

in „a“ noch	28,96 Proc.	$F_2 O_3$
	4,82	$Al_2 O_3$
	3,45	$Mn O$
und	2,52	$Zn$ .

Auch bei diesem Material wurde das Zink durch viermaliges Lösen und Wiederausfällen entfernt aus dem Niederschlage.

Aus diesen Beispielen geht klar hervor, dass vorwiegend dem grösseren Thonerdegehalte das Verschlucken von Zink zuzuschreiben ist. Durch mehrfaches Lösen und Wiederausfällen des Ammoniakniederschlags ist aber diesem Übelstande mit Leichtigkeit abzuhelfen, da alsdann alles Zink im Filtrate vereinigt wird.

## Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulose.

Von

G. Lunge und E. Weintraub.

[Schluss von S. 446.]

### III. Über den Einfluss des Verhältnisses zwischen den Mengen der Schwefelsäure und Salpetersäure auf den Nitrirungsvorgang.

Über diesen Einfluss findet sich in der Litteratur nur eine kurze Bemerkung von Vieille<sup>13)</sup>, die so lautet: „Ein grosser Überschuss von Schwefelsäure beeinflusst hauptsächlich die Geschwindigkeit der Reaction, die sehr verkleinert wird.“ Die Versuche, die zum Zweck der zahlenmässigen Bestimmung dieses Einflusses angestellt wurden, erweisen die Berechtigung dieses Satzes, ebenso wie den allerdings geringeren Einfluss der relativen Mengen der beiden Säuren auf die erreichbare Nitrirungsgrenze.

Die Resultate sind in den umstehenden zwei Tabellen zusammengestellt.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt; auf etwa 2,5 g Cellulose kam in allen Versuchen stets dieselbe Menge Salpetersäure, nämlich 30 g und je nach dem angegebenen Verhältniss wechselnde Mengen Schwefelsäure<sup>14)</sup>; auf diese Weise ist allerdings das Verhältniss der Menge der Cellulose zu der des Nitrirungsgemisches bei den Versuchen ein variables; aber dem ist nicht abzuhelfen, denn das umgekehrte Verfahren, das in der Beibehaltung derselben Menge des Gemisches bestände, hätte den viel grösseren Nachtheil, dass die Menge des

nitrirenden Agens — der Salpetersäure — bald auf einen zu geringen Betrag heruntergegangen wäre. Das bei allen Versuchen constante Verhältniss der Menge der Cellulose zu der der Salpetersäure betrug 2,5 : 30; eine Abänderung dieses Verhältnisses im Sinne der Vergrösserung der Salpetersäuremenge ist bei den Versuchen, wo die Schwefelsäuremenge nicht zu gross ist, von keinem wesentlichen Einfluss, wie es ein directer Versuch mit dem Verhältniss 3 Th. Schwefelsäure : 1 Th. Salpetersäure zeigte; dagegen ist nicht ausgeschlossen, dass bei den Versuchen mit einem grossen Überschuss von Schwefelsäure eine Vermehrung der absoluten Menge der Salpetersäure (also auch proportional hiermit des Gesamtgemisches) die Geschwindigkeit der Reaction und den erreichten Endzustand abändern würde. Versuche hierüber sind bis jetzt nicht angestellt worden. Die Versuche wurden zur Sommerzeit ausgeführt; zur Nitrirungstemperatur wurde die Temperatur der Umgebung gewählt, und diese betrug während des Tages im Mittel 19° bis 20°; in diesem Sinne ist die in der Tabelle befindliche Temperaturangabe zu verstehen. Bei den Versuchen, deren Dauer eine halbe Stunde war, wurde die Temperatur vollständig constant gehalten; dagegen war die Constanthaltung der Temperatur bei den Versuchen, die 24 Stunden und mehr dauerten, ausgeschlossen wegen der Unmöglichkeit, die Nitrirung während der Nacht zu beaufsichtigen. Bei der Nitrirung mit Gemischen, die nicht zu viel Schwefelsäure enthalten, ist der Einfluss geringer Temperaturschwankungen zu vernachlässigen. Die später anzuführenden Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Nitrirung mit dem Gemische von 3 Theilen conc. Schwefelsäure und 1 Theil conc. Salpetersäure zeigen, dass es gleichgültig ist, ob man bei 13 bis 15° oder bei 19 bis 20° arbeitet; der Einfluss der Temperatur steigt aber ausserordentlich an, wenn die Schwefelsäuremenge sich stark vergrössert. Einige Versuche mit dem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure auf 11 Th. Schwefelsäure sollen zur Veranschaulichung dieses Einflusses angeführt werden. Einige Versuche mit diesem Gemisch wurden im Sommer angestellt. Die Temperatur während des Tages war 19 bis 20°; nach 2 Wochen langer Nitrirung blieben von den angewandten 2,4614 g Cellulose nur 0,4062 g zurück, die einen Gehalt von nur 58 cc NO pro g zeigten und 53,31 Proc. unangegriffene Cellulose enthielten (wegen der geringen Menge Substanz sind die Bestimmungen nur ungefähre). Ein anderes Mal lösten sich 2,5092 g Cellulose nach

<sup>13)</sup> Comptes rendus 1895, S. 132.

<sup>14)</sup> Nur beim Nitriren mit reiner Salpetersäure und mit den Gemischen, die auf 1 Th. Salpetersäure  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  Th. Schwefelsäure enthielten, musste, um die Cellulose mit dem Säuregemisch zu tränken, mehr Salpetersäure, also auch proportional mehr Säuregemisch genommen werden.

Tabelle I.  
Temperatur 19°  
(die Ausbeute bezieht sich auf 100 Theile Cellulose).

