

#### 48. Josef Maria Eder: Ueber die chemische Zusammensetzung des Pyroxylyns und die Formel der Cellulose.

[Vorgelegt der k. Akad. der Wissenschaften zu Wien am 20. März 1879.]  
(Eingegangen am 26. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotzdem seit der Entdeckung des Pyroxylyns durch Schönbein mehr als dreissig Jahre verstrichen sind, ist die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Pyroxylynsorten noch immer nicht sichergestellt worden, und man hat sich über die Formel derselben noch nicht geeinigt; die Mittel zur Analyse des Pyroxylyns wurden seitdem wesentlich verbessert und namentlich die Stickstoffbestimmung kann gegenwärtig mit grösserer Bequemlichkeit und Leichtigkeit ausgeführt werden als früher.

Wie sehr die Formeln differiren, welche verschiedene Chemiker dem Pyroxylyn zugeschrieben <sup>1)</sup>, zeigt folgende Uebersicht:

Schönbein und Böttger . . . . .	$C_9H_{12}N_4O_{13}$
Pelouze . . . . .	$C_{23}H_{34}O_{17}(N_2O_5)_5$
Schmidt und Hecker . . . . .	$C_{24}H_{32}O_{21}(NO_2)_{10}$
Peligot . . . . .	$C_{12}H_{18}O_{12}(NO_2)_6$
v. Kerkhoff und Reuter . . . . .	$C_{24}H_{26}O_{19}(NO_2)_{12}$
Porret und Teschenmacher . . . . .	$C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4$ <sup>2)</sup>
Gladestone; Pelouze u. Maurey;	
Champion und Pellet . . . . .	$C_{12}H_{15}O_{10}(NO_2)_5$ <sup>3)</sup>
Walter Crum, Gerhardt, Schrötter,	
Schneider, Redtenbacher, Abel . . . . .	$C_{12}H_{14}O_{10}(NO_2)_6$ <sup>4)</sup>
Hadow . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} C_{16}H_{21}O_{15}(NO_2)_9 \text{ } ^5) \\ C_{16}H_{22}O_{15}(NO_2)_8 \text{ } ^6) \\ C_{16}H_{23}O_{15}(NO_2)_7 \text{ } ^7) \end{array} \right.$
Fehling . . . . .	$C_{12}H_{20}O_{14}(N_2O_5)_2$
Ransome . . . . .	$C_{12}H_{16}O_{10}(N_2O_5)_2$
Béchamp . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_{17}O_{10}(NO_2)_3 \text{ } ^8) \\ C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4 \text{ } ^9) \\ C_{12}H_{15}O_{10}(NO_2)_5 \text{ } ^{10)} \end{array} \right.$

<sup>1)</sup> Ich rechnete hierbei die alten Aequivalentformeln in neue ( $O=16$ ) um. Die Literaturnachweise bis zum Jahre 1692 finden sich in Gmelin, Handbuch der Chemie, 7. Band, 1. Abth., 619, die übrigen habe ich im Texte angegeben.

<sup>2)</sup> Für Collodionpyroxylyn.

<sup>3)</sup> Für die eigentliche, in Alkoholäther unlösliche Schiessbaumwolle; auch Wolfram stellte dieselbe Formel auf.

<sup>4)</sup> Für Schiessbaumwolle, differirt von der vorhergehenden um 1 Mol.  $NO_2$ .

<sup>5)</sup> Unlöslich in Alkoholäther und Eisessig.

<sup>6)</sup> Löslich in Alkoholäther und unlöslich in Eisessig.

<sup>7)</sup> Löslich in Alkoholäther und in Eisessig.

<sup>8)</sup> Durch Behandlung von Collodion mit Kaliumhydroxyd.

<sup>9)</sup> Durch Behandlung von Collodion mit Ammoniak.

<sup>10)</sup> Für Schiessbaumwolle (löslich in Alkoholäther oder nicht?).



Einige der obigen Formeln sind ganz unwahrscheinlich: So die Formeln Fehling's und Ransome's, welche die Bildung eines zweiten, kohlenstoffhaltigen Produktes bei der Pyroxylindarstellung voraussetzen, die bekanntlich nicht vor sich geht. Auch die Analysen Domonte und Ménard's sind ungenau, denn wenn sie auch das grosse Verdienst haben nachgewiesen zu haben, dass die in Aetheralkohol unlösliche Schiessbaumwolle einen höheren Stickstoffgehalt hat, als die in diesem Lösungsmittel unlösliche, so kamen sie doch zu keiner brauchbaren Formel; ihre Analyse ergibt mit sinkendem Stickstoffgehalte auch eine Abnahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs während diese in Wirklichkeit zunehmen. Sogar über die Formel des stickstoffreichsten Pyroxylins, welches noch am leichtesten rein herzustellen ist, sind die Ansichten getheilt. Es ist also nicht nur die Constitution, sondern auch die empirische Zusammensetzung des Pyroxylins zweifelhaft.

Sowohl die Schwierigkeit der Elementaranalyse als besonders die Verschiedenheit der je nach der Concentration der Säuren sich ändernden Zusammensetzung der Pyroxyline giebt hierzu Veranlassung.

Es muss festgehalten werden, dass alle diese verschiedenen Produkte sich durch einfache Substitution im Cellulosemolekül (sei es nun durch die Nitrogruppe oder den Kern der Salpetersäure) ableiten und der Kern der Cellulose hierbei nicht geändert wird. (Vergl. unten.) Die älteren Analysen von Peligot, Schönbein, Böttger Ransome, Porret und Teschenmacher, Kerkhof und Reuter weisen auf diese Substitution noch nicht deutlich hin.

Das Verdienst, das Pyroxylin zuerst als ein einfaches Salpetersäurederivat der Cellulose erkannt zu haben, gebührt Walter Crum<sup>5)</sup> neben Cottureau<sup>6)</sup> und Pelouze.

Im Jahre 1847 fanden schon Domonte und Ménard, dass die stickstoffärmeren Pyroxyline in Alkoholäther löslich sind; ihre Analysen sind jedoch nicht zuverlässlich. Genauere Angaben machte Hadow<sup>7)</sup>, welcher jedoch keine sicheren analytischen Daten vorlegte, sondern die aus dem Pyroxylin durch Digeriren mit Kaliumsulfhydrat regenerirte

1) Durch Behandlung von Collodion mit Kali und Ammoniak.

2) Entsteht wie das Vorige. Ein Bestandtheil der Collodionwolle.

3) Ein Bestandtheil der Collodionwolle.

4) Eigentliche, in Alkoholäther unlösliche Schiessbaumwolle.

5) Journ. f. prakt. Chem. 41, 201; Ann. Pharm. 62, 233.

6) Compt. rend. 23, 1157. Kolbe, Handwörterl. der Chemie 1854, 6, 725.

7) Journ. f. prakt. Chem. 68, 51; 58, 15.

