

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 30.

Untersuchungen

über die Stabilität von Nitrocellulose.

(Mittheilung aus der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen¹⁾.

Von W. Will.

I.

Die Methoden zur Prüfung der Stabilität von Nitrocellulose.

Die Untersuchungen, über welche nachstehend berichtet wird, bilden einen Theil der Arbeiten der chemisch-physikalischen Abtheilung der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, welche sich mit der Aufklärung der Natur der Nitrirungsproducte der Cellulose beschäftigen. Je weiter sich die Anwendung der Nitrocellulosen als Ausgangsmaterial für die Pulverindustrie entwickelt hat, um so wichtiger erscheint die Vervollkommenung unserer Kenntniss der Natur dieser Verbindungen, welche trotz einer sehr umfangreichen Literatur, wie die Kenntniss der Constitution der Cellulose selbst, noch recht mangelhaft ist.

Man weiss, dass durch die Einwirkung der Nitrirsäuren auf das Cellulosematerial, je nach der Zusammensetzung der Säure, verschiedene zusammengesetzte esterartige Verbindungen entstehen, die sich durch Stickstoffgehalt, Löslichkeit etc. unterscheiden und meist schwer trennbare Gemische darstellen.

Ein besonderes Interesse hat noch immer die Frage nach Fertigung und Prüfung eines zweifellos haltbaren Nitrocellulosematerials. Die Tragweite, welche den Bedenken bezüglich einer unerwarteten Zersetzung des Materials zukommt, aus welchem heute bei Weitem der grösste Theil der Schiesspulver gefertigt wird, liegt auf der Hand. Solche Bedenken treten immer wieder von Neuem auf, geweckt durch, auch bis in die neueste Zeit vorkommende, umfangreiche Explosions in Magazinen, über deren Ursache zuverlässige Aufklärung fehlt²⁾.

Nach den vorliegenden langjährigen Er-

¹⁾ Vortrag gehalten in der Märzsitzung des Berliner Bezirksvereins.

²⁾ Dies trifft auch z. B. zu für die gewaltige Explosion, welche am 5. März 1899 in Toulon stattfand.

fahrungen darf es als zweifellos feststehend angesehen werden, dass man Nitrocellulose so haltbar herstellen kann, dass sie unter sachgemässer Aufbewahrung dauernd ohne in Betracht kommende Zersetzung gelagert werden kann. Es sind hier vor Kurzem Schiesswollen zur Prüfung gekommen, welche länger als $\frac{1}{4}$ Jahrhundert in Beständen gelagert waren. Obwohl nun diese Proben aus einer Zeit stammen, in der man bezüglich der Reinigung von Cellulosenitraten nicht über das heute vorliegende Wissen verfügte, hatten sie sich dennoch so gut gehalten, dass die sorgfältige Prüfung keinerlei Anhaltspunkte lieferte, aus welchen auf eine verminderde Haltbarkeit hätte geschlossen werden können.

Auch die Untersuchungen von Sir Frederik Abel aus dem Jahre 1867 zeigen, dass schon damals, unter Benutzung des Verfahrens von v. Lenk, Schiesswollen von grosser Stabilität gefertigt werden konnten. Die in ungefähr derselben Zeit ausgeführten Untersuchungen der französischen Chemiker Pelouze und Maurey, welche auch mit Material arbeiteten, welches nach dem Lenk'schen Reinigungsverfahren dargestellt war, ergaben allerdings viel ungünstigere Resultate.

Man weiss nun heute, dass das v. Lenk'sche Verfahren auch mit der Verbesserung durch Abel nicht bei allen Nitrocellulosen genügt, dass namentlich nicht bei allen Nitrocellulosen, welche mit hoch concentrirten Säuren erhalten werden können, durch dieses Reinigungsverfahren der höchst erreichbare Stabilitätsgrad erzielt wird. Es lehrt aber auch weiter die Geschichte der Schiesswoll-industrie, dass selbst bei Anwendung der mannigfach verbesserten neueren Methoden zur Fertigung von Schiesswolle oft noch Zweifel bleiben, ob das gewünschte Ziel auch wirklich erreicht worden ist, dass man also unsicher ist in der Beurtheilung, ob und bis zu welchem Grade das fertige Product haltbar ist.

Es sind bis in die neuere Zeit häufig von Fachleuten frisch gefertigte Schiesswollen als hinsichtlich der Stabilität nicht genügend bezeichnet worden, welche sich dann bei der Lagerung tadellos verhielten, und auch der umgekehrte Fall muss öfters vorgekommen sein, wie man aus den theilweise verdorbenen Schiesswollen, welche aus lagernden Pro-

ducten ab und zu zur Untersuchung kommen, schliessen muss.

Diese Thatsachen drängen die Frage auf, ob es denn nicht möglich ist, mit den bis jetzt bekannt gewordenen Hülftsmitteln von vorne herein jederzeit festzustellen, ob eine beliebige, nach bestem Wissen sorgfältig gefertigte Nitrocellulose langjähriges Aufbewahren unter normalen Bedingungen vertragen werde oder nicht.

An der Hand einer kurzen Darlegung des Wesens der gebräuchlichen Prüfungsmethoden soll gezeigt werden, dass und inwiefern diese Methoden für die Entscheidung der Frage der Stabilität mangelhaft sind. Diese Darlegung wird das Bedürfniss nach Beschaffung einer neuen, wohlbegündeten, zuverlässigen Stabilitätsprüfung ergeben. Die zu diesem Ziele unternommenen Untersuchungen sind Gegenstand dieser Arbeit.

Die zur Zeit üblichen Verfahren zur Prüfung der Stabilität von Nitrocellulose gleichen sich darin, dass sie den zu untersuchenden Sprengstoff auf eine beträchtlich über der normalen liegende höhere Temperatur erhitzen und die Erscheinungen vermerken, welche die entbundenen nitrosen Dämpfe entweder auf einem Reactionspapier hervorrufen oder dem blossem Auge darbieten. Nur in ihrer Ausführungsform, nicht ihrem Wesen nach, sind die einzelnen Untersuchungsmethoden von einander unterschieden.

In der ältesten, der weitverbreiteten Abel'schen „Testprobe“³⁾, gilt die Zeit, welche zwischen der Einsetzung der Probe in das erhitze Wasserbad (früher auf 65,5° C., jetzt meist höher) und dem Auftreten der ersten Spur von Braufärbung an dem mit Jodkaliumstärke imprägnirten Reagonspapier verfliesst, als Maass für die Beurtheilung der Stabilität des Explosivstoffes.

Guttmann hat diese Probe zuverlässiger zu gestalten gesucht⁴⁾, indem er als Indicator für die Anwesenheit nitroser Dämpfe nicht Jodkaliumstärkepapier, sondern mit Diphenylaminlösung getränktes Papier empfiehlt.

Eine besonders in Deutschland gebräuchliche Abänderung der Abel'schen Testprobe besteht darin, an Stelle von Jodkaliumstärkepapier Jodzinkstärkepapier zu verwenden. Die Probe wird hierdurch empfind-

³⁾ Untersuchungen über die Schiessbaumwolle von Fr. Abel in den Transactions of the Royal Society for 1866, p. 269—308; Guttmann, Industrie der Explosivstoffe 1895, 649 ff.

⁴⁾ Die chemische Stabilität von Nitrokörper-Explosivstoffen von Oskar Guttmann, Vortrag, gehalten in der Society of Chemical Industry in London am 5. April 1897; Dingler's Polyt. Journ. Bd. 304, 37.

licher, zumal da auch die Temperatur des Testbades höher (80° C.) ist.

