

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 8.

Höhere Cellulosenitrate?

Von

Dr. C. Hoitsema.

Wie wichtig die Nitrirung von Cellulose ihrer Anwendung wegen auch genannt werden könne, und wie gut bekannt die Darstellung im Grossen von verschiedenen Producten auch sei, unsere Kenntniss vom Chemismus sowohl der Grundstoffe, wie der Zwischen- und Endproducte ist noch sehr lückenhaft. Wir kennen die Zusammensetzung der gereinigten Baumwollefasern, wir wissen, wie durch die Einwirkung von Salpetersäure Körper gebildet werden, welche mit vollem Rechte als Nitrate betrachtet werden können; wie weiter die Zusammensetzung des Productes von verschiedenen Factoren abhängig ist: von der Temperatur und Einwirkungsdauer, der Concentration und Reinheit der Salpetersäure, der Anwesenheit von stark hygrokopischen Stoffen (Schwefelsäure in der Praxis) in geringeren oder grösseren Mengen¹⁾. Schon von Anfang an ist man gewöhnt gewesen, eine gruppenweise Einführung und Zunahme von NO₃-Gruppen in das Cellulosemolekül anzunehmen: Mono-, Di-, Tri-„nitro“cellulose würden entstehen. Eder's bekannte Studie²⁾ hat zur Folge gehabt, dass die chemische Formel von Cellulose verdoppelt wurde, damit jetzt Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexanitrat unterschieden werden könnten. Man braucht nicht einmal sehr sceptisch zu sein, um diese Schlussfolgerung aus den Versuchen als nicht genügend bindend zu betrachten und damit das Bestehen von Mono-, Di- u. s. w. Nitraten als wahre chemische Verbindungen für bewiesen zu halten; ein Kriterium, dass dies wirklich chemische Individuen sind, besitzen wir nicht.

Unabhängig von solchen Annahmen steht jedoch fest, dass wir beim Nitiren Producte erhalten, welche bei Abnahme, z. B. des procentischen Kohlenstoffgehaltes, zunehmen-

den Stickstoffgehalt haben, und dass letzterer, soviel man bis jetzt weiss, zu einem Gehalt steigen kann, welcher dem einer Verbindung C₆H₇O₂(NO₃)₃: 14,14 Proc. N nahe kommt (In Frankreich setzt man nach Vieille's Bestimmungen dieses Maximum auf 13,5 Proc. N, übereinstimmend mit der Formel C₂₄H₂₉O₉(NO₃)₁₁).

Ist dies wirklich die höchste Grenze, oder hat vielleicht die Art der Nitrirung Schuld daran, dass man nie höher kam? Wir versuchten nun, durch Änderungen in der Nitrirmethode diese Frage näher zu prüfen. Wenn die Reihe der erhaltenen Körper ausgebreitet werden könnte, so würden Eigenschaften, welche bei niedrigerem Stickstoffgehalte allmählich sich ändern, dies Verhalten wahrscheinlich auf analoge Art fortsetzen. So z. B. die Wärmeentwicklung bei explosiver Zersetzung. Für dieselbe Quantität des Körpers nimmt sie mit dem Stickstoffgehalte zu, wie folgende Ziffern ergeben können. Nach Mac nab und Ristori³⁾ war die experimentell bestimmte Wärmeentwicklung bei der Explosion von 1 k Schiessbaumwolle — N-Gehalt 13,3 Proc. — mit einer Ladungsdichte⁴⁾ (Quotient des Gewichtes der Ladung in k durch das Volumen des Ladungsraumes in Litern) von 4/488: 1061 Cal. Aus zwei experimentellen Angaben von Sarrau⁵⁾ folgt, nach einer kleinen Extrapolation, für dieselbe Dichte 1017 Cal. bei einem N-Gehalt von 12,8 Proc.