Cellulose wog. Nach Hadow hat die Schiessbaumwolle die Formel des Cellulosehexanitrat, während er der in Alkoholäther löslichen Collodionwolle eine Formel giebt, welche meinem Cellulosepentanitrat entspricht.

Von höchstem Werthe sind die interessanten Arbeiten Béchamp's <sup>1)</sup> welcher beobachtete, dass dem in Alkoholäther gelösten Pyroxylin durch Ammoniak und Kalilauge Salpetersäure entzogen wird und stickstoffärmere Pyroxyline entstehen, was ihn veranlasste, das Pyroxylin als salpetersaure Nitrocellulose zu bezeichnen.

Durch die neuen Untersuchungen von Champion und Pellet <sup>2)</sup>, nach welchem die lösliche Collodionwolle (russische Collodionwolle zu photographischen Zwecken), sowie die unlösliche Schiessbaumwolle dieselbe Formel  $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$  haben sollen, während Pyroxylinpapier sehr wenig Stickstoff enthalten soll [ $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$ ], wurde der Sachverhalt so verwickelt, dass sich die Frage über die Zusammensetzung des Proxylins nach den vorhandenen Angaben nicht lösen liess und neue, eingehendere Untersuchungen geboten schienen. Inzwischen erschien, nachdem ich meine Arbeiten grossentheils beendet hatte, die Publication Guido Wolfram's <sup>3)</sup> über „die Nitroverbindungen der Cellulose“, dessen Resultaten ich jedoch nur theilweise zustimme.

Die an vielen Orten angegebene Eintheilung der Pyroxyline in Trinitrocellulose oder Schiessbaumwolle,  $C_6H_7O_5(NO_2)_3$ , und Dinitrocellulose oder Collodionwolle,  $C_6H_8O_5(NO_2)_2$ , entbehrt jeder näheren Begründung. Eigenthümlich ist es, dass man in den allermeisten Handbüchern der Photographie — offenbar im Anschlusse an Hardwich <sup>4)</sup>, dessen Ansichten nicht auf eigenen Untersuchungen beruhen, sondern sich auf Béchamp und Hadow zurückführen lassen — vier verschiedene Arten des Pyroxylin, darunter drei Collodionpyroxyline, unterscheidet, welche dem photographischen Collodion je nach dem Stickstoffgehalte verschiedene Eigenschaften ertheilen sollen. So richtig meine Untersuchungen diese Ansicht erscheinen lassen, so ist bis jetzt der Beweis hierfür noch nicht erbracht worden. Wolfram erst machte darüber genaue Angaben.

Das zahlreiche Untersuchungsmaterial, welches mir bei einer langwierigen Untersuchung über den Einfluss der Concentration, der Temperatur der Salpeterschwefelsäure und deren relatives Verhältniss auf die Eigenschaften des Pyroxylin resultirte, bot einen reichlichen Stoff zur Elementaranalyse der verschiedenen Nitrate der Cellulose.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 68, 51; 58, 15.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 1876, 83, 707. Photogr. Corresp. 18, 269.

<sup>3)</sup> Dingler, Polytechn. Journ. 1878, 230, 45 ff.

<sup>4)</sup> Manual der photogr. Chemie, deutsche Ausgabe 1868.

Die Analyse des Pyroxylyns nahm ich auf folgende Weise vor: Das lufttrockene Pyroxylyn wurde 5 bis 8 Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, in welcher Zeit es ohne alle Zersetzung sein hygroscopisches Wasser verlor; längeres Trocknen bewirkte keinen Gewichtsverlust mehr. Auch durch mehrstündiges Trocknen bei 100° C. kann vollständig ausgewaschenes, säurefreies Pyroxylyn ohne Zersetzung getrocknet werden; ich zog trotzdem die erste Art des Trocknens vor, weil schon ein sehr geringer Säuregehalt bei 100° C. im Pyroxylyn das Auftreten von starken Dämpfen unter starker Säuerung bewirkte, und namentlich bei pulverförmig gefällten Pyroxylynen mitunter eine Bräunung eintrat und dann um 0.3 bis 0.5 pCt. Stickstoff weniger gefunden wurde. Durch 6 bis 8 stündiges Erhitzen des Pyroxylyns auf 60° C. kann es ebenfalls ohne Zersetzung getrocknet werden.

Ich fand in der lufttrockenen Schiessbaumwolle oder Collodionwolle 1.3 bis 5.6 pCt. hygroscopisches Wasser.

Der Aschengehalt meiner Pyroxylyne, welche aus ganz reiner, weisser, gebleichter und entfetteter Baumwolle hergestellt waren, betrug im Mittel 0.1 pCt. und stieg nie über 0.15 pCt. Ich bestimmte denselben durch mehrstündiges Digeriren des Pyroxylyns mit mässig concentrirter Salpetersäure (etwa spec. Gew. 1.40) am Wasserbade im bedeckten Tiegel und successives Erhitzen bis zum Glühen.

Das zur Verbrennungsanalyse verwendete Glasrohr muss sehr lang sein, und dem entsprechend der Verbrennungsofen eine bedeutende Länge besitzen, damit die mitunter stossweise sich entwickelnden Gase eine genügend lange Schicht von Kupferoxyd und metallischem Kupfer (besser metallischem Silber) passiren müssen. Das zur Verbrennung abgewogene Pyroxylyn muss mit Kupferoxyd stark vertheilt sein und darf nur sehr allmählig erhitzt werden. 0.2 bis 0.3 g Schiessbaumwolle können ganz gefahrlos verbrannt werden.

Die Stickstoffbestimmung wurde Anfangs nach der bekannten Dumas'schen Methode vorgenommen. Die analytischen Befunde differirten mir aber häufig um 0.5 pCt., ja sogar noch mehr, trotzdem ich sehr vorsichtig arbeitete. Die Dumas'sche Methode eignet sich sowohl in Bezug auf Genauigkeit als auf Bequemlichkeit weniger zu einer grösseren Reihe von Analysen, als die bequemere Methode von Champion und Pellet<sup>1)</sup>, welche das Pyroxylyn mit Eisenchlorür zerlegen und das entweichende Stickoxyd messen.

Ich ging bei der Stickstoffbestimmung im Pyroxylyn in derselben Weise vor, wie ich es in meiner Abhandlung über die Bestimmung der Salpetersäure in der „Zeitschrift für analytische Chemie“<sup>2)</sup> beschrieben habe.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 83, 707. Jahresber. d. reinen Chem. 1876. 156.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 16, 267.

Ein etwa 150 ccm fassendes Kölbchen ist mittelst eines durchbohrten Kautschukstöpsels verschlossen, dessen Bohrung ein nach abwärts gebogenes Gasentbindungsrohr enthält. Diese Röhre ist in der Mitte entzweigeschnitten und wieder durch einen Kautschukschlauch verbunden; die Enden der Röhre stossen nicht aneinander und man kann daher dieselbe durch Zusammendrücken des Schlauches verschliessen. Das Kölbchen wird zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllt, das getrocknete Pyroxylin (0.2 bis 0.3 g) eingetragen und so lange erhitzt, bis nur wenig Wasser im Kölbchen enthalten und die Luft durch den continuirlich ausströmenden Dampf vertrieben ist.

