

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 19.

Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulose.

Von

G. Lunge und E. Weintraub.

Die vorliegende Arbeit über die Salpetersäureester der Cellulose erstreckt sich nur über die Producte, die durch Nitrirung der Cellulose in Gemischen von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure entstehen, hat aber nicht den Anspruch, auch diesen so begrenzten Gegenstand erschöpfend zu behandeln. Auch bei der erwähnten Beschränkung ist die Anzahl der zu variirenden Bedingungen in ihren möglichen Combinationen eine so gewaltige, dass zu ihrer vollständigen Untersuchung eine außerordentlich grosse Zahl von Versuchen nothwendig wäre. Um nur die wichtigsten unter diesen Versuchsbedingungen zu nennen, seien erwähnt: a) das Verhältniss der Gewichtsmengen der Schwefelsäure und der Salpetersäure, b) das Verhältniss zwischen der Menge der Cellulose und der des Nitrirungsgemisches, c) die Dauer der Nitrirung, d) die Temperatur, e) die Art der Nitrirung. Der Einfluss jeder dieser Bedingungen ist kein vollständig eindeutiger und ändert sich nicht ganz unwe sentlich mit der Änderung der übrigen Versuchsbedingungen ab. Zu diesen Umständen kommt aber noch hinzu, dass die Versuche auf diesem Gebiete sehr zeitraubend sind; blos das Auswaschen und Trocknen der Producte nimmt etwa zehn Tage in Anspruch. Die Anstellung vieler Parallelversuche ist aber beim Arbeiten in einem Unterrichtslaboratorium ausgeschlossen; wenn auch die Nitrocellulose unter den gewöhnlichen Umständen eine recht unschuldige Substanz ist, so ist doch Vorsicht beim Umgehen mit ihr geboten; das Aufbewahren grösserer Mengen der Substanz im Exsiccator wurde daher möglichst vermieden.

Diese Umstände sind es auch, die zum Theil daran Schuld sind, dass auf diesem Gebiete so wenig ausführliche, den Gegenstand einigermaassen umfassende Untersuchungen vorliegen; in neuerer Zeit wären als solche die Arbeiten von Eder und die von Vieille zu bezeichnen. Dagegen finden sich selten über einen Gegenstand so viele, in allen möglichen Zeitschriften zerstreute

kurze Abhandlungen, Bemerkungen, Beobachtungen, oft von geringer Zuverlässigkeit, die die sichere Feststellung der auf diesem Gebiete wichtigen Thatsachen nicht wesentlich gefördert haben. Von einer Litteraturzusammenstellung, die ungebührlich viel Platz nehmen würde, sei daher Abstand genommen.

Zwischen den Resultaten der auf diesem Gebiete grundlegenden Arbeiten von Eder und Vieille herrschen in manchen Beziehungen erhebliche Unterschiede. Während in den deutschen Lehr- und Handbüchern die Forschungen Eder's der Darlegung zu Grunde gelegt werden¹⁾, erfreuen sich bei den französischen Fachmännern (Bruley, Vignon u. s. w.) die Vieille'schen Resultate allgemeiner Anerkennung. Es war eine der Aufgaben dieser Arbeit, gerade über die Punkte, in welchen die Arbeiten Eder's und Vieille's auseinandergehen, Gewissheit zu verschaffen.

Leider war uns die Arbeit Vieille's im Originale unzugänglich, da der Band II des „Mémorial des poudres et salpêtres“, in dem diese Arbeit abgedruckt ist, nicht mehr im Handel zu finden ist. Wir mussten uns daher mit den Auszügen in den verschiedensten Zeitschriften und Büchern begnügen.

Allgemeines über die Anordnung der Versuche.

Die angewandte Baumwolle war „chemisch reine Verbandwatte“; zur Entfernung eines etwaigen Fettgehaltes wurde sie zuerst in schwacher Sodalösung einige Zeit gekocht, dann mit Wasser gut ausgewaschen und schliesslich noch mit Alkohol und Äther ausgezogen. Der Aschengehalt der Cellulose war ein äusserst kleiner; mehrere Bestimmungen ergaben im Mittel nur 0,06 Proc. Asche. Unmittelbar vor der Nitrirung wurde die Baumwolle bei 100° bis zum fast constanten Gewicht getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und ins Nitrirungsgefäß gebracht. Das Säuregemisch wurde durch Zusammenbringen abgewogener Mengen chemisch reiner conc. Schwefelsäure und rau chender Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,52

¹⁾ Siehe insbesondere: Romocki, Geschichte der Explosivstoffe, und Guttmann, Industrie der Explosivstoffe.

