

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 9.

## Zur Kenntnis der Nitrocellulosen.

Von G. Lunge.

Die von mir mit Weintraub und später mit Bebie veröffentlichten Arbeiten über Nitrocellulosen (diese Zeitschr. 1899, S. 441 und 1901, S. 48) sind von O. Guttman in der „Chem. Zeitschr.“ I, S. 352 und 371 einer Besprechung unterzogen worden, die neben sehr anerkennenden Worten auch eine Reihe von Ausstellungen an jenen Arbeiten macht. Für die Anerkennung von seiten eines so bekannten und anerkannten Fachmanns im Gebiete der Sprengstoff-Industrie bin ich für mich und meine Mitarbeiter sehr dankbar. Die Ausstellungen Guttmanns glaube ich aber nicht zu verdienen oder sie doch als solche betrachten zu müssen, die im Wesen der Sache liegen und für uns unvermeidliche Dinge betreffen, und ich halte es nicht nur unserer Personen wegen, sondern auch im Interesse der Sache für notwendig, meine gegenteilige Ansicht an derselben Stelle zu begründen, wo meine früheren Arbeiten erschienen sind.

Ich hatte eigentlich vor, meine Antwort auf Guttmanns Kritik mit der Beschreibung der von mir inzwischen unternommenen weiteren Arbeiten in dem betreffenden Gebiete zu vereinigen. Ich finde aber, daß der Abschluß dieser Arbeiten sich doch noch längere Zeit hinziehen wird, und möchte daher schon jetzt auf obige Sache eingehen.

Zur Orientierung werde ich zunächst aus Guttmanns Besprechung sämtliche uns vorgeworfene Dinge anführen, während ich seine lobenden und zustimmenden Äußerungen hier nicht zu erwähnen brauche.

1. Es müsse bedauert werden, daß ich keine andere Kenntnis der auf dem betreffenden Gebiete gemachten Arbeiten, als die durch die Literatur vermittelte, zeige; manche meiner Resultate seien den meisten Fabriken schon bekannt gewesen und andere ständen im Widerspruch mit der Praxis. Es wäre also besser gewesen, wenn ich die Erfahrung der Fabriken mehr hätte zu Rate ziehen können.

2. Die von uns angewandte sogenannte „chemisch-reine Verbandwatte“ sei nicht das bestgeeignete Material für Nitrierungszwecke gewesen. Spinnereiabfall verhalte sich wegen

der starken mechanischen Behandlung anders als rohe Baumwolle. Manche Fabriken zögen sogar Papier oder Baumwoll-Lumpen vor.

3. Die von uns angewendeten Säuregemische stimmten mit den in der Praxis üblichen nicht überein. Man müsse auch beachten, was ich nicht berücksichtigt habe, daß man die Abfallsäure in den Fabriken mehrmals wiederbeleben müsse, um nicht zu teuer zu arbeiten, also bei der ursprünglichen Mischung nicht bis zu 12 Proz. Wasser hinaufgehen könne, wenn man nicht Oleum für die Wiederbelebung verwende, was nicht einwandfrei sei. Fange man mit weniger Wasser an, so habe eine zehnmalige Wiederbelebung keine Schwierigkeit.

4. Es sei verfehlt, jeden Versuch nur mit 2,5 g Baumwolle durchzuführen. Dabei kämen nicht dieselben Resultate wie im großen heraus. Die Fabriken hätten Versuche in so kleinem Maßstabe längst aufgegeben. Auch Will habe bei seinen bekannten neueren Arbeiten augenscheinlich stets 2 kg, also das 800-fache, auf einmal in Arbeit genommen.

5. Ich habe den Einfluß der Nitrierungsdauer nicht eingehend genug studiert. Die Frage bleibe offen, ob dasselbe Resultat nicht auch bei kürzerer Nitrierungsdauer als 24 Stunden hätte erreicht werden können.