Während noch die Wasserdämpfe aus dem Rohre heftig entweichen, wird das Ende desselben in eine gesättigte Lösung von Eisenvitriol und Salzsäure<sup>1)</sup> getaucht und die Flamme unter dem Kölbchen entfernt, wodurch die Eisenlösung in das Kölbchen gesaugt wird. Das Aufsaugen der Eisenlösung wird durch das Zusammendrücken des Schlauches mit den Fingern geregelt, und nachdem etwa der dritte Theil des Kölbchens damit gefüllt ist, gänzlich unterbrochen. Schliesslich lässt man etwas reines Wasser eintreten, um den grössten Theil des Eisens in das Kölbchen zu spülen, wobei keine Luftblase eintreten darf. Jetzt beginnt man wieder zu erhitzen, und sammelt das entweichende Gas in einer mit starker Natronlauge gefüllten Messröhre (etwa 100 ccm fassend).

Das Gasvolumen wird auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reducirt. Die Anzahl der ccm Stickoxydgas, multiplicirt mit 0.62693, giebt die Milligramme Stickstoff; multiplicirt mit 1.72659, die Milligramme Untersalpetersäure (NO<sub>2</sub>).

Die Bestimmungen fallen sehr scharf aus und differiren nur um 0.1 bis 0.2 pCt., eine höchst befriedigende Genauigkeit. Die Operation ist rasch auszuführen; es können 4 bis 5 Analysen in einem Tage gemacht werden.

Bei dieser Methode wird das Pyroxylin eine Zeit lang mit Wasser gekocht, bevor das Stickoxyd durch das hinzutretende Eisensalz ausgeschieden wird. Eine Zersetzung während des Kochens tritt nicht ein; ich beobachtete keinerlei saure Zersetzungsprodukte, welche in diesem Falle hätten auftreten müssen.

Zur Zerlegung des Pyroxylins wende ich eine salzsaure Eisenvitriollösung an, welche ebenso gut wie die meistens benützte salzsaure Eisenchlorürlösung wirkt, aber näher zur Hand ist. Ein Zusatz von Schwefelsäure zu meiner Mischung war mit keinem Vortheil verbunden; er beschleunigte die Zersetzung nicht. Eine Mischung

<sup>1)</sup> Ich übergiesse den reinen Eisenvitriol mit wenig Wasser, füge dann concentrirte, reine Salzsäure dazu und sättige sie mit dem Eisensalze. Verdünnte salzsaure Eisenvitriollösungen zersetzen das Pyroxylin nur langsam.

von Schwefelsäure und Eisenvitriol erwies sich unbrauchbar; das Stickoxyd entweicht langsam und unvollständig.

Champion und Pellet kochen in einem ähnlichen Apparate das Pyroxylin mit einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, bis die Luft aus dem Kölbchen verdrängt ist, und lassen Salzsäure-Schwefelsäure eintreten. Ich ziehe das Kochen mit Wasser vor, weil hierbei die Möglichkeit einer Reduction des Pyroxy-lins ausgeschlossen ist.

Nicht alle Pyroxylinarten werden von der sauren Eisenlösung gleich stark angegriffen. Collodionwollen werden viel rascher zerlegt als Collodionpapiere, flockig gefällte Collodionwolle langsamer als nicht gefällte, aber rascher als Collodionpapier; am raschesten ist die Zerlegung von pulverig gefälligem<sup>1)</sup> Pyroxylin beendet.

Obschon die grosse Uebereinstimmung der analytischen Befunde bezüglich der erhaltenen Mengen von Stickoxyd die Genauigkeit der Methode voraussehen liessen, nahm ich dennoch einige vergleichende Stickstoffbestimmungen vor; einerseits mass ich das durch Eisenchlorür ausgeschiedene Stickoxyd, andererseits den elementaren Stickstoff nach Dumas.

Zum vergleichenden Versuche wählte ich Schering'sche Collodionwolle, welche völlig in Alkoholäther löslich ist.

Ich fand folgende Zahlen:

Mit Eisenchlorür	Nach Dumas Methode
11.39 pCt. N.	11.56 pCt. N.
11.41 - N.	11.94 - N.

Es entweicht also aller Stickstoff des Pyroxylins beim Behandeln mit Eisenchlorür als Stickoxyd. Die Resultate der beiden Versuchsreihen zeigen eine hinreichende Uebereinstimmung, um die Zulässigkeit der Methode mit Eisensalzen klar zu machen.

Die Zusammensetzung der Pyroxyline lässt sich am leichtesten durch den Gehalt an Stickstoff vergleichen. Eine jedesmal vollständig durchgeführte Elementaranalyse aller Bestandtheile ist überflüssig, weil die Unveränderlichkeit des Cellulosekernes bei den verschiedenen Nitrirungsprodukten ausser Zweifel gestellt ist. Den Beweis hierfür hatte ich sowohl durch die Analysen der stickstoffreichen und stickstoffarmen Pyroxyline (s. u.) erbracht, bei denen 1 Mol. HO immer durch 1 Mol. NO<sub>3</sub> substituirt wird, als auch durch die ganz analoge Reduction sämmtlicher Pyroxyline zu Cellulose nach der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat oder von Zinnoxidnatrium.

<sup>1)</sup> Collodion wird beim langsamen Giessen in Wasser grossflockig gefällt. Beim raschen Rühren des Wassers wird ein grosser Theil pulverig ausgeschieden. Schwefelsäure fällt aus Salpetersäurepyroxylinlösung pulveriges Pyroxylin, ebenso werden Aetzkali- und Zinnpyroxylinlösungen durch Essigsäure oder Cellulosedinitratcollodion durch Wasser gefällt.

Folgende Tabelle giebt den berechneten Stickstoffgehalt der verschiedenen von mir dargestellten und untersuchten Pyroxyline.

Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$ . .	14.14 pCt. N.
Cellulosepentanitrat, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$ . .	12.75 - -
Cellulosetetranitrat, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ . .	11.11 - -
Cellulosetrinitrat, $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$ . . .	9.15 - -
Cellulosedinitrat, $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$ . . .	6.76 - -

Die Gründe, welche mich zu der Ansicht führten, dass das Pyroxylin ein Salpetersäurederivat der Cellulose und keine Nitroverbindung sei, sind folgende:

1. Alkalien entziehen dem Pyroxylin mit Leichtigkeit variable Mengen von Salpetersäure unter Bildung von Nitraten, welche aus der alkalischen Lösung leicht in grosser Menge krystallisirt erhalten werden können. Dass hierbei Nitrite entstehen, beweist noch nicht die Anwesenheit der Nitrogruppe (wie Wolfram annimmt), denn auch andere organische Salpetersäureäther, wie das sogenannte „Nitroglycerin“, geben bei der Zersetzung mit Alkalien etwas salpetrig-saures Salz, ohne dass der Rückschluss auf das Vorhandensein der Nitrogruppe Geltung findet. Die secundäre Bildung von Nitriten aus Pyroxylin ist wohl möglich, um so mehr, als (namentlich bei Anwendung concentrirter, wässriger Aetzlaugen) auch grosse Massen von organischen Zersetzungsprodukten entstehen. Verdünnte, alkoholische Aetzkalkilauge bildet mit Collodion nur wenig Nitrit. Die quantitative Bestimmung von Salpetersäure und Salpetrigsäure in den alkalischen Zersetzungsprodukten ist ungemein schwierig und gelang mir vorläufig nicht. Die bekannte Methode mit Bleisuperoxyd liess mich im Stiche, weil durch die Mitwirkung der organischen Substanzen eine grosse Menge Blei, viel mehr als dem gesammten anwesenden Stickstoff entsprach, gelöst worden war.