hergestellt; beide wurden analysirt und zeigten: die erstere einen Gehalt von 95,62 Proc. H_2SO_4 , die zweite von 93,76 Proc. HNO_3 und 1,60 bis 2 Proc. Untersalpetersäure. Die Nitrirung geschah in einem Gefäß von folgender Form: In den Hals eines cylindrischen dickwandigen Glases ist ein Glasdeckel vacuumdicht eingeschliffen, der in der Mitte einen angeschmolzenen Scheidetrichter und seitlich eine gebogene, mit einem Hahn versehene, ebenfalls angeschmolzene Röhre trägt; außerdem findet sich im Deckel eine Öffnung, durch die ein Thermometer (mittelst Asbest und Wasserglas vollkommen dicht befestigt) hindurchgeht. Die Cellulose wird ins Gefäß gebracht, der Deckel aufgesetzt und in den Scheidetrichter das Säuregemisch gebracht; nun wird die seitliche Röhre mit einer gut wirkenden Wasserstrahlluftpumpe verbunden und im Innern des Gefäßes ein starkes Vacuum erzeugt, wodurch die Luft aus der Baumwolle zum allergrössten Theil entfernt wird. Ist dies erreicht, so unterbricht man durch Schliessen des an der Röhre befindlichen Hahnes die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe, öffnet dagegen den Hahn des Scheidetrichters und lässt das Säuregemisch zur Cellulose langsam zufließen. Sollte die Nitrirung bei einer Temperatur, die höher als die gewöhnliche ist, geschehen, so erwärmt man das Säuregemisch auf eine Temperatur, die um einige Grade höher als die gewünschte war, brachte es in den Scheidetrichter und liess es erst dann zur Baumwolle zufließen, wenn es die genau gewünschte Temperatur hatte. Das durch den Deckel hindurchgehende Thermometer gestattet, die Temperatur im Gefäß genau zu verfolgen. Das Gefäß mit dem Nitrirungsgemisch wird dann in ein grosses Wasserbad gestellt, das auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird. Bei manchen Nitrirungen, die eine lange Zeit dauerten und bei denen die Temperatur so wie so (z. B. über Nacht) nicht constant gehalten werden konnte, wurde der beschriebene Apparat einfach durch Präparaten-Cylinder mit eingebetenem Stöpsel ersetzt.

Nachdem die Nitrirung beendigt war, wurde das Säuregemisch abdecantirt, soweit es ging, die Nitrocellulose auf einen Porzellantrichter (mit Siebplatte) gebracht und mittels Saugen mit einem Vacuum und Drücken die überschüssige Säure möglichst vollständig ausgepresst. Der Ballen wurde nun in viel kaltes Wasser gebracht und im Wasser zur Vermeidung jedes stärkeren Erwärmens schnell herumgeführt. Das Waschen geschah in Porzellanschalen, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser. Das Aus-

waschen wird beschleunigt, wenn man vor jedem Erneuern des Wassers die Nitrocellulose wieder auf den Porzellantrichter bringt und das aufgesaugte Wasser durch Saugen und Drücken möglichst entfernt. Das Waschen wird so lange fortgesetzt, bis das auf diese Weise abgesaugte Wasser keine Spur von saurer Reaction mehr zeigt. Das vollständige Auswaschen der Nitrocellulose nimmt, je nach ihrer physikalischen Structur, verschiedene Zeit in Anspruch; gewöhnlich dauert es etwa 2 bis 3 Tage.

Die beschriebene Arbeitsweise war nicht immer anwendbar; beim Nitriren mit Gemischen, die einen grossen Überschuss von Schwefelsäure enthalten, zerfällt die Nitrocellulose in ein kurzfasriges Pulver, das in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Das Säuregemisch sammt Nitrocellulose wurde nach beendigter Nitrirung in viel eiskaltes Wasser gegossen und durch den Porzellantrichter, dessen Siebplatte mit Leinwand oder Filtrirpapier bedeckt war, abfiltrirt. Die abfiltrirte Nitrocellulose wurde dann in grossen Erlemeyerkolben durch Decantation gewaschen. Die ausgewaschene Nitrocellulose wird dann entweder in einem vor Licht geschützten Vacuumexsiccator über Schwefelsäure, oder in einem besonderen Apparat in einem trockenen Luftstrom von 40° getrocknet. Der durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Luftstrom streicht durch ein Glasgefäß, welches die Nitrocellulose enthält; das Gefäß ist cylindrisch und verjüngt sich unten zu einer Röhre, die zuerst vertical, dann horizontal gebogen ist. Kurz vor der Stelle, an der sich das Gefäß zu verjüngen beginnt, ist eine Siebplatte aus Porzellan angebracht, auf der die Nitrocellulose aufruht. Oben ist das Gefäß durch einen eingeschliffenen Deckel geschlossen, an dem sich eine seitlich angeschmolzene Röhre und in der Mitte eine Öffnung befinden. Durch die Öffnung geht, mittels eines Kautschukstopfens befestigt, ein Thermometer, das bis zur Nitrocellulose reicht. Gewöhnlich wurden zwei solche Apparate nebeneinander gebraucht und mittels eines T-Rohres der Luftstrom auf beide verteilt. Diese Einrichtung gestattet, zu gleicher Zeit zwei verschiedene Nitrocellulosen zu trocknen. Um nun diese Apparate zu erwärmen und auf constanter Temperatur zu halten, befanden sie sich in einem Asbestkasten von entsprechenden Dimensionen, dessen Boden durch eine ganz kleine Flamme erhitzt wurde. Der Asbestkasten wird aus grösseren Asbestplatten zusammengestellt, die durch Eisendraht zusammengenäht sind; die Fugen werden mit in Wasserglas getränktem

Asbestpapier gedichtet. Der obere Deckel (ebenfalls aus Asbest) ist beweglich und hat zwei Öffnungen, durch welche das Thermometer und die am Deckel des Gefäßes angeschmolzene Röhre, durch welche die Luft entweicht, herausragen. Sonst finden sich noch in einer seitlichen Wand des Asbestkastens zwei kleine Öffnungen, durch welche die am Boden der Gefäße ange setzten horizontalen Röhren, durch die die Luft zugeleitet wird, hindurchgehen. In der Höhe der Nitrocellulose finden sich im Asbestkasten in zwei gegenüberliegenden Wänden zwei kleine Fensterchen, durch die man hindurchsehen und den Vorgang beobachten kann. Um den Boden des Kastens vor der directen Einwirkung der Flamme zu schützen, wird der Kasten auf eine Asbestplatte gestellt. Dieser kleine Asbestapparat, dessen Herstellung kaum mehr als eine Stunde Arbeit in Anspruch nimmt, leistet sehr gute Dienste. Ist die Temperatur einmal regulirt, so betragen die Schwankungen während mehrerer Stunden nicht mehr als $\frac{1}{2}$, bis $1^{\circ}2$). Nach dem Austritt aus dem Gefäß mit der Nitrocellulose streicht die Luft nochmals durch eine Flasche mit conc. Schwefelsäure, die den Zweck hat, etwaige durch Zersetzung der Nitrocellulose durch das Erwärmen entstandene salpetrige Gase zu absorbiren. Die beiden Flaschen mit conc. Schwefelsäure werden nun mittels eines T-Rohres mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, die den Luftstrom erzeugt.

