwärmung allmählich eingeleitet ist, und wird hierbei nicht unvermittelt einen gefahrdrohenden oder sonst zu Bedenken Anlass gebenden Zustand annehmen. Es leuchtet ein, dass man zur Prüfung einer Nitrocellulose nach dem angegebenen Verfahren daraufhin, ob sie gleichförmige Beschaffenheit hat, sich nur solcher Temperaturen bedienen kann, bei denen es noch möglich ist, den Verlauf der Abspaltung zeitlich zu verfolgen²⁰⁾. Aus diesem Grunde ist es im Allgemeinen nicht zweckmässig, höhere Temperaturen als etwa 135° C. zu wählen. Aber auch niedrigere Temperaturen erschweren die Beobachtung, weil bei sehr langsamer Abspaltung, von anderen Unbequemlichkeiten abgesehen, die Fehlergrenzen der Untersuchungsmethode sich erheblich geltend machen²⁰⁾.

Es konnte erwiesen werden, dass es an der Hand verschiedener Reinigungsverfahren und mit Hilfsmitteln, welche der Technik leicht erreichbar sind, möglich ist, allen Nitrocellulosen, wie auch immer die Bedingungen ihrer Herstellung gewählt sein mögen, die als „Grenzzustand“ bezeichnete Beschaffenheit zu geben. Je nach den Umständen, unter welchen die Fertigung der

¹⁸⁾ Die Curven in Fig. 12 haben auch in sofern Interesse, als sie einen erwünschten Anhalt zur Beurtheilung der Zuverlässigkeit der Methode geben. Bei gleicher Prüfungstemperatur war zu erwarten, dass die vierfache Menge des gleichen Materials auch das Vierfache an Stickstoff in gleicher Zeit liefern würde. Man ersieht aus der Figur, dass dies während des ganzen Verlaufs der Zersetzung in der That in genügender Genauigkeit zutrifft. Vielleicht wird sich auch aus Curven der Art von Fig. 13, wenn umfangreiches Material vorliegt, Weiteres über die Beziehungen von Temperatur und Grad der Zersetzung aussagen lassen.

¹⁹⁾ Es hat den Anschein, als ob auch die instabilen Verbindungen in diesen Nitrocellulosen durch den Reinigungsprocess allmählich vor der völligen Zerstörung einheitlicher werden, so dass sich ihre Zersetzungscurve schärfer abgrenzt.

²⁰⁾ Bei sehr hohen Temperaturen gelingt es nicht leicht, die Abspaltungsproducte rasch genug fortzuführen. Es ist dann ein anormaler Zersetzungsverlauf möglich, der das Versuchsergebnis unbrauchbar macht. Eine Reihe von Versuchen hat ergeben, dass die Abspaltung wächst, wenn die Abspaltungsproducte nicht rasch genug fortgeführt werden; die durch diesen Umstand verursachte Beschleunigung der Zersetzung ist Gegenstand im Gang befindlicher Versuche.

²⁰⁾ Beispielsweise werden die Resultate durch den Luftgehalt der Kohlensäure stärker beeinflusst werden.

Nitrocellulose stattfand (Natur der Baumwolle, Zusammensetzung der Nitrirsäure, Art der Reinigung) war die zur Erzielung dieser Beschaffenheit aufzuwendende Arbeit verschieden gross, und es ist im Einzelfall zu erwägen, wie man zu verfahren habe, um möglichst sicher und schnell das Maximum der Haltbarkeit zu erzielen.

Ob es für die Zwecke der Grossfabrikation von Nitrocellulose nothwendig ist, unter allen Umständen auf Erreichung des Grenzzustandes hinzuarbeiten, muss vom Standpunkte der Gegenwart aus bejaht werden. Es wäre zwar möglich, dass man für bestimmte Zwecke mässigere Stabilitätsanforderungen zu stellen berechtigt wäre; doch könnten hierüber nur eingehende Lagerversuche, die den an das Material zu stellenden Ansprüchen entsprechend zu regeln wären, Auskunft ertheilen. Aber auch wenn ein geringerer Grad von Stabilität gerade genügen würde, erscheint es dennoch wünschenswerth, den höchsten Zustand der Reinigung zu fordern, um einen Sicherheitscoefficienten zu haben gegenüber den mannigfachen Beanspruchungen, welchen die Nitrocellulose bei ihrer Weiterverarbeitung ausgesetzt ist und die unter Umständen ihre Haltbarkeit zu vermindern im Stande sind. Insbesondere dürfte bei der augenblicklichen Unsicherheit in der Pulverfrage, was als genügend aufgefasst werden kann bezüglich der Haltbarkeit der Schiesswolle, daran festzuhalten sein, dass zur Fertigung gelatinirter Pulver keine Nitrocellulose verwendet werde, welche nicht den als Grenzzustand bezeichneten Reinheitsgrad erreicht hat.