2. Pyroxylin giebt schon in der Kälte so gut wie allen Stickstoff in der Form von Salpetersäure (gänzlich frei von Untersalpetersäure) ab. Die Salpetersäure wird bei diesem Prozesse einfach durch Schwefelsäure ersetzt, die entstehende Holzschwefelsäure enthält kein Nitroprodukt. Das Pyroxylin ist somit als Salpetersäureäther aufzufassen. [Gintl.<sup>1)</sup>]

3. Gegen Eisenvitriol und Eisenchlorür verhält sich das Pyroxylin ganz analog den salpetersauren Salzen.

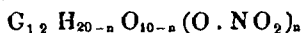
4. Ebenso verhält sich Pyroxylin beim Zerlegen mit Schwefelsäure über Quecksilber wie die salpetersauren Salze, indem es allen Stickstoff als Stickoxydgas entwickelt.

5. Reducirende Agentien, wie Kaliumsulfhydrat, Zinnoxidulnatron,

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissensch. 59, 809.

essigsäures Eisenoxydul, verwandeln das Pyroxylin in gewöhnliche Baumwolle.

Die Pyroxyline sind demnach als Nitrate der Cellulose aufzufassen, und nach dem Typus



zusammengesetzt.

Ich bemerke — dem Gange der Abhandlung vorgehend — dass mit dem von mir geführten Nachweise der Existenz des eigentlichen Cellulosepentanitrat und Trinitrat die Annahme der Formel  $C_6H_{10}O_5$  für die Cellulose nicht mehr statthaft erscheint, sondern dieselbe verdoppelt und Cellulose:  $C_{12}H_{20}O_{10}$  geschrieben werden muss.

Cellulosehexanitrat,  $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$ . Eigentliche Schiessbaumwolle. — Die Existenz dieser Verbindung war zweifelhaft. Ein Theil der Chemiker fasste das salpetersäurereichste Pyroxylin als Pentanitrat auf [Pelouze und Maurey<sup>1)</sup>, Champion und Pellet, Wolfram], der andere Theil als Hexanitrat [Walter Crum, Gerhardt, Schrötter, Schneider und Redtenbacher<sup>2)</sup>, Abel<sup>3)</sup>].

Ueber die Bildungsweise der Schiessbaumwolle herrscht kein Zweifel mehr; sie entsteht bei der Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure ( $d = 1.5$ ) und concentrirtem, reinen Schwefelsäurehydrat (66° B.) auf Cellulose. Man kann die Säure in verschiedenem Verhältnisse nehmen. Crum mischte 3 Vol. Salpetersäure ( $d = 1.517$ ) und 1 Vol. Schwefelsäure ( $d = 1.84$ ) und erhielt nahezu reines Hexanitrat. (An der Genauigkeit seiner Stickstoffbestimmung ist wegen der Verlässlichkeit der von ihm angewandten analytischen Methode nicht zu zweifeln.) V. Lenk und Abel wenden einen Ueberschuss von Schwefelsäure an. Auch meine Versuche führten mich zu demselben Resultate: Ich setze mindestens das doppelte Volumen Schwefelsäure der Salpetersäure zu und blieb bei folgendem Verfahren stehen.

Die Baumwolle wird bei 100° C. getrocknet und nach dem Erkalten in ein auf etwa 10° abgekühltes Gemenge von 3 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure ( $d = 1.845$ ) und 1 Vol. Salpetersäure ( $d = 1.5$ ) getaucht; es wird nur soviel Wolle eingetragen, als sich bequem und vollständig in das Säuregemisch eintauchen lässt. Unter öfterem Umrühren und Kneten mit Glasstäben lässt man die Säuren durch 24 Stunden einwirken. Dann wird das Pyroxylin herausgenommen, ausgedrückt, in sehr viel Wasser geworfen und rasch

<sup>1)</sup> Compt. rend. 59, 863. Chem. Centralbl. 1865, 457; Dingler, Polytechn. Journ. 174, 209.

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Chemie 1864, 798; Dingler, Polytechn. Journ. 174, 209.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. [4] 32, 185. Journ. f. pract. Chemie 101, 488. — Diese Berichte IX, 1939; Jahresber. d. reinen Chemie 1876, 156.



unter Drücken gewaschen, bis sich der Ballen nicht mehr heiss anfühlt. Schliesslich wird es durch mehrere Tage in häufig gewechseltem Wasser, schliesslich in heissem Wasser gewaschen.

Es werden aus 100 Gewichtstheilen Baumwolle 175 bis 180 Gewichtstheile Pyroxylin erhalten. Eine geringe Menge organischer Substanz bleibt in der klaren Salpeterschwefelsäure gelöst; denn dieselbe entwickelt beim Erhitzen etwas salpetrige Dämpfe und bräunt sich und enthält geringe Mengen von Oxalsäure, welche sich in der verdünnten, mit Bariumnitrat gefällten Säure nach dem Abstumpfen mit Ammoniak nachweisen lässt (durch Zusatz von Calciumchlorid).

Diese Schiessbaumwolle enthält immer noch in Aetheralkohol lösliche Pyroxyline von geringerem Salpetersäuregehalt, welche durch ein- bis zweitägige Digestion mit einem mehrmals gewechselten Gemenge von 3 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol (95<sup>o</sup>) zum grossen Theil entfernt werden können. Der Aetheralkohol lässt auf Zusatz einer grossen Menge Wasser das gelöste Pyroxylin flockig ausfallen (s. u.). Solche lösliche Pyroxyline fand ich in variablen Mengen von 1.2 bis 5.8 pCt. in der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Schiessbaumwolle vor<sup>1)</sup>. Ein zu grosser Zusatz von Alkohol zum Aether bewirkt die unvollständigere Extraction der niedrigeren Cellulosenitrate; so zieht z. B. ein Gemenge von 1 Theil Aether und 2 Theilen Alkohol schon sehr wenig lösliches aus, eine Erscheinung, welche in dem Verhalten der einzelnen Cellulosenitrate ihre Erklärung findet. Dem Cellulosehexanitrat ist nämlich mehr oder weniger Pentanitrat nebst Tetranitrat beigemischt, welche durch Aetheralkohol ausgezogen werden können. Eine mehrtägige Digestion ist zur Entfernung der löslichen Bestandtheile nothwendig.

