

Lothar Wöhler hat mit A. Spengel<sup>168)</sup> die bekannte Reaktion auf Platin, Rotfärbung der Lösungen durch salzsaure Lösung von Stannochlorid, eingehend studiert und ist zu der Erkenntnis gelangt, daß die Rotfärbung nicht durch die Bildung von Platinchlorür bedingt ist. Sie rührt vielmehr, wie Wöhler erkannte, von kolloidem Platin her, das durch Schutzkolloide, wie Stannichlorid und seine Hydrolysenprodukte, in dieser ungewöhnlich feinen Verteilung sich für einige Zeit halten läßt, ohne dieselben aber sofort in das braune Kolloid übergeht. Das rote kolloide Platin läßt sich auch durch ein anderes Reduktionsmittel, nämlich Phosphor, in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Gelatine gewinnen. Es stellt die feiner verteilte Form, das braune Kolloid die weniger fein verteilte dar. Die schokoladenbraune Fällung, die sich durch Hydrolyse des entstehenden Stannichlorids in der roten Lösung bildet, erwies sich als Analogon des Cassius'schen Goldpurpurs, als ein Gemenge von Platinmetall und Zinnsäure im je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Verhältnisse.

Aus der interessanten Mitteilung von C. Paa l und Christian Hohenegger<sup>169)</sup> ist zu entnehmen, daß flüssiges Palladiumhydro-sol für Acetylen eine noch beträchtlich größere Adsorptionsfähigkeit zeigt, als für Wasserstoff. Die Adsorption des Acetylens verläuft anfangs schnell, ist aber erst nach mehreren Tagen beendet. Wenn die Adsorption bei Zimmertemperatur zu Ende ist, werden unter dem Einfluß von Wärme (40 bis 70°) und geringem Druck neue Mengen des Gases aufgenommen, die auch nach Herstellung der ursprünglichen Temperatur- und Druckverhältnisse nicht mehr abgegeben werden. Dies wird erklärlich durch die Beobachtung, daß das Acetylen nicht nur adsorbiert, sondern teilweise in flüchtige und nichtflüchtige, feste und flüssige Polymerisations- und Kondensationsprodukte umgewandelt wird.

Die Darstellung flüssiger Suspensionen der Eislösungen gelingt nach P. von Weimarn<sup>170)</sup> durch schnelles Abkühlen von mit Wasser gesättigtem Äther mittels flüssiger Luft. Hierbei bildet sich eine stark opalisierende Eis-suspension in Äther, die durch Temperaturerhöhung sofort koaguliert wird.

Um „negatives Eisenhydroxyd“, d. h., ein in Alkali lösliches herzustellen, läßt man nach H. W. Fischer<sup>171)</sup> zu mit Glycerin versetzter Natronlauge bestimmte Mengen von Eisen-chloridlösung tropfen. Die gereinigten, schwach alkalischen Hydrossole des Eisenhydroxyds sind

<sup>168)</sup> Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**, 243 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1870.

<sup>169)</sup> Berl. Berichte **43**, 2684 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1589.

<sup>170)</sup> J. russ. phys. Ges. **42**, 226, 230 (1910); Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**, 181, 191; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1414, 1917. Vgl. auch Wolfgang Ostwald, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**, 183, (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1917.

<sup>171)</sup> Z. anorg. Chem. **66**, 37 (1910); Biochem. Zeitschr. **27**, 223, 238 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1317; II, 1027; H. W. Fischer und Erich Kutz n i z k y, Biochem. Zeitschr. **27**, 311 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1280.

klare, mit tief rubinroter Farbe durchsichtige Flüssigkeiten, die man mit einem Eisengehalt von einigen Prozenten bereiten kann. Die stark alkalischen Lösungen haben mit Lösungen von Hämoglobin große Ähnlichkeit. Sie werden durch Wasserstoffperoxyd enorm intensiv blutrot gefärbt, besitzen die Fähigkeit, unter gewissen Umständen, weit mehr als ihr Volumen beträgt, Sauerstoff aufzunehmen, und werden durch Schwefelammonium in Schwefelhämoglobin analoge, durch schöne Absorptionsstreifen ausgezeichnete Verbindungen übergeführt.

