

Zur Prüfung der Stabilität von Nitrozellulose.

Von E. BERGMANN und A. JUNK.

(Schluß von S. 985 u. 1023.)

Untersuchung von gelagerten, aus

Privatfabriken stammenden Schießwollproben.

Von Interesse dürften noch die Ergebnisse einiger Untersuchungen sein, welche eine Anzahl älterer, in feuchtem Zustande

Untersuchung von Schießwollproben älterer Jahrgänge.

Tabelle 5

Nr.	Jahr- gang	Be- zeich- nung der Wolle	Stick- stoff- gehalt %	Löslichkeit in Äther- alkohol %	Ver- puffungs- tempe- ratur	Jodzinkstärkeprobe Reaktionsstreifen nach:	Stickstoffabspaltung (NO in cem (0° 760 mm))				Auftreten roter Dämpfe bei der Erhitzungsprobe bei 182° nach:
							Mittel				
							1 Std.	2 Std.	1 Std.	2 Std.	
1	1875	C ₁	12,6	12,8	182,0 182,5	3 Min.	0,8 0,7	3,6 3,9	0,8	3,8	1 St. schwach, werden nach 2 St. nicht stärker
2	1875	F ₁	12,8	8,1	181,5	1—2 Min.	0,8 0,8	1,5 1,5	0,8	1,5	2 Std. nicht
3	1875	G ₁	12,8	8,5	185,5 185,0	3—4 Min.	1,3 1,5	2,3 2,6	1,4	2,5	2 Std. nicht
4	1876	C ₂	12,7	5,5	180,5 181,0	1—2 Min,	8,7 8,4 8,8	—	8,6	—	30 Min. stark
5	1876	F ₂	12,9	11,2	182,0	1—2 Min.	0,4 0,5	1,0 1,1	0,5	1,1	2 Std. nicht
6	1876	G ₂	12,9	15,2	183,0 185,5	2 Min.	3,2 3,4	4,9 4,2	3,3	4,6	1 St. schwach, werden nach 2 St. nicht stärker
7	1876	W ₂	12,6	5,3	183,0 185,5	2—3 Min.	2,2 2,5	2,9 3,4	2,4	3,2	2 Std. nicht
8	1878	F ₃	12,5	7,5	181,0 181,5	1—2 Min.	4,6 4,7	—	4,7	—	30 Min.
9	1878	G ₃	12,0	17,6	182,5 183,0	2 Min.	1,3 1,4	2,2 2,2	1,4	2,2	2 Std. noch nicht
10	1878	F ₇	—	—	182,5 183,0	3 Min. schwach	—	—	0,9	2,5	2 Std. schwach
11	1883	C ₄	12,8	14,5	182,0 182,5	1—2 Min.	9,5 9,1 9,2 9,4	—	9,3	—	15 Min. stark, vertrug kein längeres Erhitzen
12	1883	F ₈	12,6	15,4	181,0	5—7 Min. ganz schwach	3,1 3,6 3,7 3,6	—	3,5	—	1 St.
13	1883	G ₄	12,3	8,5	184,5 185,0	3—4 Min.	3,1 3,3	4,7 4,1	3,2	4,4	1 St. schwach, werden nach 2 St. nicht stärker
14	1883	W ₅	12,4	19,1	182,0	2—3 Min.	9,7 9,8	—	9,8	—	30 Min. stark
15	1883	W ₆	—	—	185,0 186,0	3 Min. schwach	—	—	2,4	4,4	1 St. schwach, werden nach 2 St. etwas stärker
16	1884	F ₅	—	—	173,0 174,5	1—2 Min.	—	—	11,6	—	40 Min. stark
17	1884	W ₃	—	—	172,5 173,5	2—3 Min.	—	—	12,0	—	40 Min. stark
18	1884	W ₄	—	—	172,0 173,0	1—2 Min,	—	—	15,5	—	40 Min. stark
19	1895	C ₃	12,4	25,0	183,0 183,5	1—2 Min.	0,6 0,5	1,5 1,3	0,6	1,4	2 Std. nicht
20	1895	F ₆	12,7	9,0	180,0 180,5	20 Min. nicht	3,2 3,3 3,2 3,2	—	3,2	—	1 Std.

gelagerter Schießwollen aus den 70er und 80er Jahren betreffen (vgl. Tabelle 5).

Diese Untersuchungen zeigen, daß eine Beurteilung der Stabilität der Schießwollen auf Grund der Ergebnisse der Jodzinkstärkeprüfung nicht möglich ist. Der Reaktionsstreifen tritt bei allen Proben, mit Ausnahme von F 6, nahezu zu derselben Zeit, schon nach wenigen Minuten auf. Dagegen lassen die Ergebnisse der Stickoxydabspaltungsmethode recht charakteristische Unterschiede erkennen. Das frühzeitige Auftreten des Reaktionsstreifens bei den meisten dieser Schießwollen F₁, G₁, F₂, G₃ usw. zeigt somit nicht etwa einen bereits weiter vorgeschrittenen Zersetzungsprozeß an, sondern ist auf Spuren aus geringen Verunreinigungen leicht abspaltbarer Stickoxyde zurückzuführen, in anderen Wollen dagegen (z. B. C₂, C₄, W₅, F₅, W₃ und W₄) liegt ein weniger stabiles Material vor. Die Verpuffungstemperatur der letztgenannten Schießwollen ist z. T. niedrig.