Das derart gereinigte Cellulosehexanitrat enthält nach einstündigem Erhitzen auf 100<sup>o</sup> C. und folgendem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure eine Stickstoffmenge, welche mit der berechneten procentischen Zusammensetzung befriedigend stimmt. Ich beziehe die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in der Schiessbaumwolle, welche von anderen Chemikern vorgenommen wurden, in nachfolgende Tabelle ein, weil sie meinen Befund stützen und mich einer mehrfachen Analyse überhoben.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Redtenbacher, Schrötter, Schneider	Pelouze und Maurey	Von mir vorgenommene Analysen			
C	24.35	25.00	24.41	—	—	—
H	2.65	3.13	2.64	—	—	—
N	—	—	—	13.82	13.91	13.74.

<sup>1)</sup> Abel fand einmal den Gehalt an löslichem Pyroxylin von 1 bis 5 1.5 pCt. (Dingler, Polytechn. Journ. 185, 154, 157), und in käuflicher Schiessbaumwolle

Vergleicht man diese Zahlen mit der berechneten Zusammensetzung:

C	24.24
H	2.35
N	14.14,

so erscheint die beschriebene Verbindung wirklich als Cellulosehexanitrat und kann nicht mit Cellulosepentanitrat verwechselt werden.

Das nach obiger Methode dargestellte Cellulosehexanitrat hat die Structur der Baumwolle und zeichnet sich vor den anderen Pyroxylinen durch seine leichte Entzündlichkeit und seine Explosivität (wenn es auch durch Schlag und Stoss nur schwer zur Detonation zu bringen ist), seine Unlöslichkeit in Aether, absoluten Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Methylalkohol aus. Essigäther löst das Hexanitrat nicht, weder in der Kälte noch in der Wärme, auch nach Zusatz von etwas Aether nicht; höchstens quillt die Faser etwas auf, ohne die Structur zu verlieren. Dagegen quillt es in Aceton stark auf und bildet eine durchsichtige Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschusse von Aceton allmählig in eine Lösung übergeht.

Die Entzündungstemperatur liegt bei 160° bis 170° C.

Erst beim tagelangen Erhitzen des Hexanitrates auf 100° C. in einer lose verschlossenen Proberöhre konnte ich eine Gelbfärbung bemerken; zugleich war eine geringe Menge Salpetersäure und Untersalpetersäure entwichen. Ist das Hexanitrat schlecht gewaschen, enthält es nur eine Spur freier Säure, so reagirt es schon nach einstündigem Erhitzen stark sauer und riecht nach Untersalpetersäure. Die mit Aetheralkohol gewaschene Schiessbaumwolle zeigt diese Eigenschaft selten; ganz haltbar ist nur eine mit schwach alkalischem Waschwasser digerirte, dann mit reinem Wasser gewaschene Schiessbaumwolle, welche auch nach jahrelangem Aufbewahren ihre neutrale Reaction behält.

Wird Cellulosehexanitrat mit einem der unten angeführten, verdünnten, warmen Gemenge von Salpetersäure behandelt (wie man sie zur Darstellung von Collodionwolle verwendet), so geht es in ein stickstoffärmeres, in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin über.

Bemerkenswerth ist es, dass ich mit Gemengen von Kalisalpeter und Schwefelsäure, die sich zur Collodionwollbereitung ganz gut eignen, unter keinen Umständen Cellulosehexanitrat erhielt. Derartige Gemenge zeigen immer die Neigung, Collodionpyroxyline (d. i. Pentranitrat und Tetranitrat) zu geben. Schwer erhält man damit in Alkoholäther unlösliche Pyroxyline, selbst bei Anwendung von ganz concentrirter Schwefelsäure. Es giebt wohl z. B. ein Gemenge von 40 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 75 g trockenem Kalisalpeter bei 40°

---

stieg der Gehalt an löslichem Pyroxylin sogar bis 12 pCt. (Jahresber. der reinen Chemie 1876, 156.)

bis 45° C. ein in Aetheralkohol unlösliches Pyroxylin, welches aber nach der Extraction mit Aetheralkohol dennoch keinen höheren Stickstoffgehalt als 12.94 pCt. enthielt; es scheint trotz der 24stündigen Digestion die Faser im Inneren nicht genügend verändert worden zu sein; in der That durchdringt das Gemenge von Kalisalpeter und Schwefelsäure nur schwer die Baumwolle. Gemenge von 100 ccm Schwefelsäure (66° B.) mit 100 g Kalisalpeter geben bei 60° bis 70° C. schon nach 6 bis 10 Minuten lösliche Collodionwollen, obschon das Gemisch gar kein Wasser enthält.

Cellulosepentanitrat,  $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$ . — Schon zu wiederholten Malen wurde diese Formel dem Pyroxylin beigelegt, aber irrhümlich. Man hielt die eigentliche Schiessbaumwolle für das Pentranitrat und leugnete die Existenz des Hexanitrates. Die Veranlassung zu dieser Ansicht mag einen zweifachen Grund haben; theils die Verunreinigung des in Alkoholäther unlöslichen Hexanitrates mit Collodionpyroxylin (Penta- und Tetranitrat), oder mangelhafte Nitrierung des Produktes, theils legte man der Gewichtszunahme der Cellulose beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure eine zu grosse Beweiskraft zu.<sup>1)</sup> Die „Pentanitrocellulose“ soll nach diesen Ansichten in Aetheralkohol unlöslich sein.

Das eigentliche Cellulosepentanitrat, dessen Entstehen ich häufig beobachtete, hat andere Eigenschaften; es unterscheidet sich von dem Hexanitrat durch seine Löslichkeit in Aetheralkohol.

Cellulosepentanitrat entsteht immer beim Behandeln von Baumwolle mit stark concentrirten Säuregemischen und bei niedriger Temperatur; ein bedeutender Schwefelsäurezusatz zur Salpetersäure (von mindestens gleichem Volumen) befördert die Entstehung der genannten Verbindung. Auf diese Weise entsteht das Pentranitrat niemals rein, sondern entweder mit Hexanitrat gemengt (dann waren die Säuren zu concentrirt; das Pyroxylin ist dann partiell in Aetheralkohol unlöslich) oder mit Tetranitrat verunreinigt (dann ist das Pyroxylin mit zu verdünnten Säuren dargestellt und in Aetheralkohol völlig löslich). Bei meiner, mehrere hundert einzelne Experimente umfassenden Versuchsreihe über die Bildung der Nitrate der Cellulose (welche ich demnächst veröffentlichen werde), erhielt ich häufig pentranithaltige Cellulosen. Ich führe einige Fälle an:

1. Das nach obiger Vorschrift hergestellte Hexanitrat giebt an Aetheralkohol ein Pyroxylin ab, welches nach dem Fällen aus der ätheralkoholischen Lösung mit Wasser als leichte, weisse, flockige Masse erhalten wird. Es hatte den Stickstoffgehalt von 11.98 pCt.,

<sup>1)</sup> In der That entspricht diese Gewichtszunahme bei der Darstellung der Schiessbaumwolle eher der Formel des Pentranitrates als der des Hexanitrates; ich lege diesem Umstande wenig Werth bei, da die Säuren etwas auflösen und die elementare Zusammensetzung der Schiessbaumwolle den Ausschlag giebt.

war also ein Gemenge von Pentanitrat mit Tetranitrat und zwar ungefähr zu gleichen Theilen.

