

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 44.

Die langsame Zersetzung der nassen Schiessbaumwolle.

Von

Dr. J. C. A. Simon Thomas.

Schon lange war es mir aufgefallen, dass, wenn man die nasse, gepresste Schiessbaumwolle, so wie sie für Torpedoladungen aufbewahrt wird, mit Wasser auszieht, man in den wässerigen Auszügen mit Leichtigkeit Calciumnitrat und Calciumnitrit anzeigen kann.

Diese nasse Schiessbaumwolle enthält meistens 10 bis 15 Proc. Feuchtigkeit, und zur Erhöhung der Beständigkeit wird ihr bei der Fabrikation nach dem vollständigen Auswaschen der Säure $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Proc. Kreide zugefügt mit der Absicht, jede Spur Säure, welche durch Selbstzersetzung der Schiessbaumwolle entstehen könnte und welche, einmal entstanden, die Selbstzersetzung sehr beschleunigen würde, sofort zu neutralisiren und auf diese Weise unschädlich zu machen.

Das oben genannte Auftreten von Calciumnitrat und -nitrit in den wässerigen Auszügen beweist, dass wirklich ein Theil der Kreide verbraucht wird und das kann, meiner Ansicht nach, kein Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass die Schiessbaumwolle ein Salpetersäureester ist, dessen Zerfall in Alkohol und Säure unter dem Einfluss von Carbonaten in verdünnten Lösungen bewiesen ist und einer exothermen Reaction entspricht. Da nun erstens das Calciumcarbonat nicht ganz unlöslich in Wasser ist und zweitens durch den Kohlensäuregehalt des Wassers theilweise in Calciumbicarbonat umgesetzt wird, welches in Wasser leicht löslich ist, sind die Elemente für eine Verseifung der Schiessbaumwolle anwesend, und glaube ich, dass man anzunehmen hat, dass diese auch wirklich eintritt.

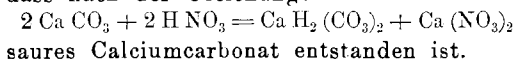
Sollte man darum, wie dieses von Oscar Guttman betont wird (d. Z. 1897, 234), besser thun, keine Kreide zuzusetzen? Ich glaube es kaum, wenigstens nicht für den vorliegenden Fall der nassen Schiessbaumwolle. In dieser halte ich eine geringe Selbstzersetzung nimmer für ausgeschlossen,

und wenn keine Kreide anwesend ist, wird die dadurch entstandene Säure nicht neutralisirt. In welchem Grade die geringste Spur Säure beschleunigend auf die Selbstzersetzung der Schiessbaumwolle einwirkt, das hat die Unbeständigkeit der Schiessbaumwolle, bevor man gelernt hat, nach dem Verfahren von Abel durch Zerkleinerung auch die letzten Spuren Säure entfernen zu können, vollauf bewiesen. Ich glaube daher, dass der Vortheil, den man erreicht durch das Neutralisiren der freien Säure, ganz aufwiegt gegen den Nachtheil der Einführung eines Stoffes, welcher in geringem Maasse verseifend auf die Schiessbaumwolle einwirken kann.

Die nachstehenden Versuche sind ausgeführt, um einerseits neue Beweise für diesen verseifenden Einfluss beizubringen, andererseits zu zeigen, wie langsam dieser Process verläuft.

Von einer Partie Schiessbaumwolle aus Stowmarket, welche mehr wie 12 Jahre alt war, hatte ich erst bestimmt, wie viel Feuchtigkeit, Calciumcarbonat und Calciumnitrat sie enthielt, dann zur Erhöhung der verseifenden Wirkung Wasser und Kreide zugefügt, so dass die Versuchsmenge etwa 25 Proc. Feuchtigkeit und etwa 9 Proc. Kreide enthielt, und jetzt Proben Menge 1e ein halbes Jahr bei der Temperatur der Umgebung stehen lassen, 2e ein halbes Jahr bei 30° erwärmt, 3e 14 Tage bei 50° erhitzt. Bei den letzten zwei Versuchen habe ich die Kolben, welche mit der losen Schiessbaumwolle durch Anstampfen soviel wie möglich angefüllt waren, mit einem Gasentbindungsrohr verbunden, welches über Quecksilber ausmündete, um zu sehen, ob bei dem Process auch Kohlensäure entwickelt würde. In beiden Fällen war die Gasentwicklung sehr gering; bei dem zweiten Versuch habe ich aufgefangen 2,5 cc Gas (reducirt auf 0° und 760 mm Druck), bei dem dritten 6,9 cc. Im ersteren Fall war keine Kohlensäure nachweisbar und bestanden die 2,5 cc aus Luft, welche aus dem Entbindungsrohr und aus der Schiessbaumwolle ausgetrieben war, im letztern Fall konnte ich eine Spur Kohlensäure anzeigen. Dieses Ergebniss beweist schon, dass von einer bedeutenden Zersetzung der Schiessbaumwolle nicht die Rede ist,