Durch diesen Apparat wird bedeutend viel an Zeit gespart; während das Trocknen im Exsiccator bis zum constanten Gewicht 7 bis 8 Tage dauert, nimmt es hier, wenn die Nitrocellulose vorher vom aufgesaugten Wasser durch Pressen sorgfältig befreit wurde, nur 12 bis 15 Stunden in Anspruch. Vergleichende Versuche mit Producten, auf die eine oder andere Art getrocknet, zeigten absolut keinen Unterschied im Stickstoff gehalt; jedoch findet eine minimale Zersetzung statt, denn die vorgelegte Schwefelsäure verbrauchte gewöhnlich 2 bis 3 Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Chamäleonlösung, und liess man die durch den Luftstrom mitgerissenen Wasserdämpfe sich am Deckel des Gefäßes verdichten (durch theilweises Herausziehen des Gefäßes aus dem Asbesttrockenschrank), so reagierte das Wasser oft ganz schwach sauer. Wenngleich wiederholte vergleichende Versuche keinen nachweisbaren Unterschied in

²⁾ Wie ersichtlich, erwärmt sich hier die Luft auf 40° erst bei der Berührung mit dem Glasgefäß und der Nitrocellulose selbst. Das umgekehrte Verfahren, bei dem die Luft vorgewärmt wird, bietet im Kleinen ausserordentliche Schwierigkeiten.

den Analysenzahlen zwischen den im Exsiccator und in diesem Apparat getrockneten Producten ergeben haben, so wurde dennoch in den mehr oder weniger wichtigen Fällen dem langsameren, aber sichererem Trocknen im Vacuumexsiccator der Vorzug gegeben.

Die Stickstoffbestimmung in der getrockneten Nitrocellulose geschah im Lunge'schen Gasvolumeter. Die Auflösung der Nitrocellulose in conc. Schwefelsäure geschah meistens im Trichter des Schüttelgefäßes selbst, der zu diesem Zweck mit dem von Lunge empfohlenen Schwanenhalstrichterchen versehen war; bei den kurzfaserigen Nitrocellulosen, die leicht verstäuben und deren Hineinbringen in den Trichter nicht leicht ohne Verlust zu bewerkstelligen ist, wurde es vorgenommen, die Auflösung in einem geschlossenen Wägegläschen vorzunehmen. Die Auflösung dauert gewöhnlich $\frac{1}{2}$, bis 1 Stunde, doch gab es Fälle, bei denen wegen der physikalischen Beschaffenheit der Nitrocellulose und ihrer schweren Durchdringlichkeit die Auflösung in der nothwendigerweise beschränkten Schwefelsäuremenge mehrere Stunden (manchmal 24 Stunden) brauchte. Die Analysenresultate fallen ausserordentlich genau aus. Die Unterschiede zwischen den Bestimmungen sind selten grösser als 0,1 bis 0,2 cc NO für 1 g Substanz, was in den Procenten Stickstoff nur etwa 0,01 Proc. ausmacht³⁾. Die Angabe der Resultate geschieht in der Folge meistens in cc NO (auf 0° und 760 mm red.) für 1 g Nitrocellulose und nur hie und da in Procenten Stickstoff. Die erste Art der Angabe ist entschieden die rationellere. Die Unterschiede und die Abgrenzungen treten viel schärfer hervor als bei den etwa 17 mal kleineren Zahlen, durch welche sich die Stickstoffprocente ausdrücken.

Ausser dem Stickstoffgehalt wurde die Nitrocellulose stets auf ihr Verhalten gegenüber dem polarisierten Lichte und auf ihren Gehalt an unangegriffener Cellulose qualitativ und wenn nöthig quantitativ geprüft.

Oft wurde die Löslichkeit in Ätheralkohol bestimmt; es ist darunter stets zu verstehen die Löslichkeit in Gemischen von drei Theilen Äther auf einen Theil Alkohol nach mehrtägiger erschöpfender Behandlung.

Auch die Ausbeute wurde stets bestimmt und wird sie, wo sie irgendwie wesentlich ist, angegeben.

³⁾ Gelegentlich wurde auch die von Chenel vorgeschlagene Methode, die eine Modification der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode darstellt, geprüft (genaue Beschreibung: Mémorial des poudres et salpêtres, T. VIII p. 45). Die Methode gibt gute Resultate, erfordert aber viel Zeit und Arbeit.

Von den mehr als hundert angestellten Nitrirungen bezieht sich ein sehr grosser Theil auf die Nitrirung der Cellulose in Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure; doch genügen diese Versuche noch nicht zur sicheren zahlenmässigen Feststellung des Einflusses aller Versuchsbedingungen; die Arbeit trägt daher theilweise den Charakter der Unvollständigkeit, und wird das Fehlende und Zweifelhafte wohl durch weitere Untersuchungen ergänzt und festgelegt werden.