Im Zusammenhange hiermit wird es sich empfehlen, bei der Pulverfertigung jegliche Maassnahmen zu unterlassen, welche den chemischen Bestand der Nitrocellulose in der Art erschüttern können, dass sie nicht mehr der vorstehenden Forderung entspricht. Man wird hier mit sehr erheblichen Einflüssen zu rechnen haben, deren näheres Studium nothwendig ist. Jedenfalls lehrt die Erfahrung, dass anscheinend gut haltbare Nitrocellulosen bei der Weiterverarbeitung zu Pulver zuweilen sehr wenig stabile Producte liefern.

In wie weit die einzelnen Abschnitte dieser Weiterverarbeitung, Gelatinirung, Zusätze oder auch Einflüsse wie Licht, fermentative Einwirkung etc. eine haltbare Nitrocellulose wieder unstabil machen können, ist Gegenstand einer weiteren hier eingeleiteten Untersuchung.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob man empfehlen soll, die üblichen Untersuchungsmethoden trotz der vorstehenden Beleuchtung noch weiter beizubehalten oder

ob es zweckmässig erscheint, in allen Fällen zu der quantitativen Prüfung überzugehen. Erwägt man aber, dass die bisherigen Prüfungsmethoden immerhin einen guten Anhalt für die fortschreitende Reinigung der Nitrocellulose im Fabricationsbetriebe geben, zumal wenn man die vorstehend erörterten Ausnahmefälle im Auge behält, und berücksichtigt man, dass die hier zu Grunde gelegte quantitative Stabilitätsprobe noch nicht die geeignete Form angenommen hat, um verhältnissmässig leicht ausführbar zu sein und genügend rasch dem Fabricationsbetriebe folgen zu können, so gelangt man zu dem Schlusse, dass es sich empfehlen dürfte, bis auf Weiteres bei den üblichen Untersuchungsmethoden, wenigstens für den laufenden Fabriksbetrieb, stehen zu bleiben und nur in Zweifelfällen, namentlich aber zur Controlle lagernder Bestände, die sicherere, wenn auch jetzt noch umständlichere Prüfungsart heranzuziehen.

Seit Abfassung dieser Abhandlung ist eine Reihe von Versuchen vorgenommen worden, welche die Auswerthung der Methode wesentlich vereinfacht haben, und zwar dadurch, dass

1. An Stelle von vorgetrockneter Schiesswolle nach den vorliegenden Erfahrungen sich auch nasse, sowie sie aus der Centrifuge kommt, direkt in dem Apparat prüfen lässt;

2. der Reductionsofen in Form einer kupfernen U-Röhre innerhalb des Schrankes angebracht ist;

3. eine Gasmessröhre verwandt wird, welche aus dem eigentlichen Gasmessrohre und einem unteren zickzackförmig gebogenen Theile besteht, welcher letzterer nur zur Absorption der Kohlensäure dient und gestattet, einen ziemlich raschen Strom von Kohlensäure durchzuleiten, ohne dass man eine unvollständige Absorption der Kohlensäure im Gasmessrohre befürchten müsste (vergl. Fig. 14).

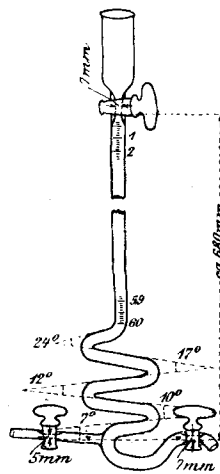


Fig. 14.

Den Herren Dr. Brunswig und Dr. Haanen sage ich für ihre werthvolle Unterstützung bei der Durchführung der vorstehenden Arbeit auch an dieser Stelle besten Dank.