Salpeter- säure	Schwefel- säure	½ Stunde		24 Stunden		3 Tage	
		cc NO pro g	Ausbeute	cc NO pro g	Ausbeute	cc NO pro g	Ausbeute
1 Theil	0	200,07	162,75	201,35	163,32	—	—
"	1/10	—	—	203,56	165,02	—	—
"	1/4	214,52	175,69	214,41	175,77	—	—
"	1/2	—	—	214,21	175,22	—	—
"	1 Theil	213,06	174,56	213,43	174,75	—	—
"	2	211,00	174,14	212,51	175,98	—	—
"	3	202,90	166,14	213,74	176,44	213,35	175,55
"	4	—	—	210,40	175,12	—	—
"	5	129,81	130,88	208,85	166,60	—	—
		unangegriffene Cellulose 25,44 Proc.		Spuren unangegriffener Cellulose			

Tabelle II.  
Temperatur 19 bis 20°.

Sal- peter- säure	Schwe- fel- säure	3 Tage			8 Tage			15 Tage			30 Tage		
		cc NO pro g	Aus- beute	Unange- griffene Cellu- lose	cc NO pro g	Aus- beute	Unange- griffene Cellu- lose	cc NO pro g	Aus- beute	Unange- griffene Cellu- lose	cc NO pro g	Aus- beute	Unange- griffene Cellu- lose
1 Th.	6 Theile	201,44	162,40	0,85 Proc.	—	—	—	203,26	169,80	keine	—	—	—
"	7	173,33	151,60	10,46 Proc.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
"	8	—	—	—	173,61	144,62	10,7 Proc.	—	—	—	186,57	152	4,48 Proc.
"	9	123,42	120,11	nicht ausgef. aber viel	—	—	—	—	—	—	—	—	—
"	10	—	—	—	86,56	65	41,12 Proc.	—	—	—	—	—	—

8 Tagen vollständig auf. Im Winter wurde der Versuch wiederholt; die mittlere Temperatur während des Tages war 13° (während der Nacht war sie viel tiefer); nach 2 Wochen langer Nitrirung gaben 8,5300 g Cellulose 12,89 g Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 188,03 cc NO und einem Cellulosegehalt von nur 3,81 Proc. Nach 24 Stunden war der Stickstoffgehalt 142,82 cc, der Cellulosegehalt 18,25 Proc. Führt man aber die Nitrirung bei 40 bis 50° aus, so löst sich die Cellulose innerhalb 3 Stunden auf.

Nicht so gross, aber doch schon recht bedeutend ist der Einfluss der Temperatur bei dem Gemisch von 7 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure; wie aus den Tabellen ersichtlich, sinkt der erreichte Nitri-  
rungsgrad mit dem Steigen der Schwefel-  
säuremenge; während aber beim Gemisch 6 : 1 der erreichbare Nitri-  
rungsgrad bei 19° 203,26 cc NO ist, kommt man mit dem

Gemisch von 7 : 1 bei 13° nach einem monat-  
langen Einwirken auf 207,95 cc. Aus diesem  
Grunde haben die in der Tabelle 2 aufge-  
führten Zahlen nur eine relative Bedeutung.  
Einrichtungen aber, die die Temperatur  
während 15 bis 30 Tagen constant zu halten  
und dabei diese constante Temperatur bei  
verschiedenen Versuchen zu variiren erlauben,  
müssen schon recht complicirte sein, und das  
schliessliche Resultat würde wohl kaum die  
aufgewandte Mühe belohnen. Die angestellten  
Versuche genügen übrigens vollständig, um  
den Einfluss des Verhältnisses zwischen den  
Mengen der Schwefelsäure und Salpetersäure  
im Grossen und Ganzen festzustellen. Die aus ihnen vollständig sicher zu ziehen-  
den Schlüsse lassen sich folgendermaassen zu-  
sammenfassen:

1. Mit der Vermehrung der Schwefel-  
säuremenge sinkt die Geschwindigkeit  
des Vorganges ausserordentlich rasch;  
als Maass der Geschwindigkeit soll einerseits

die Zeit, während welcher der Endzustand erreicht wird, andererseits das Verhältniss des in der ersten halben Stunde erreichten Stickstoffgehaltes zu dem des Endproducts gelten. Beim Nitrirungsgemisch von  $\frac{1}{4}$  Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure, ebenso wie noch bei dem von gleichen Theilen der Säuren ist der Endzustand schon während der ersten halben Stunde erreicht; bei dem Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure ist der in der ersten halben Stunde erreichte Stickstoffgehalt nur 202,90 cc an Stelle der dem Endzustand entsprechenden 213,74 cc NO; schliesslich beim Gemisch 8:1 ist der Endzustand nach 8 Tagen noch nicht erreicht, denn bei weiterem Liegen im Säuregemisch während eines Monats stieg der Stickstoffgehalt von 173,61 cc auf 186,57 cc NO pro g.

2. Zugleich mit der Verlangsamung des Processes verringert sich aber auch der Stickstoffgehalt des erhaltbaren höchstnitrirten Productes. Zuerst sinkt der Stickstoffgehalt äusserst langsam. Während die Gewichtsmenge der Schwefelsäure bezogen auf dasselbe Salpetersäuregewicht sich verzweifelfacht (von  $\frac{1}{4}$  Th. Schwefelsäure bis zu 3 Th.), ändert sich der Stickstoffgehalt nur um ungefähr 1 cc NO pro g; nachher sinkt der Stickstoffgehalt etwas rascher. Da aber der Temperatureinfluss mit der Vermehrung der Schwefelsäuremenge immer stärker wird und beim Verhältniss von etwa 10 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure eine Differenz von wenigen Temperaturgraden das Resultat gänzlich abändert, während sie beim Gemisch von etwa 3:1 noch keinen Einfluss ausübt, so wird auch das Bild des Sinkens des Stickstoffgehaltes mit der Vermehrung der Schwefelsäuremenge je nach der gewählten Temperatur ganz verschieden ausfallen, wenn auch die allgemeinen Züge dieses Bildes bewahrt bleiben.