denn in diesem Falle hätte die freigemachte Salpetersäure aus dem Calciumcarbonat Kohlensäure austreiben müssen; die Zersetzung ist allenfalls nur so weit gegangen, dass nach der Gleichung:



saures Calciumcarbonat entstanden ist.

Zur weiteren Untersuchung habe ich die Proben vollständig mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen und filtrirt und in den wässerigen Auszügen Ca und Mg (die Kreide enthielt nämlich etwas Magnesia, welches auch in die wässerigen Auszüge übergegangen war) nach den üblichen Methoden und Salpetersäure und Salpetrigsäure zusammen nach der Schulze-Tiemann'schen Methode als NO bestimmt.

Man könnte geneigt sein zu glauben, dass man den Grad der Zersetzung viel einfacher durch Bestimmung des vor und nach den Versuchen anwesenden Calciumcarbonats auf die bei der Schiessbaumwollefabrikation übliche Weise durch Zersetzung von 5 g mit einer titrirten Salzsäurelösung und Rücktitration mit einer Sodalösung bestimmen könnte. Dieses ist jedoch nicht der Fall, da die Kreide nimmer gleichmässig in der Schiessbaumwolle zertheilt ist, sodass man in demselben Stück gepresster Schiessbaumwolle in verschiedenen Theilen den Gehalt an Calciumcarbonat sehr oft verschieden findet. Darum wird auch bei der Controle der Menge bei Lieferungen ein Spielraum von 1 Proc. gestattet (meistens $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Proc.), wiewohl die bei der Fabrikation zugesetzte Menge eine bestimmte und constante ist. Noch mehr ist dieses natürlich der Fall bei der von mir im Überschuss zugefügten Kreide, und konnte man nicht erwarten, bei dem geringen Grad der Zersetzung auf diese Weise Resultate zu bekommen, aus welchen man sichere Schlüsse ziehen konnte. Bei dem von mir verfolgten Weg nahm ich immer etwa 50 g für jede Bestimmung, und darf man annehmen, dass in dieser Menge die Ungleichmässigkeiten sich ausgeglichen haben, was übrigens auch durch Parallelversuche von mir erwiesen ist.

Die Resultate der Bestimmungen für 100 g trockene Schiessbaumwolle sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei ich bemerke, dass ich die gefundene Menge $\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ auf Ca O umgerechnet und der gefundenen Menge Ca O zugefügt habe, da es hier nicht auf die absolute Menge Ca O und Mg O ankommt, aber nur auf die Menge des Oxydes, welches in Lösung übergegangen ist, und dass ich die nach der Schulze-Tiemann'schen Methode als NO gefundene Menge auf $\text{N}_2 \text{O}_5$ umgerechnet habe. In der

Spalte 3 und 4 sind weiter die Mengen $\text{N}_2 \text{O}_5$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, welche mit der gefundenen Menge Ca O äquivalent sind, angegeben:

Muster	Ca O			
	Aequivalent mit $\text{N}_2 \text{O}_5$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{N}_2 \text{O}_5$ gefunden	
I. Ursprüngl. Schiessbaumwolle mit etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. Kreide	mg	mg	mg	mg
II. Dieselbe mit etwa 9 Proc. Kreide, $\frac{1}{2}$ Jahr bei gewöhnlicher Temperatur	45,3	87,4	132,7	153,1
III. Dieselbe mit etwa 9 Proc. Kreide, $\frac{1}{2}$ Jahr bei etwa 30°	90,7	175,0	265,7	171,9
IV. Dieselbe mit etwa 9 Proc. Kreide, 14 Tage bei etwa 50°	234,4	452,1	686,5	330,8
	220,4	425,1	645,5	327,4