2. Ein Gemenge von 2 Vol. Schwefelsäure ( $d = 1.845$ ) mit 1 Vol. Salpetersäure ( $d = 1.42$ ) gab bei einer anfänglichen Einwirkungstemperatur von  $63^{\circ}$  C. und 15stündiger Einwirkung des dem allmählichen Erkalten überlassenen Gemenges ein Pyroxylin, welches  
12.99 pCt. Stickstoff

enthielt, also als Cellulosepentanitrat anzusehen wäre. Beim Behandeln mit Aetheralkohol wurde aber ein Theil gelöst, und das Unlösliche hatte einen Gehalt von 13.86 pCt. Stickstoff, welcher dem des Hexanitrats nahekommt. Durch die blosse Analyse des Rohproduktes darf man sich also nicht verleiten lassen, einem Pyroxilin eine Formel zu geben. Hier lag offenbar ein Gemenge von Hexanitrat mit Penta-, ja vielleicht Tetranitrat vor.

3. Glücklicher war ich bei einer anderen Reihe von Pyroxylinen, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit möglichst concentrirten Säuren hergestellt waren, welche eben noch ein in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin gaben, und bei welchen schon eine geringe Vermehrung der Concentration der Säuren das Unlöslichwerden herbeiführte.

Beim Digeriren von Baumwolle mit einem auf gewöhnliche Lufttemperatur abgekühlten Gemische von gleichem Vol. concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) durch 1 bis 5 Stunden war das Pyroxylin in Aetheralkohol gänzlich löslich und hatte einen Stickstoffgehalt von

12.31 pCt.                      12.42 pCt.

Oder beim zweitägigen Digeriren von gleichem Vol. concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ( $d = 1.42$ ) bildet sich ein in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin von

12.35 pCt.                      11.92 pCt. Stickstoffgehalt.

Andere Collodionwollen mit 11.6 bis 12.0 pCt. Stickstoff wurden häufig erhalten; alle gaben sehr leimartige Collodien. Der zu niedrige Stickstoffgehalt rührt offenbar von einem Gehalte an Cellulosetetranitrat her, welches sich unter nahezu denselben Verhältnissen wie das Pentanitrat bildet. Etwa beigemengtes Hexanitrat ist leicht durch Digestion mit Aetheralkohol zu entfernen, wie ich bei der Beschreibung des Hexanitrates zeigte. Sehr schwer ist dagegen die Entfernung des Tetranitrates, welche mir trotz vielfacher Versuche nicht vollständig gelang.

Am besten geschieht die Reinigung des Pentanitrates nach der folgenden Methode, welche auf der Unlöslichkeit des Pentanitrates in sehr ätherarmen Alkohol, in welchem das Tetra- und Trinitrat löslich sind, basirt. Ich begoss das sub 3 zu Beginn beschriebene Pyroxylin mit Aether, dem ich sehr wenig Alkohol (nur soviel, dass das Pyr-

oxylin sich zu lösen beginnt) zusetzte; nach einigen Tagen hatte sich eine dicke, gelatinöse Masse gebildet, welche träge floss (Hexanitrat war nicht vorhanden, weil nichts Faseriges ungelöst blieb). Diese Lösung goss ich in einen Ueberschuss von Alkohol von 93° Tr. (etwa das 3fache Vol.); es scheidet sich das Pentanitrat aus der Lösung in Form einer klaren Gallerte aus, welche nach ruhigem Stehen sich zu Boden setzt und erst beim Decantiren der Flüssigkeit sichtbar wird. Diese Masse sammelte ich auf einem Leinwandfilter, wusch mit Alkohol und legte das Filter sammt Inhalt in Wasser, um das Eintrocknen des Pentanitrates zu verhindern. Nach einigen Stunden lässt sich das Pyroxylin leicht als nicht mehr klebrige Masse entfernen; sie erscheint nach dem Trocknen gummös. Dass das Cellulosepentanitrat durch diese Operation wirklich gereinigt worden war, zeigt die Analyse. Ich fand

12.57 pCt. Stickstoff.

Diese Methode der Fällung gelingt nur, wenn die ätherische Lösung genügend concentrirt ist und das angewendete Pyroxylin nicht zu arm an Pentanitrat ist; denn auch das Pentanitrat ist nicht ganz unlöslich in starkem Alkohol und der Verlust ist immer gross. Zu schwacher Alkohol fällt auch das Tetranitrat, eignet sich also nicht zur Trennung.

Unvollständiger gelingt die Reinigung des Tetranitrates durch Auskochen mit absolutem Alkohol (welcher ein wenig Trinitrat entzieht) und Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisessig.

4) Sehr rein entsteht das Cellulosepentanitrat durch Auflösen von Pyroxylin in warmer Salpetersäure und Fällung der klaren Lösung durch überschüssige Schwefelsäure. Die Beobachtung, dass Schiessbaumwolle sich zwischen 80 und 90° C. in concentrirter Salpetersäure löst und durch Vitriolöl in weissen, amorphen Flocken gefällt wird, machte schon de Vrij <sup>1)</sup>, ohne dass er das Produkt untersucht hätte.

Ich löste gewöhnliche Collodionwolle (mit 11.3 pCt. N) bei 40 bis 60° C. in Salpetersäure ( $d = 140$ ); es wurde so lange Pyroxylin eingetragen, bis die Lösung sich stark gelb zu färben begann, wozu eine etwa einstündige Digestion erforderlich war. Die trübe Lösung wurde zuerst auskühlen gelassen, dann in Eis gekühlt, weil sich sonst rothe Dämpfe bilden, welche, wenn sie einmal in erheblicher Menge auftreten, sich nicht mehr unterdrücken lassen, sondern bis zur Zerstörung des Pyroxylin's andauern. Die durch Asbest filtrirte, salpetersaure Pyroxylinlösung wird weder durch Wasser noch durch Abstumpfen mit Soda gefällt <sup>2)</sup>, wohl aber reichlich durch Zusatz des

<sup>1)</sup> Compt. rend. Bd. 24, S. 19. Gmelin, 7. Bd. 1. Abth., S. 623.