I. Über den höchsten durch Gemische von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure (1,52) zu erreichenen Nitrirungsgrad.

Über diese Frage gehen die von Eder³⁾ und Vieille erhaltenen Resultate auseinander. Nach Eder enthält das durch Nitrirung mit einem Gemisch aus 3 Gewichtsteilen conc. Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure entstehende Product nach Digestion mit Ätheralkohol (wo durch 1,2 bis 5,8 Proc. ausgezogen wurden) und Trocknen 13,91 Proc. N (nach anderen Analysen 13,74 und 13,82 Proc.), entsprechend 222,12 cc NO für 1 g Nitrocellulose, an Stelle des dem Hexanitrat zukommenden Gehaltes von 14,17 Proc. N (226,27 cc NO für 1 g); er betrachtet das erwähnte Product als das wirkliche Cellulosehexanitrat. Nach Vieille⁴⁾ dagegen enthält das höchstnitrierte unter diesen Bedingungen zu erhaltende Product nur 214 cc NO für 1 g oder 13,40 Proc. N, was ungefähr einer elffach nitrirten Cellulose (C_{24}) oder einem Gemisch von gleichen Theilen Hexa- und Pentanitrocellulose (C_{12}) entspricht; eine elffach nitrirte Cellulose würde in der That 215,17 cc NO für 1 g liefern und 13,47 Proc. N enthalten. Aus diesem und anderen Gründen verdoppelt Vieille die Formel der Cellulose und schreibt die Formel der höchstnitrierten Cellulose $C_{24} H_{28} O_9 (O \cdot NO_2)_{11}$. Das Vieillesche Resultat wird auch von anderen französischen Forschern bestätigt, wie Vignon⁵⁾, der nach wiederholter Nitrirung mit Gemischen von 3 Theilen Schwefelsäure und ein Theil Salpetersäure (1,50) nur auf den Gehalt von 213 cc NO für 1 g kommt.

In der deutschen Litteratur wird der Eder'sche Werth befürwortet durch Guttmann, der im Grossen eine Nitrocellulose mit 13,65 Proc. N hergestellt haben soll und durch Romocki⁶⁾.

³⁾ Berliner Berichte 13, 176.

⁴⁾ Comptes rendus 95 (1882), 132.

⁵⁾ Comptes rendus 1898, 6. Juni: „Nitration de la Cellulose et de ses dérivés hydro et oxy.“

Da diese Frage für die Bestimmung der Anzahl der Nitrirungsstufen der Cellulose und die Beantwortung der anderen Frage über die Löslichkeit der Pentanitrocellulose in Ätheralkohol von Bedeutung ist, so wurde versucht, sie durch zahlreiche sorgfältige Versuche zu entscheiden.

Die ersten Versuche wurden mit dem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure (1,52) und 3 Th. Schwefelsäure (1,84) angestellt; auf etwa 2,5 g Cellulose kamen 30 g Salpetersäure und 90 g Schwefelsäure (zusammen etwa 70 cc Gemisch). Nach 24 stündiger Einwirkung, wobei die Temperatur während des Tages auf 15° gehalten wurde, enthielt das Product in 3 Versuchen 213,30 cc, 213,71 cc und 213,15 cc NO für 1 g. Ein anderer Versuch bei 10° — während 10 Stunden — ergab 213,63 cc NO für 1 g Nitrocellulose. Dass die Erhöhung der Temperatur auf 40° und höher, oder ihre Erniedrigung auf 0° den Gehalt an Stickstoff nicht vermehrt, wird an der Stelle, wo vom Einfluss der Temperatur gesprochen wird, zu erscheinen sein.

Ausser der Temperatur konnte noch das Verhältniss zwischen den Gewichtsmengen der Schwefelsäure und Salpetersäure von Einfluss sein. Vermehrt man die Menge der Schwefelsäure, so sinkt der Nitrirungsgrad, vermindert man dagegen die Schwefelsäuremenge, so findet ein sicher constatirtes, aber äusserst geringes Ansteigen des Stickstoffgehaltes statt. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, die in einer späteren Tabelle zusammengestellt sind, sei hier nur erwähnt, dass das Maximum des Stickstoffgehaltes etwa beim Verhältniss von $\frac{1}{4}$ Gewicht Schwefelsäure auf 1 Gewicht Salpetersäure liegt; 1 g Nitrocellulose lieferte dann 214,61 cc NO und dies ist auch der höchste durch Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure von uns erreichte Stickstoffgehalt.

Dieses Resultat stimmt also sehr gut mit dem Vieille'schen, der 214 cc erhalten hat, und diese Zahl nähert sich so sehr der für eine Endecanitrocellulose geltenden — 215,17 cc NO für 1 g —, dass man es mit Vieille für wahrscheinlich halten kann, dass hier kein Gemenge gleicher Theile Hexa- und Pentanitrocellulose, sondern ein einheitlicher Körper vorliegt.

⁶⁾ In Romocki, Geschichte der Explosivstoffe S. 192 Band II ist das Vieille'sche Resultat durch folgenden Satz vollständig entstellt: „Vieille hält eine von ihm untersuchte Schiessbaumwolle . . . die für die N-Bestimmung 202,1 cc NO aus dem g, also 12,67 Proc. N ergab, für das Product einer elffachen (! !) Nitration“. Es fällt allerdings Vieille nicht ein, eine Pentanitrocellulose für eine elffach nitrierte auszugeben!