Man sieht aus dieser Tabelle, dass, wiewohl die absolute Menge Ca O, welche in Lösung übergegangen ist, gering ist und höchstens 0,23 Proc. beträgt, sie doch im Vergleich mit der ursprünglich anwesenden Menge bedeutend zugenommen hat, bei der nicht erhitzten Probe um das Doppelte, bei den beiden erwärmten Proben ungefähr um das Fünffache. Auch der Einfluss der Temperatur auf die Beschleunigung der Zersetzung zeigt sich sehr deutlich in dem Ergebniss, dass bei 50° in 14 Tagen ungefähr ebensoviel Ca O in Lösung übergegangen ist als bei 30° in einem halben Jahre.

Man sieht weiter aus dieser Tabelle, dass die gefundene Menge $\text{N}_2 \text{O}_5$ nimmer gleich ist der aus der Ca O berechneten, sondern in dem ersten Fall grösser, in den drei übrigen geringer. Die Erklärung dieser Erscheinung ist für die letzten drei Fälle sehr einfach; das Calciumoxyd ist nicht allein an Salpetersäure gebunden, aber auch als saures Calciumcarbonat in den wässerigen Auszügen anwesend, wie auch oben angegeben. Man kann sich hiervon leicht überzeugen durch Erwärmen der wässerigen Lösung, wobei sie sich infolge der Abscheidung vom Calciumcarbonat trübt, und durch Untersuchung des Rückstandes beim Eindampfen, welcher bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure in Lösung übergeht. Die Erklärung der Abweichung im ersten Fall liegt nicht so auf der Hand; war die Salpetersäure allein der Verseifung der Schiessbaumwolle unter dem Einfluss des Calciumcarbonats entsprungen, so müsste man dasselbe erwarten wie in den drei übrigen Fällen. Ich fand aber ausser Ca und Mg auch eine bedeutende Menge Na und eine Spur K neben einer gewissen Menge Schwefelsäure in den wässerigen Auszügen und dieses gibt

die Erklärung der Erscheinung. Die Schiessbaumwolle von Stowmarket ist offenbar bei der Fabrikation, bevor die Salpetersäure und Schwefelsäure ganz ausgewaschen waren, mit Soda neutralisirt, wie dies vielfach in den Schiessbaumwollefabriken geschieht, und die dadurch entstandenen Sulfate und Nitrate, hauptsächlich von Natrium, sind nicht mehr ganz aus der Schiessbaumwolle ausgewaschen, aber darin zurückgeblieben. Es ist deutlich, dass man dadurch bei der Salpetersäurebestimmung mehr $N_2 O_5$ finden muss, als dem $Ca O$ entspricht, solange die aus dem Natriumnitrat entstammende Salpetersäure überwiegt und das Umgekehrte eintreten muss, wenn mehr Salpetersäure durch Zersetzung der Schiessbaumwolle gebildet wird.

Nimmt man einen Augenblick an, dass entsprechend der oben angegebenen Gleichung gerade die Hälfte des Calciumoxydes als saures Calciumcarbonat und die andere Hälfte als Nitrat anwesend ist, was thatsächlich nur bei Annäherung der Fall sein wird, denn das saure Calciumcarbonat wird immer theilweise in Calciumcarbonat, Kohlensäure und Wasser zerfallen sein und das Calciumoxyd kann auch noch auf andere Weise gebunden sein, dann bekommt man auch annähernd die gleichen Differenzen für die aus dem $Ca O$ berechnete und gefundene $N_2 O_5$.

Es ist ersichtlich, dass dieses annähernd dem $N_2 O_5$ entspricht, welches an $Na_2 O$ gebunden ist, und welches, da alle Versuchsmengen derselben Partie Schiessbaumwolle angehörten, auch gleich sein müsste.