<sup>2)</sup> Nach de Vrij und Porret wird die salpetersaure Pyroxylinlösung durch Wasser gefällt. Dies tritt nur bei sehr starker Salpetersäure ein ( $d = 1.45$ ) und

vierfachen Volumens von concentrirter Schwefelsäure ( $d = 1.840$ ). Beide Flüssigkeiten waren zuvor in Eis gekühlt, ebenso das Becherglas, in welchem die Fällung vorgenommen wurde. Die trübe Flüssigkeit wurde nach einigen Minuten in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen, um die weitergehende zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure aufzuheben. Es schied sich viel flockiges Pyroxylin aus, welches durch Decantiren gewaschen, auf einem Filter gesammelt und wiederholt mit Wasser, schliesslich einmal mit Alkohol gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde die lufttrockene Substanz in Aetheralkohol (worin sie sich leicht löst) aufgelöst und mit Wasser, welches die Lösung milchig trübt, gefällt. Die auf einem Filter gesammelte, pulverige Masse enthielt nach achttägigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure

N 13.02 pCt.                    12.84 pCt.

Es lag also das Cellulosepeutranitrat vor, welches in Aetheralkohol leicht und vollständig löslich ist, also kein Hexanitrat enthalten kann. In reinem Aether ist es unlöslich, ebenso in reinem Alkohol, dagegen in Essigäther leicht löslich. Bei  $100^{\circ}$  C. ballt sich das weisse Pulver zusammen. Kalte Essigsäure löst es nur wenig. Kalilauge führt es in Cellulosedinitrat über. Die ätheralkoholische Lösung giebt beim Verdunsten auf einer Glasplatte eine durchsichtige Haut. Die Ausbeute beträgt 6 bis 10 pCt. vom Gewichte des angewendeten Pyroxylins. Die Analysen zeigen deutlich, dass die Zusammensetzung des ursprünglich angewendeten Pyroxylins durch das Lösen in Salpetersäure und Fällern mit Schwefelsäure sich geändert hat, dass nämlich der Stickstoffgehalt gestiegen ist. Das hauptsächlich Tetranitrat enthaltende Pyroxylin geht in Pentanitrat über. Auffallend ist die Erscheinung, dass auf diese Weise als salpetersäurereichste Verbindung das Pentanitrat entsteht, während Hexanitrat zu erwarten war, denn in dem genannten Gemische geht reine Baumwolle in Hexanitrat über.

Das nach den ersterwähnten Methoden erhaltene Pentanitrat (direct durch Nitriren von Baumwolle mit den entsprechenden Gemischen) hat die meisten Eigenschaften mit dem durch Fällern aus salpetersaurer Lösung erhaltenen gemeinsam. Die Löslichkeit in Aetheralkohol, in Essigäther, Unlöslichkeit in reinem Aether und reinem Alkohol. Dagegen zeigt die ätheralkoholische Lösung des ersteren eine ausgesprochen dickere, fast leimartige Consistenz, während die letztere dünnflüssig ist und sich auch mit ätherärmeren Gemischen als erstere herstellen lässt. Ob die gelatinöse Consistenz

---

auch diese Lösung blüsst bei längerer Digestion bei  $60^{\circ}$  C. ihre Fällbarkeit durch Wasser ein. Mit Soda fiel mir nur wenig amorphe Collodionwolle aus.

von spurenweise mit aufgelöstem Hexanitrat herrührt, kann ich nicht entscheiden; es erscheint mir aber nicht unwahrscheinlich.

Die beschriebene Verbindung ist das wirkliche Cellulosepentanitrat, welches nicht als ein mit Hexanitrat verunreinigtes Tetranitrat betrachtet werden darf, weil die völlige Löslichkeit in Aetheralkohol gegen die Anwesenheit des in diesem Lösungsmittel unlöslichen Hexanitrats spricht.

Cellulosetetranitrat,  $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ , und Cellulosetrinitrat,  $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$ , bilden sich bei der Darstellung von Collodionwolle, immer nebeneinander, vorausgesetzt, dass die Säuren nicht zu concentrirt und genügend warm waren. Ich führe einige Beispiele an:

1) Das durch Behandeln von Baumwolle mit einem Gemenge von 1 Vol. Schwefelsäure ( $d = 1.845$ ) und 1 Vol. Salpetersäure ( $d = 1.38$ ) bei  $65^\circ C.$  durch 5 bis 10 Minuten entstehende Pyroxilin hat folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnete Zusammensetzung des Cellulosetetranitrates
C	28.10	—	—	28.57
H	3.22	—	—	3.17
N	—	11.41	11.51	11.11.

Die Zusammensetzung nähert sich also der des Tetranitrates; jedoch ist die Verbindung nicht ganz rein. Sie ist in Aether-Alkohol vollständig löslich.

2) Ein Gemenge von gleichen Vol. Schwefelsäure ( $d = 1.845$ ) und Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) gab bei  $80^\circ C.$  durch 15 Minuten langes Behandeln von Baumwolle ein Pyroxilin von nachstehender procentischer Zusammensetzung:

	I.	II.
C	27.90	—
H	3.33	—
N	—	11.06.

Hierher gehört auch die Schering'sche Collodionwolle, welche die Zusammensetzung des Tetranitrates hat.

3) Ein Gemenge von 80 ccm Salpetersäure ( $d = 1.38$  bis  $1.39$ ) und 100 ccm Schwefelsäure ( $d = 1.845$ ) giebt bei  $65$  bis  $70^\circ C.$  ein kurzfasriges Pyroxilin. Wendet man zu viel Baumwolle an, so wird sie zerstört. Einwirkung 5 bis 10 Minuten. Das Produkt enthält:

10.12 pCt. Stickstoff,

ist also ein Gemenge von Tetranitrat mit viel Trinitrat.

Die Trennung des Tetranitrates und Trinitrates gelang mir nicht, obschon sie in ihrem Verhalten eine merkliche Verschiedenheit zeigen.

Das Tetranitrat (richtiger gesagt, die an Tetranitrat reichen Collodionwollen) sind in reinem Aether und reinem Alkohol unlöslich (auch in der Wärme), dagegen leicht löslich in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol, Essigsäure und Aether. In kaltem Eisessig ist es kaum, in kochendem langsam löslich. Das Trinitrat (d. h. die an diesem reichen Gemische) werden von absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur allmählig aufgelöst; ein grosser Aetherüberschuss fällt die concentrirte, alkohol-ätherische Lösung milchig. Es ist in Essigäther, Holzgeist, kochendem Eisessig leicht löslich.

Durch Behandlung mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure geht sowohl Tetranitrat wie Trinitrat in Penta- und Hexanitrat über. Kalilauge und Aetzammoniak verwandeln sie in Dinitrat; sie verhalten sich im Allgemeinen dem Hexanitrat analog.

