

Ein Apparat zur Aufzeichnung mit Gasentwicklung verbundener chemischer Vorgänge und seine Anwendbarkeit für das Studium der allmählichen Zersetzung von Nitrocellulose.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig.)

Von Alwin Mittasch.

Die Methode automatischer Selbstregistrierung von Vorgängen, die in der Meteorologie und Physiologie bereits seit langem mannigfache Verwendung gefunden hat, ist in jüngster Zeit auch in der Chemie mehrfach mit Erfolg angewendet worden. Es sei in dieser Beziehung an Ostwalds Untersuchung über die periodischen Erscheinungen bei der Auflösung des Chlors in Säuren¹⁾, sowie an Flemmings Arbeit über die Gerinnungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure²⁾ und v. Pickardts Arbeit über die molekulare Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen³⁾ erinnert. Bei dem lebhaften Interesse, welches die chemische Kinetik einschließlich der Untersuchung katalytischer Erscheinungen in immer wachsendem Maße findet, unterliegt es keinem Zweifel, daß man in Zukunft in erhöhtem Grade das Augenmerk auf die Anwendung geeigneter automatischer Registriermethoden richten wird, die nicht nur eine Zeit- und Arbeitsersparnis bedeuten, sondern auch die Stetigkeit des zeitlichen Verlaufes getreuer wiedergeben, als eine mit Hilfe einer beschränkten Anzahl experimentell festgestellter Punkte nachträglich vom Experimentator entworfene Kurve.

Im folgenden soll ein einfacher Apparat beschrieben werden, der zur Aufzeichnung gewisser chemischer Vorgänge, die mit einer Gasentwicklung verbunden sind, geeignet erscheint; zugleich wird die Anwendbarkeit desselben an dem Beispiel der langsamen Zersetzung von Nitrocellulose gezeigt.

Apparat.

Fig. 1 zeigt das innerhalb eines (weiter unten beschriebenen) Thermostaten befindliche Zersetzungsgefäß *Z*. Als solches dient ein zylindrisches, oben mit einem aufge-

schliffenen Tubus *S*₁ versehenes Glasröhrchen von etwa 6—8 ccm Inhalt. Hieran setzt sich ein Kapillarrohr *C*, das durch ein zweites Schliffstück *S*₂ mit dem Gassammel- und Registrierapparat verbunden werden kann. Eine Dichtung des Schliffes *S*₁ mit Quecksilber wurde unterlassen, da dieselbe bei Temperaturen über 100° aus gesundheitlichen Gründen nicht unbedenklich ist und da ein gutes Schließen des Schliffes durch bloßes Einfetten (mit einer Mischung von Bienenwachs und adeps lanae) erzielt werden konnte⁴⁾, es erwies sich jedoch als vorteilhaft, das Rohr an der Umbiegungsstelle *u* durch ein Bleistück zu beschweren.

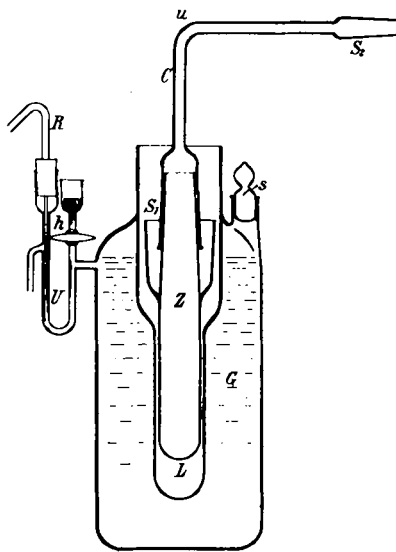


Fig. 1.

Der im wesentlichen nach Vorschlägen von Herrn Professor Ostwald gefertigte Registrierapparat, der durch Fig. 2 veranschaulicht wird, besteht aus dem Gassammelapparat *A* und dem Plattenschreiber *B*⁵⁾. Das weite Rohrstück *G* faßt ungefähr 50 ccm und wird mit einer geeigneten Menge Paraffinöl gefüllt, während sich im Schenkel *u* (36 cm lang und 1,5 cm weit) ein ziemlich dicht schließender, jedoch leicht beweglicher

⁴⁾ Auch eine Dichtung mit Woodscher Legierung wurde, weil überflüssig, wieder aufgegeben.

⁵⁾ Der Plattenschreibapparat wurde vom Mechaniker des physikalisch-chemischen Institutes Herrn Köhler angefertigt.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 85, 33, 204 (1901).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 41, 427 (1902).

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 42, 17 (1903).

Schwimmer S befindet. Derselbe wird gebildet von einem dünnwandigen beiderseits geschlossenen Glaszylinder von etwa 7 cm Länge mit einem angekitteten (oder angeschmolzenen) dünnwandigen engen, 25 cm langen Glasrohr. Im obersten Teile dieses Glasrohres ist ein T-förmiges Drahtstück befestigt, das an dem einen Arme in einer angelöteten kleinen Blechhülse eine einfache Glasfeder F trägt, die mit einer passenden Farblösung gefüllt ist⁶⁾.

Gelangt durch das Rohr R Gas in das Sammelgefäß, so wird durch die nach dem Schenkel u hinübergedrückte Flüssigkeit der Schwimmer

zontale Bewegung zu setzen, ist ein mit Schlittenvorrichtung ausgestattetes Gestell erforderlich, an dessen einem Fuße das Uhrwerk U angebracht ist. Die drei Eisenstäbe des Gestelles tragen in 40 cm Höhe eine 19 cm hohe und 70 cm lange Holzplatte P_2 (in der Zeichnung teilweise durch die Schreibplatte P_1 verdeckt), die oben mit einer vertikalen, nach oben vorstoßenden Messingleiste l_1 , unten mit einer horizontalen, nach vorn vorstoßenden Leiste l_2 versehen ist. Auf der oberen Leiste bewegen sich die zwei Rollen r_1 und r_2 , welche oben an der Schreibplatte angebracht sind; die untere Leiste dient zur

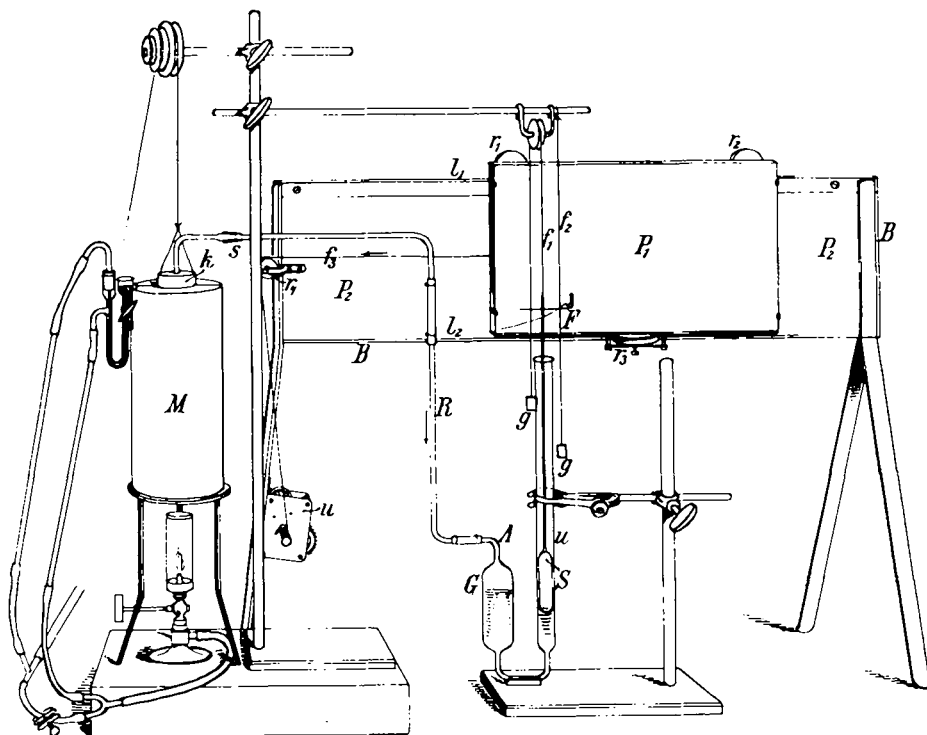


Fig. 2.

mit der Schreibfeder in die Höhe gehoben. Oben ist der Schwimmer mit einem Seidenfaden f_1 versehen, der über eine Rolle führt und am anderen Ende mit einem kleinen Gewichte g beschwert ist, das dem Gewicht des Schwimmers das Gleichgewicht hält.