Nummer des Musters	$N_2 O_5$, äquiv. mit $\frac{1}{2} Ca O$ mg	$N_2 O_5$ gefunden mg	Differenz mg
I.	43,7	153,1	109,4
II.	87,5	171,9	84,4
III.	226,1	330,8	104,7
IV.	212,6	327,4	114,8

Wie oben gesagt, kann das Calciumoxyd auch noch auf andere Weise gebunden sein. Die wässerigen Auszüge der Schiessbaumwolle enthalten nämlich nicht allein anorganische Salze, sie sind gelb gefärbt, und enthalten auch eine gewisse Menge organische Substanz. Wie im Anfang bemerkt, findet man neben Calciumnitrat auch Calciumnitrit und dies beweist, dass der Verseifungsprocess von einem Oxydationsvorgang begleitet wird. Es ist das zweite Product der Verseifung, nämlich die Cellulose, welche dieser Oxydation anheimfällt. Wie bekannt, ist dies immer bei der Verseifung der Nitrate der Cellulose der Fall. Ich erinnere nur an die Untersuchungen von Will¹⁾, der bei

der Verseifung einer Lösung von Collodiumwolle in Ätheralkohol mit einer 10proc. Natronlauge die Oxybrenztraubensäure aufgefunden hat.

Es ist deshalb auch sehr gut möglich, dass das Calciumoxyd, welches in Lösung übergegangen ist, auch theilweise an complicirte organische Säuren gebunden ist. In den vorliegenden Fällen war die Menge jedoch zu gering, um dieses näher zu untersuchen; nur habe ich constatiren können, dass wahrscheinlich keine Aldehyd- oder Ketonsäure entsteht, denn einen Silberspiegel, eine Reduction der Lösung von Fehling oder eine Verbindung mit Phenylhydrazin habe ich nicht erhalten können. Bei der Selbstzersetzung von rauchlosen Pulversorten bei fortwährender Erhitzung bei 45 und 50° werden auch ähnliche Abbauproducte der Cellulose gebildet und hier in viel grösseren Mengen, so dass sie einer näheren Untersuchung zugänglich sind, mit welcher ich zur Zeit beschäftigt bin.

Neben diesen von mir selbst hervorgerufenen Versuchen war ich glücklicherweise in der Lage, noch einen Fall beobachten zu können, wobei durch die Verhältnisse, worunter die Schiessbaumwolle bewahrt wurde, der verseifende Einfluss des Calciumcarbonats erwiesen ist.

Von einer und derselben Lieferung Schiessbaumwolle, diesmal in Walsrode fabricirt, war ein Theil immer in Holland geblieben und hatte ein anderer Theil vier Jahre in den Tropen verweilt.

Im Mittel mehrerer Versuche fand ich in dem ersten Theil 2,18 Proc. Calciumcarbonat und in dem zweiten 1,85 Proc. Es weist dieses schon darauf hin, dass eine geringe Menge der zugesetzten Kreide verbraucht ist, aber, wie oben angegeben, wird dieses erst zur Gewissheit durch die Bestimmung des $Ca O$ und des $N_2 O_5$, welche in Lösung übergegangen sind.

Die Versuche, welche in derselben Weise wie oben ausgeführt wurden, ergaben in 100 g trockener Schiessbaumwolle:

Muster	$Ca O$ mg	$N_2 O_5$ gefunden mg	$N_2 O_5$ äquiv. mit $\frac{1}{2} Ca O$ mg
Schiessbaumwolle in Holland geblieben	66,0	64,0	63,7
Schiessbaumwolle vier Jahre in den Tropen	126,6	121,0	122,1

Man sieht, dass durch die höhere Temperatur, welcher dieselbe Schiessbaumwolle ausgesetzt gewesen ist, die Menge des löslich gewordenen Calciumoxydes ungefähr verdoppelt ist.

Nebenbei bemerke ich, dass hier die ge-

¹⁾ Berl. Ber. 24, 400.

fundene Menge N_2O_5 mit der aus der Hälfte des CaO berechneten ungefähr übereinstimmt, ein Beweis dafür, dass in Walsrode das Natriumnitrat und -sulfat, welche bei der Fabrikation durch Neutralisation der noch in der Schiessbaumwolle anwesenden Salpeter- und Schwefelsäure mit Soda entstehen, wieder ganz ausgewaschen sind, oder dass dieses Neutralisiren mit Soda da nicht stattfindet.

Über einige neue Laboratoriumsapparate.

Von

Max Kaehler & Martini, Berlin.