Unter der Voraussetzung, dass die Färbung des Reactionspapiers von abgespaltenen Stickstoffsauerstoffverbindungen herrührt, erfahren wir durch diese Untersuchungsmethoden zunächst nur, ob und wann unter den gegebenen Umständen bei der untersuchten Nitrocellulose eine Zersetzung beginnt, nicht aber, ob und wie sie sich fortsetzt. Gerade diese letztere Frage dürfte für die Beurtheilung der Haltbarkeit von Sprengstoffen von hoher Bedeutung sein, wenn man erwägt, dass von zwei vorliegenden Sprengstoffproben die eine Beimischungen enthalten kann, die sich schon sehr bald zersetzen, deren Menge oder Beschaffenheit aber nicht hinreicht, um durch ihre Veränderung die Zersetzung der Hauptmenge des untersuchten Explosivstoffes einzuleiten, während die andere vielleicht durch Beimischungen anderer Natur verunreinigt ist, die sich erst später zu zersetzen anfangen, dann aber wegen ihrer Menge oder Beschaffenheit von höchst verderblichem Einflusse auf das Ganze sein können.

Von solchen Erwägungen geleitet, hat Hess⁵⁾ sich bemüht, nicht allein eine Abspaltung von nitrosen Dämpfen mit Hilfe von Jodkaliumstärkelösung nachzuweisen, sondern auch deren langsamere oder raschere Entwicklung während einer längeren Zeit zu verfolgen. Er leitete einen reinen trockenen Luftstrom über die auf 70° C. erhitze Nitrocellulose und dann, nachdem sich dieser mit den flüchtigen Zersetzungsproducten beladen hatte, in eine verdünnte Lösung von Jodkaliumstärkekleister. Hess beobachtete in 5 Stadien und bezeichnete als erstes den Augenblick der Wahrnehmung der ersten Spur eines farbigen Ansatzes um die Einströmungsöffnung der Luft, als zweites den Moment, wo der farbige Ring sich vollkommen geschlossen hat und deutlich sichtbar geworden ist, als drittes jenen Zeitpunkt, in welchem die Färbung sich der gesamten Jodflüssigkeit mittheilt, als viertes, wenn die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit in Schichten von etwa 5 cm Dicke verliert, und als fünftes die Entzündung oder Explosion des Präparates selbst.

Hoitsema⁶⁾ ermittelt die Stabilität in der Weise, dass er Nitrocellulose in einem

⁵⁾ Über die chemische Beständigkeit von Explosivstoffen von Filipp Hess, in den Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens 1879, 345; Dingler's Polyt. Journ. 234, 43.

⁶⁾ Über die Stabilität von Schiesswolle und rauschschwachem Pulver von C. Hoitsema, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 705.

constanten Bade $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt und dann kurze Zeit einen trocknen Kohlensäurestrom durchbläst. Ein vorgelegter Ppropfen Glaswolle, welcher mit Diphenylamin-Schwefelsäurelösung (nach Guttmann) betupft ist, giebt durch Blaufärbung des betupften Theiles der Glaswolle auf höchst empfindliche Art die erste Spur einer Entwicklung nitroser Dämpfe an. Indem man diese Bestimmung bei jedesmal um 10° niedrigeren Temperaturen wiederholt, erreicht man endlich den Punkt, wo die Reaction ausbleibt.

Der Übelstand, dass solche Testreactionen auf der einen Seite so empfindlich sind, dass sie schon Zersetzung nachweisen, welche für die Frage der Haltbarkeit von Nitrocellulose ganz belanglos sein können, dass sie auf der anderen Seite durch verschwindend kleine Mengen geeigneter Zusätze zu den Explosivstoffen sehr leicht verdeckt werden können und dann ganz unbrauchbar werden, gab Veranlassung, nach gröberen Methoden zu suchen, um zuverlässigere Anhaltspunkte für die Beurtheilung des successiven Zerfalls einer Nitrocellulose zu gewinnen⁷⁾.

Eine angeblich von Vieille herrührende Probe ist im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass trockne Nitrocellulose gemeinsam mit blauem Lackmuspapier in einem verschlossenen Glasrörchen auf 110° C. erhitzt wird. Man beobachtet, wann der nach besonderer Vorschrift gefertigte Lackmuspapierstreifen eine violette, blaurothe, rosa und schliesslich deutliche rothe Färbung annimmt.

Als „Stabilitätsmethode bei 135° “ bezeichnet man eine Versuchsanordnung, wobei die zu prüfende Nitrocellulose in einer lose verschlossenen Glaskugel einer Temperatur von 135° C. ausgesetzt wird; die Zeit, nach welcher die ersten Dämpfe sichtbar werden und die Schnelligkeit, mit welcher sie sich verstärken, dienen als Maass für die Beurtheilung der Haltbarkeit des Präparates.

Eine ähnliche, erheblich längere Zeit in Anspruch nehmende Prüfungsweise wurde von Simon Thomas empfohlen⁸⁾. Sie besteht darin, dass eine Probe der zu prüfenden Nitrocellulose in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen geschlossenen Probiröhre in

⁷⁾ Prüfungsmethoden chemisch-technischer und sprengtechnischer Natur für die verschiedenen Kategorien der Explosivstoffe, von Julius Zigall, Vortrag auf dem III. internationalen Congress für angewandte Chemie zu Wien 1898; Chem.-Ztg. 1898, 849.

⁸⁾ Die Stabilitätsproben der Schiessbaumwolle und der rauchlosen Pulversorten von J. C. A. Simon Thomas, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 1027.

einem Ölbad auf eine genau einzuhaltende Temperatur, welche in der Nähe von 100° C. liegt, während 8 Stunden täglich erhitzt wird, wobei die Proben während der Anwärmung und Abkühlung in dem Bade verbleiben, und schliesslich die Zeit notirt wird, nach welcher rothbraune Dämpfe auftreten.

Ihrem Wesen nach schliesst sich an diese Prüfungsarten die bekannte „Verpuffungsprobe“ an, bei welcher die gewählte Temperatur nicht constant bleibt, sondern langsam und regelmässig von 100° C. ab gesteigert wird, so lange bis die eingesetzte Nitrocellulose verpufft.

Alle diese Haltbarkeitsprüfungen für Nitrocellulose unterliegen, wie man seit längerer Zeit weiß, einer Reihe von störenden Einflüssen, an denen auch die Individualität des Beobachtenden ihren Anteil hat. Entweder sind es Zusätze zu dem Explosivstoff, welche die Probe verschleieren — so Quecksilber die Testprobe durch Bindung des freien Jods —, oder dem individuellen Urtheil wird ein weiter Spielraum gelassen — wie bei der Stabilitätsprobe und ähnlichen Bestimmungsmethoden. Sie geben ferner keinen Aufschluss über den Gehalt einer Nitrocellulose an instabilen Substanzen und gestatten darum nur in mangelhafter Weise, während der Fabrikation ein Product bezüglich seiner Qualität so festzulegen, dass man angeben könnte, um wie viel eine Nitrocellulose durch einen bestimmten Reinigungsprocess besser geworden ist. Zu den angeführten Nachtheilen gesellt sich der Zweifel, dass man nicht ermessen kann, in wie weit die bei Temperaturen von $65-135^{\circ}$ C. sich abspielenden Prüfungen Zuverlässiges über die Lagerbeständigkeit der Nitrocellulose bei gewöhnlicher Temperatur auszusagen vermögen. Obwohl anzunehmen ist, dass bei höherer Temperatur sich vollziehende Zersetzung von Nitrocellulose auch bei niederen Temperaturen in gleicher Weise, nur in längerer Zeit, verlaufen werden, so ist doch ein solcher Parallelismus zur Zeit nicht erwiesen⁹⁾. Gemäss dem Stande unserer bisherigen Kenntniß giebt es schlechterdings keinen anderen sicheren Weg, die Haltbarkeit der Nitrocellulose zu beurtheilen, als sie Jahre lang zu lagern bei den in Betracht kommenden Temperaturen und einfach abzuwarten, ob Zersetzung erfolgt oder ob sie sich sonst wesentlich verändert. Es bedarf