Der wesentliche Teil des Plattenschreibers ist eine 33 cm lange, 20 cm hohe und 2 cm dicke Platte P_1 aus Buchenholz, unten mit einer vorspringenden Messingleiste und seitlich mit vier kleinen Federklammern zur Befestigung steifer Kartons von passender Größe versehen. Um diese Platte in langsame hori-

Führung einer dritten, in horizontaler Lage befindlichen Rolle r_3 . Von der Schreibplatte führt ein dünner Seidenfaden f_3 über eine Rolle r_4 zur Achse des Stundenzeigers einer Weckeruhr. Über die Achse wird eine passende Hülse geschoben, an der das zweite Ende des Seidenfadens so befestigt ist, daß beim Aufwickeln des Fadens die einzelnen Windungen nicht übereinander, sondern dicht nebeneinander fallen. Durch Wahl einer Hülse von geeignetem Querschnitt kann die Geschwindigkeit der Bewegung der Holzplatte P_1 beliebig festgestellt werden. Bei meinen Versuchen betrug der Durchmesser der Messinghülse 5 mm, woraus folgt, daß die anfangs rechts gestellte Platte sich im Verlauf von etwa 18 Stunden um ihre eigene Länge nach links verschiebt. Durch einen mit einem

⁶⁾ Durch Zugabe von etwas Glyzerin, bez. Dextrin kann man leicht der Tinte den gewünschten Grad der Viscosität erteilen. Näheres über diese Federn findet sich angegeben bei Ostwald a. a. O. S. 35.

kleinen Gewicht beschwerten Seidenfaden f , wird zugleich die Schreibfeder schwach an den aufgelegten Karton gedrückt⁷⁾, so daß, wenn infolge fortschreitender Gasentwicklung der Schwimmer steigt, auf dem sich horizontal verschiebenden Karton eine Kurve zu stande kommt, welche den Reaktionsverlauf ohne weiteres wiedergibt.

Als Thermostat diente ein etwa 9 cm breites, 12 cm hohes geschlossenes, mit Anilin gefülltes Glasgefäß G , das in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise eine tiefe mittlere Einbuchtung besitzt. Diese Einbuchtung bildet bei Erhitzung des Anilins ein Luftbad L , in welchem sich das Reaktionsgefäß Z befindet. Um die Temperatur des Anilins und damit die des Luftbades konstant zu erhalten, ist mit dem Gefäß unmittelbar der Quecksilberregulator R verbunden. Bei zu starker Erwärmung treibt das Anilin das Quecksilber im Schenkel U in die Höhe und verschließt so selbsttätig den einen Zweig der Gasleitung. Das ganze Thermostatgefäß wird in einen (in Fig. 2 dargestellten) Blechmantel M mit doppelter Wandung und dazwischen befindlichem Luftraum eingesetzt; zur Ausfüllung des Zwischenraumes zwischen Mantel und Glasgefäß diente Metallpulver. Ohne eine solche die Wärme gut leitende Zwischenmasse folgt das Anilin der Erwärmung des Mantels zu langsam. Zur Einfüllung des Anilins dient eine besondere Öffnung, die durch einen eingeschliffenen Stopfen s verschlossen oder auch zur Einführung eines Thermometers verwendet werden kann. Der

⁷⁾ Bei späteren Versuchen wurde die in Fig. 2 schematisch wiedergegebene ziemlich primitive Befestigung der Schreibfeder durch eine praktischere Anordnung ersetzt, welche der Spitze der Feder eine genügende Beweglichkeit in der Richtung von vorn nach hinten erteilt, ein seitliches Ausweichen (wodurch eine Verschiebung des Kurvenbildes zustande käme) dagegen ausschließt. Zur Erläuterung von Fig. 4 F, wo diese modifizierte Anordnung dargestellt ist, sei folgendes bemerkt: Auf dem oberen Ende des Schwimmers sitzt eine Blechhülse, die derart eingerichtet ist, daß sie (als Achse) einen drehbaren Draht trägt, an dessen nach der Schreibfläche gerichtetem und mit dieser parallelem Ende ein Blechstück locker herabhängt. Dasselbe ist mit dem Drahte durch ein Gelenk verbunden und besitzt eine hülsenförmige Ausbiegung, die zur Aufnahme der Schreibfeder dient. Hierdurch wird ein Nachgeben der Schreibspitze nach hinten, bez. vorn ermöglicht, während zwei passend angehängte, durch Metallgewichte gespannte sehr dünne Metallfäden (in der Fig. durch zwei senkrechte Striche angedeutet) dem Draht in der Nähe der Feder rechts bez. links so dicht anliegen, daß eine etwa erfolgende seitliche Verschiebung der Feder sofort durch die Spannung des betreffenden Fadens rückgängig gemacht wird; vorausgesetzt ist hierbei, daß der senkrecht aufsteigende Schwimmer durch einen über eine Rolle laufenden beschwerten Faden immer in gleicher Lage gehalten wird.

Mantel wird noch in Asbestpappe gehüllt und der ganze Apparat mit einem zweiten (in Fig. 2 nicht sichtbaren) Blechmantel umgeben. Oben dienen passend geformte Blechstücke bez. ein Kork k zur Abschließung des Thermostaten. Für die Erwärmung des Ganzen ist ein kleiner Stichbrenner ausreichend, der mit einem Zylinder aus Marienglas versehen ist⁸⁾.

Da die Wärme nur langsam von der Flamme durch Mantel und Glasgefäß mit Anilin auf den inneren Luftraum mit dem Zersetzungsgefäß sich überträgt und da außerdem keine Rührvorrichtung angebracht ist, so ist die Konstanz der Temperatur keine sehr weitgehende. Jedoch zeigte ein in den Luftraum eingesenktes Thermometer, nachdem einmal das Anilin sich einige Tage im Gefäß befunden hatte, bei einer Versuchstemperatur von 150° und tagelangem Gebrauch nur Schwankungen um Bruchteile eines Grades, was für die anzustellenden Versuche eine hinreichende Genauigkeit bedeutete.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß es geraumer Zeit — etwa $\frac{1}{4}$ Stunde — bedarf, ehe das eingesenkte Reaktionsgefäß die Temperatur des Luftbades angenommen hat. Auch darf die Einführung des Reaktionsgefäßes in den verhältnismäßig kleinen Thermostaten nur allmählich, nicht plötzlich erfolgen, da sonst infolge der starken Wärmeabsorption leicht — trotz vergrößerter Flamme — eine zu starke Abkühlung des Anilins und damit ein Zurückweichen des Quecksilbers aus dem Regulator, in Verbindung mit einem Übertritt von Luft in den Thermostaten, und damit eine unerwünschte Veränderung der Einstellungstemperatur sich geltend machen kann. Bei vorsichtiger Einsenkung des Reaktionsgefäßes, wie sie mittels einer Schnur mit Rolle (s. Fig. 2) leicht auszuführen ist, tritt dieser Übelstand nicht auf, und da die Temperatur tagelang konstant bleibt, etwaige kleine Änderungen aber sich durch Zufügung oder Wegnahme kleiner Mengen von Quecksilber bez. Anilin (mittels des Hahnrohres h Fig. 1) leicht beseitigen lassen, so ist die Handhabung des Thermostaten eine äußerst bequeme und sichere, wenn nur für genügenden Wärmeschutz des Mantels gesorgt wird.