Eine wichtige Untersuchung über die Reinigung von Kolloiden durch Dialyse verdanken wir R. Zsigmondy und R. Heyer<sup>172)</sup>. Eine kolloide Lösung wird um so schneller durch Dialyse gereinigt, je größer die dialysierende Membranfläche, je dünner die Membran, und je größer der Konzentrationsunterschied zwischen Außen- und Innenflüssigkeit ist. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen haben die Autoren einen neuen Dialysator konstruiert, dessen sich die Kolloidchemiker in Zukunft sicher mit großem Vorteile bedienen werden.

Der diesjährige Bericht soll mit einer kurzen Besprechung jener wertvollen Untersuchung geschlossen werden, die G. Bredig neuerdings mit Fritz Sommer<sup>173)</sup> über die anorganischen Fermente veröffentlicht hat. Die Methylenblau-Formaldehydreaktion wird bei 70° durch die auf elektrischem Wege hergestellten Sole von Platin und Iridium stark, durch die Sole von Palladium und Gold schwach katalytisch beeinflusst; auch bei 95° zeigen Palladium und Gold erheblichen, Silber nur unbedeutenden Einfluß. Das „anorganische Ferment“, dessen Wirkung bei Alkalizusatz sehr stark ansteigt, kann durch Blausäure, Sublimat, Jod, Schwefelwasserstoff, Kaliumchlorid in seiner Wirkung gelähmt werden. — Die Methylenblau-Ameisensäurereaktion gelingt mit kolloidem Platin schon bei 25°. Die katalytische Wirkung des Platins ist unterhalb eines Schwellenwertes seiner Konzentration sehr klein, steigt aber mit dessen Überschreitung rapid. Spuren der oben angeführten „Gifte“ zeigen auch für diese Platinkatalyse erheblich lähmende Wirkungen. [A. 66.]

## Über die Viscosität von Nitro-celluloselösungen.

Militärchemiker Dr. C. PIEST bei der Pulverfabrik bei Hanau.

(Eingeg. 1./4. 1911.)

In der Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1910, 409, habe ich über die Viscosität der Lösungen von verschiedenartig hergestellten Nitrocellulosen und über den Einfluß des Säurezusatzes auf Nitrocelluloselösungen berichtet. Während ein Säurezusatz nicht immer und, wenn wirksam, nur in geringem Maße die Viscositätszahl von

<sup>172)</sup> Z. anorg. Chem. **68**, 169 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1523.

<sup>173)</sup> Z. physik. Chem. **70**, 34 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1103.

Nitrocelluloselösungen erniedrigt, kann eine geringe Viscosität dieser Lösungen erreicht werden:

1. durch höhere Nitrierstemperatur,
2. durch längere Nitrierzeit,
3. durch Verwendung stärker gebleichter oder mercerisierter Baumwolle,
4. durch Verwendung chemisch beständiger Nitrocellulose, welche einen ausgiebigen Waschprozeß durchgemacht hat.

Zu diesen Untersuchungen wurde

1. der Apparat von Engler (H o l d e, Untersuchung der Mineralöle und Fette, 1905, 99),
2. das Viscosimeter von Cochius (L u n g e, diese Z. 19, 2051 [1906]) benutzt.

Die Zentralstelle für wissenschaftlich technische Untersuchungen in Neubabelsberg hat ein Viscosimeter konstruiert, dessen Beschreibung ich nachstehend mit Einwilligung der Zentralstelle folgen lasse.