⁹⁾ Guttmann giebt a. a. O. an, dass sich das Verhältniss zwischen Temperaturhöhe und Zeitdauer bis zum Eintritt der Wärmeprobe für alle Explosivstoffe in Form einer geometrischen Progression ausdrücken lasse.

keiner Rechtfertigung, dass man in der Mehrzahl der Fälle auf den Ausgang einer so langwierigen Stabilitätsuntersuchung nicht warten kann.

Aus allen diesen Gründen war die Aufstellung einer neuen Prüfungsmethode erwünscht, welche an sich gewährleistet, dass ihre Ergebnisse, soweit sie nothwendig bei höherer Temperatur gewonnen werden müssen, mit dem Charakter und dem Verhalten der Nitrocellulose bei mässigen Temperaturen in einem ursächlichen Zusammenhange stehen. Es musste untersucht werden, ob sich der Grad von Stabilität der Nitrocellulose, welcher mit Sicherheit erst nach einer vielleicht 25 jährigen Beobachtung des Sprengstoffes beurtheilt werden könnte, wiederspiegelt in ihrem Verhalten bei höherer Temperatur, indem man Nitrocellulosen, deren Lebensgang genau bekannt war, unter systematisch ausgewählten verschiedenen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen zersetzt und sich dabei auf Vorgänge stützte, welche quantitativ verfolgbar waren. Alle bisherigen Prüfungsmethoden haben bezüglich ihrer Zuverlässigkeit in erster Linie deshalb unvollkommen entsprochen, weil ihnen eine quantitative Grundlage fehlt, und selbst da, wo nach dieser Richtung der erste Schritt unternommen wurde, gebrach es an einer genügend breiten und sicheren Basis sowohl hinsichtlich der Methode wie des Untersuchungsmaterials, um die Frage der Instabilität von Nitrocellulose mit Aussicht auf Erfolg in Angriff zu nehmen.

II.

Die quantitative Prüfungsmethode und ihre Resultate in Beziehung zu dem Werdegange der Nitrocellulose.

Von einer neuen, vorstehenden Forderungen Rechnung tragenden Methode zur Ermittelung der Stabilität von Nitrocellulose muss demnach verlangt werden, dass:

1. ihre Ergebnisse in zahlenmässiger Beziehung zu dem Lebensgange der Nitrocellulose von der Baumwolle und Nitrirsäure an bis zum fertigen Nitroproduct stehen;

2. dass die bei verschiedenen Prüfungstemperaturen gewonnenen Resultate sich durch irgend ein feststellbares zahlenmässiges Verhältniss mit einander verknüpfen lassen.

Nachdem mehrere Arten der quantitativen Zersetzung von Nitrocellulose darauf hin geprüft worden waren, ob und wie man das bei der Zersetzung sich abspaltende Stickstoffquantum zur Haltbarkeitsbestimmung verwerthen könne, blieb man bei der folgenden als der vorläufig zweckmässigsten Methode stehen.

Als zersetzendes Agens wurde lediglich eine hinreichende Temperaturerhöhung eingeführt. Man ging dabei von der Annahme aus, dass in den vorkommenden Fällen von Zersetzung in erster Linie locale Temperaturerhöhungen wirksam seien, indem diese den Zerfall der nicht stabilen Nitrocellulose veranlassen. Für den vorliegenden Zweck war es ausserdem von Vortheil, dass man durch Vermittelung genau innegehaltener höherer Temperaturen die Zersetzung selbst mit Sicherheit einleiten, dass man ihre Schnelligkeit regeln und den Grad der Zersetzung in zweckentsprechenden Grenzen halten konnte.

Die zu prüfende Nitrocellulose wurde im trocknen Zustande auf eine bestimmt gegebene Temperatur erhitzt, bei welcher sie sich langsam zersetzen muss; in der Regel wurde hierfür eine Temperatur von 135° C. gewählt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass der Versuchszweck erreicht wird, wenn man die Erhitzung bei dieser Temperatur bis auf 4 Stunden Dauer ausdehnt, nach welcher Zeit nur ein Bruchtheil des vorhandenen Stickstoffs ausgetrieben ist. Tiefere Temperaturen, 130° , 120° und auch höhere, 150° , sind gleichfalls versucht worden, doch erschien 135° als die für den vorliegenden Zweck geeignete Temperatur. Die stickstoffhaltigen flüchtigen Spaltungsproducte werden in dem Maasse, als sie sich bilden, durch einen Kohlensäurestrom über glühendes Kupfer geleitet, hier zu Stickstoff reducirt und dieser in einem graduirten Rohre aufgefangen, welches in bestimmten Zeitschnitten die erhaltenen Gasvolumina abzulesen gestattet. Die Anordnung des Apparates ist aus anliegender Abbildung (Fig. 1) ersichtlich. Zur Untersuchung diente jedesmal $2\frac{1}{2}$ g trockne Nitrocellulose, welche sich in einem mit aufgeschliffenem Tubus und Vorwärmeschlange versehenen Glasmärschchen *a* von 15 mm Weite und 10 cm Höhe befand und darin auf eine Höhe von 50 mm zusammengedrückt wurde. Vor Beginn des Versuches wurde die Luft aus dem Apparate durch einen langsam Strom von trocknem gereinigtem Kohlensäuregas verdrängt. Aus dem Entwicklungsgefäß kommend, durchstrich dieser zunächst die Vorwärmeschlange, dann von unten nach oben die Nitrocelluloseschicht und wurde schliesslich in starker Natronlauge absorbirt. War auf diese Weise die Luft aus dem Apparate und auch aus der Nitrocellulose so weit als möglich verdrängt, dann wurde das mit Nitrocellulose beschickte Röhrchen in ein auf die bestimmte Temperatur erhitztes Ölbad *b* eingetaucht, der Kohlensäurestrom passend geregelt und

die Temperatur des Ölbades durch eine geeignete Rührvorrichtung constant erhalten. Um sich vor den Folgen der zu erwartenden und tatsächlich wiederholt vorgekommenen Explosionen zu schützen, war der erhitze Theil des Apparates von einem Kasten *A* mit Wänden aus Eisenblech und starkem Glase umgeben. Als wichtig für das Gelingen der Untersuchungen wurde erkannt, dass sich die sauren Spaltungsproducte an keiner Stelle des Apparates condensiren konnten; auch waren die Glasrohrenden, so weit es sich als nothwendig erwies, auf einander geschliffen.