Will man den Luftthermostaten durch ein Dampfbad ersetzen, so läßt sich die durch Fig. 3 wiedergegebene Einrichtung verwenden. Ein zylindrisches Siedegefäß S ist oben mit einem Schliff s_1 versehen, in welchen das Zersetzungsgefäß genau paßt, welches seinerseits mittels eines zweiten Schliffstückes s_2 geöffnet, bez. geschlossen werden kann. Wird

⁸⁾ Als Brenner läßt sich vorteilhaft der Ostwaldsche Thermostatenbrenner (Katalog von F. Köhler, Leipzig) verwenden.

dieses Gefäß in seinem unteren Teile beispielsweise mit Chlorbenzol gefüllt und in ähnlicher Weise wie der Thermostat in einen Mantel gesetzt, so erhält man eine annähernd konstante Temperatur (im Falle des Chlorbenzols von 132°).

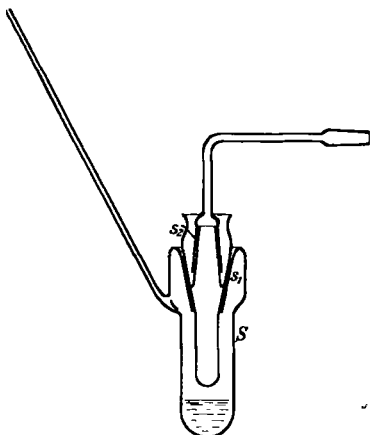


Fig. 3.

Der Gas-Sammelapparat kann auch die durch Fig. 4 dargestellte Form haben, die sich namentlich empfehlen dürfte, wenn eine

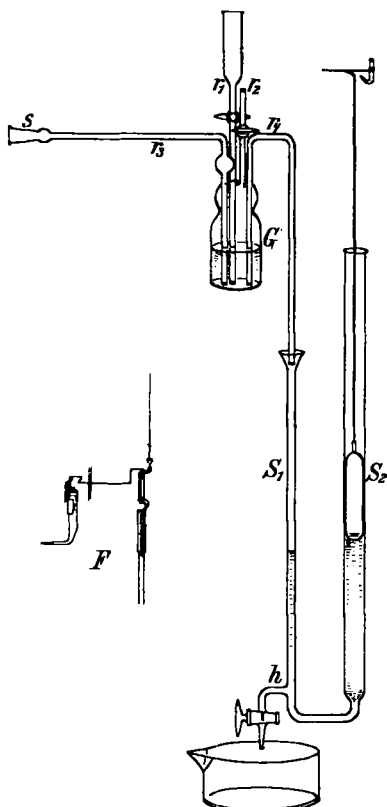


Fig. 4.

genaue Analyse der entwickelten Gase vorgenommen werden soll. In ein Gefäß *G* von etwa 60 ccm Inhalt wird durch das Hahnrohr *r*₁ Paraffinöl gefüllt, wobei ein zweites Rohr *r*₂

das Entweichen der Luft ermöglicht. Ein drittes, kapillares, bis ziemlich auf den Boden reichendes Rohr *r*₃ wird durch das Schliffstück *s* mit dem Reaktionsgefäß verbunden, ein viertes, ebenso tief reichendes Rohr *r*₄ ist U-förmig umgebogen und läßt bei zunehmender Gasentwicklung (und geschlossenen Hähnen) das Paraffinöl in den nur wenige mm weiten, oben aber trichterförmig erweiterten Schenkel *S*₁ des Schreibapparates tropfen, wodurch in dem weiteren Schenkel *S*₂ eine Hebung des die Schreibfedertragenden Schwimmers bewirkt wird. Durch einen seitlichen Hahn *h* kann das Paraffinöl abgelassen werden, um zu einer neuen Füllung von *G* zu dienen.

Versuchsausführung.

Das angewandte Verfahren bestand im vorliegenden Falle darin, daß das wachsende Volumen der bei der Erhitzung von Nitrocellulose entwickelten Gase dauernd durch den Schreiber aufgezeichnet wurde. Die Versuche wurden fast ausnahmslos mit dem Apparat der Fig. 2 vorgenommen, auf den sich demgemäß die folgenden Angaben beziehen. Die Hebung des Schwimmers um 1 cm entspricht ungefähr der Bildung von 1,8 ccm gasförmiger Zersetzungsprodukte. Nun steht allerdings das Gas in *G* (Fig. 2) anfangs unter Atmosphärendruck, während mit zunehmender Gasentwicklung der Druck sich stetig um den Druck der Flüssigkeitssäule in *u* vermehrt. Bei maximaler Hebung des Schwimmers beträgt der Überdruck etwa 25 cm Paraffinöl, was einer Quecksilbersäule von noch nicht 2 cm Höhe gleichkommt. Eine entsprechende Korrektur der Kurven, die also gegen Ende hin etwas höher verlaufen müßten, wurde nicht ausgeführt, da durch die barometrischen und thermischen Schwankungen (die Temperatur von *G* ändert sich mit der Zimmertemperatur) Fehler entstehen, die fast in die gleiche Größenordnung fallen, und da bei dem mehr vorläufigen, qualitativ vergleichenden Charakter der vorliegenden Versuche eine höhere Genauigkeit als von 1—2 Proz. nicht erstrebt wurde.

Der Anfangspunkt der Zersetzung bei einer gegebenen Versuchstemperatur ist nicht ganz genau definiert, da der Temperaturausgleich zwischen Thermostat und Reaktionsgefäß ziemlich langsam erfolgt. Regelmäßig wurde die Verbindung zwischen dem Reaktionsgefäß und dem Sammelapparat erst dann hergestellt, wenn das Verhalten des Quecksilbers im Regulator auf praktisch vollständigen Ausgleich schließen ließ. Die dann entstehende Kurve zeigte zuweilen noch im Anfange einen etwas stärkeren Anstieg, der der Wärmeausdehnung der Gase im Zersetzungsgefäß zu-

zuschreiben ist, worauf erst die typische, lediglich auf die fortschreitende Zersetzung der Nitrocellulose zurückzuführende Form der Kurve beginnt. Da jedoch anfangs die Abspaltung von Gasen meist sehr langsam erfolgt, so verliert die (auf einen Zeitraum von ungefähr 10 Minuten sich beziehende) Willkür in der Feststellung des Anfangspunktes ihre Bedeutung.