Der Apparat hat Ähnlichkeit mit dem von Cochius. Bei diesem wird die Zeit gemessen, während welcher eine Luftblase von 2 ccm Inhalt in einem Glasrohr eine Strecke von 50 cm Länge emporsteigt. Bei dem Apparat von Neubabelsberg wird die Zeit gemessen, die eine Glaskugel von 12,5 mm Durchmesser und 0,88 g Gewicht gebraucht, um beim Auftrieb einen Weg von 20 cm Länge zurückzulegen. In einem offenen Glaszylinder von etwa 35 mm Weite befindet sich am Boden ein vernickelter Messingklotz K, welcher in der Mitte zwei hakenförmig umgebogene gegeneinander gerichtete Federn F trägt. Die zu prüfende Lösung wird in den Glaszylinder gegossen. Mit einem kleinen gabelförmigen Haken, der am unteren Ende einer Messingstange angebracht ist, wird der Glasknopf, welcher sich am unteren Ende der Glaskugel befindet, gefaßt und zwischen die beiden Federn F geklemmt. Der Haken wird zwischen die Federn gebracht und nach 2 Minuten durch einen Druck auf das Kopfe der Messingstange ein Auseinanderbiegen der Federn und eine Freigabe der Kugel bewirkt. Diese steigt in der Mitte des Glaszylinders empor. Es wird die Zeit gemessen, während welcher die Glaskugel den Weg von  $M_1$  bis  $M_2 = 20$  cm zurücklegt.

Die nachfolgenden Untersuchungen haben den Zweck, Beiträge zur Kenntnis der inneren Reibung von Nitrocelluloselösungen zu liefern und durch Bestimmungen mit den Viscosimetern von Engler, Cochius und Neubabelsberg festzustellen, welcher Apparat sich am besten zur Bestimmung der Viscosität von 2%igen Nitrocelluloselösungen eignet.

Die Bestimmungen mit den Apparaten von Engler und Neubabelsberg sind bei 20°, mit dem von Cochius bei 18° ausgeführt. Es wurden 2%ige (2 g in 100 ccm) Lösungen von Aceton und Ätheralkohol (4 : 3) verwendet.

Bei den Untersuchungen wurde beobachtet,

daß nach 21tägigem Stehen 2%ige Aceton- und Ätheralkohollösungen meist nur unbedeutend dünnflüssiger werden, daß nach 70—80tägigem und noch mehr nach 6monatlichem Stehen aber doch die Viscosität in den meisten Fällen wesentlich geringer wird (vgl. Tabelle II).

Tabelle I.

Vergleich der Viscositätszahlen von Wasser, Aceton und Ätheralkohol (4 : 3) mit den Apparaten von Engler, Cochius und Neubabelsberg.

Flüssigkeit	Viskositätszahlen			
	Engler		Cochius	Neu- babels- berg
	Ausflußzeiten von			
	200 ccm	100 ccm	Sek.	Sek.
	Sek.	Sek.		
Wasser . . . . .	52	23,5	4,2	1,1
Aceton . . . . .	45	21,0	3,8	1,6
Ätheralkohol (3 : 4)	47	22,0	4,2	2,1

Bei dem Englerschen Viscosimeter werden 240 ccm der 2%igen Nitrocelluloselösung in den Apparat gefüllt und die Zeit in Sekunden bestimmt, in welcher 200 ccm ausfließen. Die Ausflußzeit dividiert durch die Ausflußzeit von 200 ccm Wasser gibt die Viscosität in Englergraden. Man kann auch je 100 ccm Flüssigkeit auslaufen lassen.

Zur Beurteilung der Viscosität von Nitrocelluloselösungen ist es erforderlich, näher auf die Eigenschaften dieser Lösungen einzugehen.

Kristalloide Lösungen (Lösungen von kristallinen Stoffen) sind homogen. Sie lassen sich weder mechanisch in Bestandteile trennen, noch sind darin auf optischem Wege, d. h. mit freiem Auge oder mittels optischer Instrumente irgendwelche feste Teilchen zu erkennen. Die Kristalloide kristallisieren aus gesättigten Lösungen. Aus ihrem Lösungsmittel diffundieren sie in die reine Lösungsflüssigkeit und gehen durch tierische Membranen hindurch.

