

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 Baumwollfasern, 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 Einwirkungs-dauer, der Concentration und Reinheit der Salpetersäure, der Anwesenheit von stark hygroskopischen 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 Cellulosemolecul 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 konnten. 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 Nitriren 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 $C_6 H_7 O_2 (NO_3)_3$: 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 $C_{24} H_{33} O_9 (NO_3)_{11}$).

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 Macnab 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 $\frac{4}{438}$: 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 LeChatelier⁶⁾ berechneten mit Hilfe der Bildungswärmen (aus Zersetzungsgleichungen nach Sarrau und Vieille⁷⁾) für die Explosionswärme bei grosser Ladungsdichte für 1 k Schiessbaumwolle mit der Zusammensetzung $C_{24} H_{29} N_{11} O_{42}$ (13,3 Proc. Stickstoff) 1037 Cal.; für Collodiumwolle mit der Zusammensetzung $C_{24} H_{32} N_8 O_{16}$ (11,1 Proc. Stickstoff) 722 Cal.

Weiter kommen bei den angeholten Macnab 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 erhellet 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 nitriert 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 Nitirungsproductes der Cellulose: „Tetranitrocellulose.“ 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. P_2O_5 gemischt. Hierzu 1 Th. Schiesswolle; $3\frac{1}{2}$ Tage bei Zimmertemperatur. Gewaschen¹¹⁾ und getrocknet unter 60° . N-Gehalt: 13,5, 13,6 Proc.

II. 15 Th. Salpetersäure wie oben mit 2 Th. SO_3 gemischt. Hierzu 1 Th. Schiesswolle, $3\frac{1}{2}$ Tage bei Zimmertemperatur. Ge-

⁸⁾ Man könnte vermuthen, dass die empirische Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ allmählich über $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ (jetzt ungefähr die höchste Nitirungsstufe) bis $C_6H_5(NO_3)_3$ 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 Luft aus der für die Bestimmung angewandten Kochflasche durch Kochen entfernt (Eder) oder mittels CO_2 (Vielle), gibt keine verschiedenen Resultate.

¹¹⁾ Zum Filtriren 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. N_2O_5 -Krystalle (durch Destillation in eine gekühlte Vorlage aus einer breiartigen Mischung von Salpetersäure (s. I.) und vielem P_2O_5 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 N_2O_5 -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 N_2O_5 -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. P_2O_5 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 Nitate bleibt also noch der Zukunft vorbehalten.

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

Ätznatron.

Von

Konrad W. Jurisch.

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

In Ammoniaksodafabriken wird alle nicht ganz tadellos ausgefallene Soda auf Sodakrystalle oder Ätznatron verarbeitet, wobei die Marktlage entscheidend ist. Bei der Verarbeitung auf Ätznatron 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.