Die angewandte Methode bringt es mit sich, daß das mit dem Nitrocellulosegemisch gefüllte Reaktionsgefäß noch eine gewisse Menge atmosphärischer Luft enthält, die erst allmählich durch die sich entwickelnden Gase verdrängt wird. Wenn hierin eine gewisse Komplikation liegt, so ist doch andererseits hervorzuheben, daß auf solche Weise die Verhältnisse, die bei dem Übereinanderlagern großer Mengen von Schießbaumwolle im technischen Betriebe natürlicherweise herrschen, einigermaßen getreu reproduziert werden. Da Stickoxyd einen Hauptbestandteil des entwickelnden Gasgemisches ausmacht, so ist es ratsam, dafür zu sorgen, daß im Sammelgefäß *G* (Fig. 2) oberhalb des Paraffinöles bei Beginn eines Versuches immer Gasreste vom vorhergehenden Versuche vorhanden sind. Ist eine größere Menge Luft zugegen, so reagiert das Stickoxyd, wie man an der Verfärbung des sonst fast farblosen Gasgemisches deutlich beobachten kann, mit dem atmosphärischen Sauerstoff unter Bildung von N_2O_4 , womit natürlich eine das Zersetzungsbild fälschende Volumverringerung verbunden ist.

Vor Beginn eines Versuches wurde (falls nicht das Gegenteil hervorgehoben ist) das Reaktionsgefäß sorgfältig gereinigt und getrocknet. Dann wurde eine kleine Menge gut zerkleinerte Nitrocellulose (meist 0,120 g, die in maximo etwa 40 ccm Zersetzungsgase liefern) abgewogen und mittels eines Platinspatels mit dem Verdünnungsmittel gut verrieben. Als solches diente in den meisten Fällen feiner Seesand, der mit Königswasser mehrfach ausgekocht und darauf gründlich ausgewaschen worden war; näheres wird weiter unten berichtet.

Das in der Regel nur teilweise mit dem Gemisch angefüllte Reaktionsgefäß wurde mit dem betreffenden Verdünnungsmittel vollends gefüllt, hierauf das Schliffstück aufgesetzt und das Gefäß in das Luftbad, dessen Temperatur zuvor genau festgestellt worden war, allmählich eingesenkt. Dann wurde das Uhrwerk in Gang gesetzt, die Schreibplatte mit dem Karton, sowie der Schwimmer in die richtige Stellung gebracht und nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde die Verbindung zwischen Reaktionsgefäß und Sammelgefäß durch den Schliff *s* (Fig. 2) hergestellt, worauf der Versuch beginnen konnte.

Nach Beendigung des Versuches, der bis zur vollständigen Zersetzung bei 150° meist ungefähr einen Tag in Anspruch nahm, wurde die Verbindung bei *s* gelöst, das Zersetzungsgefäß herausgehoben und von neuem die Temperatur des Luftbades bestimmt, wobei meist keine nennenswerten Änderungen zu beobachten waren.

Bringt man die Schreibplatte immer wieder in die Anfangsstellung, so kann ein und derselbe Karton zur Aufnahme mehrerer Kurven dienen, wobei es allerdings schwierig zu erreichen ist, daß die Anfangspunkte genau zusammenfallen; die weiter unten mitgeteilten Kurven sind Kopien, die auf denselben Ausgangspunkt bezogen worden sind.

Die gesamte Handhabung des Apparates bereitet keinerlei Schwierigkeiten, nachdem man einmal gut schreibende Federn verschafft und die Temperatur des Thermostaten eingestellt hat. Eine explosive Zersetzung ist bei der angewandten Verdünnung mit Wärme aufnehmenden indifferenten Medien in keinem Falle beobachtet worden.

Allgemeines über den Reaktionsverlauf.

Die langsam erfolgende Zersetzung der Schießbaumwolle bei mittleren Temperaturen, die namentlich von W. Will eingehend untersucht worden ist⁹⁾, unterscheidet sich äußerlich auch dadurch von der explosiven Zersetzung, daß sie einen festen kohlehaltigen Rückstand hinterläßt. Während die Nitrocellulose bei erhöhter Temperatur verschiedene Gase und Dämpfe (Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff und seine Oxyde) abgibt, färbt sie sich gleichzeitig zunächst gelb, dann graubraun, bis endlich nach genügend langer Zeit ein fast schwarzer flockiger Rest im Reaktionsgefäß zurückbleibt.

Das nach mehrstündigem Verweilen bei etwa 130° im Reaktionsgefäß befindliche und teilweise zersetzte Material ist dem Augenschein nach von dem ursprünglichen Produkte verschieden oder wenigstens so innig mit den Zersetzungsstoffen gemischt, daß es scheint, als ob zum Unterschiede von sonstigen mit Gasentwicklung verbundenen chemischen Vorgängen (z. B. der Auflösung von Metallen und Carbonaten in Säuren) das noch nicht zerfallene Material während eines Versuches stetige qualitative Änderungen erführe. Es ist darum von vornherein nicht zu erwarten, daß die anfänglichen Abspaltungsprodukte mit den späteren und letzten ihrer Natur nach identisch sind, sondern es ist viel wahrscheinlicher, daß in verschiedenen Stadien

⁹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 743, 774.

der Zersetzung auch die Zusammensetzung des abgespaltenen Gasgemisches eine verschiedene ist.

Ohne auf diese Frage näher einzugehen¹⁰⁾, empfiehlt es sich doch, eine nähere Vorstellung von dem stattfindenden Vorgange zu entwickeln. Wir nehmen zu diesem Zwecke kleine distinkte Teilchen von irgend welcher Form an, die durch eine Unmenge kleiner, mit Luft gefüllter Zwischenräume von einander getrennt sind.

Unter dem Einfluß höherer Temperatur beginnen die Teilchen, zunächst wohl an der Oberfläche, gasförmige Produkte abzuspalten, die sich mit der angrenzenden Luftschicht vermischen und vermöge der Diffusion und Verbreitung durch Ausgleichung entstandener Druckunterschiede allmählich weiter vordringen. Je weiter der Zersetzungsprozeß fortschreitet, desto deutlicher macht sich ein Zusammensintern und „Schwammigwerden“ der Masse bemerkbar, während andererseits auch das gasförmige Medium, in welches die Teilchen eingelagert sind, eine merkliche Änderung erfährt.

Es kann von vornherein nicht angenommen werden, daß diese Veränderung des Mediums wie die Anreicherung an festen Zersetzungsprodukten (oder auch Zwischenprodukten der Zersetzung) ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf sei. Würden sowohl dieses Medium wie die Substanz selbst ihrem Wesen nach gleichartig bleiben, so könnte man erwarten, daß die im Zeitelement abgespaltene Gasmenge jeweils der vorhandenen Menge unzersetzter Nitrocellulose proportional wäre; es würde demnach eine Gleichung folgender Form gelten:

$$\frac{dm}{dt} = km^{11)}$$

wo dm die in der Zeit dt umgewandelte Menge Nitrocellulose, m die jeweils vorhandene unzersetzte Menge und k einen konstanten Faktor, den Geschwindigkeitskoeffizienten darstellt.

Dieser Fall könnte im Anfangsteil der Reaktion annähernd verwirklicht sein, namentlich dann, wenn die entstehenden (möglicherweise katalytisch wirksamen) Gase — wie bei den Versuchen Wills¹²⁾ — durch einen indifferenten Gasstrom (Kohlensäure) regel-

¹⁰⁾ Eine vollständige Erforschung der vorliegenden Verhältnisse wird durch diese Arbeit ebenso wenig bezweckt wie eine genaue Theorie der Erscheinungen.

¹¹⁾ Nach Analogie mit anderen Vorgängen im heterogenen System wäre vielleicht der Ausdruck $\frac{dm}{dt} = kO$ vorzuziehen, wo O die Oberfläche der festen Phase bedeutet.