Die Lösungen von Nitrocellulose in Aceton und Ätheralkohol sind kolloidale Lösungen. Diese sind inhomogen. Durch Ultramikroskopie lassen sich in vielen kolloiden Lösungen die einzelnen Teilchen dem Auge sichtbar machen, und es läßt sich damit die Heterogenität der meisten kolloiden Systeme feststellen. Flüssigkeiten, welche Teilchen von 0,000 020 mm = 20  $\mu$  ( $1 \mu = 0,000 001$  mm) enthalten, erscheinen klar. Erst bei einer Teilchengröße von 0,0001 mm = 100  $\mu$  zeigt sich eine sehr auffallende Trübung. In kolloider Lösung befindliche Stoffe sind in der Lösung als äußerst fein zerteilte mechanische Partikelchen des normalen Stoffes vorhanden. Die kolloiden Lösungen sind eng verwandt mit den Suspensionen feinsten fester Pulver. Die Erscheinung der kolloiden Lösung wie die der Gelatinierung beruht auf Oberflächenwirkung.

Die kolloiden Systeme sind heterogener, d. h. mehrphasiger Natur. Es existieren stetige Übergänge einerseits zwischen kolloiden und kristalloiden Systemen, andererseits zwischen kolloiden und grob heterogenen Systemen, wie z. B. Suspensionen (W o. O s t w a l d, Kolloidchemie 1909, 16 u. 21). Zur Erklärung der kolloiden Lösung hat man

1. die Lösungstheorie,
2. die Absorptionstheorie und
3. die Suspensionstheorie aufgestellt.

Durch eine einheitliche Theorie erscheint die Natur des Kolloidzustandes nicht vollständig erklärbar. Jedoch deuten die meisten Tatsachen auf die Suspensionstheorie hin (V. Pöschl, Kolloidchemie 1908, 46).

Bei Untersuchung der Nitrocelluloselösungen blieben die Lösungen in verschlossenen Flaschen längere Zeit stehen. Mehr oder weniger setzten sich am Boden des Gefäßes feste Teilchen ab. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde zur Viscositätsbestimmung benutzt. Die Flüssigkeit war meist nicht ganz klar, sondern mehr oder weniger trübe, und zwar waren im allgemeinen die Flüssigkeiten mit geringer Viscosität klarer und durchsichtiger

als solche mit größerer Viscosität. Jedoch zeigten sich auch einige Flüssigkeiten mit hohen Viscositätszahlen fast klar und durchsichtig.

Berl und Kläye (Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 381) nehmen an, daß eine geringe Viscosität von Nitrocelluloselösungen (2%ige Acetonlösungen) auf eine Spaltung des komplexen Cellulosemoleküls hindeutet, daß also die Molekulargröße des Cellulosemoleküls geringer wird. Da die Viscosität der Acetonlösungen von Salpetersäureestern aus reiner Cellulose außerordentlich viel größer ist als die der bei gleicher Temperatur dargestellten Nitrate von Hydro- und Oxycellulosen gleichen Stickstoffgehalts, so nehmen sie an, daß die Behandlung von Cellulose mit Säuren und Oxydationsmitteln zum Zwecke der Hydro- bzw. Oxycellulosebildung mit einem Abbau des kom-

Tabelle II.

Vergleichende Bestimmung der Viscosität von 2%igen Nitrocelluloselösungen mit den Viscosimetern von Engler, Cochius und Neubabelsberg.