6. Es erregte nach sorgfältiger Umfrage allgemeines Kopfschütteln, daß ich (mit Bebie) durch ein Säuregemisch mit 11,34 Proz. Wasser eine Nitrocellulose von 13,92 Proz. Stickstoff erhalten haben wolle, die durch bloßes Aufbewahren im Exsikkator oder unter Wasser nahezu ein halbes Prozent davon wieder verlor. Es sei schon lange bekannt, daß man im Großbetriebe bei mäßiger Verdünnung der Nitriersäuren einen allerdings nicht so hohen wie unseren höchsten, aber dennoch höheren Gehalt als denjenigen unserer „stabilen“ Endekanitrocellulose erreichen könne. Guttman selber habe in sehr großem Fabrikbetriebe Schießwolle von 13,65 Proz. (Durchschnitt nur sehr wenig darunter) hergestellt, die seines Wissens noch nach zwei Jahren vollständig stabil war. Auch habe er Ursache, zu glauben, daß seitdem anderwärts versuchsweise ganz stabile Schießwolle von 13,9 Proz. gemacht wurde. Unsere Schieß-

wolle von 13,92 Proz. habe jedenfalls stabile Nitroprodukte enthalten, und wenn man die Details unserer Versuche prüfe, so bleibe kaum ein Zweifel hierüber.

7. Man habe im großen unseren Versuch genau wiederholt und nur ungefähr 13,1 Proz. Stickstoff erhalten.

8. Bei meiner Angabe, daß wir lösliche Nitrocellulose mit dem unerwartet hohen Gehalt von 13,02 Proz. Stickstoff dargestellt hätten, scheine ich übersehen zu haben, daß Schüpphaus an einer von mir selbst zitierten Stelle (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1900, 318) sagt: „Es bietet nicht die geringste Schwierigkeit, sogenannte lösliche Nitrocellulose mit bedeutend mehr als 12,9 Proz. N herzustellen“, und daß in derselben Diskussion, gegenüber einer Bezweiflung von anderer Seite, Schüpphaus nochmals behauptet, es seien ohne Schwierigkeit große Mengen löslicher Nitrocellulose mit 13,20 Proz. N erzeugt worden.

9. Während bei meinen Versuchen verschiedene Rohbaumwollsorten bei der Nitrierung keine erheblichen Unterschiede zeigten, hätten Cross, Bevan und Jenks allerdings solche Unterschiede gefunden.

Hierauf muß ich folgendes antworten, wobei ich mich so kurz wie möglich fasse und dem Leser so manches von sich aus hinzuzufügen überlasse.

ad 1. Es ist leicht gesagt, daß ich die Erfahrungen der Fabriken mehr hätte zu Rate ziehen sollen. Als ob Guttman nicht wüßte, daß die Fabriken der Sprengstoffindustrie durchweg eine öffentliche Erwähnung ihrer Erfahrungen nicht gestatten, wenn es sich um irgend wertvolle Dinge handelt, wozu die vorliegenden gewiß gehören! Gerade deshalb habe ich, der ich für meine eigenen Arbeiten keine derartigen Rücksichten zu nehmen brauche, meine Untersuchung angestellt und veröffentlicht!

ad 2. Für wissenschaftliche Zwecke muß man immer mit den reinsten Ausgangsmaterialien arbeiten, ebenso auch für die wissenschaftliche Erforschung technischer Prozesse, um nicht das Problem durch die zufälligen Verunreinigungen zu komplizieren. Ich mußte also die reinste mir zugängliche Form der Cellulose wählen, das ist eben die sogenannte „chemisch reine Verbandwatte“. Allerdings arbeiten die Fabriken der Billigkeit wegen mit Spinnereiabfällen u. dgl., aber es ist klar, daß ich für meine Untersuchungen dies nicht tun durfte. Wenn die Verhältnisse mit reinen Materialien ganz abgeklärt sind, so darf und muß man auch an die gewöhnlichen Verunreinigungen herangehen (vgl. No. 9); das ist aber eine *cura posterior*.

ad 3. Es war nicht meine Sache, bei meinen Versuchen auf die Regenerierung der Säuregemische Rücksicht zu nehmen. Das ist wieder eine ganz andere Frage, als die bei meiner Arbeit vorliegenden. Übrigens ist heut die Regenerierung mit Oleum so billig, daß sie ohne alle Schwierigkeit angewendet werden kann. Warum sie auf diesem Wege nicht einwandfrei sein soll, ist mir unerfindlich. Wozu bauen denn die großen Dynamitfabriken Anlagen zur Oleumfabrikation nach dem Kontaktsystem?