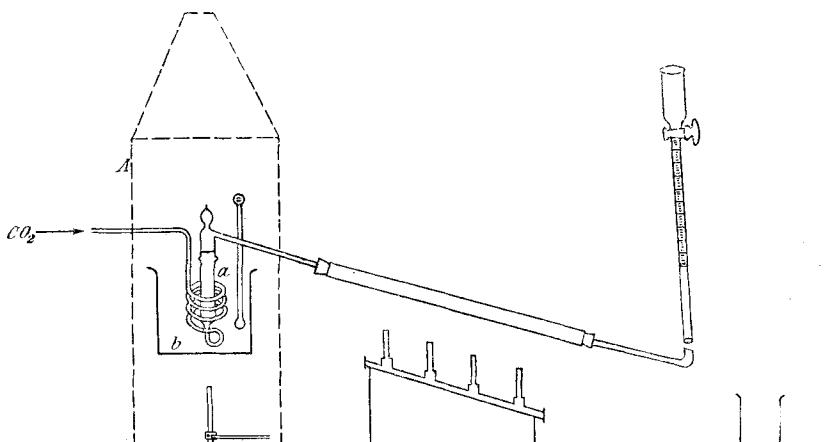


Fig. 1.

Neben der Zersetzungsmethode war von Bedeutung die Auswahl eines Untersuchungsmaterials, dessen gesammte Eigenschaften nach bestimmten Grundsätzen abgestuft waren — ganz ohne Rücksicht darauf, ob das Material für irgendwelche Betriebszwecke wichtig sei —, um einen Anhalt dafür zu bekommen, in wie weit Änderungen in der Natur der Nitrocellulose ihr Verhalten bei höherer Temperatur beeinflussen.

Da nach bisherigen Erfahrungen die Eigenschaften der Nitrocellulosen nach Stickstoffgehalt, Löslichkeit etc. in erster Linie durch die Zusammensetzung der Nitrirsäure bestimmt werden und diese ihrerseits charakterisiert ist durch ihren Gehalt an Wasser und durch das Verhältniss, in welchem H_2SO_4 zu HNO_3 stehen¹⁰⁾, so erschien es zweckmässig, sich bei Auswahl eines passenden Nitrocellulosematerials hauptsächlich

¹⁰⁾ In einem Aufsatze des Mém. des poudres et salp. Bd. 10, werden die Eigenschaften der Nitrocellulose abgeleitet aus dem Werthe der „Charakteristik μ“, einer Grösse, welche man erhält, wenn man die Zusammensetzung der Nitrirsäure in molekularen Verhältnissen ausdrückt (das Äquivalent der Salpetersäure gleich 1 gesetzt) und die Verhältoisszahl für Wasser abzieht von der Summe der Verhältniszahlen für beide Säuren.

von diesen Factoren leiten zu lassen. Um systematisch vorzugehen und um die umfangreiche Untersuchung auf das Wichtigste zu beschränken, sind als Nitrirsäuren gewählt worden:

$$4 \frac{1}{1}; 4 \frac{3}{1}; 9 \frac{1}{1}; 9 \frac{3}{1}; 14 \frac{1}{1}; \\ 14 \frac{3}{1}; 19 \frac{1}{1}; 19 \frac{3}{1}.$$

Zur Erläuterung dieser Formeln diene folgende Bemerkung:

Die für Zwecke der Fabrikation von Nitrocellulosen angewandten Nitrirsäuren setzen sich bekanntlich zusammen aus

Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4), Salpetersäurehydrat (HNO_3) und einer durch die Concentration der Nitrirsäure gegebenen Menge Wasser (H_2O)¹¹⁾. Beträgt beispielsweise letztere 4 Proc. und ist das Gewichtsverhältniss zwischen H_2SO_4 und HNO_3 wie 3 : 1, so kann die Zusammensetzung der Nitrirsäure kurz und charakteristisch bezeichnet werden durch die Formel $4 \frac{3}{1}$. Die entsprechende procentische Zusammensetzung der Nitrirsäure würde sein:

H_2SO_4	72 Proc.
HNO_3	24 "
H_2O	4 "
zusammen 100 Proc.	

In gleicher Weise sind die anderen Formeln zu deuten.

Die mittelst der acht ausgewählten Nitrirsäuren hergestellten Nitrocellulosen wurden nach sorgfältig aufgestelltem Programme systematisch gewaschen, gekocht, mit Zusätzen behandelt u. s. w. und jedes einzelne dieser

¹¹⁾ Von geringen, quantitativ nicht in Betracht kommenden accessorischen Bestandtheilen der Säuren, wie niederer Oxyden des Stickstoffs und mineralischen Verunreinigungen, konnte abgesehen werden.

verschiedenen Stadien der quantitativen Prüfungsmethode unterworfen.

Als Rohstoff für alle Nitrocellulosen, welche die Bearbeitung der vorliegenden Aufgabe erforderlich machte, diente eine Baumwolle, die in ihrer Beschaffenheit den üblichen Ansprüchen der Schiesswollindustrie genügte. Nur ausnahmsweise, um den Einfluss des Ausgangsmaterials selbst kennen zu lernen, wurde auf eine noch nicht chemisch behandelte Baumwolle zurückgegriffen. Als diese Untersuchungen begannen, war man noch nicht in der Lage zu beurtheilen, in wie weit die chemische Vorbehandlung, welche eine Baumwolle vor ihrer Nitrirung erfahren hat, auf die Menge des beim Erhitzen ihres Nitrirungsproductes sich abspaltenden Stickstoffs von Einfluss sein könne. Es sind deshalb sämmtliche Nitrirungen mit einer möglichst gleichmässigen Baumwolle hergestellt, so dass anzunehmen ist, dass die mit den vorliegenden Nitrocellulosen erzielten Resultate als wenigstens unter sich vergleichbar gelten können. Die Resultate der Untersuchungen über den Einfluss, welchen die Wahl verschiedenartigen oder verschieden gereinigten Cellulosematerials auf die Stabilität der Nitroproducte ausübt, sind Gegenstand einer besonderen Arbeit.

Man nitrirte in einer Nitrircentrifuge bei 15 bis 20° C. 1 Stunde lang mit einem Säureverhältniss von 1 : 50¹²⁾. Nach je 10 Minuten Nitrirdauer wurde das Nitrirgut durchgearbeitet, um locale Erhitzung möglichst zu vermeiden. Hierauf wurde die Nitrirsäure abgelassen und das Nitrirgut bei grösster Tourenzahl der Centrifuge so weit wie üblich ausgeschleudert¹³⁾. Man wusch in einem geeigneten Behälter mit mindestens der 100 fachen Menge kalten Wassers und erneuerte dasselbe 8 Tage hindurch. Darauf erst wurde das gewaschene Nitrirgut ohne irgend welche Zusätze und ohne Erneuerung des Wassers bis zu einer Faserlänge von etwa 2 mm geschnitten und in einem anderen Gefäss 8 Tage hindurch mit kaltem Wasser gewaschen, schliesslich abgeschleudert.

Dieser so vorbereitete, sehr gut aber nur

¹²⁾ Andere Nitrirtemperaturen, Nitrirdauer und Säureverhältnisse wurden vorläufig nicht berücksichtigt, um das Arbeitsgebiet übersehbar zu halten.