Lfd. Nr.	Art der Nitrocellulose	N	Löslich- keit in Äther- alkohol	NO-Ab- spaltung 2 Std. bei 132° C	Viscosität					Viscosität 6 Monate nach der vorher- gehenden Untersuchung		Baumwolle	
					Lösungs- mittel	Nach dem Ansetzen blieb die Lösung stehen Tage	Englergrade		Cochius	Neu- babels- berg	Engler- grade		Cochius
							200 ccm	100 ccm					
1	Schießwolle . .	12,71	40,93	1,6	Aceton	84	—	{ 1,15 1,15	3,8	1,6 2,0	— —	— —	stark gebleicht Kupferzahl 16,2
2	"	12,96	21,8	4,4	"	84	—	{ 2,0 2,0	4,0 4,0	2,0 2,0	— —	— —	mercerisierte Baumwolle
3	Kollodiumwolle	12,4	91,8	1,9	Äther- alkohol	60	—	{ 30,6 31,2	6,8 7,0	39,0 40,0	— —	— —	normal vorbereitet Kupferzahl 0,80
4	Schießwolle . .	13,18	7,3	2,3	Aceton	56	7,5	{ 7,3 7,3	4,3 4,3	5,6 5,6	2,42 2,25 2,25	4,3 4,3 4,2	normal vorbereitet Kupferzahl 0,81
5	Kollodiumwolle	unbeständig nach den ersten Wäschen			"	50	läuft nicht		39,5 39,5	231,0 231,0	— —	25,0 25,0	normal vorbereitet Kupferzahl 0,68
6	"	12,37	97,9	1,4	"	43	13,2	{ 12,6 13,0	4,8 4,8	9,0 9,0	3,04 3,00	4,6 4,6	normal vorbereitet Kupferzahl 0,88
7	"	12,37	97,9	1,4	Äther- alkohol	43	—	{ 18,7 18,7	5,4 5,4	29,0 29,0	6,04 6,20	— —	do.
8	Schießwolle . .	13,11	8,7	1,9	Aceton	43	5,5	{ 5,3 5,3	4,4 4,4	4,1 4,1	1,87 1,87	— —	normal vorbereitet Kupferzahl 1,51
9	Kollodiumwolle	12,29	94,4	1,4	"	39	—	{ 4,1 4,1	4,2 4,2	3,5 3,6	1,37 1,37	— —	stärker gebleicht Kupferzahl 2,94
10	"	12,29	94,4	1,4	Äther- alkohol	39	—	{ 7,4 7,5	4,4 4,4	10,6 10,6	2,56 2,61	— —	do.
11	"	12,40	91,8	1,9	Aceton	78	12,23	{ 11,53 11,91	5,0 5,0	8,8 8,8	— —	— —	normal vorbereitet Kupferzahl 0,80
12	"	12,40	91,8	1,9	Aceton Zusatz von 1 ccm Eisessig zu 250 ccm	78	12,31	{ 11,80 11,80	5,0 5,0	8,8 8,8	— —	— —	do.
13	"	12,40	91,8	1,9	Äther- alkohol	77	31,85	{ 31,15 32,39	7,1 7,1	45,0 45,0	12,50 12,88	— —	do.
14	"	12,40	91,8	1,9	Ätheralkohol Zusatz von 1 ccm Eisessig zu 250 ccm	79	20,77	{ 20,85 21,28	5,6 5,6	29,4 29,5	8,88 9,00	— —	do.

plexen Cellulosemoleküls verknüpft ist. Ferner erklären sie die Erscheinung, daß Cellulosenitrate gleichen Stickstoffgehalts in Ätheralkohol sowohl löslich als auch unlöslich sein können, mit der verschiedenen Molekulargröße der Salpetersäureester (Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 403).

Es fragt sich nun, ob die Viscositätsbestimmungen Aufklärung über die Größe des Cellulosemoleküls geben können.

Meist wird angenommen, daß durch Oxydationsmittel ein Abbau des Cellulosemoleküls stattfindet. Lunge (diese Z. 19, 2051 [1906]) zieht aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß beim längeren Verweilen von Baumwolle in der Mischsäure die großen Moleküle sich in kleinere spalten, bzw. die kolloide Beschaffenheit der Nitrocelluloselösung in Ätheralkohol zurückgeht. Die Viscosität wird bedeutend geringer.

Wenn nun auch 2%ige Acetonlösungen von chemisch beständiger Schießwolle, welche aus stärker gebleichter Baumwolle (Kupferzahl 2,94) hergestellt ist, eine geringe Viscosität (z. B. 3,75 Englergrade) zeigen, wie erklärt es sich, daß die gleiche Schießwolle, als sie noch unbeständig (säurehaltig) war und nur einige kalte Wäschchen erhalten hatte, eine viel größere Viscosität (14,51 Englergrade) hatte (Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1910, 409, vgl. auch Ziff. 5 Tabelle II).