¹²⁾ a. a. O. S. 752.

mäßig weggeführt werden und demnach bei langsamer Zersetzung nicht nur die feste Substanz, sondern auch das Medium praktisch unverändert bleibt. Jedoch schon aus der Beobachtung Wills, daß bei Anwendung „stabiler“ Schießbaumwolle bis zu einer Abspaltung von etwa $\frac{3}{4}$ des vorhandenen Gesamtstickstoffs die in gleichen Zeiten abgegebenen Stickstoffmengen gleich sind (während sie nach der obigen Gleichung mit zunehmender Zersetzung sich stetig vermindern müßten), geht hervor, daß die angeführte Gleichung nicht zutreffend ist und daß die Verhältnisse bedeutend komplizierter liegen.

Dies gilt in noch höherem Maße für den Fall, daß — wie bei meinen Versuchen — nicht für eine sofortige Wegnahme der gasförmigen Reaktionsprodukte gesorgt wird und außerdem noch der mögliche Einfluß besonderer Verdünnungsmittel in Betracht kommt. Nicht nur, daß die einzelnen Teilchen der Nitrocellulose durch die Vermischung mit anderen Stoffen in größere gegenseitige Entfernungen gebracht werden: es wird auch durch die Zusätze ein neuer Faktor eingeführt, der — infolge direkter chemischer Wirkung oder bloßen „katalytischen“ Einflusses — das Reaktionsbild völlig verändern kann.

Meine Versuche erstreckten sich zunächst nur auf die Zersetzung von Nitrocellulose in solchen Verdünnungsmitteln, von denen man annehmen darf, daß sie annähernd indifferenten Natur sind; sodann war es aber auch von Interesse, den Einfluß einiger anderweiten Zusätze auf den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Beachtenswert ist hierbei noch der Umstand, daß möglicherweise die chemische Natur der abgespaltenen Gase wie in verschiedenen Zersetzungsstadien, so auch unter der Einwirkung verschiedener Zusätze nicht genau dieselbe ist, und es würde für eine genauere Erforschung von Vorteil sein, zu der Registrierung der Gesamtmenge des entwickelten Gases eine Analyse der zu verschiedenen Zeiten abgespaltenen Gase treten zu lassen.

Experimentelle Ergebnisse.

Der Verlauf der langsamen Zersetzung der Nitrocellulose bei Versuchstemperaturen von 130°–150° ist nach meinen Versuchen in Übereinstimmung mit dem von Will nach einer abweichenden Methode gewonnenen Resultate im allgemeinen dadurch charakterisiert, daß, wie die unten mitgeteilten Kurven zeigen, die Abspaltung der Gase mit einer geringen Geschwindigkeit beginnt, worauf dann allmählich eine Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit und gegen Ende der Reaktion natür-

lich eine — ziemlich plötzliche — Abnahme derselben eintritt¹³⁾. Dabei ist die Natur des Verdünnungsmittels wie der Grad der Verdünnung nicht ohne Bedeutung. Geringe Zusätze bestimmter Fremdstoffe lassen teilweise das Zersetzungsbild unverändert, teilweise bewirken sie eine starke Änderung, die sich, abgesehen von dem mehr oder weniger steilen Verlauf der Kurven, mitunter auch in einer Änderung der Kurvenform geltend macht.

Fig. 5 zeigt in beiden Kurven die nach einem Anfangsteil mit ungefähr konstanter Geschwindigkeit eintretende Beschleunigung der Zersetzung, die erst im weiteren Verlauf wieder einer Abnahme der Geschwindigkeit Platz macht, wobei zugleich ersichtlich ist, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit wenigstens im Anfangsstadium der Menge des verwendeten Materials einigermaßen proportional ist. Das Kurvenbild ist das einer Reaktion, bei welcher sich eine allmähliche Beschleunigung durch die bei dem Vorgange entstehenden Reaktionsprodukte geltend macht. Die Zersetzung der Nitrocellulose wäre demnach eine katalytische Reaktion oder, wenn man in Betracht zieht, daß der Katalysator im reagierenden Stoff selbst seinen Ursprung hat, ein Fall von Autokatalyse¹⁴⁾, wobei von vornherein noch unentschieden bleibt, ob die festen Zersetzungsprodukte oder die entwickelten Gase¹⁵⁾ (oder auch beides) die Rolle des Beschleunigers spielen. Es ist jedoch nicht zu übersehen, daß, da das Ausgangsmaterial selbst sich anscheinend während des Vorganges qualitativ verändert, der Reaktionsverlauf von

dem Fall einer typischen Katalyse, bez. Autokatalyse, wobei das nicht umgesetzte Material immer die ursprüngliche Beschaffenheit besitzt, einigermaßen abweicht.

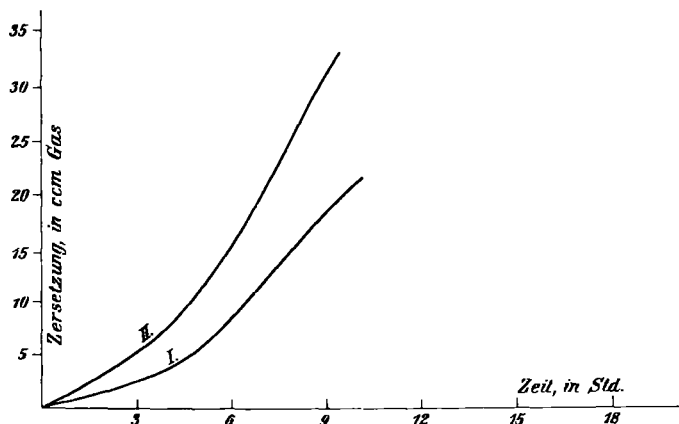


Fig. 5.
Zersetzung bei 150°.
I. 0,120 g mit 2,40 g Sand
II. 0,200 g mit 2,00 g Sand.

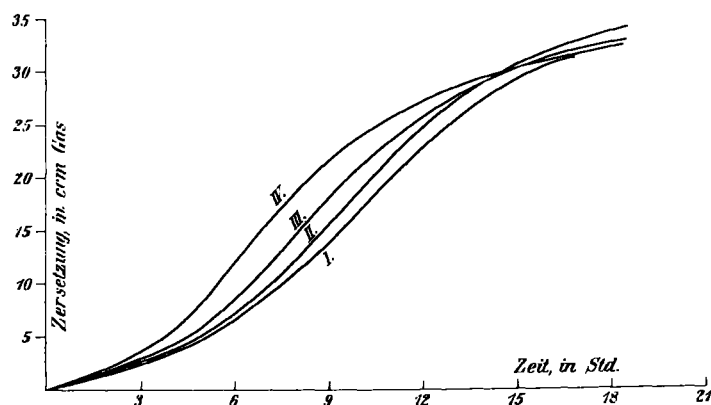


Fig. 6.
Einfluß der Verdünnung.
0,12 g mit I. 12,0 g Sand
II. 6,0 g Sand
III. 2,4 g Sand
IV. 0,6 g Sand.

Fig. 6 veranschaulicht den Einfluß ungleicher Verdünnung. Die erwähnte Beschleunigung durch die Reaktionsprodukte läßt erwarten, daß da, wo die Reaktionsprodukte sich auf einen größeren Raum verteilen, auch die Geschwindigkeit eine geringere ist, bez. die Beschleunigung sich nicht so rasch geltend macht. Tatsächlich zeigen die Kurven, daß im Anfangs- und im mittleren Teil zunehmende Verdünnung eine Abnahme der Geschwindigkeit mit sich bringt, während das Ende der Zersetzung in ungefähr der gleichen Zeit und auch ungefähr bei der gleichen Menge entwickelten Gases erreicht ist; daß die Kurven nicht genau in denselben Endpunkt auslaufen, hat bei den niemals ganz konstant zu haltenden Versuchs-

¹³⁾ Eine ähnliche maximale Geschwindigkeit der Gasentwicklung in einem mittleren Stadium wurde von Potilitzin bei der Zersetzung von Chloraten beobachtet; vergl. J. russ. Ges. 1887, 339; 1888, 541, 570.