3. Über ein gewisses Verhältniss zwischen den Schwefelsäure- und Salpetersäuremengen hinaus, welches bei 8:1 zu liegen scheint, enthält das Endproduct nach noch so langer Nitrirung stets **unangegriffene Cellulose**; man findet die als seltsam zu bezeichnende Erscheinung, dass Cellulose monatelang neben Schwefelsäure und Salpetersäure verweilen kann, ohne weder von der ersten gelöst, noch von der zweiten nitrirt zu werden. Die Anwesenheit dieser unangegriffenen Cellulose stört das Studium der Eigenschaften dieser Producte ausserordentlich.

4. Die Anwendung eines Überschusses an Schwefelsäure hat auch

einen Einfluss auf die Structur der Nitrocellulose. Bei Nitrirung mit reiner Salpetersäure oder mit einer mit nur wenig Schwefelsäure versetzten ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  vom Gewichte der Salpetersäure) ziehen sich die Fasern zusammen und werden viel fester; dagegen zerfällt die Cellulose beim Nitriren mit an Schwefelsäure reichen Gemischen (von 7:1 an) und Trocknen in ein feinfaseriges Pulver.

Noch eine Bemerkung sei gestattet über einen Widerspruch zwischen den beschriebenen Beobachtungen und den unlängst von Wyss-Naef<sup>15)</sup> veröffentlichten Mittheilungen über die Fabrikation der Zellstoffseide in der Fabrik zu Besançon. Diesen Mittheilungen gemäss soll die zur Darstellung künstlicher Seide nöthige ätheralkohollösliche Nitrocellulose durch 4 bis 6stündige Behandlung der Cellulose mit einem Gemisch von 85 Th. conc. Schwefelsäure und 15 Th. rauchender Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht hergestellt werden. Das Verhältniss der Schwefelsäure zur Salpetersäure ist hier ungefähr 5,7, nähert sich also sehr dem von uns untersuchten Verhältniss 6:1; unsere Versuche ergeben aber, dass bei diesem Verhältniss noch nach 3 Tagen Spuren unangegriffener Cellulose zurückbleiben, dass also nach 4 bis 6stündiger Nitrirung der Gehalt an Cellulose noch ein recht beträchtlicher sein wird, wie bei unseren Versuchen, die wir oft mit dem Polarisationsmikroskop verfolgten, sich auch herausstellte. Die unangegriffene Cellulose leuchtet nämlich im Polarisationsmikroskop hellgelb auf. In der betreffenden Mittheilung wird aber vom „gleichmässig blauen“ Aufleuchten gesprochen. Noch wichtiger aber ist es, dass das Endproduct bei der Nitrirung mit dem Verhältniss 6:1, das 203,26 cc NO liefert, und das keine unangegriffene Cellulose enthält, wie schon früher erwähnt wurde, nur 19 Proc. in Ätheralkohol löslicher Bestandtheile aufweist, also auf diesem Wege unmöglich eine brauchbare Colloidionwolle dargestellt werden kann. Die Aufklärung dieses Widerspruchs zwischen den Herrn Wyss-Naef gemachten Mittheilungen und den von uns erhaltenen Ergebnissen wäre recht wünschenswerth.

IV. Einfluss der Temperatur auf die Nitrirung mit dem Säuregemisch von von drei Theilen Schwefelsäure und einem Theil Salpetersäure.

Der Temperatureinfluss wurde speciell an diesem Gemische studirt, weil es das

<sup>15)</sup> Zts. f. angew. Chemie 1899, Heft 2; siehe auch ähnliche Mittheilungen in Revue générale des sciences, Ménégau, 1898, 30 juillet.

jenige ist, welches im Grossen zur Fabrication der Schiessbaumwolle dient. Die Versuche wurden auf die gewöhnliche Art angeordnet; die angewandte Cellulosemenge betrug um 2,5 g herum und differirte bei den verschiedenen Versuchen nur in den Milligrammen. Das Säuregemisch bestand aus 30 g Salpetersäure (1,52) und 90 g Schwefelsäure (1,84). Die Dauer der Versuche konnte nicht gut 7 Stunden überschreiten, da die Temperatur während der ganzen Nitrirung beaufsichtigt werden musste. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die angegebene Ausbeute bezieht sich auf 100 Theile angewandter Cellulose; der angegebene Celluloseverlust berechnet sich in Procenten der angewendeten Cellulose aus der leicht herzuleitenden Formel

$$100 - b(1 - 0,00201a),$$

in der b die Ausbeute aus 100 Theilen Cellulose, a die durch 1 g der erhaltenen Nitrocellulose entwickelte Anzahl cc NO (red. auf 0° und 760 mm) ist.

Gemäss den aufgeführten Versuchen lässt sich der Einfluss der Temperatur auf die Nitrirung mit 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure zu folgenden Sätzen formuliren:

1. Mit dem Steigen der Temperatur vergrössert sich die Geschwindigkeit des Vorganges bedeutend; bei 0° ist der während der ersten halben Stunde erreichte Nitrirungsgrad nur 170,75 cc; bei gewöhnlicher Temperatur ist er schon 202,90 cc, bei 40° ist der höchste bei dieser Temperatur erhaltbare Stickstoffgehalt schon in der ersten halben Stunde erreicht; bei 80° findet dies schon in der ersten Viertelstunde statt.

2. Der erreichbare Nitrirungsgrad sinkt etwas, wenn man von der gewöhnlichen Temperatur zu der von 40° übergeht (von 213,5 auf 208,5), bleibt aber dann bei weiterem Steigen der Temperatur auf 60° und 80° so gut wie constant.