¹³⁾ Bekanntlich ist es für das Resultat von Bedeutung, mit welcher Centrifugalgeschwindigkeit ausgeschleudert wird. Die zur Verfügung stehende kleine Nitrircentrifuge von Selwig und Lange in Braunschweig macht normal 1600—1700 Umdrehungen pro Minute; die Centrifugalkraft am Trommelmumfange entspricht hierbei der einer Grossbetriebs-Centrifuge von 850 mm Durchmesser mit 1000 Umdrehungen pro Minute (etwa 40 m Umsfangsgeschwindigkeit pro Sec.).

kalt gewaschene Mahlbrei bildete den Ausgangspunkt für die Mehrzahl von den untersuchten Stadien der Reinigung. Handelte es sich beispielsweise um Herstellung gekochter Nitrocellulose, so wurde er in einem emaillirten eisernen Kessel mit destillirtem Wasser unter Zusatz von 10 Proc. der Nitrocellulose an gefälltem kohlensauren Kalk gekocht, ohne Erneuerung, nur unter Ergänzung des während der vorgeschrivenen Kochdauer verdampfenden Wassers. Die entstandene braune Brühe wurde abgegossen und das Nitrirgut mit destillirtem Wasser 48 Stunden lang bis zum Verschwinden des kohlensauren Kalks kalt nachgewaschen, geschleudert und bei nicht über 40° C. auf Filtrirpapier getrocknet.

Von allen hergestellten Nitrocellulosen ermittelte man die chemischen Eigenschaften, soweit solche sich charakterisiren lassen, durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes, der Löslichkeit in Ätheralkohol u. s. w. Ferner unterwarf man alle Muster den üblichen Beständigkeitstests. Indem man schliesslich sämmtliche Proben auf Stickstoffabspaltung nach der quantitativen Methode untersuchte, gelangte man in den Besitz eines sehr umfangreichen Zahlenmaterials, aus welchem Folgerungen bezüglich der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Nitrocellulosen gezogen werden können.

Als von Bedeutung für die Beständigkeit der Nitrocellulose bei einer Temperatur von 135° C. erschienen, außer der Beschaffenheit der Baumwolle, die Zusammensetzung der Nitrirsäure und das Reinigungsverfahren; es sind demgemäß diese Factoren zunächst geprüft worden.

Dass gesetzmässige Beziehungen zwischen der Fertigungsart der Nitrocellulose und ihrer Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen existieren, war bereits bekannt. Untersuchungen von Dr. Brunswig¹⁴⁾, in welchen systematisch nitrirte und gereinigte Nitrocellulose mit Hülfe der älteren qualitativen Untersuchungsmethode bei 135° C. auf ihre Stabilität geprüft wurden, haben gezeigt, dass die Zeidauer bis zum ersten Sichtbarwerden der bei höherer Temperatur abgespaltenen gefärbten Stickstoffverbindungen eine Function der chemischen Zusammensetzung der Nitrirsäure ist.

Vorliegende quantitative Untersuchungen bestätigen dieses Resultat dahin, dass die Menge des unter der Einwirkung einer Temperatur von 135° C. abgespaltenen Stickstoffs eine Function der Nitrirsäure ist. Man erkennt deutlich folgende Beziehungen:

¹⁴⁾ Nach mündlicher Mittheilung.

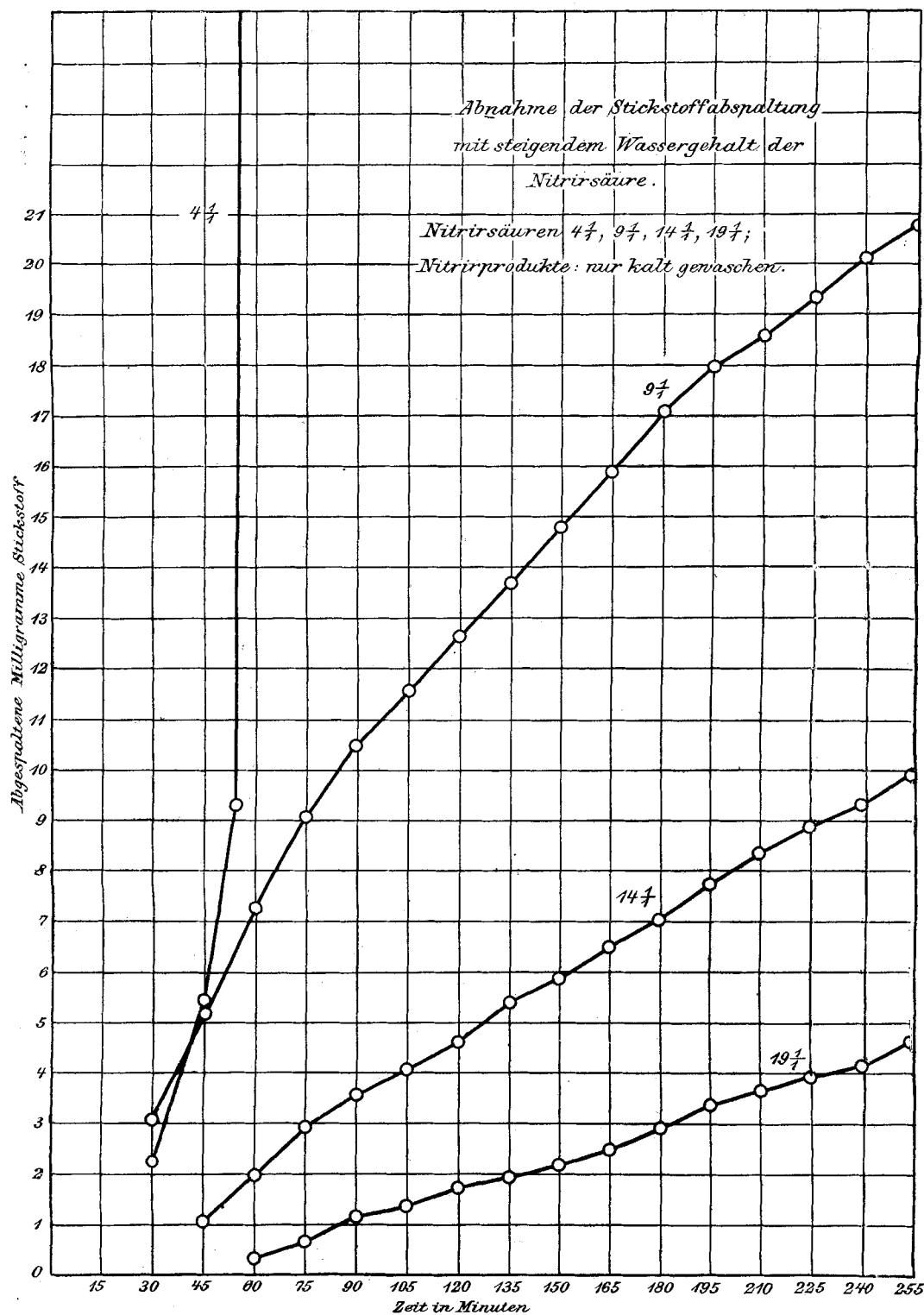


Fig. 2.

1. Unter sonst gleichen Bedingungen und gleichem Verhältniss von Schwefelsäure zu Salpetersäure nimmt die Geschwindigkeit der Abspaltung von Stickstoff ab mit steigendem Wassergehalt der Nitrisäure.