2%ige Acetonlösungen von Kollodiumwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle müßten eine geringere Viscosität haben als solche von Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle, vorausgesetzt, daß Nitriertemperatur und Nitrierzeit die gleichen sind. Nach Lunge vermehrt die größere Konzentration der Nitriersäure bei allen Temperaturen die Viscosität der Kollodiumlösungen (in Ätheralkohol). Dasselbe mußte bei Acetonlösungen von Nitrocellulose stattfinden. Wie Ziff. 6 und 8 der Tabelle II zeigen, hat aber die Kollodiumlösung 13,2 Englergrade und die Schießwolllösung 5,5 Englergrade. Auch bei den Kollodiumlösungen aus normal vorbereiteter Baumwolle, gleicher Konzentration der Nitriersäure und gleicher Nitrierzeit und Nitriertemperatur treten große Unterschiede auf. Die Kollodiumwolle Ziff. 7 hat 18,7 Englergrade, dagegen die Kollodiumwolle, Ziff. 13, etwa 31,5 Englergrade.

2%ige Lösungen von Schießwolle und Kollodiumwolle werden nach mehrmonatlichem Stehen dünnflüssiger, die Viscosität wird geringer (vgl. Tabelle II, Ziff. 4, 6 bis 10, 13 und 14). Ändert sich in diesem Falle die Größe des Cellulosemoleküls mit der längeren Einwirkung des Lösungsmittels auf die Nitrocellulose?

Obgleich die Viscositätszahlen von Aceton und Ätheralkohol nahe beieinander liegen, so ist doch die Viscosität von 2%igen Ätheralkohollösungen bedeutend höher als die von 2%igen Acetonlösungen.

W. o. Ostwald (Grundriß d. Kolloidchemie 1909, 176) ist der Ansicht, daß die quantitativen Beziehungen zwischen dem Betrage der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung und der Konzentration molekulardisperser (krystalloider) Lösungen zur Bestimmung des Molekulargewichts kolloidaler Lösungen nicht benutzt werden können. Ferner sagt

er (S. 163): Es wird wohl allgemein angenommen, daß z. B. die innere Reibung „echter“ (molekular-disperser) Lösungen wächst mit steigendem Molekulargewicht und Molekulargröße der dispersen Phase. Trotzdem ist es zurzeit nicht möglich, eine quantitative Beziehung zwischen Molekulargröße bzw. allgemeinem Dispersitätsgrad und innerer Reibung aufzustellen. Über die Untersuchung kolloidaler Nitrocelluloselösungen sind die Angaben in der Literatur recht spärlich.

Augenscheinlich gehören kolloidale Nitrocelluloselösungen zu den Suspensoiden. Sie bestehen aus einem System von 2 Phasen Fl + F (flüssig und fest). Durch Oberflächenwirkung hat die Nitrocellulose in dem Dispersionsmittel (Flüssigkeit) eine Quellung erfahren, so daß die kolloidale Nitrocelluloselösung ein zweiphasiges Dispersoid darstellt, bestehend aus einer dispersen Phase (der gequollenen Nitrocellulose) und dem Dispersionsmittel (der Flüssigkeit). Die Nitrocellulose enthält aber auch noch geringe Mengen unnitrierter Cellulose und anorganischer Stoffe, welche in der kolloidalen Nitrocelluloselösung keine Quellung erfahren und als suspendierte Substanzen sich in der Lösung befinden. Wenn man eine 2%ige Acetonlösung von Nitrocellulose, welche monatelang gestanden hat, unter tüchtigem Umschwenken des Glases mit Wasser verdünnt, so fällt die Nitrocellulose aus. Sie zeigt unter dem Mikroskop teils ein netzartiges Gefüge, teils die äußere Form gequollener Baumwollfasern. Gießt man in eine frisch bereitete 2%ige Acetonlösung von Schießwolle unter kräftigem Umschütteln der Lösung langsam Wasser, so fällt die Schießwolle aus und zeigt unter dem Mikroskop zusammengeklumpte kleine Haufen. Die einzelnen Teilchen zeigen die Umrisse abgerissener kleiner Baumwollfasern. Die innere Struktur der Baumwollfaser ist verloren gegangen. Diese ist jetzt netzartig und wabenförmig.

W. o. Ostwald (Grundriß d. Kolloidchemie 1909, 197) behauptet, daß die innere Reibung des gesamten Dispersoids (die Viscosität der kolloidalen Lösung) von der Formart der dispersen Phase abhängt.