Die beschriebene Verbindung muss das wirkliche Cellulosetrinitrat sein, und darf nicht etwa als ein Gemenge von Tetranitrat mit Dinitrat aufgefasst werden. Das Dinitrat hat nämlich die charakteristische Eigenschaft, aus der alkohol-ätherischen Lösung milchig trübe einzutrocknen und schon in ganz geringer Menge dem Tetranitrat beigemischt, die Collodionhaut trübe erscheinen zu lassen. Ist die aus irgend einem Pyroxylin erhaltene Collodionhaut (auf Glas) klar und blank, so kann Dinitrat — auch nicht in kleinen Mengen — vorhanden sein, wovon ich mich durch directe Versuche mit reinem Dinitrat überzeugte. Der sich der Zusammensetzung des Trinitrates nähernde Stickstoffgehalt kann also nicht einer Beimengung von Dinitrat zugeschrieben, sondern muss auf die Anwesenheit des Cellulosetrinitrates zurückgeführt werden. Die Annahme der Existenz dieser Verbindung halte ich also für begründet, wenn mir auch die Darstellung der reinen Substanz bis jetzt nicht gelang.

Cellulosedinitrat,  $C_{12}H_{13}O_8(NO_3)_2$ , entsteht immer als letztes Produkt der Salpetersäure entziehenden Einwirkung von Kali oder Ammoniak auf die anderen Cellulosenitrate, ausserdem bei der Einwirkung von sehr verdünnter und heisser Salpeter-Schwefelsäure auf Cellulose, wenn das Pyroxylin schon unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von rothen Dämpfen sich zu lösen beginnt.

Wird eine Lösung von Pyroxylin in Aetheralkohol mit Kalilauge oder Ammoniak behandelt, so geht dasselbe aus dem Zustande des Penta- und Tetranitrates allmählig in Trinitrat und schliesslich in Dinitrat über, welches keine Salpetersäure mehr abgibt, sondern bei der fortgesetzten Einwirkung von Alkalien gänzlich zersetzt wird, organische Säuren bildet und verharzt.

Diese Reaction kann in zweifacher Weise durchgeführt werden:



a) Das Collodion wird mit concentrirter, wässriger Kalilauge geschüttelt; nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit braun und es setzt sich eine dunkle, theerartige, alkalische Flüssigkeit am Boden ab. Die ätheralkoholische Lösung enthält nichts durch Wasser Fällbares mehr. Die wässrige alkalische Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, durch Essigsäure schwach angesäuert: Es scheidet sich ein feinflockiger Niederschlag aus, welchen ich durch Lösen in Alkoholäther reinigte und in Form eines gelblichweissen, leichten Pulvers erhielt. Es enthielt 7.05 pCt. Stickstoff.

Besser ist es, das Kali in alkoholischer Lösung dem Collodion zuzusetzen, nach etwa 1 Stunde das dünnflüssig gewordene Collodion mit wenig Wasser zu versetzen und aus dieser wässrigen alkalischen Lösung wie oben durch Essigsäure das Cellulosedinitrat auszuscheiden. Es bildet sich hierbei weniger von den theerigen Nebenprodukten.

b) Ich löste 2 bis 4 g Collodionwolle in 100 ccm Alkoholäther, setzte dem Collodion die doppelte bis 3 fache der zur Neutralisation aller Salpetersäure nöthigen Menge von alkoholischer Kalilauge zu und schüttelte. Das Collodion wurde sehr dünnflüssig und gelbbraun gefärbt. Nach 1 bis 2 Stunden wird mit Wasser stark verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure das freie Kali abgestumpft. Es sammelt sich an der Oberfläche ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt und getrocknet zu einer durchscheinenden, gelblichen Masse (dem Kieselsäurehydrat ähnlich), eintrocknet. Ist bei dieser Operation kein genügender Ueberschuss von Kali vorhanden, so bildet sich ein Gemenge von Trinitrat und Dinitrat, welches bei meiner Analyse 8.49 pCt. Stickstoff enthielt (also aus etwa gleichen Theilen Tri- und Dinitrat bestand); das mit alkoholischer Kalilauge versetzte Collodion ist dann durch viel Wasser bedeutend fällbar (Ausscheidung von flockigem Pyroxylin), während nach der vollzogenen Umwandlung in Dinitrat Wasser nur sehr wenig auszufallen pflegt.

Die Analyse des zerriebenen und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Cellulosedinitrates ergab:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	34.78	35.82	—	—
H	4.34	4.60	—	—
N	6.76	—	6.89	7.05.

Als letztes Produkt der Einwirkung entsteht also Cellulosedinitrat, worin ich mit Wolfram übereinstimme, welcher ebenfalls die Angabe Béchamps, das Endprodukt der Einwirkung von Kali sei das Trinitrat, widerlegte.

Das Cellulosedinitrat ist je nach der Darstellung ein gelbliches Gummi oder ein flockiges Pulver. Es ist (wie alle gefällten Pyroxy-

line) nur schwer entzündlich und verpufft bei  $175^{\circ}$  C. Es ist in Alkoholäther, absolutem Alkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton leicht, sehr schwer in reinem Aether löslich. In ätheralkoholischer Kalilauge ist es löslich, ebenso in wässriger Lauge (nach oben erwähnter Methode aus kalischem Collodion gefällt) und aus diesen Lösungen nur durch Säuren fällbar. Jedesmal wird ein grosser Theil des Dintrates beim Lösen in Kalilauge zerstört und geht in eine braunschwarze, gummöse Masse über. Charakteristisch ist das Verhalten der ätheralkoholischen Lösung, welcher, auf einer Glasplatte verdunstet, eine opake, milchigtrübe, mürbe Collodionhaut hinterlässt; auch gutes Collodion erhält durch eine kleine Beimischung von Dinitrat dieselbe Eigenschaft.

Dass bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Collodionwolle in etwas wasserhaltigem Alkoholäther allmählig das Cellulosedinitrat entsteht, hat Wolfram nachgewiesen.

Ich fand, dass festes Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat, mit Collodion geschüttelt, in einigen Tagen salpetersaures Kali und Cellulosedinitrat bildet, welches sich merkwürdiger Weise ebenfalls mit dem am Boden der Flasche befindlichem Kalium- oder Natriumcarbonat verbindet, so dass der Aetheralkohol kein Pyroxylin mehr enthält. Essigsäure fällt aus der wässrigen Potaschelösung flockiges Cellulosedinitrat von den erwähnten Eigenschaften.

Augenscheinlich existiren Verbindungen von Cellulosedinitrat mit Alkalien, welche in Aetheralkohol unlöslich, in Wasser löslich sind, und durch Säuren unter Fällung von Dinitrat zersetzt werden.

Ein Cellulosemononitrat erhielt ich niemals; auch bei fortgesetzter Einwirkung von Kalilauge wird das Dinitrat eher zerstört bevor sich ein Mononitrat bildet.

Ich habe im Vorhergehenden fünf Cellulosenitrate beschrieben und zwar:

Cellulosehexanitrat (in Aetheralkohol nicht löslich),

Cellulosepenta bis Dinitrat (in Aetheralkohol löslich).

Die erstgenannte Verbindung ist die eigentliche Schiessbaumwolle die letzteren geben mit Aetheralkohol Collodien, wesshalb ich für sie den allgemeinen Namen Collodionpyroxyline vorschlage.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Hrn. Professor J. J. Pohl an der technischen Hochschule in Wien begonnen, und im chemischen Laboratorium der Oberrealschule in Troppau fortgeführt und beendigt.