

schlüsse auf ein hohes Molekulargewicht aus dem Vorhandensein solcher Fremdstoffe nur mit größter Vorsicht zu ziehen. Sie sind nur dann möglich, wenn nachgewiesen wird, daß die Fremdstoffe Endgruppen im langen Molekül entsprechen²⁰⁾, und daß die Stoffe polymer-einheitlich sind.

Beispielsweise darf man aus dem geringen Phosphorgehalt des Amylopektins nicht ohne weiteres auf ein hohes Molekulargewicht der Stärke schließen; denn man weiß nicht, ob die Phosphorsäure das Ende vom Faden-Molekül besetzt hat, und ob das Produkt aus polymer-einheitlichen Molekülen aufgebaut ist.

60. Carl Trogus: Über ein Verfahren zur Herstellung faseriger Nitro-cellulose (Vorläufig. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, Abteil. Hess.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1930.)

In einer soeben erschienenen vorläufigen Mitteilung berichten E. Berl und G. Rueff¹⁾ über eine neue Methode zur bequemen und schonenden Darstellung einer stickstoff-reichen Nitro-cellulose (13.7—14.0% N), die sich leicht stabilisieren läßt, und die bei der Ausführung der Operation mit gespanntem Fasergut Nitro-cellulose-Fasern liefert, die bei der röntgenographischen Untersuchung ein scharfes Punktdiagramm zeigen. Niedere Nitrierstufen sind nach den in der Mitteilung enthaltenen Angaben bis jetzt nicht zu erhalten, und es wird bemerkt, daß das neue Nitriergemisch starke Quellung der Fasern hervorruft und dadurch leicht den Faserverband schädigt. Das Verfahren besteht darin, daß an Stelle des bekannten Nitriergemisches Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser ein Nitriergemisch verwendet wird, das neben Salpetersäure nur Phosphorsäure und Phosphorsäureanhydrid enthält.

Da wir im hiesigen Laboratorium schon seit längerer Zeit²⁾ zur schonenden Nitrierung von Cellulose-Fasern gleichfalls eine Nitriervorschrift verwenden, die ähnlich wie die von Berl und Rueff angegebene Methode bei Abwesenheit von Schwefelsäure arbeitet, benutzen wir die Gelegenheit, um die in Aussicht gestellte³⁾ Mitteilung zu machen, da dieses Verfahren im Gegensatz zu der Berl-Rueffschen Arbeitsweise auch die niederen Nitrierstufen bequem darzustellen gestattet, ohne daß im Verlaufe der Nitrierung eine merkliche Quellung der Fasern zu beobachten ist.

Das Wesen dieser Arbeitsweise besteht darin, daß bei praktischem Ausschluß von Wasser hochkonzentrierte Salpetersäure (z. B. $d = 1.52$) bei Gegenwart von Essigsäure auf Cellulose-Fasern zur Einwirkung kommt.

E. Berl und W. Smith jr.⁴⁾ haben vor vielen Jahren ein Nitrierverfahren ausgearbeitet, bei dem mit 88-proz. Salpetersäure ($d = 1.48$) bei

²⁰⁾ Dies gilt z. B. für die Ausführungen von R. Pummerer, *Kolloid-Ztschr.* **53**, 75, der versuchte, beim Kautschuk charakteristische Endgruppen nachzuweisen, um so das Molekulargewicht festzustellen; vergl. dazu H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* **54**, Februarheft [1931].

¹⁾ B. **63**, 3212 [1930].

²⁾ *Papierfabrikant* **28**, 175 [1930]. Vortrag auf der Jahresversammlung der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure am 7. Dezember 1929; vergl. ferner *Ztschr. physikal. Chem.* (B) **7**, 18 [1930], Anm. 2 und (A) **151**, 147 [1930], Anm. 3.

³⁾ l. c.

⁴⁾ B. **41**, 1842 [1908].

Gegenwart von überschüssigem Essigsäure-anhydrid gearbeitet wird, und wobei, zur Vermeidung explosions-artiger Zersetzungen beim Vermischen von Salpetersäure und Essigsäure-anhydrid, Eisessig zugesetzt wird. Berl und Smith stellten fest, daß bei dieser Arbeitsweise die Nitrierfähigkeit des Gemisches mit abnehmendem Salpetersäure-Gehalt und zunehmendem Essigsäure-anhydrid-Gehalt zunimmt. Unsere Arbeitsweise unterscheidet sich von der von Berl und Smith dadurch, daß wir einerseits bei wesentlich höherer Salpetersäure-Konzentration arbeiten und andererseits der Anwesenheit von Essigsäure-anhydrid grundsätzlich nicht bedürfen.

Es ist bekannt⁵⁾, daß man mit höchst konzentrierter Salpetersäure (z. B. $d = 1.52$) leicht und schnell faserförmige Nitro-cellulose erhalten kann. Diese Präparate sind aber stark verklebt, fühlen sich nach dem Abtrennen von der Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser strohig an und geben nach dem Stabilisieren und Trocknen eine harte und spröde Fasermasse. Setzt man aber der Salpetersäure gewisse Mengen Eisessig zu, so erhält man, je nach der Menge der zugesetzten Essigsäure, die in den Grenzen zwischen 0 und 50% schwanken kann, Nitro-cellulosen mit einem Stickstoff-Gehalt zwischen 7—13,9% N. Gegenwart von Wasser verschiebt den Stickstoff-Gehalt der Reaktionsprodukte nach unten. Bei der Darstellung der höheren Nitrierstufen erweist sich daher der Zusatz geringer Mengen eines geeigneten wasser-bindenden Mittels als vorteilhaft, da einerseits bei der Nitrierung etwas Wasser entsteht, andererseits es unbequem und zeitraubend ist, die benützten Reagenzien und das Fasermaterial trocken zu verwenden. Bequem zugänglich und leicht zu handhaben, ist als wasser-bindendes Mittel z. B. Phosphorpenoxyd oder Essigsäure-anhydrid. Da in beiden Fällen nur geringe Mengen davon zugesetzt zu werden brauchen, haben wir niemals Störungen beobachtet, wie sie von Berl und Smith beschrieben werden.