Da durch diese Versuche die Existenz der Hexanitrocellulose in Frage gestellt wird, wurde es versucht, die Schwefelsäure durch ein anderes wasserentziehendes Mittel zu ersetzen, und es lag nahe, Phosphorsäureanhydrid anzuwenden. Schon Warren⁷⁾ wendet es in allerdings unverständlicher Weise an (er behandelt die Nitrocellulose mit einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und P_2O_5 , einem Gemisch, welches bekanntlich Nitrocellulose verseifend auflöst) und einige Zeit, nachdem unsere Versuche angestellt wurden, veröffentlichte Hoitsema⁸⁾ ähnliche Versuche. — Es wurden gleiche Gewichtstheile Salpetersäure- und Phosphorsäureanhydrid, und zwar 100 cc des Gemisches auf etwa 2,5 g Cellulose verwendet. Nach 24 stündigem Einwirken lieferte das Product a) 221,44 cc, b) 221,63 cc NO entsprechend im Mittel 13,87 Proc. N. Weitere Versuche wurden nicht ausgeführt, um nicht in das von Hoitsema bearbeitete Gebiet einzugreifen. Für uns sind diese Versuche wichtig, da sie beweisen, dass der mit Salpeterschweifelsäure erhaltene niedrige Gehalt an Stickstoff nicht etwa auf Verunreinigungen der angewendeten Cellulose zurückzuführen ist. Der Gehalt von 13,87 Proc. N liegt nicht weit von dem der Hexanitroverbindung 14,17 Proc. Das Resultat dieser beschriebenen Versuche kurz zusammengefasst lautet:

In Übereinstimmung mit Vieille ist die höchste durch Nitrierung mit Salpeterschweifelsäure zu erreichende Nitrierungsstufe die elffach nitrierte Cellulose (C_{24}); die Existenz der zwölfach nitrierten, also der wirklichen Hexanitrocellulose (C_{12}) muss aber zugegeben werden, da man auf anderem Wege zu Producten gelangt, die einen der Hexanitrocellulose sehr nahe liegenden Stickstoffgehalt zeigen.

II. Über die Löslichkeit der Pentanitrocellulose in Ätheralkohol.

In dieser allgemeinen Form ist die Frage über die Löslichkeit der Pentanitrocellulose in Ätheralkohol, wie wir sehen werden, keiner eindeutigen Antwort fähig, da bei dem complicirten Bau des Cellulosemoleküls verschiedene Pentanitrocellulosen denkbar sind, die einen löslich, die anderen unlöslich in Ätheralkohol. Die Frage, die uns jetzt beschäftigen wird, ist eine viel beschränktere, aber darum auch einer präzisen Antwort fähige: „Ist die unter den gewöhnlichen Bedingungen der Nitrierung mit Gemischen von

conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure, ohne vorhergehendes Auflösen der Cellulose, entstehende Pentanitrocellulose in Ätheralkohol löslich oder nicht?“ Eder und Vieille behandeln die Frage der Löslichkeit der Pentanitrocellulose in ihrer allgemeinen Form, kommen aber zu entgegengesetzten Resultaten. Nach Eder ist die Pentanitrocellulose in Ätheralkohol löslich; nach Vieille ist sie es nicht, sondern die Löslichkeit beginnt erst, wenn der Gehalt an Stickstoff etwa auf 190 cc NO für 1 g herabgesunken ist, ein Gehalt, der etwa der neunfach nitrierten Cellulose (C_{24}) entspricht (190,95 cc NO), ein anderer Grund für Vieille, die Formel der Cellulose mit C_{24} zu schreiben.

Entsprechend der oben gegebenen Fragestellung kann die Antwort nur durch Versuche mit concentrirten Säuren und, entsprechend der Unsicherheit in der Feststellung von chemischen Individuen, nur auf indirectem Wege sich ermitteln lassen.

A. Das durch Nitrierung mit Gemischen von $\frac{1}{4}$ bis zu 3 Gewichtstheilen Schwefelsäure auf 1 Theil Salpetersäure erhaltene Product war angenähert eine Endecanitrocellulose; dieses Product gibt, wie bekannt, an Ätheralkohol einige Procente einer niedriger nitrierten Cellulose ab. Das durch Nitrierung mit 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure entstehende Product mit 213,30 cc NO enthielt 1,7 bis 1,9 Proc. löslicher Bestandtheile, dagegen das — durch Nitiren mit $\frac{1}{4}$ Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure — mit 214,61 cc NO nur 0,95 bis 1,17 Proc.; das erste Resultat stimmt mit den Angaben von Eder, Abel⁹⁾ u. A. Den Gehalt des löslichen Theiles an Stickstoff ermittelte Eder zu 11,98 Proc. N. Bei den kleinen Mengen, mit denen wir operirten, konnte die Analyse des löslichen Theiles mit den von uns hergestellten Präparaten nicht ausgeführt werden. Der Güte der Direction der Eidgenössischen Schiessbaumwollfabrik in Thun verdanken wir aber die Zuwendung einer grösseren Menge höchst nitrirter Schiessbaumwolle, mit der wir die Versuche anstellen konnten. Der Gehalt der letzteren an Stickstoff ergab sich in drei Versuchen zu 211,46 cc, 211,45 cc und 211,11 cc NO für 1 g; sie enthielt 3,6 bis 4,1 Proc. in Ätheralkohol löslicher Bestandtheile. Diese Nitrocellulose wurde zuerst mit Alkohol heiss extrahirt, wobei aus dem Extract eine schmutzig-braune Masse fällbar war; der Rückstand von der Alkoholextraction wurde mit Ätheralkohol behandelt, die

⁷⁾ Chemical News (1896), 239.

⁸⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1898 Heft 8.

⁹⁾ Dingl. polyt. Journ. 185, 154, 157.