Ist die kolloidale Nitrocelluloselösung frisch bereit, so befinden sich infolge noch geringer Quellung der Nitrocellulose grob suspendierte Teilchen in der Lösung. Bei längerem Stehen scheint durch das Dispersionsmittel eine Zerteilung der dispersen festen Phase stattzufinden. Hierdurch läßt sich vielleicht die Tatsache erklären, daß frisch bereitete Nitrocelluloselösungen eine höhere Viscosität zeigen als solche, welche mehrere Monate gestanden haben. Andererseits setzt sich in kolloidalen Nitrocelluloselösungen erst bei längerem Stehen ein Bodensatz mehr oder weniger gut ab, so daß zuweilen die überstehende Lösung erst nach mehreren Monaten von grob suspendierten Teilchen befreit ist.

Bei der Lösung von Nitrocellulose in einem Lösungsmittel ist auch die mehr oder weniger fein gemahlene Faser von Bedeutung. Beim Lösen in Aceton klumpt sich die Nitrocellulose zusammen, und es bedarf erst eines längeren kräftigen Schüttelns, um die Klumpen zu zerteilen. Beim Lösen in Ätheralkohol ist die Klumpenbildung noch viel stärker. Die gallertartige Masse setzt sich fest an

der Wandung ab und kann nur schwer durch längeres kräftiges Schütteln in kolloidale Lösung gebracht werden. Man fügt daher zweckmäßig erst den Alkohol zur Nitrocellulose, schüttelt, gießt den Äther hinzu und schüttelt wieder.

Alle diese Vorgänge sind bei Bestimmung der Viscosität von Nitrocelluloselösungen zu beachten.

Namentlich frisch bereitete dickflüssige Lösungen laufen im Englerapparat gar nicht (vgl. Tabelle II, Ziff. 5). Entweder hat eine völlige Zerteilung der groben Klumpen noch nicht stattgefunden, oder die Teilchen der dispersen Phase sind so groß, in Form größerer, gallertartiger Kügelchen mit geringem Teilchenabstand, daß sie durch den Abfluß des Englerapparates nicht hindurchlaufen können.

Beim Cochiusapparat bahnt sich die Luftblase infolge ihres geringen spez. Gew. einen Weg nach oben.

Beim Apparat von Neubabelsberg ist das spez. Gew. der hohlen Glaskugel größer als das der Luftblase beim Cochiusapparat, außerdem kann die Glaskugel schwerer den Widerstand der grob suspendierten Teilchen überwinden. In Tabelle II, Ziff. 5 braucht die Glaskugel, um einen Weg von 20 cm zurückzulegen, 231 Sek., während die Luftblase für einen Weg von 50 cm nur 39,5 Sek. gebraucht. Dieses Verhältnis bleibt jedoch bei etwas dünnflüssigeren 2%igen Nitrocelluloselösungen nicht immer dasselbe.

Bei Tabelle II Ziff. 3 ist es	40 : 7
„ „ „ „ 6 „ „	9,0 : 4,8
„ „ „ „ 7 „ „	29,0 : 5,4
„ „ „ „ 11 „ „	8,8 : 5,0
„ „ „ „ 13 „ „	45 : 7,1

Aber es bleibt auch bei derselben Lösung bei längerem Stehen nicht das Gleiche. Je nach der Art der inneren Reibung (Zähflüssigkeit) ändern sich nicht nur die absoluten Zahlen für die Apparate nach Neubabelsberg und Cochius, sondern auch das Verhältnis dieser Zahlen zueinander wird ein anderes.

Bei dünnflüssigen Lösungen weicht die Viscositätszahl nach Cochius zu wenig von der des reinen Lösungsmittels ab (vgl. Tabelle II, Ziff. 1, 2, 4, 8, 9, 10). Hier zeigen die Englergrade größere Unterschiede. Aber auch die Viscositätszahlen nach Neubabelsberg stehen bei verschiedener innerer Reibung der Lösungen nicht im gleichen Verhältnis zu den Englergraden, sondern sind bei sehr zähflüssigen Lösungen größer als diese.

Die Ergebnisse der Viscositätsbestimmungen gleicher Nitrocelluloselösungen nach den 3 Methoden lassen sich nicht miteinander vergleichen. Man wird bei jeder Nitrocelluloselösung prüfen müssen, welche Methode sich am besten zur Viscositätsbestimmung eignet.