Bei den so dargestellten faserigen Nitro-cellulosen bleibt der Faserverband vorzüglich erhalten⁶⁾. Die Fasern sind im Griff und Aussehen kaum vom Ausgangsmaterial zu unterscheiden und sehr leicht zu stabilisieren. Bei der röntgenographischen Untersuchung ergeben die höher nitrierten Präparate ein scharfes Faserdiagramm, das schon früher anläßlich der Untersuchung über die Gitteränderungen der Nitro-cellulose bei der Einwirkung von Quellmitteln⁷⁾ und bei den Studien über die Struktur des Celluloids⁸⁾ veröffentlicht wurde.

Das Diagramm ist im wesentlichen mit dem von St. v. Naray-Szabo und G. v. Susich⁹⁾ beschriebenen Faserdiagramm der Trinitro-cellulose identisch, doch ist es bei guter Aufnahme-Technik viel punktreicher und gestattet eine Bestimmung der Faserperiode aus mindestens 6 Schichtlinien-Abständen¹⁰⁾.

Nach den Ergebnissen der röntgenographischen Verfolgung des Reaktionsverlaufes bildet sich im Gegensatz zu der Nitrierung mit Schwefelsäure-Salpetersäure-Wasser und Phosphorsäure-Phosphorsäure-anhydrid-Was-

⁵⁾ Hess, *Chemie d. Cellulose*, S. 364.

⁶⁾ vergl. Fig. 21 in *Papierfabrikant* 28, 175 [1930].

⁷⁾ *Ztschr. physikal. Chem. (B)* 7, 18, Fig. 1 [1930].

⁸⁾ *Ztschr. physikal. Chem. (A)* 151, 155, Fig. 8 [1930].

⁹⁾ *Ztschr. physikal. Chem.* 134, 265 [1928].

¹⁰⁾ Über die genaue Vermessung wird a. a. O. berichtet.

ser schon in der Nitriersäure ein Faserpräparat das bereits die gut ausgebildeten Krystallite der stabilen Form der Trinitro-cellulose enthält. Die Reaktion selbst scheint topochemisch zu verlaufen, also ähnlich wie es von Ambronn und seinen Schülern für die Nitrierung mit Schwefelsäure-Salpetersäure-Wasser auf Grund der optischen Untersuchung des Nitrierverlaufes gefolgert worden war¹¹⁾. Die Denitrierungsprodukte mit Schwefelammonium zeigen das Faserdiagramm der natürlichen Cellulose, so daß die Folgerung naheliegt, daß sich die mit Salpetersäure-Essigsäure erhaltenen Nitro-cellulosen von der natürlichen Form der Cellulose ableiten.

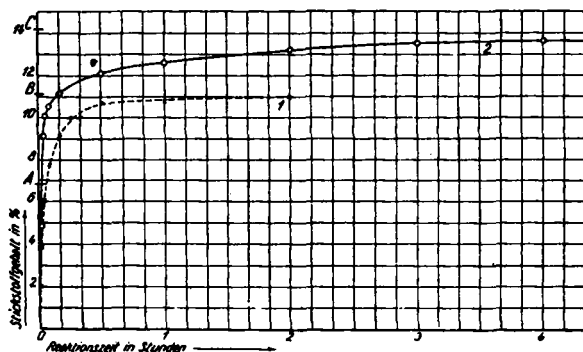


Fig. 1. Nitrierung von Ramie mit HNO_3 - CH_3 . COOH in Abhängigkeit von der Zeit.

In Figur 1 ist an einem Beispiel der zeitliche Verlauf der Nitrierung wiedergegeben. Kurve 1 entspricht dem im nachfolgenden angegebenen Beispiel mit hoher Salpetersäure-Konzentration, Kurve 2 dem mit niedriger Konzentration.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung von hochnitrierter Nitro-cellulose werden in ein Nitriergemisch aus 75 Vol.-Tln. Salpetersäure ($d = 1.52$), 25 Vol.-Tln. Eisessig und 5 Vol.-Tln. Essigsäure-anhydrid¹²⁾, 2 Gew.-Tle. luft-trockne Ramiefasern eingetragen. Nach 2–4 Stdn. werden die Fasern dem Nitriergemisch entnommen, mit Wasser gut abgespült und zum Stabilisieren 2 Stdn. mit 50-proz. Essigsäure auf dem Babo-Trichter gekocht¹³⁾. Zur Darstellung der Nitrierstufen zwischen 11–12.5% N wurde gewöhnlich eine Nitriersäure benutzt, die aus 65 Vol.-Tln. HNO_3 ($d = 1.52$) und 35 Vol.-Tln. Essigsäure bestand.

¹¹⁾ Kolloid-Ztschr. 18, 200 [1913].

¹²⁾ Verwendet man P_2O_5 , so entsprechen 1–2 Gew.-Tle. P_2O_5 etwa der Wirkung von 5 Tln. Essigsäure-anhydrid.

¹³⁾ Die Stabilisierung kann auch nach den in der Technik üblichen Methoden durch langdauerndes Kochen mit Wasser erfolgen, der erst eine Behandlung mit Methyl- oder Äthylalkohol folgen kann.