Lösung mit Wasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und getrocknet; der Gehalt des so isolirten löslichen Theiles an Stickstoff ergab sich in zwei verschiedenen Versuchen zu 193,30 cc und 192,85 cc NO für 1 g, entsprechend 12,10 Proc. N, also nahe übereinstimmend mit dem Eder'schen Resultat. Wenngleich diese Daten mit den Angaben von Eder stimmen, so muss doch ihre Deutung eine andere als die seinige sein. Nach Eder ist der bei der Nitrirung entstehende Körper Hexanitrocellulose, verunreinigt durch geringe Menge einer in Alkohol-äther löslichen Substanz, die er, um ihrer Zusammensetzung gerecht zu werden, als ein Gemenge von Penta- und Tetranitrocellulose (C_{12}) auffasst. Nach dem Ergebniss unserer Versuche enthält aber das Nitrirungsproduct nur 214,6 cc NO, kann daher entweder als eine einheitliche elffach nitritte Cellulose (C_{24}) aufgefasst werden, oder als ein Gemenge von Hexa- und Pentanitrocellulose (C_{12}); im letzteren Falle, will man also die Classification Eder's beibehalten, so muss wegen der Unlöslichkeit des Körpers in Ätheralkohol, abgesehen von den geringen Mengen der beigemengten Verunreinigung, die Pentanitrocellulose als in Ätheralkohol unlöslich erklärt werden. Die etwa noch denkbare Annahme, dass die Pentanitrocellulose löslich sei, ihre Löslichkeit aber durch die Gegenwart der gleichen Menge Hexanitrocellulose fast auf Null herabgedrückt wäre, ist äusserst unwahrscheinlich und entbehrt jeder Analogie. Will man die Löslichkeit der wirklichen Pentanitrocellulose retten, so muss man die Eder'sche Classification fallen lassen und die vorliegende Schiessbaumwolle als eine Endekanitrocellulose ansehen. Die Zusammensetzung des dieser in geringer Menge beigemengten löslichen Theiles kann nicht zur Entscheidung herangezogen werden; bis das Gegentheil bewiesen ist, fasst man auch ihn mit grösserer Wahrscheinlichkeit als einheitlichen Körper auf.

B. Während bei dem Verhältniss der Gewichtsmengen der Schwefelsäure und der Salpetersäure gleich $\frac{1}{4}:1$ das Maximum des erreichbaren Nitrirungsgrades liegt, sinkt der letztere rapid, wenn diese Grenze der Schwefelsäuremenge unterschritten wird. Versetzt man die Salpetersäure mit einem Zehntel ihres Gewichts conc. Schwefelsäure, so erhält man nach 24 stündiger Einwirkung ein Product, das 203,50 cc NO liefert, also noch ein cc weniger als die Pentanitrocellulose. Dieses Product ist in Ätheralkohol so gut wie unlöslich; es gab an den Ätheralkohol einmal 2,1 Proc., das andere Mal 2,25 Proc.

ab. Wenn man an der Löslichkeit der Pentanitrocellulose festhalten will, so bliebe nur noch die Annahme, dass hier ein Gemenge von Hexa- und Tetranitrocellulose vorliegt und dass die Löslichkeit der letzteren im Gemisch vollständig verschwunden ist. Mindestens darf doch diese Annahme als eine höchst unwahrscheinliche bezeichnet werden. Unter dem Polarisationsmikroskop sah grade keines unter den hundert Producten, die wir unter den Händen hatten, so einheitlich aus; alle Fasern leuchteten gleichmässig schön blau auf; unangegriffene Cellulose war auch nicht in Spuren vorhanden.

Mit reiner conc. Salpetersäure bat schon Vieille nitriert; die Wiederholung seines Versuches ergab ein Product mit 201,35 cc NO (Vieille fand 202,1 cc), welches, wie Vieille angibt, in Ätheralkohol unlöslich ist. Unter dem Polarisationsmikroskop sehen auch hier alle Fasern äusserst gleichmässig aus. Nichts spricht dagegen, dass in diesen zuletzt beschriebenen Producten eine einheitliche Pentanitrocellulose vorliegt, die allerdings in Ätheralkohol unlöslich ist.

C. Ändert man das Verhältniss der Mengen der Schwefelsäure und Salpetersäure im entgegengesetzten Sinne und geht man über das von $3:1$ hinaus, so sinkt ebenfalls, wenn auch sehr langsam, der Stickstoffgehalt, wobei die Löslichkeit in Ätheralkohol steigt. Beim Verhältniss von 6 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure enthält das Product nach 2 Wochen langer Einwirkung 203,76 cc NO für 1 g, was fast genau dem Gehalt der Pentanitrocellulose entspricht; das Product enthielt 19,17 Proc. löslicher Bestandtheile, und die Analyse des Rückstandes zeigte einen Gehalt von 207,97 cc NO für 1 g; aus der Löslichkeit in Ätheralkohol, dem ursprünglichen Gehalt an Stickstoff und dem des unlöslichen Rückstandes ergibt sich nach leichter Rechnung der Gehalt des löslichen Theiles zu 187,24 cc NO; der unlösliche Theil ist also nur um weniges höher nitrit als Pentanitrocellulose; der lösliche nähert sich seiner Zusammensetzung nach der Vieille'schen Grenze von 190 cc NO.

Weiter liess sich in dieser Richtung bis jetzt nicht vorgehen; beim Verhältniss von 8 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure enthielt das Product nach 2 Wochen langer Nitrirung noch 4,48 Proc. unangegriffene Cellulose; geringe Mengen unangegriffener Cellulose ändern aber die Löslichkeit in Aceton wesentlich ab, so dass dasselbe auch für die in Ätheralkohol zu befürchten war.