¹⁴⁾ Siehe Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II, 2, 264 f. Sächs. Akad. Ber. 1890, S. 189. Nernst, Theor. Chemie, 2. Aufl., S. 526.

¹⁵⁾ Vergl. die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure bei Oxydationen durch HNO₃. Veley, Chem. News 59, 303, 63, 3. Ihle, Ztschr. f. phys. Chem. 19, 577 (1896).

bedingungen nichts Auffallendes. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß diese Versuche mit Nitrocellulose von gleicher Beschaffenheit und mit gleichartigem (ge-

reinigtem und stark geglühtem) Sande ausgeführt wurden und daß stets eine gründliche Reinigung des Zersetzungsgefäßes erfolgte.

Daß eine solche Reinigung von großer

Bedeutung ist, zeigen die Kurven der Fig. 7. Obgleich bei Vers. 2 die angewendete Menge nur wenig die von Vers. 1 übertrifft, macht sich doch eine bedeutend erhöhte Geschwindigkeit bemerkbar, die sich aus den im Gefäß zurückgebliebenen Resten vom vorhergehenden Versuche erklären läßt. Bei den Versuchen von Fig. 8, wo absichtlich ein Teil des kohligten Rückstandes zu dem neuen Reaktionsgemisch hinzugefügt wurde, tritt gleichfalls der beschleunigende Einfluß des Reaktionsproduktes hervor, wobei allerdings noch die Frage offen bleibt, ob es die festen Teilchen selbst sind, welche die Beschleunigung bewirken, oder etwa von diesen ab- bez. adsorbierte Gas- teilchen.

Aus den Kurven der Fig. 9 u. 10 ist zu erkennen, wie verschieden das Zersetzungs- bild bei demselben Verdünnungs- mittel (Sand) je nach dessen Vorbehandlung sein kann. Ordnet man die Kurven nach abnehmender Anfangsgeschwindigkeit, so erhält man die Reihenfolge:

1. Gewöhnlicher Sand (käuferlicher Seesand), mit Reaktionsprodukt versetzt.
2. Gereinigter, d.h. mit Königswasser gekochter, ausgewaschener und bei etwa 100° getrockneter Sand.
3. Gewöhnlicher Sand.
4. Gereinigter Sand, lange geglüht.
5. Gewöhnlicher Sand, lange geglüht.

Daß mit gereinigtem Sand die Zersetzung rascher erfolgt als mit ungereinigtem, erscheint zu-

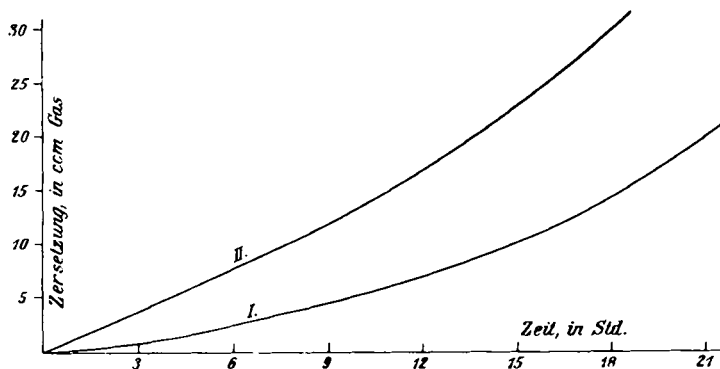


Fig. 7.

Zersetzung bei 140°.

- I. 0,950 g mit 2,50 g Sand; Gefäß gut gereinigt
II. 0,800 g mit 3,00 g Sand; Gefäß wenig gereinigt.

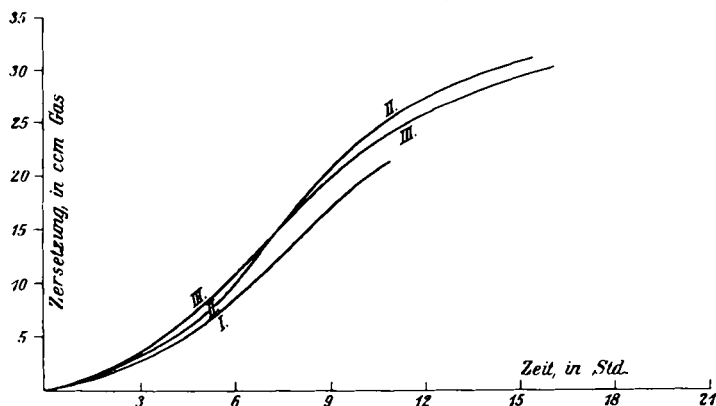


Fig. 8.

Einfluß des festen Reaktionsproduktes.

- I. ohne Reaktionsprodukt
II. mit Reaktionsprodukt
III. mit Reaktionsprodukt.

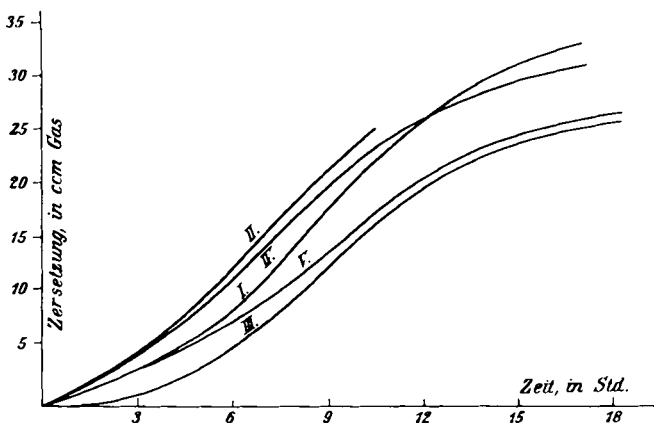


Fig. 9.

Verschiedene Behandlung des Sandes.

- I. Gewöhnlicher Sand
II. Gewöhnlicher Sand, mit Reaktionsprodukt
III. Gewöhnlicher Sand, geglüht
IV. Gereinigter Sand
V. Gereinigter Sand, geglüht.

nächst widersinnig. Doch läßt sich im Falle des ungeglühten Sandes annehmen, daß trotz lang andauernden Waschens Spuren von Säure darin zurückgeblieben sind, die eine Beschleunigung hervorru-
fen¹⁶⁾; im Falle des ge-
glühten Sandes dagegen liegt die Vermutung nahe, daß im ungereinigten Sande Stoffe zugegen sind, die beim Glühen basische, verzögernd wirkende Oxyde liefern¹⁷⁾, während dem gereinigten Sande beim Kochen mit Säure und nachfolgendem Auswaschen diese Stoffe verloren gegangen sind. Jedenfalls entspricht gut gereinigter und scharf und lange ge-
glühter Sand am besten den Anforderungen eines indifferenten Verdünnungsmittels; auch lieferte derselbe die genaueste Übereinstimmung zwischen den einzelnen Parallelver-
suchen.