Die innere Reibung (Viscosität) der kolloiden Nitrocelluloselösungen ist nicht von der Molekülgröße der Cellulosesalpetersäureester, sondern von der Formart der dispersen Phase abhängig. Änderungen der inneren Reibung gleicher Lösungen deuten auf eine Änderung des kolloiden Zustandes hin. Bei Nitrocelluloselösungen scheint sich bei längerem Stehen mit der geringeren Viscosität auch die Teilchengröße der dispersen Phase zu ver-

ringern, obgleich sonst bei kolloiden Lösungen der höhere Dispersitätsgrad nicht immer von der geringeren inneren Reibung abhängig ist, und E. H a t s c h e k (Chem. Zentralbl. 1911, I, 612) annimmt, daß bei Suspensoiden der Zuwachs an Viscosität dem Prozentsatz an fester Substanz proportional, von Teilchengröße und Teilchenabstand (also dem Dispersitätsgrade) dagegen unabhängig ist.

Die Art des kolloiden Zustandes kann durch sehr geringe Verunreinigungen beeinflusst werden. Bei Nitrocelluloselösungen kommen in Frage:

1. geringe Verunreinigungen, welche das Lösungsmittel enthält, z. B. Essigsäure, Aldehyd usw.;
2. Verunreinigungen der Nitrocellulose, wie Ester der Oxy- und Hydrocellulose, welche durch stärkeres Bleichen und Mercerisieren der Baumwolle oder durch den Waschprozeß der Nitrocellulose entstehen;

3. höhere Nitriertemperatur und längere Nitrierzeit, welche zur Bildung von Oxycellulosenitraten Veranlassung geben.

Alle diese Verunreinigungen scheinen eine Verringerung der Viscosität zu bewirken.

Die Filtration, welche zur Bestimmung der Teilchengröße benutzt worden ist, kann über Zustandsänderungen kolloider Lösungen Aufschluß geben. Es wurden je 20 ccm der kolloiden Lösungen bei bedecktem Trichter durch aschefreie, mit Salzsäure und Flußsäure ausgewaschene Filter der Firma Schleicher und Schüll von gleicher Größe und Beschaffenheit filtriert und beobachtet, in welcher Zeit 5 ccm durchgelaufen sind.

Bei einer 2%igen Lösung von Schießwolle (Tabelle II, Ziff. 4) in Aceton, welche 2 Tage gestanden hatte, liefen 5 ccm in 29 Min. 30 Sek. bzw. 35 Min. 20 Sek. durch, während bei einer gleichen Lösung, welche nahezu 8 Monate gestanden hatte (Tabelle II, Ziff. 4), 5 ccm in 9 Min. 20 Sek. bzw. 10 Min. 10 Sek. durchliefen. Bei einer 2%igen Acetonlösung, welche eine Viscosität von 25 Sek. nach Cochius hatte (Tabelle II, Ziff. 5), liefen 5 ccm in 4 Std. 45 Min. durch das Filter, während bei einer 2%igen Acetonlösung, welche 1,37 Englergrade hatte (Tabelle II, Ziff. 9), 5 ccm in 3 Min. 17 Sek. durch das Filter liefen.

Wenn nun auch die Methode der Filtration manche Mängel aufweist, so zeigen vorstehende Versuche doch, daß Zustandsänderungen in den betreffenden Lösungen vorhanden sind. Bei geringer Viscosität liefen die Lösungen schneller durch das Filter. [A. 67.]

## Die Prüfung der Füllkörper für Säuretürme.

Von HUGO PETERSEN, Charlottenburg.

(Eingeg. 13./4. 1911.)

### Form der Füllkörper.

Das älteste Füllmaterial für Glovertürme bestand in Quarzstücken und Flintsteinen, die in England noch heute vielfach verwandt werden. Von ihrer Verwendung ist bei der Verarbeitung von flugstaubbildenden Erzen entschieden abzuraten, da zu leicht Verstopfungen eintreten würden. Aber auch bei staubfreien Gasen ist man, von England