3. Der Haupteinfluss ist aber der auf die Ausbeute; mit steigender Temperatur löst sich immer mehr vom Producte im Säuregemisch auf. Der Vorgang besteht aber nicht in einer directen Auflösung der Cellulose; vielmehr geht zuerst die Cellulose quantitativ und rasch in Nitrocellulose über, die sich dann successive in der Säure um so schneller löst, je höher die Temperatur ist. Bei 60° ist die Nitrirung in der ersten halben Stunde vollendet, wobei der Celluloseverlust 1,95 Proc. ausmacht; der weitere Vorgang besteht in der Zerstörung der gebildeten Nitrocellulose, denn nach

Zeit	0°			10°			15°			19°			40°			60°			80°		
	cc NO pro g	Aus- beute	Cellu- lose- Verlust	cc NO pro g	Aus- beute	Cellu- lose- Verlust	cc NO pro g	Aus- beute	Cellu- lose- Verlust	cc NO pro g	Aus- beute	Cellu- lose- Verlust	cc NO pro g	Aus- beute	Cellu- lose- Verlust	cc NO pro g	Aus- beute	Cellu- lose- Verlust	cc NO pro g	Aus- beute	Cellu- lose- Verlust
1/4 Stunde	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	208,57	161,23	6,52 Proc.
1/2 Stunde	170,75	152,29	Spuren	—	—	—	202,90	166,14	—	208,53	172,32	Spuren	—	—	—	208,71	169,18	1,95 Proc.	209,23	125,17	27,45 Proc.
3 Stunden	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	209,18	81,52	52,76 Proc.
4 1/2 Stunden	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	208,58	162,65	5,67 Proc.	—	—	—
7 Stunden	210,42	173,29	Spuren	213,25	175,78	—	213,34	175,61	—	213,45	175,56	—	208,43	169,62	1,61 Proc.	—	—	—	—	—	—

4 $\frac{1}{2}$  Stunden ist der Celluloseverlust schon 5,67 Proc. Am besten sieht man es aber bei den Versuchen bei 80°; nach  $\frac{1}{4}$  Stunde (wahrscheinlich noch früher) ist die Nitrirung vollendet, der Celluloseverlust ist 6,52 Proc.; nach  $\frac{1}{2}$  Stunde beträgt der letztere schon 27,45 Proc. und nach 3 Stunden schon 52,76 Proc.

4. Mit der Erhöhung der Temperatur ändert sich die Structur der Cellulose; sie wird kurzfasrig und brüchig. Nach dem Trocknen stellt die Nitrocellulose, die durch Nitrirung bei 60° oder 80° erhalten wird, ein feinfaseriges Pulver dar.

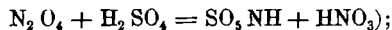
Der Einfluss der Temperatur auf die Nitrirung mit schwefelsäurereichen Gemischen wurde nicht systematisch studirt; doch scheint aus einigen schon früher mitgetheilten Versuchen hervorzugehen, dass derselbe im Grossen und Ganzen dem bei dem Gemisch von 3 : 1 constatirten ähnlich ist. Die Verringerung der Ausbeute und die Auflösung des Productes beim Steigen der Temperatur treten bei den schwefelsäurereichen Gemischen noch viel deutlicher hervor als bei dem Gemisch 3 : 1. Bei dem Gemisch von 11 Theilen Schwefelsäure auf 1 Theil Salpetersäure hat die Erhöhung der Temperatur um einige Grade dieselbe Wirkung, wie die um 20 bis 30° beim Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure auf 1 Theil Salpetersäure. Der Einfluss 2 auf den erreichbaren Nitrirungsgrad ist auch sicher bei den schwefelsäurereichen Gemischen ein bedeutend stärkerer.

#### V. Über den Einfluss der in der rauchenden Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure auf den Nitrirungsvorgang.

Über den Einfluss der in der rauchenden Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure auf die Nitrirung findet sich in der Litteratur nur eine Angabe älteren Datums von Payen<sup>15)</sup>. Nach den Resultaten dieses Autors greift eine mit Untersalpetersäure gesättigte Salpetersäure die Baumwolle stärker an, bildet aber ein schwach verpuffendes, in Ätheralkohol lösliches Product, während die von Untersalpetersäure befreite Salpetersäure eine viel stärker verpuffende, in Ätheralkohol unlösliche Schiessbaumwolle liefert.

Die von uns über diesen Gegenstand angestellten Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Bis jetzt sind einige Versuche mit dem in der Technik angewandten Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure auf

1 Theil Salpetersäure angestellt worden; die Salpetersäure enthielt in drei aufeinanderfolgenden Versuchen 2,10 Proc., 6,43 Proc. und 12,01 Proc. Untersalpetersäure; es wurde jedesmal dieselbe Menge der Salpetersäure (nämlich 30 g Salpetersäure auf etwa 2,5 g Cellulose) genommen; auf diese Art ist allerdings die Menge der wirklichen Salpetersäure in den drei Versuchen verschieden, denn nur die Hälfte des Untersalpetersäurestickstoffs ist in der Mischung als HNO<sub>3</sub> vorhanden (gemäss der Reaction:



diese Arbeitsweise ist aber wohl diejenige, welche im Grossen angewendet wird; es sollen aber auch Versuche nach dem rationelleren Verfahren angestellt werden, welches darin besteht, dass man von der mit Untersalpetersäure versetzten Salpetersäure so viel nimmt, dass die Gesamtmenge der im Nitirungsgemisch wirklich vorhandenen Salpetersäure dieselbe bleibt. Unter den Umständen, unter denen gearbeitet wurde, konnte im Stickstoffgehalt und in der Ausbeute der erhaltenen Nitrocellulose kein Unterschied constatirt werden, wenn die Salpetersäure einmal 2,1 Proc., das andere Mal 6,43 Proc. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enthielt. Erst als der Untersalpetersäuregehalt auf 12,01 Proc. stieg, stellte sich ein Unterschied heraus, indem der Stickstoffgehalt auf 210,78 cc NO pro Gramm herunterging. Der höchste Gehalt an Untersalpetersäure, der in der Praxis in der Salpetersäure vorkommen kann, darf auf etwa 6 Proc. angeschlagen werden. Aus den gemachten Versuchen kann der Schluss gezogen werden, dass jedenfalls unterhalb dieser Grenze ein Mehr oder Weniger an Untersalpetersäure auf die Ausbeute und den Stickstoffgehalt des Nitrirungsproductes von keinem wesentlichen Einfluss ist; selbstverständlich ist es vorthellhaft, eine möglichst wenig Untersalpetersäure enthaltende Salpetersäure anzuwenden, da die Untersalpetersäure für Nitrirungszwecke nur die Hälfte des Werthes der Salpetersäure besitzt. Übrigens muss bemerkt werden, dass unsere Versuche mit vollständig von Fett befreiter Cellulose ausgeführt und dass Stabilitätsproben bis jetzt noch nicht angestellt worden sind.