Einige andere Verdünnungsmittel wurden bei den Versuchen der Fig. 11 an-
gewendet und zwar: Quarzpulver (ungeglüht

als gereinigter und ge-
glühter Sand), und warum außerdem die zwei Kurven für das ge-
glühte Quarzpulver ziemlich stark von einander ab-
weichen, läßt sich schwer sagen; zugleich

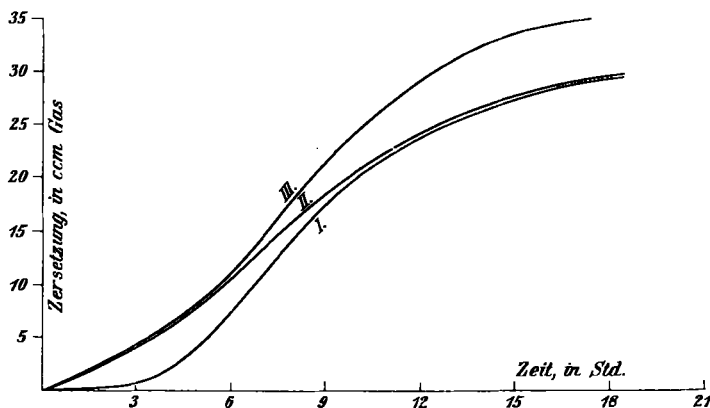


Fig. 10.
Verschiedener Sand.
I. Gewöhnlicher Sand, ge-
glüht
II. Gereinigter Sand, ge-
glüht
III. Gewöhnlicher Sand.

ist auffällig, daß die Kurven bei Anwendung von Quarzpulver wie auch von zerstoßenem Marmor bedeutend höher ansteigen (die Höhe der Schreibplatte reichte nicht völlig zur Auf-
nahme der Kurve), was auf eine größere Gas-
menge und demnach wohl auf eine ver-

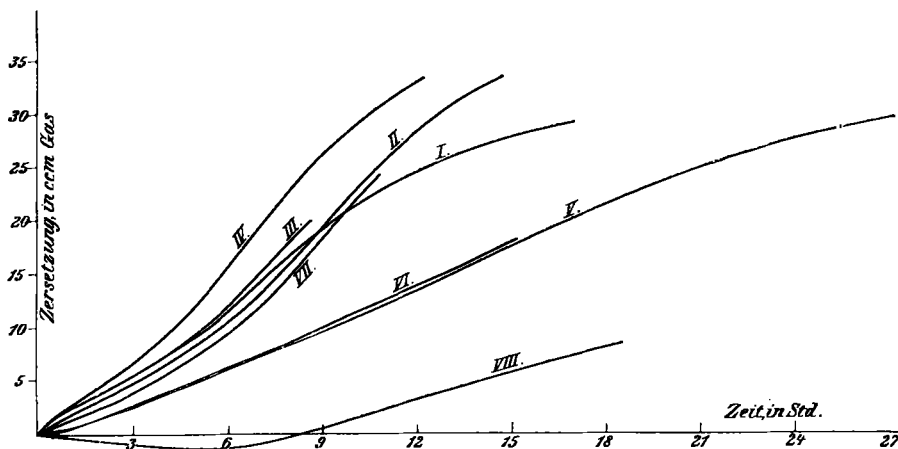


Fig. 11.
Verschiedene Verdünnungsmittel.
I. Gereinigter und ge-
glühter Sand
II. Quarzpulver, ungeglüht
III. Quarzpulver, ge-
glüht
IV. Quarzpulver, ge-
glüht
V. Kieselgühr
VI. Kieselgühr, ge-
glüht
VII. Marmorpulver
VIII. Ge-
glühtes Marmorpulver.

und ge-
glüht), Kieselgur (ebenso), Marmor-
pulver und durch Glühen desselben er-
haltenes Ca O. Warum das ge-
glühte Quarz-
pulver eine größere Zersetzungsgeschwin-
digkeit bewirkt als das ungeglühte (und auch

änderte Richtung der Zersetzung — mit zum
Teil anderen Zerfallprodukten — hinweist.

Ein besonderes Interesse bieten die Kurven
für Kieselgur, die fast bis gegen Ende
nahezu geradlinig verlaufen¹⁸⁾. Jedenfalls ist

¹⁶⁾ Vergl. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chem. II,
2, S. 268.

¹⁷⁾ Näheres hierüber s. weiter unten.

¹⁸⁾ Diese Kurvenform entspricht am meisten der
von Prof. Will unter anderen Versuchsbedingungen
gefundenen. Vergl. die Fig. 3, 4, 11, 12 a. a. O.

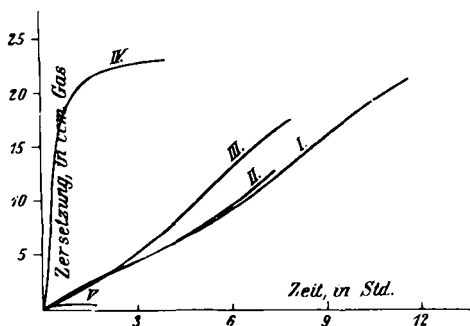


Fig. 12.

Einfluß von Zusätzen.

- I. Ohne Zusatz
- II. Mit 24 mg Eisenoxyd
- III. Mit 24 mg Kaliumnitrat
- IV. Mit 24 mg Ammoniumnitrat
- V. Ammoniumnitrat allein.

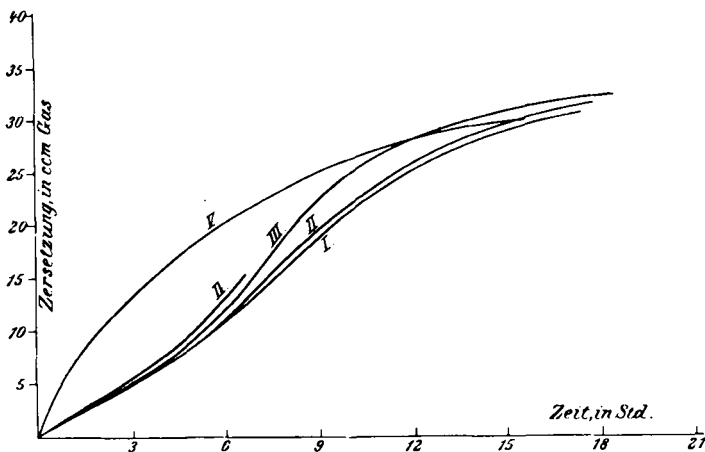


Fig. 13.

Einfluß von Zusätzen.

- I. Ohne Zusatz.
- II. Mit 24 mg Calciumcarbonat
- III. Mit 24 mg Arsentrioxyd
- IV. Mit 24 mg Magnesiumpulver
- V. Mit 24 mg Natriumcarbonat.

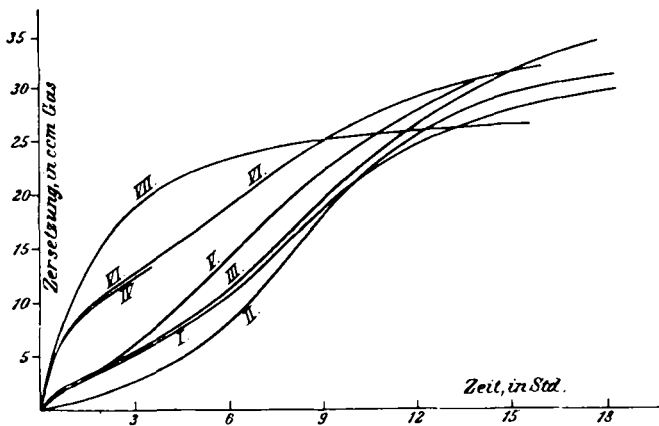


Fig. 14.

Einfluß von Zusätzen.

- I. Ohne Zusatz
- II. Mit 24 mg Magnesiumoxyd
- III. Mit 24 mg Bleinitrat
- IV. Mit 24 mg Kupfernitrat (infolge eingetretener Störungen nicht bis zum Ende beobachtet)
- V. Mit 4 mg Harnstoff
- VI. Mit 12 mg Harnstoff
- VII. Mit 24 mg Harnstoff.

hier außer der feinen Verteilung noch ein spezifischer, den Verlauf der Reaktion regulierender Umstand wirksam, über dessen Natur sich allerdings schwer etwas sagen läßt.