ad 4. Es ist leicht gesagt, ich hätte mit viel größeren Mengen arbeiten sollen, etwa wie Will mit je 2 kg in der zu diesem Zwecke eigens von den deutschen Sprengstoffabriken unterhaltenen Versuchsfabrik, die sich wohl hüten wird, dem Publikum solche Sachen mitzuteilen, welche der Konkurrenz für ihre Fabrikation nützlich sein können. Wer, wie ich, in einem Unterrichtslaboratorium und ausschließlich im wissenschaftlichen Interesse arbeitet, der kann und darf Sprengstoffe nur in ganz kleinem Maßstabe herstellen, wie Guttman a. a. O. selbst zugibt. Daß dann im großen nicht alles genau wie im kleinen vorgehen wird, ist unvermeidlich. Soll man aber deshalb ganz unterlassen, an einem von geschäftlichen Rücksichten unberührten Orte über technische Probleme zu arbeiten? Solche Arbeiten mögen ja manchen Fabriken und auch manchen Experten unangenehm sein, weil sie die Außenstehenden zu sehr belehren, aber daran kann man sich doch nicht kehren.

ad 5. Allerdings hätte ich den Einfluß der Nitrierungsdauer noch näher studieren können. Ich habe mir aber gar nicht eingebildet, alle vorliegenden Fragen endgültig zu lösen. Dafür ist das Leben des einzelnen nicht lang genug. Die von mir mit meinen Schülern veröffentlichten Arbeiten sind das Werk von vier fleißigen Arbeitsjahren, und da darf man doch wohl schon mit einem Berichte darüber heraus kommen. Später vielleicht mehr!

ad 6. Der schlimmste mir von Guttman gemachte Vorwurf ist der, meine Angaben über den höchsten erreichbaren Nitrierungsgrad von 13,92 Proz. N und die Instabilität desselben „erregen nach sorgfältiger Umfrage allgemeines Kopfschütteln.“ Das kann doch nichts anderes bedeuten als: Bebie und ich hätten da etwas ganz Absurdes behauptet. Hier muß ich denn doch etwas näher auf die Sache eingehen.

Bis dahin waren die höchsten überhaupt erreichten Nitrierungsgrade folgende (Literatur in meiner Arbeit mit Weinstraub; d. Ztschr. 1899, 444). Eder hatte eine Nitrocellulose

von 13,91 Proz. erhalten, aber nur durch nachträgliche Behandlung des Produktes mit Ätheralkohol, also nicht durch direkte Nitrierung. Vieille war sogar nie über 13,40 Proz. gekommen und hatte deshalb die Behauptung aufgestellt, der höchste überhaupt erhaltbare Nitrierungsgrad sei die Endekanitrocellulose mit 13,47 Proz. Hoitsema und später Weintraub und ich waren mittels Phosphorpentoxyd bis auf 13,81 Proz. gekommen, aber mittels des gewöhnlichen Nitrierungsgemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure nur bis 13,45 Proz. (214,6 ccm NO). Bebie und ich (d. Zeitschr. 1901, 483) konnten aber mittels eines solchen Nitrierungsgemisches, mit 10—12 Proz. Wasser, direkt bis 13,92 Proz. N kommen; doch war das Produkt nicht stabil, sondern ging bei längerer Aufbewahrung stets auf ca. 13,5 zurück, woraus wir den Schluß zogen, daß eine Ware von höherem Stickstoffgehalt als dem der Endekanitrocellulose (13,47 Proz.) nicht in stabiler Form erhalten werden könne, wenigstens nicht nach der gewöhnlichen Art der Nitrierung.

In seinem bekannten Werke über Sprengstofffabrikation hatte Guttman erwähnt, er habe große Mengen Schießwolle von 13,60 Proz. hergestellt. Wer, wie ich, schon Hunderte von jungen Chemikern im Gebrauche des Nitrometers und anderer Methoden zur Stickstoffbestimmung unterrichtet hat, weiß sehr gut, daß nur bei großer Übung und peinlichster Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln eine wesentlich größere Genauigkeit als  $\pm 0,1$  Proz. erzielt werden kann, und daß eine solche bei der gewöhnlichen Routinearbeit von Fabrikchemikern gewiß nur ausnahmsweise erzielt wird. Da nun Herr Guttman als Direktor der Fabrik in Bezug auf die Genauigkeit der Analysen doch von seinem Chemiker abhängig war, so hätte er wohl nicht auf jenes Zehntelprozent zu schwören brauchen oder schwören können. Er nahm diese Sache aber doch ernst.