Mallard und Le Chatelier⁶⁾ berechneten mit Hilfe der Bildungswärmen (aus Zersetzungsgleichungen nach Sarrau und Vieille⁷⁾) für die Explosionswärme bei grosser Ladungsdichte für 1 k Schiessbaumwolle mit der Zusammensetzung C₂₄H₂₉N₁₁O₄₂ (13,3 Proc. Stickstoff) 1037 Cal.; für Collodiumwolle mit der Zusammensetzung C₂₄H₃₂N₈O₁₆ (11,1 Proc. Stickstoff) 722 Cal.

Weiter kommen bei den angeholten Mac nab und Ristori'schen Versuchen Wärmeentwicklungsbestimmungen vor, ausgeführt mit vergleichbaren Mischungen von

¹⁾ Systematische Untersuchungen hierüber: Vieille, Mémor. des Poudres et Salpêtres II, 212, 1883. Bruley, Mémor. des Poudres et Salpêtres VIII, 111, 1895.

²⁾ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 13, 169 (1880).

Ch. 98.

³⁾ Proceed. Roy. Soc. 56, 16, 1894.

⁴⁾ Die Wärmeentbindung steigt einigermaassen mit der Dichte.

⁵⁾ Théorie des explosifs.

⁶⁾ Mémor. des Poudres et Salpêtres, II. 452.

⁷⁾ Mémor. des Poudres et Salpêtres, II. 126.

Nitroglycerin und Schiesswolle, mit einem Stickstoffgehalt der letzteren von 13,3 oder 12,24 Proc. Aus den regelmässig wahrzunehmenden Unterschieden erhellt hierbei auch deutlich die zunehmende Wärmeentwicklung bei N-Vermehrung.

Ausser der Wärmeentwicklung ändert sich, wiewohl nicht so stark, auch das Volumen der entstandenen Gase bei wechselnder Zusammensetzung; der mit Hülfe dieser beiden Grössen abzuleitende Betrag der Energie, welcher im Moment der Explosion verfügbar wird, nimmt am Ende ebenso sehr mit dem N-Gehalte zu, und bei der Bereitung der Schiesswolle im Grossen trägt man daher dann auch Sorge, letzteren Gehalt so gross wie möglich zu machen.

Wenn nun wirklich Cellulose höher als bis jetzt nitrit werden kann und die Zunahme der Wärmeentwicklung gleichmässig weiterschreitet, so ist, nicht ohne Ursache ein ansehnlich höherer⁸⁾ Werth für diese Grösse zu erwarten.

Meine hierhin gerichteten Bestrebungen haben jedoch den Erwartungen nicht entsprochen; die Mittheilung dieser negativen Ergebnisse hat nur den Zweck, anderen zu zeigen, wie sie nicht mehr zu arbeiten brauchen.

Während ich hiermit beschäftigt war, veröffentlichte H. N. Warren⁹⁾, eine vorläufige Notiz über die Entdeckung eines höheren Nittrungsproductes der Cellulose: „Tetrinitrocellulose.“ Ich kann diesen Fund nicht bestätigen; weil auch nähere Mittheilungen ausbleiben, scheint die Vermuthung gerechtfertigt, dass sich herausgestellt hat, dass nicht von etwas Neuem die Rede war.

Für meine unten angeführten Versuche gebrauchte ich holländische Torpedo-Schiesswolle, welche 12,6, 12,5, 12,5 Proc. Stickstoff¹⁰⁾ enthielt.

I. 15 Th. Salpetersäure (spez. Gew. 1,52, hellgelb gefärbt) mit 10 Th. P₂O₅ gemischt. Hierzu 1 Th. Schiesswolle; 3½ Tage bei Zimmertemperatur. Gewaschen¹¹⁾ und getrocknet unter 60°. N-Gehalt: 13,5, 13,6 Proc.

