

489. E. Berl und G. Rueff: Über die Nitrierung von Cellulose mit Phosphorsäure-Salpetersäure-Mischsäuren (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 12. November 1930.)

Die Nitrierung der Cellulose mit Phosphorsäure-Salpetersäure-Mischung weist gegenüber der gewöhnlich ausgeführten Nitrierung mit Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischung bemerkenswerte Gegensätze auf. Da die Phosphorsäure auf Cellulose-nitrate nicht verseifend wirkt, kann man bei geeigneter Zusammensetzung der Nitriersäuren (mit etwas Phosphorsäureanhydrid im Überschuß) mit Leichtigkeit Cellulose-nitrate erhalten, welche zwischen 14,0 und 13,7% Stickstoff enthalten. Der Vorgang der Nitrierung ist von einer starken Quellung der Faser begleitet. Diese Quellung erleichtert den Zutritt der Salpetersäure zum Innern der Faser, wodurch eine gleichmäßige Durchnitrierung erzielt wird. Die mit Phosphorsäure-Salpetersäure erhaltenen Nitrate erwiesen sich nach ganz kurzem Kochen im Gegensatz zu den wesentlich weniger Stickstoff enthaltenden Produkten der Schwefelsäure-Salpetersäure-Nitrierung als vollkommen stabil. Diese mit Phosphorsäure-Salpetersäure hergestellten Ester enthalten keine Spur von einer Instabilität bedingenden gemischten Phosphorsäure-Salpetersäure-Estern.

Bemerkenswert ist, daß Nitrate mit 11–11,5% Stickstoff durch phosphorsäure-Salpetersäure-Nitrierung in Faserform nicht darstellbar sind. Die hohen Stickstoff-Gehalte sind dadurch erreichbar, daß die schwach phosphorsäureanhydrid-haltige Phosphorsäure-Salpetersäure stärker nitrierend wirkt, als Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischsäuren.

Wesentlich ist, daß bei der Veresterung mit Phosphorsäure-Salpetersäure-Mischsäuren sich das Gitter der nativen Cellulose in jenes der Hydrat-cellulose umwandelt, während bei nicht allzu salpetersäure-reichen Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischungen das native Gitter der Cellulose im Nitrat erhalten bleibt.

Die Untersuchungen geben einen Einblick in den Veresterungsvorgang der Cellulose. Bei der Anwendung von Phosphorsäure-Salpetersäure-Mischungen erfolgt eine verhältnismäßig langsame Nitrierung. Man kann feststellen, daß die Salpetersäure zuerst die Umwandlung der Cellulose in mercerisierte Cellulose bewirkt, bevor die Veresterung einsetzt. Bei nicht allzu salpetersäure-reichen Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischungen tritt wahrscheinlich mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit Schwefelsäure als Schwefelsäure-ester in das Cellulose-Molekül. Der Schwefelsäure-ester wird dann durch die Salpetersäure mehr oder minder stark umgeestert. Durch Salpetersäure teilweise veresterte Cellulose mit unverändertem Gitter der nativen Cellulose wird durch Phosphorsäure-Salpetersäure-Mischung nicht mehr mercerisiert, d. h. das Gitter der nativen Cellulose bleibt in einem solchen Cellulose-nitrat als Grundlage erhalten. Die mit Phosphorsäure-Salpetersäure-Gemischen hergestellten Nitrate liefern ein klares Punkt-Diagramm des Cellulose-trinitrats, wenn Nitrierung und Auswaschen unter Spannung vorgenommen werden.

Die eingehende Darstellung der Versuchs-Ergebnisse wird an anderem Orte erfolgen.

November, 1930.