#### VI. Über das Verhalten der Nitrocellulose im polarisirten Licht.

Über das Verhalten der Nitrocellulosefaser im polarisirten Licht finden sich in der Litteratur Angaben, die von einander stark differiren. Schon in Muspratt's Chemie (1869) findet sich die Angabe, nach

<sup>15)</sup> Comptes rendus 24, S. 86.

der die Schiessbaumwolle unter dem Mikroskop, im polarisirten Licht betrachtet, keine oder schwache Farben zeigt, während die Fasern der Baumwolle sehr hell sind und das schönste Farbenspiel zeigen. In Guttman's „Industrie der Explosivstoffe“ wird im Gegentheil angeführt, die gewöhnliche Baumwolle sei, im polarisirten Lichte betrachtet, farblos, die Schiessbaumwolle irisire; und an einer anderen Stelle desselben Werkes (Seite 499) wird die Beobachtung Chardonnnet's mitgetheilt, wonach die Tetra- und Pentanitrocellulose oder ein Gemisch derselben sich im polarisirten Licht wesentlich von den höheren oder niedrigeren Nitrirungsstufen unterscheiden soll. Schliesslich veröffentlichte Morton Liebschütz<sup>16)</sup> Beobachtungen, nach welchen die Hexanitrocellulose am grösseren Glanz der Fasern und ihrer schiefergrauen Farbe, die Pentanitrocellulose an der blauen und die Tetranitrocellulose an der gelben Farbe der Fasern zu erkennen seien.

Die zahlreichen Nitrirungsproducte, die im Laufe dieser Arbeit erhalten wurden, wurden stets, falls sie überhaupt noch die faserige Structur der Cellulose beibehalten hatten, unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind die folgenden:

a) Die höchstnitrirten Producte, die durch Nitrirung mit dem Gemisch concentrirter Säuren erhalten werden, erscheinen im polarisirten Lichte hell- oder dunkelblau; die Unterscheidung zwischen allen den Producten, die ihrem Stickstoffgehalte nach zwischen Penta- und Hexanitrocellulose zu stehen kommen, ist unmöglich, obwohl das Leuchten entschieden mit dem Steigen des Stickstoffgehaltes zwischen diesen Grenzen immer schwächer wird. Die Beobachtung von Morton Liebschütz über die schiefergraue Farbe der Hexanitrocellulosefasern konnte nicht bestätigt werden. Es sind allerdings graue oder gar nicht aufleuchtende, im verdunkelten Felde kaum sichtbare Fasern oft beobachtet worden, doch stand ihre Häufigkeit in keiner directen Beziehung zur Höhe des Stickstoffgehaltes, wie es bei der Annahme der Richtigkeit der Morton Liebschütz'schen Beobachtung hätte sein sollen; das in dem Gemisch von Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid entstehende Product, das 221,5 cc NO liefert, also nahezu Hexanitrocellulose ist, zeigte rein blaue und fast gar keine graue Fasern; dagegen waren bei den durch Nitrirung mit auf 60 bis 80° gebrach-

tem Salpeterschwefelsäuregemisch entstehenden Producten, deren Gehalt nur etwa 208 cc NO pro Gramm war, die meisten Fasern grau. Man muss sich eben stets gegenwärtigen, dass die Farbe im polarisirten Licht nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der physikalischen Structur der Faser abhängt. Die Baumwollfaser mit ihrem spiralförmigen Bau ist für Beobachtungen im polarisirten Licht ein nicht gerade günstiges Object; die Dicke der durchstrahlten Schicht und die Zahl der Brechungen, die der Lichtstrahl erleiden muss, sind von Stelle zu Stelle verschieden. Die Baumwollfaser selbst leuchtet im polarisirten Lichte hellgelb-roth auf, doch finden sich hie und da Stellen, die mit einer davon verschiedenen Farbe leuchten; man darf daher auch bei der Nitrocellulose kein vollständig gleichmässiges und gleichartiges Feld erwarten. Beim Nitriren der Cellulose mit reiner conc. Salpetersäure ohne Schwefelsäurezusatz verschwindet die Spiralforn der Fasern zum grössten Theil; die Fasern ziehen sich zusammen, verdicken sich und nähern sich mehr einer regelmässigen Cylinderform; theilweise dadurch erklärt es sich, dass sämtliche Fasern der auf die letzte Art erhaltenen Nitrocellulose ihrer ganzen Länge nach vollkommen gleichmässig blau erscheinen. Dennoch ist auch bei den anderen Producten der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Ausschlaggebende, und das hellblaue Aufleuchten ist für die der Pentanitrocellulose nahe liegenden Producte sehr charakteristisch.