1. Heizbarer Schüttelapparat für Schiessröhren, Flaschen u. s. w. Seit längerer Zeit ist in dem I. chemischen Institut der Universität Berlin mit bestem Erfolge ein Apparat zum Schütteln von Schiessröhren u. dgl. in Gebrauch, dessen unten-

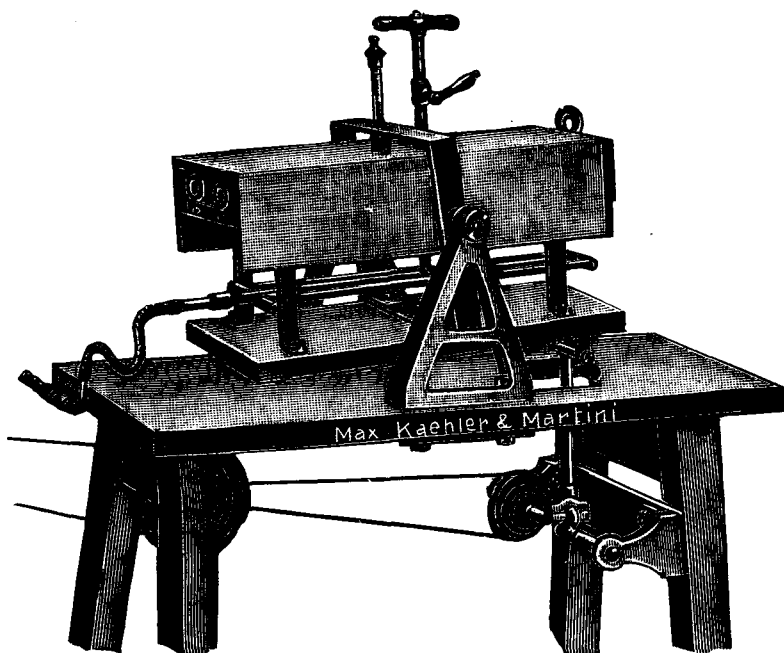


Fig. 251.

Ich glaube durch meine Versuche bewiesen zu haben, dass die nasse, mit Kreide gemengte Schiessbaumwolle fortwährend in einer sehr langsamen Zersetzung begriffen ist, welche durch Erhöhung der Temperatur und durch Erhöhung des Procentsatzes an Kreide beschleunigt wird.

Die Erkennung dieser langsamen Zersetzung macht selbstredend die Schiessbaumwolle nicht weniger brauchbar.

Nur soll man die Wahrscheinlichkeit zugestehen müssen, dass nach vielen Jahren die nasse Schiessbaumwolle, wenn alle Kreide verschwunden ist, sich weiter zersetzen und sauer zu reagiren anfangen kann. Es muss dann die Schiessbaumwolle der aufbewahrten Ladungen gegen neue umgewechselt werden, oder aber sie dann aufs Neue zerkleinert, mit Kreide gemischt und wieder gepresst werden, wenn nicht der Gehalt an Stickstoff zu viel zurückgegangen ist, um sie für den Zweck noch geeignet betrachten zu können.

Amsterdam, September 1898.

Marine-Laboratorium.

stehende Abbildung die Construction veranschaulicht.

Zu diesem Schüttelapparat verwendet man vorhandene Schiessöfen (auf Abbildung ist die Construction nach Gattermann benutzt). Der Apparat selbst besteht aus einem Tisch von 90 cm Länge, 95 cm Höhe und 40 cm Breite; oberhalb des letzteren befindet sich eine starke Holzplatte, auf die der Schiessofen aufgeschraubt wird. Dieselbe ist an einem Rahmen befestigt, dessen Achsen in den eisernen Böcken lagern. Unterhalb des Tisches befindet sich ein Krummzapfen, welcher mit der Holzplatte verbunden ist. Durch Antrieb der Schnurscheibe und geeignete Übersetzung wird der Schiessofen in die richtige schaukelnde Bewegung versetzt.

Statt des Schiessofens kann zum Schütteln von Flaschen u. dgl. ein entsprechender Kasten auf der Platte befestigt werden, der die Vorrichtung zum Festhalten der Flaschen u. s. w. besitzt.

Die Heissluftmotoren kleinerer Grösse treiben den neuen Schüttelapparat mit Leicht-