Als Beleg für die zwischen Nitrisäure und dem nur kalt gewaschenen Nitrirproduct hierbei obwaltenden Verhältnisse ist Fig. 2 angefügt. Aus ihr ergiebt sich, wie ausserordentlich verschieden die Widerstandsfähig-

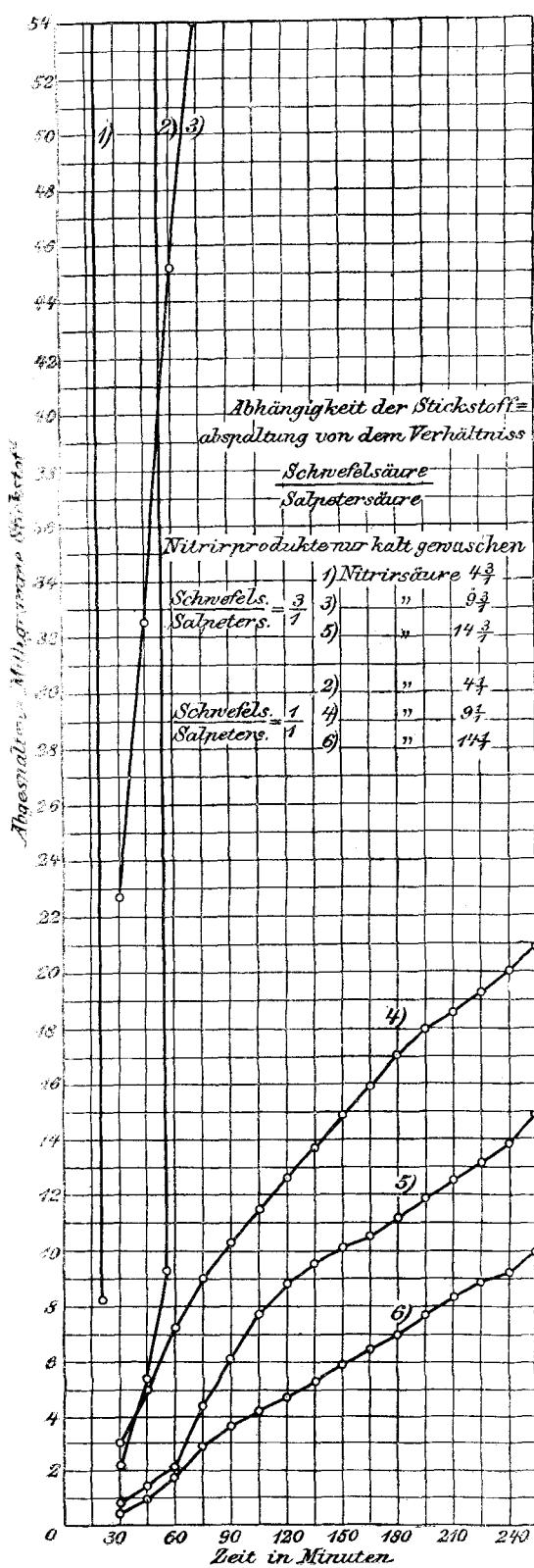


Fig. 3.

keit der Nitrocellulosetypen $19\frac{1}{1}$ und $14\frac{1}{1}$ von $9\frac{1}{1}$ und $4\frac{1}{1}$ ist, wenn man die nur kalt gewaschenen Wollen zu Grunde legt. Während die Wolle $4\frac{1}{1}$ nach wenig Minuten explodirt, ist die Wolle $19\frac{1}{1}$ ein Product, welches, wie weiter unten gezeigt wird, schon nahezu den höchst erreichbaren Grad der Haltbarkeit nach unserer Prüfungsmethode erreicht hat.

2. Bei sonst gleichen Bedingungen und gleichem Wassergehalt der Nitrirsäure ist die Geschwindigkeit der Abspaltung von Stickstoff abhängig von dem Verhältniss von Schwefelsäure zu Salpetersäure und zwar durchweg in dem Sinne, dass eine Vermehrung der Schwefelsäure die Abspaltung beschleunigt.

Die Diagramme auf Figur 3 erläutern das hier Gesagte an nur kalt gewaschener Nitrocellulose im Bezug auf die Verhältnisse Schwefelsäure = $\frac{1}{1}$ und Salpetersäure = $\frac{3}{1}$.

Der Vergleich der Figuren 4 und 5, wie hier voreifend bemerkt sei, lässt die gleiche Regelmässigkeit erkennen bei den unvollkommen gereinigten Nitrocellulosen, welche mit relativ wasserarmen Säuren dargestellt sind.

Schon aus dem bisher in Bezug auf wenig gereinigte Nitrocellulose Mitgetheilten ersieht man, dass die Geschwindigkeiten, mit welchen die von verschiedenen Säuren stammenden Nitrocellulosen Stickstoff abspalten, wenn sie auf eine gleich hohe Temperatur erhitzt werden, charakteristisch verschieden sind und zwar verschiedener, als man nach den sonstigen Eigenschaften, wie insbesondere ihrem Stickstoffgehalte, erwarten sollte (vergl. hierüber das Weitere unter III). Alle bisher behandelten Nitrocellulosen waren nur kalt gewaschen, um den Einfluss eines gründlicheren Reinigungsverfahrens auf die Resultate vorläufig auszuschalten. Zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der Nitrirungsproducte kann man sich vorstellen, dass neben der Nitrirung durch gleichzeitige andere Reactionen, ausser den Nitraten der Cellulose, im Säurebade Nebenproducte von anderer Zersetzungstemperatur erzeugt werden, deren Menge und Beschaffenheit sich stetig ändert, entsprechend den Änderungen der Nitrirsäure selbst. Dass solche Nebenproducte thatsächlich durch Behandlung von Substanzen, wie Glycerin, Cellulose etc., mit Salpetersäure entstehen, ist nachgewiesen¹⁵⁾.

¹⁵⁾ Will und Lenze, Über die Nitrirung von Kohlehydraten, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 68. — Berthelot, Bemerkungen über die Zersetzung der

Während es aber beispielsweise in der Fabrication und Reinigung von Nitroglycerin möglich ist, bei fortgesetzten Wäschchen schon mit kaltem Wasser zum Ziele zu kommen, versagt in der Regel dieser Weg bei der Nitrocellulose, wahrscheinlich weil hier die miterzeugten Nebenproducte sowohl in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich sind. Erst

Nitrirsäure, durch kalte Wäschchen beseitigt werden.

3. Untersucht man Nitrocellulose, welche andauernd mit Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Kalk zum Zwecke der Bindung freiwerdender Säure gekocht worden ist, auf ihr Verhalten bei 135° C., so zeigt sich ausnahmslos, dass mit wachsender Kochdauer

Abnahme der Stickstoffabspaltung mit wachsender Kochdauer.