Bei der Nitrirung mit Säuregemischen, die sehr viel Schwefelsäure enthalten, entstehen nach nicht zu lange dauernder Einwirkung Gemische von nitrirter und noch intact gebliebener Cellulose. Bei der Untersuchung solcher Gemische stellte es sich heraus, dass die Gegenwart auch nur von Spuren unangegriffener Cellulose sich unter dem Polarisationsmikroskop nachweisen liess; die unangegriffene Cellulose wird an ihrem hellgelben bis röthlichen, sehr intensiven Aufleuchten im Gegensatz zum wenig intensiven, blauen Aufleuchten der Pentanitrocellulose erkannt. Dagegen lassen sich aus der Zahl der hellgelben Fasern keine Schätzungen über die Menge der unangegriffenen Cellulose machen. Ist der Gehalt an Cellulose etwa 5 Proc., so erscheint schon ein grosser Theil des Feldes gelb gefärbt, und bei einem Gehalt von 10 bis 15 Proc. werden die Polarisationserscheinungen der nitrirten Fasern schon vollständig verdeckt. Im Verlaufe dieser Arbeit

<sup>16)</sup> Moniteur scientifique 1891, 119.

wurde dieses Verhalten unter dem Polarisationsmikroskop zum Verfolgen der Nitrierung und zur qualitativen Prüfung auf unangegriffene Cellulose stets mit grossem Vortheil benutzt.

Über Producte, die ihrem Nitirungsgrade nach unterhalb der Pentanitrocellulose stehen und zugleich von Cellulose frei sind, hatten wir keine Gelegenheit, Beobachtungen anzustellen.

#### Quantitative Bestimmung unveränderter Cellulose in der Nitrocellulose.

Im Verlaufe dieser Arbeit, insbesondere bei der Untersuchung der in sehr schwefelsäurereichen Nitrirungsgemischen entstehenden Producte, wurde oft die Nothwendigkeit empfunden, die Menge der unangegriffenen Cellulose, die der Nitrocellulose beigemischt war, quantitativ bestimmen zu können. Die ersten Versuche wurden nach der in der Litteratur beschriebenen Methode (Behandlung mit gesättigter Schwefelnatriumlösung) angestellt, führten jedoch zu keinem befriedigenden Resultate. Die Zersetzung durch kochende Na<sub>2</sub>S-Lösung geht ziemlich langsam vor sich und man hat nie die Sicherheit, dass der Vorgang zu Ende ist; führt man die Analyse genau nach der in der Litteratur gegebenen Vorschrift<sup>17)</sup> aus, so enthält der Rückstand stets noch Nitrocellulose und im Nitrometer entwickelt sich stets Gas; ausführliche Studien wurden allerdings über diese Methode nicht angestellt, da sich auf anderem Wege ein sichereres, schneller auszuführendes Verfahren ausarbeiten liess.

Auch die jetzt zu beschreibende Analysenmethode beruht auf der Zerstörung der Nitrocellulose mittels eines alkalischen Reductionsmittels, das die Cellulose intact lässt; als solches wird eine Auflösung von Natriumäthylat in Alkohol angewendet. Die Zersetzung der in Ätheralkohol gelösten Collodionwolle durch alkoholische Kalilauge hat Eder beobachtet, doch sollen schon Hess und Schwab vor ihm (i. J. 1877, siehe Guttman's Lehrbuch) diese Wirkung constatirt haben. Die Wirkung des Natriumäthylats in alkoholischer Lösung auf Nitrocellulose scheint bis jetzt nicht bemerkt worden zu sein; gleich dem Äthylat wirkt auch das Natrium-Methylat und sogar, wenn auch langsamer, das Natriumamylat. Die Wirkung der alkoholischen Lauge, ebenso wie der letzterwähnten Körper auf die Schiessbaumwolle ist, wenn diese

nicht vorher in einem Lösungsmittel aufgelöst ist, nur eine geringe; es tritt eine Zersetzung ein, die aber langsam und unvollständig vor sich geht. Löst man dagegen die Schiessbaumwolle in Aceton auf und gibt alkoholisches Natrium-Äthylat (oder auch alkoholische Natronlauge) hinzu, so ist die Zersetzung eine momentane, wobei sich ein rothbrauner, in Wasser löslicher Körper abscheidet. Bei der gelatinösen Natur der Auflösungen der Schiessbaumwolle in Aceton hat dieses Verfahren den Nachtheil, dass sich leicht durchsichtige, aber noch nicht völlig zergangene Klumpen bilden, die nur an der Oberfläche angegriffen werden, während ins Innere die Wirkung sich nicht fortpflanzen kann. Man verfährt daher so, dass man zuerst eine Mischung von Aceton und alkoholischem Natrium-Äthylat herstellt und in diese die Schiessbaumwolle einträgt. Die Zersetzung ist eine momentane und vollständige; decantirt man vom rothbraunen Niederschlag ab und versetzt mit Wasser, so entsteht (unter der Voraussetzung, dass die Nitrocellulose keine unveränderte Cellulose enthielt, worauf sich die obige Beschreibung bezieht) eine vollständig klare gelblich-rothe Lösung.

Der dabei entstehende Körper ist das Natriumsalz einer organischen Säure und soll später auf seine Natur, ebenso wie auf seine Beziehungen zu der von Will<sup>18)</sup> entdeckten Oxybrenztraubensäure untersucht werden.

Von dieser Thatsache ausgehend, liess sich ein Verfahren zur Trennung der Cellulose von Nitrocellulose ausarbeiten, das im Nachfolgenden beschrieben werden soll.

In 100 cc gewöhnlichen Alkohols werden etwa 2 bis 3 g metallisches Natrium gelöst (die Verhältnisse sind für etwa 5 g Nitrocellulose angegeben, wobei die 2 bis 3 g Na schon einen bedeutenden Überschuss darstellen), und, wenn die Flüssigkeit nicht vollständig klar ist (wegen etwaiger Verunreinigungen des Natriums) abfiltrirt; dazu werden 100 cc Aceton gebracht; von den erhaltenen 200 cc werden 50 cc für einen später zu erläuternden Zweck aufbewahrt, die übrigen 150 cc in eine Porzellanschale oder einen Erlenmeyer gebracht und die abgewogene Cellulosemenge eingetragen. Die Wirkung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf etwa 40 bis 50° unterstützt, wobei von Zeit zu Zeit umgerührt oder geschüttelt wird; nach 20 bis 30 Minuten langer Einwirkung ist die Reaction vollendet, man lässt absitzen und decantirt die braunrothe Acetonäthylatflüssig-

<sup>17)</sup> Z. B. in Guttman's Industrie der Explosivstoffe.