Am 12. Juni 1899 übersandte mir Herr Guttman im Original das Zeugnis eines Regierungskemikers über drei von ihm an die betr. Regierung gemachte Lieferungen und verlangte von mir, ich solle danach in Berichtigung meiner früheren Angaben in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 444, über den bis dahin erreichten Maximalgehalt an Stickstoff ebendort mitteilen, daß er mir einen amtlichen Beweis für die Richtigkeit seiner Behauptung vorgelegt habe, wonach er große Mengen Schießwolle von einem Gehalte von 13,65 Proz. abgeliefert habe.

Dies mußte ich aber laut meinem Briefe vom 15. Juni 1899 ablehnen, denn jene amt-

liche Bescheinigung erwies just das Gegenteil! Sie zeigte nämlich für jene drei Lieferungen Gehalte von 13,40 bis 13,55 Proz. (Einzelheiten mitzuteilen, verbietet sich durch den Wunsch des betreffenden Chemikers). Ich machte Herrn Guttman darauf aufmerksam, daß jene Analysen nicht seine, sondern meine Behauptung bestätigten, wonach man bis dahin nicht sicher über Endekanitrocellulose (= 13,47 Proz. N) gekommen sei, denn zweimal ergab die Analyse etwas weniger und nur einmal 0,08 Proz. darüber—ein Betrag, um den jener Regierungskemiker vermutlich gar nicht den Anspruch erheben würde, mit Sicherheit für die Genauigkeit einer Stickstoffbestimmung einstehen zu können. Nur eines zeigte sich daraus sicher, nämlich daß die Lieferungen Gutmans die behaupteten 13,65 Proz. nicht erreicht hatten, oder aber, daß seine Schießwolle, falls sie im frischen Zustande wirklich 13,65 Proz. gezeigt hätte, nach der Ablieferung auf 13,40 bis 13,55 Proz. herabgesunken war, also genau dasselbe, was ich von der von mir und Bebie erhaltenen höchstgradigen Schießwolle nachgewiesen hatte! Hierauf machte ich Guttman am 28. Mai 1901 brieflich aufmerksam, als er mir laut Brief vom 24. Mai 1901 bei Übersendung der Arbeit von Bebie und mir nochmals denselben Einwurf gemacht hatte, welchen er nunmehr öffentlich wiederholt hat. Er konnte damals seinen Standpunkt gegenüber den obigen nackten Zahlen denn doch nicht weiter verteidigen. Wenn er nun heute zum dritten Mal, und zwar jetzt in der Öffentlichkeit, genau denselben Zahlenirrtum wiederholt und mir den gewiß schweren Vorwurf macht, ich hätte etwas behauptet, was bei sorgfältiger Umfrage allgemeines Kopfschütteln erregt habe, so muß ich denn doch sehr bestimmte Verwahrung gegen ein solches Vorgehen einlegen, welches die Ergebnisse mühevoller, ausschließlich im Interesse der Allgemeinheit unternommener und den Fachgenossen mit allen Einzelheiten vorgelegter Untersuchungen durch Berufung auf ein anonymes und völlig unmotiviertes „Kopfschütteln“ diskreditieren möchte. Hat denn auch nur Einer jener Kopfschüttler je Schießwolle von 13,9 Proz. in Händen gehabt, die ja eben vor unserer Abhandlung kaum bekannt war? Und wie können sie wagen in Abrede zu stellen, daß dieses Produkt, das sie gar nicht kennen, nicht stabil sei? Irrtümer sind menschlich und können auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen vorkommen. Undenkbar ist es also nicht, daß ungeachtet aller unserer Sorgfalt solche Irrtümer auch in der Arbeit von Bebie und mir vorgekommen sind, aber

wir haben das Recht zu verlangen, daß man uns das in streng wissenschaftlicher Art und unter Angabe aller Einzelheiten nachweise und nicht bloß durch mysteriöse Andeutungen insinuiere.

Die Andeutung, Guttman habe „Ursache zu glauben“, daß seitdem versuchsweise ganz stabile Schießwolle von 13,9 Proz. gemacht worden sei, erregt bei mir starkes Kopfschütteln und hat bis zur öffentlichen Nachweisung, daß ein bestimmter, namhafter Chemiker wirklich ein stabiles Produkt dieser Art erhalten und analysiert habe und wie man diese Angabe nachprüfen könne, absolut kein Recht auf Beachtung für eine wissenschaftliche Kontroverse. Man bedenke, daß es sich hier nicht nur um Widerspruch gegen die von Bebie und mir erhaltenen Resultate, sondern auch gegen Männer wie Vieille handelt.