II. 15 Th. Salpetersäure wie oben mit 2 Th. SO₃ gemischt. Hierzu 1 Th. Schiesswolle, 3½ Tage bei Zimmertemperatur. Ge-

⁸⁾ Man könnte vermuten, dass die empirische Zusammensetzung C₆H₁₀O₅ allmäthlich über C₆H₇O₂(NO₃)₃ (jetzt ungefähr die höchste Nittrungsstufe) bis C₆H₅(NO₃)₅ sich würde ändern können.

⁹⁾ Chem. News 74, 239 (1896).

¹⁰⁾ Der Stickstoff wurde immer als NO bestimmt mit Ferrosulfat und Salzsäure. Ob man die Lust aus der für die Bestimmung angewandten Kochflasche durch Kochen entfernt (Eder) oder mittels CO₂ (Vieille), gibt keine verschiedenen Resultate.

¹¹⁾ Zum Filtrieren vor den Waschungen wandte ich mit gutem Erfolg Filter von Schiesswolle an, (Warren, Chem. News 71, 165).

waschen und getrocknet unter 60°. N-Gehalt: 13,5, 13,7, 13,7 Proc.

III. N₂O₅-Krystalle (durch Destillation in eine gekühlte Vorlage aus einer breiartigen Mischung von Salpetersäure (s. I.) und vielem P₂O₅ bereitet) mit Schiesswolle gemischt, 2 Tage bei 0° oder niedriger Temperatur. Gewaschen nach sehr langsamer Wasseranziehung aus der Luft, getrocknet unter 60°. N-Gehalt: 13,9, 13,9 Proc.

IV. Die Mutterlauge der N₂O₅-Krystalle (s. III) mit sehr wenig Schiesswolle, 2 Tage bei Zimmertemperatur. Gewaschen, getrocknet unter 60°. N-Gehalt: 14,0, 14,0 Proc.

V. Bei 100 cc der Flüssigkeit, welche nach der Destillation bei der N₂O₅-Bereitung (s. III) in der Retorte blieb, ± 10 g Schiesswolle, 2 Tage bei 40 bis 45°. (Bedeutende Entwicklung von nitrösen Dämpfen.) Gewaschen, getrocknet unter 60°. N-Gehalt 13,8, 13,8 Proc.

VI. Nach Warren¹²⁾ 8 Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) mit 8 Th. P₂O₅ und 8 Th. Salpetersäure (s. o.) gemischt; hierbei 1 Th. Schiesswolle, 3 Tage bei Zimmertemperatur. Gewaschen, getrocknet unter 60°. N-Gehalt 13,0, 13,0 Proc.

Der höchst nitrierte Körper gab einen N-Gehalt von 14 Proc. (Trinitrat fördert 14,1 Proc.) Die Auffindung höherer Nitrate bleibt also noch der Zukunft vorbehalten.

Breda, December 1897. Chem. Laboratorium der königl. Milit.-Akad.

Ätnatron.

Von

Konrad W. Jurisch.

Die Frage nach der Ursache des grauen Kernes im Innern eines Fasses Ätnatron hat schon manche Chemiker beschäftigt. Lunge führt in Soda Industrie 1894, 690, die Litteratur darüber an. Verfasser ist jetzt in der Lage, einige eigene vergleichende Analysen von Ätnatron vom April 1887 zu veröffentlichen, welche zur Aufhellung dieser Frage beitragen.

In Ammoniak-sodafabriken wird alle nicht ganz tadellos ausgefallene Soda auf Soda-Krystalle oder Ätnatron verarbeitet, wobei die Marktlage entscheidend ist. Bei der Verarbeitung auf Ätnatron erhält man aber,

¹²⁾ Warren (a. a. O.) lässt in seinem Recept „equal parts by weights of commercial vitriol and phosphoric anhydride“ auf „trinitrocellulose“ einwirken, ohne die gleichzeitige Anwendung von starker Salpetersäure zu erwähnen, was doch wohl die Absicht war. Er theilt keine Analysen mit.