<sup>18)</sup> Berliner Berichte 24, 400.

keit durch ein Filterchen ab. Der Niederschlag wird mit Alkohol zur Entfernung geringer Mengen der durch Condensation zwischen Aceton und Natriumäthylat entstehenden Producte befeuchtet und der Alkohol abdecantirt; nun wird der Niederschlag mit Wasser behandelt, wobei sich der braune Körper auflöst; man filtrirt ab, bringt den Rückstand aufs Filter und wäscht mit heissem Wasser, dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugegeben ist, aus. Ist die Menge der unangegriffenen Cellulose beträchtlich und kommt es nicht auf die äusserste Genauigkeit an, so kann man sich mit dieser ersten Behandlung begnügen; die zurückgebliebene Cellulose entwickelt jetzt bei richtiger Ausführung im Nitrometer keine Spur von Gas, zeigt aber immer noch eine starke Diphenylaminreaction, was auf Spuren von Nitrocellulose hindeutet; in der That umhüllt der sich massenhaft bildende rothbraune Körper die Fasern, so dass bei der ersten Behandlung hie und da eine Faser der Einwirkung des Gemisches entgeht. Sind daher nur Spuren von unangegriffener Cellulose in der zu analysirenden Nitrocellulose vorhanden, oder will man vollständig sicher gehen, so unterwirft man den Rückstand einer zweiten Behandlung. Der Rückstand wird ein paarmal mit Alkohol nachgewaschen, um das Wasser zu verdrängen, dann zweckmässig mit den 50 cc des Acetonäthylatgemisches, die aufbewahrt blieben, vom Filter in eine Porzellanschale abgespült; es wird nochmals etwa 15 Minuten lang auf 40 bis 50° erwärmt, durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, mit heissem Wasser und dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugegeben wird, gewaschen, bei 100° getrocknet und wieder gewogen. Die jetzt zurückbleibende Cellulose entwickelt im Nitrometer auch nicht die geringste Spur Gas und gibt mit Diphenylamin nur eine geringe Bläuung, was bei der ungeheuren Empfindlichkeit dieser Reaction auf solche Spuren von Nitrocellulose hindeutet, die vollständig zu vernachlässigen sind.

Die erhaltene Cellulose ist im feuchten Zustande fast vollständig farblos, mit nur einem sehr geringen, kaum zu merkenden Stich ins Gelbliche; diese minimale Färbung rührt wahrscheinlich davon her, dass die Cellulose eine gewisse Zeit lang in der braunrothen Acetonäthylatmischung verweilen musste; dass diese Färbung auf das Resultat keinen Einfluss haben kann, ist selbstverständlich; irgend welche stärkere Färbung der Cellulose ist ein Zeichen, dass bei der Ausführung der Analyse irgendwo gefehlt wurde. Bringt man auf das Filterchen 0,1 mg

Chlorkalk in etwas salzsaurem Wasser, so wird die Färbung zerstört und man erhält eine schneeweiße Cellulose. Es wird eine 1 bis 3 proc. Salzsäure angewendet, zu der man auf je 100 cc 2 mg Chlorkalk hinzugibt, und mit 5 cc dieser Mischung wird die Cellulose befeuchtet; nachher wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Dieses 0,1 mg hat natürlich keinen Einfluss auf die Analyse, man hat aber die Befriedigung, die Cellulose vollkommen weiss zu erhalten. Das beschriebene Verfahren lässt sich oft vereinfachen; enthält die Nitrocellulose nur geringe Mengen von Cellulose (1 bis 2 Proc.), so kann man das Erwärmen mit Acetonäthylatmischung weglassen; ein 10 bis 15 Minuten langes Stehen genügt für die erste Behandlung, doch ist in diesen Fällen die Nachbehandlung, wie schon bemerkt wurde, nothwendig. Auch in den Fällen, wo viel Cellulose zugegen ist, kann das Erwärmen durch ein 3 bis 4 stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt werden; bei der Nachbehandlung muss aber erwärmt werden.

Alle Zahlenangaben über unangegriffene Cellulose, die in dieser Arbeit sich finden, sind nach dieser Methode erhalten worden; die Resultate stimmen untereinander auf 0,1 bis 0,2 Proc. An einer Nitrocellulose wurden 6 Bestimmungen nacheinander ausgeführt; erhalten wurde: 18,65; 18,47; 18,68; 18,09; 18,53 und 18,41 Proc.; ausser der vierten Bestimmung, bei der sich vielleicht irgend ein Fehler eingeschlichen hat, stimmen die Analysen recht gut untereinander; in einem anderen Falle wurde erhalten 0,85 Proc. und 0,74 Proc. unveränderter Cellulose. Wegen der unvermeidlichen Analysenfehler und insbesondere der nicht vollständig genauen Operation des Trocknens des Filterchens bei 100° können die Resultate nur dann sehr gut stimmen, wenn die am Schlusse abzuwägende Cellulose mindestens 0,2 g beträgt; man wird daher, wenn möglich, bei geringem Cellulosegehalt entsprechend mehr Nitrocellulose zur Analyse verwenden.

Die Erfahrungen mit dieser Methode wurden meistens mit Schiessbaumwollen gemacht. Bei den Collodionwollen könnte man daran denken, das Aceton durch Ätheralkohol, in dem die Collodionwolle löslich ist, zu ersetzen. Doch ist es viel zweckmässiger, auch hier das Aceton beizubehalten; die Reaction verläuft in Aceton vollständig, und die Nitrocellulose verwandelt sich direct in den in Wasser löslichen Körper; dagegen verläuft die Reaction in Ätheralkohol stufenweise, es bildet sich zuerst eine Reihe von Producten, die in Alkohol löslich,



aber in Wasser unlöslich sind; die Ausführung der Analyse ist daher schwieriger, umständlicher und weniger sicher.