Guttmanns weitere Behauptung, meine Schießwolle von 13,92 Proz. habe jedenfalls unstabile Nitroprodukte anderer Art enthalten und darüber könne kein Zweifel bestehen, wenn man die Details meiner Versuche prüfe, ist ohne einen Schatten eines Beweises hingestellt und daher als durchaus unstatthaft zu erklären.

ad 7. Ich glaube es schon, daß man bei „Wiederholung meines Versuches im großen“ irgendwo nur 13,1 Proz. N erhalten hat. Auch sonst wird so manches an manchem Orte von manchem nicht erhalten, was anderen gelingt. Will ja Guttman Hunderte von Tons Schießwolle von 13,65 Proz. dargestellt haben, während Vieille, der Chefchemiker der französischen Pulverfabriken, der Schüler und Mitarbeiter Berthelots, weder im großen noch im kleinen über 13,40 Proz. gekommen war! Und meint ja auch Guttman, im großen gehe es ganz anders als bei meinen Versuchen im kleinen zu!

ad 8. Die Behauptung von Schüpphaus, es biete „nicht die geringste Schwierigkeit“ dar, lösliche Nitocellulose mit bedeutend mehr als 12,9 Proz. N darzustellen (später spricht er sogar von 13,2 Proz.), ist, wenn es sich auf Löslichkeit in Ätheralkohol bezieht, eine ohne jeden Beleg gefallene Äußerung eines Praktikers, der schon bei derselben Diskussion direkt widersprochen wurde. Als undenkbar kann man das ja gerade angesichts meiner eigenen Ergebnisse nicht hinstellen, aber doch immerhin, wie ich mich ausgedrückt hatte, als „unerwartet“; so lange Schüpphaus nicht sagt, wie man es machen soll, um ein derartiges Resultat zu erzielen, oder mindestens einem unparteiischen, nicht interessierten Manne sein Produkt zur Untersuchung gegeben hat, kann seine Be-

hauptung in wissenschaftlichen Erörterungen nicht mitzählen. Das Papier ist ja geduldig.

ad 9. Unsere wenigen Versuche mit verschiedenen Rohbaumwollen bezogen sich nur auf eine ganz bestimmte Frage und hatten nicht im entferntesten die Absicht zu erweisen, daß Rohbaumwolle beim Nitrieren sich in allen Stücken genau ebenso wie Reinbaumwolle verhalte und ganz dieselben Produkte ergebe. Da hätte man doch viel mehr darüber arbeiten müssen, als uns bis zum Abschlusse unserer Untersuchungen vergönnt war.

Das sind nun meine Antworten auf sämtliche Ausstellungen Guttmanns, die ich damit vollständig erledigt zu haben glaube. Auf bloße Diskussion ohne Widerlegung meiner Angaben durch mit dem Namen der Analytiker beglaubigtes, von kompetenter Seite herstammendes experimentelles Material, wie es auch das von mir publizierte war, werde ich mich weiterhin nicht einlassen; die Grundlage unserer Äußerungen wäre sonst eine zu ungleichartige.

Zürich, Februar 1903.

### Über die Verwendbarkeit der Härtebestimmungsmethode mit Kaliumoleatlösung.

Von L. W. Winkler.

(Mitteilung aus dem Univ.-Laboratorium des  
Herrn Prof. C. v. Than in Budapest.)

In dieser Zeitschrift 1902, Heft 34 publizierte A. Grittner-Budapest eine Abhandlung, in welcher die von mir zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in natürlichen Wässern empfohlene Methode mit Kaliumoleatlösung<sup>1)</sup> als „unbrauchbar“ erklärt wird, „da sie bei magnesiashaltigem Wasser vollständig falsche Resultate liefert“. Ich gebe A. Grittner vollständig recht, daß in dem Falle, wenn eine genauere Bestimmung erwünscht ist, das Verfahren unbrauchbar ist; ferner muß ich noch hinzusetzen, daß mit der Methode in der ursprünglich angegebenen Form, bei Wässern, in welchen die durch Magnesia verursachte Härte größer ist, als die durch Kalk verursachte, und gleichzeitig das Wasser hart ist, man ganz fehlerhafte Resultate erhält. Weiter unten wird aber gezeigt werden, daß die Methode auch bei magnesiareichen Wässern annehmbare Werte gibt, wenn man bei größerer Verdünnung arbeitet. Das

<sup>1)</sup> Magyar chemiai folyóirat 1901, 17. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1901, 82.