D. Einen Beweis der Löslichkeit der Pentanitrocellulose in Ätheralkohol sieht Eder im folgenden Umstände: Löst man

Collodionwolle in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,40 bei 60° auf, so bekommt man ein Product, welches nach Eder einen Gehalt von 13,02 und 12,84 Proc. N zeigt (der den der Pentanitrocellulose um ein geringes übertrifft) und in Ätheralkohol leicht löslich ist. Neuerdings führen auch Cross und Bevan¹⁰⁾ diesen Versuch als Beweis in derselben Richtung an. Es ist aber von vornherein wahrscheinlich, dass bei der Auflösung von Körpern von so complicirtem molecularen Bau, als es die Nitrocellulosen sind, in heisser Salpetersäure und einstündiger Digestion eine tiefgreifende Änderung des Cellulosemoleküls stattfindet. Die Versuche von Eder haben wir unter Variirung der Versuchsbedingungen wiederholt; je nach der Temperatur, der Dauer des Erhitzen, der angewandten Menge Salpetersäure erhält man alle möglichen Producte, deren Stickstoffgehalt in unseren Versuchen von 157 cc bis 198 cc NO für 1 g betrug. Unter scheinbar denselben Umständen bekommt man Producte, deren Stickstoffgehalt sich bis um 10 cc NO für 1 g von einander unterscheidet. Ein Product mit 204 cc NO, welches der Pentanitrocellulose entsprechen würde, ist es uns nicht gelungen zu erhalten, doch soll bei der grossen Veränderlichkeit des Resultats bei den geringsten Abänderungen in der Versuchsanordnung die Möglichkeit, solche Producte zu erhalten, gern zugegeben werden. Die Lösung ist zuerst durch Soda fällbar; nach längerer Digestion verliert sie diese Eigenschaft. Diese Lösung kann weder die Baumwollcellulose, noch einen der gewöhnlichen Nitrocellulose ähnlichen Salpetersäureester enthalten, da beide durch Abstumpfen mit Soda ausgefällt worden wären. Wenn auch der Zustand der Nitrocellulose in dieser Lösung und die Umwandlungen, die sie dabei erleidet, uns unbekannt sind, so ist doch so viel sicher, dass der Vorgang ein complicirter ist. Die Unterscheidung zwischen den unter vorhergehender Auflösung der Kohlehydrate erhaltenen Nitrirungsproducten (den Xyloidinen) und denen, die nicht in Lösung waren (den Pyroxylinen) ist bei der unübersehbaren Zahl der auf diesem dunklen Gebiete möglichen Übergänge eine wesentliche. Es kann also nur zugegeben werden, dass unter gewissen Bedingungen, unter vorhergehender Auflösung der Cellulose, eine fünffach nitrirte Cellulose erhaltbar ist, die in Ätheralkohol löslich ist; und zwar ist dies eine Modification der Pentanitrocellulose, die fürs Gesamtgebiet der Schiessbaumwolle von keiner wesentlichen

Bedeutung ist. Dass diese Pentanitrocellulose im Gegensatz zu der gewöhnlichen Collodionwolle in Ätheralkohol sich so, wie Zucker in Wasser auflöst, hat schon Eder bemerkt. Es möge aber erwähnt werden, dass wir bei diesen Versuchen oft Producte mit 175 bis 178 cc NO erhielten, die in Alkohol spielend leicht löslich waren. Nach demselben Gedankengang, nach welchem „die Pentanitrocellulose“ als in Ätheralkohol löslich erklärt wird, müsste man auch die Tetranoitrocellulose (177,83 cc NO) als in Alkohol löslich betrachten, während doch nach Eder selbst das Cellulosetetrinitrat in Alkohol unlöslich ist. Die erhaltenen Producte sind sämmtlich in conc. Salpetersäure leicht löslich, unterscheiden sich also auch in dieser Beziehung von der gewöhnlichen Schiessbaumwolle.

E. Die jetzt folgenden Versuche zeigen, dass man auch eine in Alkohol lösliche Art Pentanitrocellulose herstellen kann. Nach Höning und Schubert¹¹⁾ entstehen beim Verreiben von Baumwolle mit conc. Schwefelsäure Celluloseschwefelsäureester, die in Wasser löslich sind, von der allgemeinen Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$; man kann diese Körper isoliren, und mit Alkohol behandelt zersetzen sie sich unter Regenerirung von Cellulose. Es gelang ihnen, auf diese Weise eine Reihe von verschiedenen Cellulosen herzustellen, von solchen, die in Wasser unlöslich sind und der Baumwollcellulose nahe stehen, bis zu mehr dextrinartigen, in Wasser löslichen.

Verreibt man nach der Vorschrift von Höning und Schubert Cellulose mit geringen Mengen concentrirter Schwefelsäure in einer Glasschale und versetzt das Product mit einem kalten Gemisch von 3 Th. conc. Schwefelsäure auf 1 Th. conc. Salpetersäure, so bekommt man nitrirte Producte, die schneeweiss sind, in Alkohol löslich, in Äther unlöslich und je nach der Temperatur während des Verreibens, je nach der Menge der Schwefelsäure einen wechselnden Stickstoffgehalt zeigen. Unter möglichster Beibehaltung derselben Bedingungen wurden Producte mit 162,96; 165,77 und 180,00 cc NO für 1 g erhalten. — Löst man dagegen die Cellulose in viel Schwefelsäure und fällt sofort mit conc. Salpetersäure, so kommt man auf höher nitrirte Producte; die Resultate sind sicherer, obwohl auch hier bei der Wiederholung der Versuche sich Abweichungen zeigen. — Etwa 2 g getrocknete Cellulose werden in 50 cc conc. Schwefelsäure gelöst

¹⁰⁾ Revue générale des matières colorantes, 1899, No. 25 (La Cellulose).