Der Ersatz des alkoholischen Natriumäthylats bei dieser Reaction durch alkoholische Natronlauge (oder Kalilauge) würde manche Nachtheile haben; in 95 proc. Alkohol löst sich Ätznatron bekanntlich nur schwierig und langsam auf, und auf Zusatz von Aceton fällt ein Theil aus der Lösung aus. Die Auflösung von 2 bis 3 g Natrium nimmt dagegen nur einige Minuten in Anspruch; ein grösserer Zusatz von Wasser zum Alkohol, welcher die Auflösung des Natriumhydroxyds erleichtert, beeinträchtigt aber die Reaction. Die Bestimmung der unveränderten Cellulose lässt sich aber dennoch, wenn auch nicht bequem, mit alkoholischer Natronlauge und Aceton ausführen, was der Vollständigkeit wegen hier bemerkt sein möge.

Es sei noch bemerkt, dass durch besondere Versuche festgestellt wurde, dass das Äthylacetongemisch auf Cellulose keine Wirkung hat, und dass das Gewicht der letzteren auch nach mehrstündiger Behandlung unverändert bleibt.

Es ist nützlich, von vornherein eine Vorstellung über den Gehalt der Nitrocellulose an Cellulose zu besitzen; erstens, weil sich danach die abzuwägende Menge Nitrocellulose richtet; zweitens, weil im Falle eines sehr geringen Gehaltes das Verfahren sich vereinfachen lässt. Man kann sich dazu des Polarisationsmikroskops bedienen, oder noch einfacher des Verhaltens der Schiessbaumwolle gegenüber dem Aceton. Eine in Aceton vollständig lösliche Nitrocellulose kann nur solche Spuren von Cellulose enthalten, die kaum einer analytischen Bestimmung fähig sind; steigt der Cellulosegehalt nur auf etwa 0,85 Proc., wie in einem unserer Versuche, so äussert sich dies schon an der Erschwerung der Löslichkeit in Aceton; das meiste löst sich auf, es bleiben aber Fasern, die nur aufquellen, und als solche in der Flüssigkeit herumschwimmen. Beträgt der Cellulosegehalt 5 bis 10 Proc., so bleibt schon ein bedeutender Theil der Nitrocellulose ungelöst. Die Methode ist auf alle in Aceton ihrer Natur nach (abgesehen von der Verhinderung durch die unangegriffene Cellulose) lösliche Nitrocellulosen, also insbesondere auf alle in der Praxis vorkommenden, anwendbar.

Was ihre Brauchbarkeit für in Aceton unlösliche Nitrirungsproducte betrifft, so wurde darüber bis jetzt nur ein einziger Versuch angestellt. Nach Vieille entstehen bei Nitrirung mit verdünnten Salpetersäuren Producte, die in Aceton ebenso wie

in Ätheralkohol unlöslich ist. Einer seiner Versuche wurde wiederholt, wobei die Nitrirung mit einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,460 bei 15° geschah; die Dauer der Nitrirung wurde zu 7 Tagen gewählt; das Product ergab 118,06 cc NO (Vieille fand 122,7 cc) und war wirklich in den genannten Lösungsmitteln unlöslich. Die Auflösung dieses Productes im Äthylacetongemisch geschah sehr langsam und erst nach einigen Stunden war sie vollständig, was die Abwesenheit unveränderter Cellulose erweist. Die Methode scheint daher auch in diesen Fällen, wenn auch nicht so leicht, anwendbar zu sein. Allerdings können erst weitere Erfahrungen mit solchen Nitrocellulosen, die cellulosehaltig sind, darüber entscheiden.

### Zur Werthbestimmung des Indigos.

Von

Wilhelm Holtschmidt, Bonn.

[Schluss von S. 455.]

Wie aus obigen Resultaten ersichtlich, stimmen die beiden ersten Analysen ziemlich gut, während die beiden letzten um etwa 5 Proc. zu niedrig gefunden sind. Letzteres dürfte seinen Grund wohl darin finden, dass diese zuletzt verglichenen Indigos infolge ihrer zu sehr von einander verschiedenen Färbetönung sich für einen colorimetrischen Vergleich weniger gut eignen. Zudem waren nur die beiden ersten Nummern auf genau die gleiche Färbetönung einzustellen, bei der Umstellung der Flüssigkeitsröhren schien bei den übrigen nach dem Einstellen des Nicols die Färbetönung auf der einen Seite des Gesichtsfeldes um ein geringes abzuweichen. Es erscheint ferner zweckmässig, vor jeder Einstellung die Flüssigkeitsröhren herauszunehmen und den Apparat durch Hin- und Herschieben zunächst genau auf gleiche Helligkeit in den beiden Gesichtsfeldern bei einem Winkel  $\varphi = 45^\circ$  ( $\tan 45^\circ = 1$ ) zu bringen, da die Beleuchtung oft recht bedeutend wechselt. So wurde zum Beispiel bei einem dritten Vergleiche der beiden Indigolösungen No. 1 und No. 8, ohne dass die Stellung des Apparates irgendwie geändert worden war, folgendes Resultat gefunden

$$\begin{array}{ll} \varphi = 31,75^\circ & \varphi_1 = 42^\circ \\ \text{gegen } \varphi = 39,7^\circ & \varphi_1 = 49,5^\circ \end{array}$$

In der That zeigte sich nach Entfernung der Flüssigkeitsröhren, dass bei  $\varphi = 45^\circ$  eine gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfelder nicht annähernd mehr vorhanden war; im Übrigen ergab diese Analyse, da sowohl