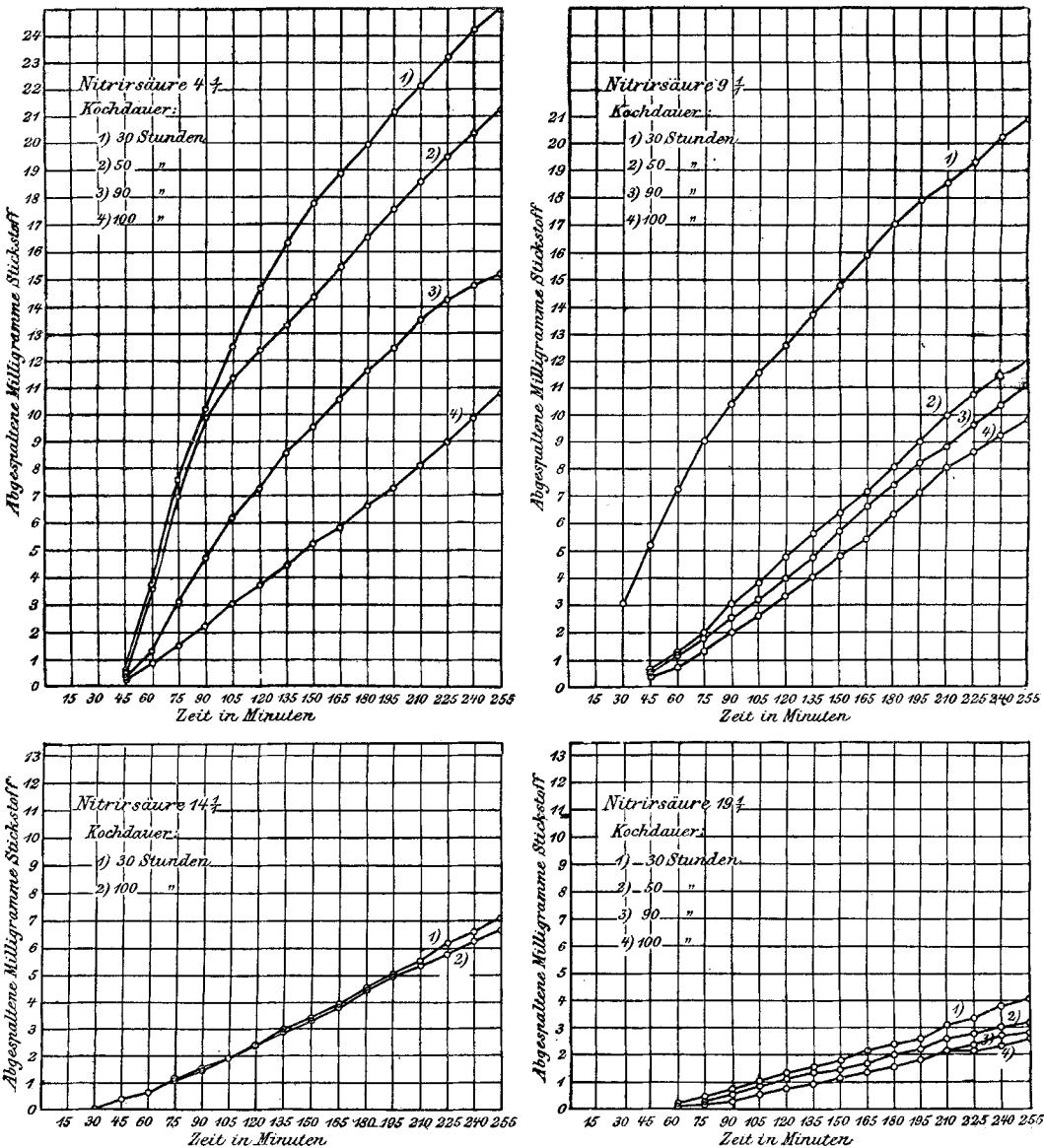


Fig. 4.

bei geigneter Behandlung, etwa unter einer andauernden zersetzenen Einwirkung einer genügend hohen Temperatur, werden diese Substanzen wasserlöslich und können dann, gleich wie Spuren etwa vorhandener freier

Salpetersäureester und des Nitroglycerins durch Alkalien und über die relative Beständigkeit der Sprengstoffe, Compt. rend. 131, 521.

die Geschwindigkeit der Abspaltung von Stickstoff abnimmt (Figur 4 und 5). Dabei ergibt sich eine bemerkenswerthe Regelmässigkeit:

4. Alle gekochten Nitrocellulosen neigen bezüglich der Geschwindigkeit, mit welcher sie Stickstoff abspalten, einem Grenzzustande zu, in welchem

weiteres Kochen keine wesentliche Verringerung der Abspaltung von Stickstoff zur Folge hat. Dieser Grenzzustand wird um so schneller erreicht, je höher der Wassergehalt der Nitrirsäure ist und je weniger die Schwefelsäure gegenüber der Salpetersäure überwiegt. Der Grenzzustand ist graphisch dadurch charakterisiert, dass die

gleicher Zersetzungskurve enthalten sind. Der weitere Verlauf der Zersetzungskurve, nachdem solche leichter zersetzbaren Substanzen abgespalten sind, erweist sich, soweit bis jetzt Versuchsmaterial vorliegt, als ebenfalls gradlinig und als frei von Sprüngen. In einem Versuche wurde die Abspaltung bis zu etwa $\frac{3}{4}$ des ursprünglich vorhandenen Stick-

Abnahme der Stickstoffabspaltung mit wachsender Kochdauer.

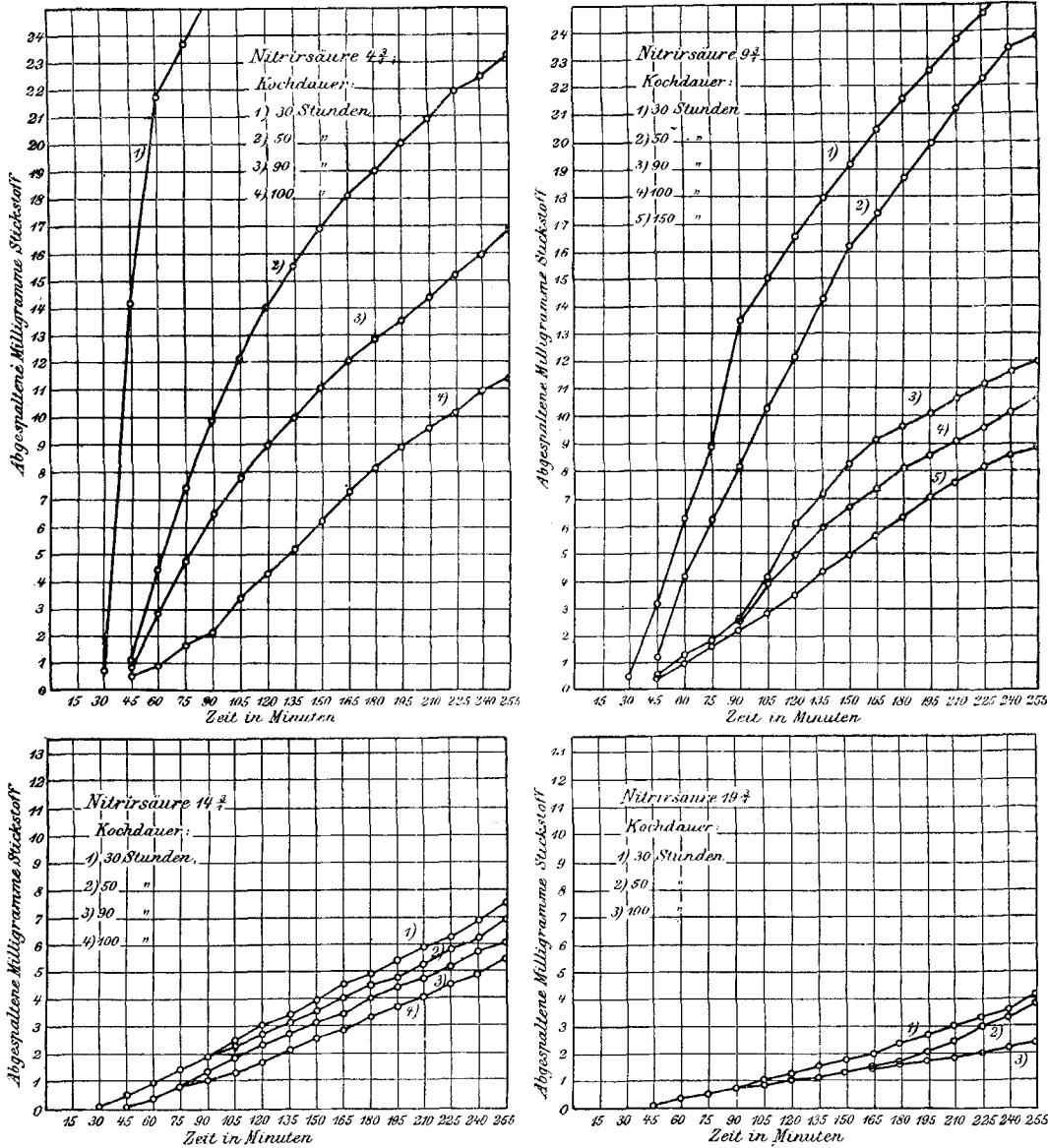


Fig. 5.