¹¹⁾ Monatshefte für Chemie Bd. 6 (1885) S. 708 und Bd. 7 S. 455; siehe auch Blondeau de Carolles, Journ. f. prakt. Chemie 32, 427.

und ohne Zeitverlust aus einem Scheide-trichter langsam 25 bis 30 cc conc. Salpetersäure zufiessen gelassen; die Schwefelsäure-lösung wird in Eis gestellt und muss man dafür sorgen, dass die Temperatur nicht über 15° steigt. Ist die Salpetersäure hinzugegeben, so lässt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und es scheidet sich ein weicher plastischer Niederschlag aus; man lässt 12 Stunden stehen und giesst in viel Wasser, wobei ein flockiges weisses Pulver erhalten wird von folgenden Eigenschaften: es ist löslich in Aceton, Essigäther, in Alkohol und Methylalkohol, aus der alkoholischen Lösung ist es durch Wasser gelatinös fällbar; im Volumeter liefert es von 200,9 bis 202,01 cc NO*). Das Product wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. In conc. Salpetersäure ist es spielend leicht löslich. Natürlich kann aus diesen Versuchen nur der Schluss gezogen werden, dass es möglich ist, eine Art von Pentanitrocellulose zu erhalten, die man vielleicht als Pentanitrocellulosedextrin, oder als Pentanitroamyloid bezeichnen könnte, und die in Alkohol löslich ist.

Das Ergebniss dieses Capitels, kurz zusammengefasst, lautet:

„Die durch Nitrieren mit Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure entstehende Pentanitrocellulose ist in Ätheralkohol unlöslich; die Löslichkeit der in diesen Gemischen entstehenden Producte scheint erst (in Übereinstimmung mit Vieille) zu beginnen, wenn der Gehalt an Stickstoff auf etwa 190 cc NO heruntergeht. Die Annahme, dass in diesem Körper ein chemisches Individuum, die Enneanitrocellulose (C_{24}) vorliegt, ist allermindestens ebenso berechtigt, wie die Annahme einer Tetra- oder Trinitrocellulose (C_{12}) nach Eder. Durch Methoden, bei denen die Nitrocellulose bez. die Cellulose in Lösung gebracht werden, gelingt es hingegen, zu Nitroderivaten einfacherer Cellulosen zu kommen, die dem Stickstoffgehalte nach als Pentanitrocellulose anzusprechen sind und die in Ätheralkohol und sogar in reinem Alkohol löslich sind.“

Das Verhalten der durch Nitrieren mit verdünnten Säuren entstehenden Producte soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein,

*) Letzterdings angestellte Versuche zeigen, dass man auf diese Weise zu noch höher nitrierten Producten (bis 220 cc NO für 1 g), die sämmtlich in Alkohol löslich sind, gelangen kann.

jedoch genügt ein Blick auf die von Bruley¹²⁾ gegebene Tabelle, um sich zu überzeugen, dass die Verhältnisse hier bei Weitem nicht so einfach liegen, wie es die Eder'sche oder Vieille'sche Theorie verlangen. Das Bestreben, complicirte Erscheinungen zu schematisiren und auf einfache Regeln zurückzuführen, wenn auch dadurch der Wirklichkeit Gewalt angethan wird, ist nur geeignet, die Sache zu verwirren, anstatt sie zu vereinfachen. Klarheit kann nur durch systematische sorgfältige Versuche über die Bedingungen, unter denen lösliche und unlösliche Pentanitrocellulosen entstehen, in dieses Gebiet gebracht werden.

(Schluss folgt.)

Eine einfache Methode zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure bez. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes.

Von
Prof. Dr. A. Stutzer und Dr. R. Hartleb.

In der Landwirtschaft legt man in neuerer Zeit mit Recht grossen Werth auf die Düngung der Felder mit Kalk oder Mergel. Der überwiegend grosse Theil der deutschen Ackerböden leidet an einem Mangel an Kalk, und lässt durch eine rationelle Kalkdüngung der Ertrag des Feldes oft ganz wesentlich sich steigern. Um zu beurtheilen, ob ein Boden eine Kalkdüngung nötig hat oder nicht, pflegt man zunächst eine Prüfung mit Salzsäure vorzunehmen. Braust der Boden nach dem Übergiessen mit Säure auf, entweicht Kohlensäure, so ist eine hinreichende Menge von kohlensaurem Kalk vorhanden, denn um diesen handelt es sich bekanntlich und nicht um den im Boden enthaltenen kieselnsauren oder schwefelsauren Kalk. Dies Verfahren ist unzuverlässig, wenn das Aufbrausen ein nur schwaches ist, und gerade bei solchen kalkarmen Böden will man eine Gewissheit darüber haben, ob die Zufuhr von Kalk voraussichtlich lohnend sein wird oder nicht. Man wird in solchen Fällen die Ausführung einer chemischen Analyse nicht umgehen können.

Für die Versuchsstationen ist die Ermittlung des Gehaltes eines Bodens an kohlensaurem Kalk eine recht umständliche Arbeit, insbesondere wenn solche Analysen nicht oft verlangt werden. Man nimmt 10 oder 20 g von dem lufttrockenen Boden, übergiesst diesen mit verdünnter Säure und treibt durch

¹²⁾ Mémorial des poudres et salpêtres T. VIII (1895—1896), S. 119.