Die stärkste Abweichung von dem gewöhnlichen Charakter der Kurven zeigt die Kurve für die Verdünnung mit gebranntem Marmor (Kurve 8, Fig. 11). Aus dem anfänglich nach unten gerichteten Verlauf, der eine Abnahme des Gasvolumens statt einer Zunahme darstellt, ist zu ersehen, daß — jedenfalls infolge der basischen Natur des CaO — eine chemische Bindung der (sonst vielleicht katalytisch wirksamen) Gase stattfindet. Genauer ließe sich jedoch nur durch

eingehendere Untersuchungen feststellen.

Die Figuren 12, 13, 14 beziehen sich auf einige Versuche, die über den Einfluß geringer Zusätze von — ziemlich willkürlich herausgegriffenen — Fremdstoffen angestellt wurden, und zeigen, eine wie große Mannigfaltigkeit verschiedenartiger Zersetzungscurven bei solchen Zusätzen sich ergibt.

Eine Abnahme der Geschwindigkeit gegenüber dem Normalversuch (ohne Zusatz) wurde nur in dem Falle der Magnesia, also wieder eines basischen Oxydes, beobachtet, während die übrigen Zusätze teils den Verlauf der Kurve, wie sie mit gereinigtem und geglühtem Sand allein erhalten wurde, ziemlich unverändert lassen, teils aber eine bedeutende Beschleunigung, unter Umständen mit völliger Änderung des Charakters der Kurve, bewirken.

Eine nur geringfügige (bez. keine) Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit trat bei folgenden Zusätzen auf: Bleinitrat, Kaliumnitrat, Marmorpulver, Arsentrioxyd (im mittleren Teil der Kurve zeigt sich allerdings eine gewisse Erhöhung der Geschwindigkeit), Magnesiumpulver, Eisenoxyd. Eine stärkere

Gasabspaltung ruft Natriumcarbonat¹⁹⁾ hervor, während endlich Kupfernitrat und namentlich Harnstoff und Ammoniumnitrat²⁰⁾ die größte Zersetzungsgeschwindigkeit hervorrufen.

Wenn sich über den „Mechanismus“ der beschleunigenden Wirkung gewisser Zusätze nichts Bestimmtes aussagen läßt, so scheint es doch, als ob namentlich abgespaltene Stickstoffverbindungen katalytisch wirksam wären. Welchen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit noch sehr geringe Beimengungen äußern können, zeigt Kurve 5 in Fig. 14, wo 4 mg Harnstoff auf 120 mg Nitrocellulose (und 2,4 g Sand) eine deutliche Beschleunigung (vergl. Kurve 1) hervorrufen. Das Aussehen der Kurven 5 in Fig. 13 und 7 in Fig. 14 erinnert an die bei kinetischen Untersuchungen sonst meist gefundene Gestalt von Geschwindigkeitskurven und läßt schließen, daß der bei den übrigen Versuchen während des Reaktionsverlaufes entstehende Katalysator hier (und bei einigen anderen Versuchen) bereits anfangs in größerer Menge vorhanden gewesen ist, oder auch, daß in und mit den Zusätzen andere Katalysatoren eingeführt worden sind, welche die sonst freiwillig entstehenden an Wirksamkeit stark übertreffen. Daß die Kurve 7 in Fig. 14 tiefer endigt als die übrigen Kurven, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß bereits vor dem Beginn der Aufzeichnung ein beträchtlicher Teil der Nitrocellulose Zersetzung erfahren hat.

Es ist klar, daß die mitgeteilten Versuche bei weitem nicht ausreichen, um ein klares und vollständiges Bild von dem Vorgang der Zersetzung der Nitrocellulose bei Gegenwart „indifferenter“ Verdünnungsmittel und bestimmter Zusätze zu liefern. Sie sind hier mehr als Beleg für die Brauchbarkeit der angewandten Registriermethode angeführt worden, lassen jedoch deutlich erkennen, daß eine planmäßige Durchforschung des Gebietes noch viele wertvolle Aufschlüsse verspricht.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Es wurde ein Apparat erprobt, der die selbsttätige Aufzeichnung der Gasentwicklung bei gewissen chemischen Vorgängen

¹⁹⁾ Die „Beschleunigung“ durch Natriumcarbonat ist um so auffälliger, als nach älteren Angaben ein Zusatz von Na_2CO_3 die Stabilität der Nitrocellulose erhöhen soll. Vergl. Ost, Technische Chemie, I. Aufl., S. 165. Eine Nachprüfung war leider aus äußeren Gründen unmöglich.

²⁰⁾ Harnstoff, für sich allein auf 150° erhitzt, erfährt eine deutliche Zersetzung, die leider infolge der raschen Verstopfung der Kapillare durch sublimierten Harnstoff sich nicht mit dem beschriebenen Apparat aufzeichnen ließ; bei Ammonnitrat ist keine erhebliche Zersetzung sichtbar. (Der geringe Anstieg bei Kurve 5, Fig. 12 ist wahrscheinlich auf thermische Ausdehnung zurückzuführen.)

und damit der Reaktionsgeschwindigkeit gestattet.

2. Der Reaktionsverlauf der langsamen, unter Hinterlassung eines schwärzlichen kohlehaltigen Rückstandes erfolgenden Zersetzung der Nitrocellulose bei höherer Temperatur zeigt den Charakter eines durch die Reaktionsprodukte katalytisch beschleunigten Vorganges.

3. Die chemische Natur und die sonstige Beschaffenheit der angewandten Verdünnungsmittel, wie auch der Verdünnungsgrad sind von Einfluß auf Geschwindigkeit und „Form“ der Zersetzung.

4. Unter den angewandten Zusätzen wirken solche von ausgesprochen basischer Natur verzögernd, während eine Anzahl anderer Stoffe — wie es scheint, namentlich zersetzliche Stickstoffverbindungen — eine mehr oder weniger beträchtliche Beschleunigung der Zersetzung hervorrufen. —

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Ostwald für die in liebenswürdigster Weise vielfach erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Bericht über die 75. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Cassel.

I.

Abteilung 4 (Chemie, einschließlich Elektrochemie).

I. Abteilungssitzung. Vorsitzender: Rost (Cassel). 20. September 1903. Nachmittags 3 Uhr.

1. Küster (Clausthal) liefert

Beiträge zur Kenntnis der Salpetersäure.

Aus der Dampfdruckkurve eines flüssigen Gemisches kann man auf das Verhalten bei der Destillation schließen. Konstant siedende Gemische hielt man früher für chemische Verbindungen; Erdmann will krystallisierte Verbindungen von den Formeln $\text{N}(\text{OH})_5$, H_3NO_4 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$ isoliert haben. Redner findet, daß diese Formeln nicht richtig sein können, weil bei Salpetersäure kein Anzeichen einer mehrbasischen Natur angetroffen wird; stets ist sie einbasisch. Aus der Schmelzkurve von Wasser-Salpetersäure-Gemischen läßt sich ableiten, daß zwar tatsächlich Hydrate existieren, die aber keineswegs den Charakter mehrbasischer Säuren haben. Die Krystalle Erdmanns waren nicht rein, sie enthielten Mutterlauge. Nach Erdmann soll eine Säure von 63,64 Proz. HNO_3 -Gehalt konstant bei -15° destillieren; auch dies hat sich nicht bestätigt. Untersucht wurden sowohl Destillat als Rückstand