ihm darstellenden Diagramme innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler nahezu gradlinigen Verlauf nehmen, während bei weniger gekochten Nitrocellulosen Zersetzungskurven von nicht gradlinigem, sondern gebogenem, theilweise sprunghaftem Verlauf zu Stande kommen, woraus geschlossen werden kann, dass in letzteren noch Bestandtheile von un-

stoffs fortgeführt (13 Proc. Stickstoffgehalt vermindert auf 9,4 Proc.). Der Versuch dauerte 30 Stunden. Es ist besonders hervorzuheben, dass während dieses langen Zeitraums die Abspaltung von Stickstoff in gleichen Zeiten durchaus die gleiche geblieben ist.

5. Es wurde ferner geprüft, welcher Unterschied sich ergibt, je nachdem man

die Nitrocellulose unzerkleinert oder in feingeschnittener Form verwendet. Es hat sich herausgestellt, dass der Grad der erreichbaren Stabilität, wie er sich in der Geschwindigkeit der Abspaltung von Stickstoff bei 135° darstellt, unabhängig davon ist, ob die Nitrocellulose im ungeschnittenen oder im geschnittenen Zustande gekocht wurde. Diese Thatsache stimmt nicht überein mit der allgemein verbreiteten Ansicht, dass es nicht gelingt, ungeschnittene nitrierte Wolle haltbar zu machen.

Anschliessend sind noch zahlreiche andere Reinigungsmethoden untersucht worden. Auch die verschiedenen gebräuchlichen Zusätze sind in ihrer Wirkung studirt worden. Aus den umfangreichen Resultaten soll nur hervorgehoben werden, dass sich ein geringer Sublimat- oder Quecksilberzusatz als ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat der Prüfungsmethode erwies. Die Unterschiede, welche die Curven für einerseits mit, andererseits ohne Sublimat dargestellte sonst gleiche Wollen zeigten, waren nicht wesentlich verschieden, so dass man den Reinigungsgrad auch sublimathaltiger Nitrocellulosen mit der beschriebenen Methode der Stickstoffabspaltung genügend genau feststellen konnte.

[Schluss folgt.]

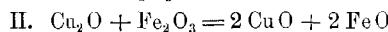
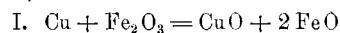
Käufliches Kupferoxyd.

Von D. Miklosich.

In Heft 24 S. 586 wurde von Dr. Paul Drawe, Görlitz, eine Arbeit veröffentlicht über Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd im käuflichen Kupferoxyd. Der Verfasser sagt in derselben, dass in der Literatur keine Angaben über die Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd im käuflichen Kupferoxyd vorliegen und bringt zugleich eine Methode in Vorschlag, die diese Lücke ausfüllen soll. Dazu möchte ich mir Folgendes zu bemerkern erlauben.

Erstens ist es in neuerer Zeit bekannt, dass metallisches Kupfer in Kupfersulfatlösung löslich ist und aus letzterer in krystallisirter Form erhalten werden kann¹⁾. Aus diesem Verhalten von metallischem Kupfer gegen Kupfersulfatlösung lässt sich unschwer eine Fehlerquelle in der ganzen Bestimmung folgern.

Zweitens lassen sich aus den beiden Gleichungen²⁾



sehr elegante technische Bestimmungsmethoden zurichten. Von allen den vielen Wegen, die zum gewünschten Ziele führen, will ich an dieser Stelle einen beispielweise betreten.

¹⁾ F. Förster u. Seidel, Zeitschrift für Elektrochemie.

²⁾ Mohr's Titrermethoden.

Da es einmal festgestellt ist, dass Kupferoxydul im käuflichen Kupferoxyd die gewünschte grüne Färbung der Glasflüsse beeinträchtigt, so wird es sich technisch wesentlich nur um eine Bestimmung von Kupferoxydul handeln. Im Sinne der oben angeführten Gleichung II ist es also nur nötig, eine gegebene Menge Eisenoxydsalz mit genau bekanntem Eisengehalt mit einer genau gewogenen Menge des fraglichen Kupferoxyds in schwefelsaurer Lösung in Umsetzung zu bringen und die entstandene äquivalente Menge Eisenoxydul mit Permanganat maassanalytisch zu ermitteln.

Am besten dürfte sich folgende Ausführungsform empfehlen: Man wiegt genau 1 g Mohr'sches Salz, welches chemisch rein leicht zu beschaffen ist, und titriert in wässriger Lösung mit Permanganat unter Zugabe von 10 ccm verd. Schwefelsäure. Nachdem Rosafärbung eingetreten, ist alles Eisen als Oxydsalz in Lösung, womit auch gleichzeitig der Titer des Permanganates festgestellt ist. Die Eisenoxydsalzlösung wird neuerdings mit 10 ccm verd. Schwefelsäure versetzt und 0,50 g des fraglichen Kupferoxyds zugegeben, welches durch schwaches Erwärmen in Lösung gebracht wird. Um die Oxydation des sich bildenden Eisenoxydulsalzes zu verhüten, nimmt man letztere Operation in einem Erlenmeyerkolben vor, welcher mit einem Bunsen'schen Ventil versehen ist. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Kölbens rasch in eine mit ca. 1 Liter luftfreiem Wasser beschickte Porzellanschale gegossen und möglichst schnell mit Permanganat zurücktitriert.

Um 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 Eisen in Oxydsalz zu verwandeln, wurden z. B. 23,4 ccm Permanganat gebraucht, mithin entspricht 1 ccm 0,006104 Eisen. Zum Zurücktitriren wurden beispielsweise 18,5 ccm Permanganat verbraucht, diese entsprechen also 0,112924 Eisen. Nach der Gleichung II sind 2 Eisen gleich 1 Kupferoxydul, aus welcher sich für letzteres in Proc. berechnet:

$$\frac{143 \cdot 0,112924 \cdot 100}{56} = 28,84 \text{ Proc.}$$

Der Rest zu 100 ist Kupferoxyd nebst den für die Färbung der Glasflüsse nicht in Betracht kommenden geringfügigen Verunreinigungen.

Kupferoxyd für die Glasfabrikation.

Von Gustav Rauter.

In Heft 24 dieser Zeitschrift (S. 586—587) befindet sich ein Aufsatz von Dr. Paul Drawe über die Ergebnisse der von ihm vorgenommenen Untersuchung von Kupferoxyd, das zum Grünfärbien von Glas benutzt werden sollte, aber nicht die gewünschte Färbung gab. Dieser Misserfolg wird einem beträchtlichen Gehalte an Kupferoxydul zugeschrieben, der das Zustandekommen der Oxydfärbung verhindert habe. Es dürfte aber wohl kaum irgendwelches gewöhnliches käufliches Kupferoxyd ganz frei von Oxydul sein. Auch ist eine solche Reinheit für Glasmacherzwecke durchaus nicht erforderlich, denn selbst bei reinem Kupferoxyd wird die Oxydfarbe nicht erzielt und eine mehr oder weniger umfangreiche Reduction zu