Bemerkenswert ist außerdem, daß eine Anzahl der geprüften, aus den 70er und 80er Jahren stammenden Schießwollen noch jetzt den Anforderungen, welche man an eine gute Schießwolle stellen muß, genügen.

Veränderung der Nitrozellulose hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Äther-Alkohol infolge Erhitzens auf 132°.

Mit diesen älteren, gelagerten Schießwollproben wurden nebenher einige Untersuchungen ausgeführt, um festzustellen, welche Veränderungen die Nitrozellulose durch die Erhitzung auf 132°, wie sie bei Ausführung der Prüfung mittels der Stickoxydabspaltungsmethode vorgenommen wird, in ihren Eigenschaften und zwar hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Äther-Alkohol erleidet.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß Schießwollen nach zweistündigem Er-

Veränderungen der Löslichkeit in Äther-Alkohol durch Erhitzen bei 132°. Tabelle 6.

Nr.	Bezeichnung der Probe	Stickstoffabspaltung in cem nach 2 Std.	Löslichkeit in Äther-Alkohol vor dem Erhitzen	Löslichkeit in Äther-Alkohol nach zweistündigem Erhitzen bei 132°.
1	G 3	2,2	17,6%	55,9%
2	W 2	3,2	5,3%	10,0%
3	G 4	4,4	8,5%	41,1%
4	G 1	4,5	8,5%	21,8%
5	W 5	9,7 nach 1 Std.	19,1%	39,3%

hitzen bei 132° an Löslichkeit in Ätheralkohol wesentlich zugenommen hatten, wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist.

Die Ergebnisse lassen keine gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Stickoxydabspaltung und der Veränderung der Löslichkeit beim Erhitzen auf 132° erkennen.

Zu einer zweiten Versuchsreihe, welche zu dem gleichen Zweck durchgeführt worden ist, wurden neuangefertigte Nitrozellulosen von sehr verschiedenem Grade der Löslichkeit in Äther-Alkohol benutzt. Die Proben genügten sämtlich den Anforderungen hinsichtlich ihrer chemischen Beständigkeit.

Bei diesem Versuch wurden Proben der verschiedenen Sorten 1, 2, 3 bis 6 Stunden erhitzt und danach auf Zunahme der Löslichkeit untersucht. Die Resultate enthält Tabelle 7.

Veränderungen der Löslichkeit in Äther-Alkohol durch Erhitzen bei 132°. Tabelle 7.

Nr.	Bezeichnung d. Nitrozellulose	vor dem Erhitzen	Löslichkeit in Äther-Alkohol, in % nach dem Erhitzen auf 132° nach Stunden							6, in lose verschl. Rohr
			1	2	3	4	5	6		
1	A	4,7	6,6	11,4	18,0	40,0	64,2	82,5	28,0	
2	B	7,7	10,4	16,0	21,0	44,1	73,1	86,6	37,4	
3	C	9,9	11,7	16,0	28,0	54,1	78,1	71,8	37,6	
4	D	20,0	26,5	32,1	36,3	61,9	96,1	76,4	58,2	
5	E	22,4	25,0	28,1	30,1	48,0	65,2	64,5	45,1	
6	F	81,2	86,4	94,0	96,0	96,6	99,0	99,0	95,8	
7	G	bis auf vereinzelte Fasern völlig löslich							94,5	

Es zeigt sich, daß auch bei diesen Nitrozellulosen die Löslichkeit zugenommen hat, wenn auch nicht in dem Maße wie bei älteren gelagerten Wollen, und daß die Löslichkeit wächst mit der Zunahme der Erhitzungsdauer. Bei einigen Nitrozellulosen (Schießwollen) war die Löslichkeit in Äther-Alkohol um mehr als 75 % gestiegen. Auch die Löslichkeit in Alkohol erfährt eine wesentliche Zunahme.

Wurden die Schießwollproben in Röhren erhitzt, welche nur lose mit einem Stopfen geschlossen waren, also nicht wie bei der Stickoxydabspaltungsmethode einen mit Wasser gefüllten Aufsatz trugen, so war die Zunahme der Löslichkeit der Schießwolle in Äther-Alkohol weit geringer, woraus ge-

geschlossen werden muß, daß die Reaktion, bei welcher die Bildung des löslichen Produktes vor sich geht, unter Druck schneller verläuft als unter gewöhnlichen Bedingungen. Wenn auch jene Erscheinung noch nicht völlig aufgeklärt ist, so liegt es doch nahe, dieselbe auf eine Oxydation der Nitrozellulose durch die abgespaltenen Stickoxyde zurückzuführen. Zur weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes sind im Militärversuchsamte Versuche eingeleitet worden, über deren Ergebnis von anderer Seite später berichtet werden wird.

Erwähnt sei noch, daß die längere Zeit erhitzten Schießwollen nach gründlichem Waschen mit kaltem Wasser und nach dem Trocknen bei erneutem Erhitzen auf 132° sich bezüglich der Stickoxydabspaltung wie gute Schießwollen verhielten. Es steht dies mit der schon früher in Schießwollfabriken gemachten Beobachtung im Einklange, daß in der Stabilität zurückgegangene Schießwollen durch Wasserwäschen schnell stabil werden.

ganges verschaffen. Da sich ein derartiges Bild jedoch aus den Resultaten der Untersuchung verschiedener Proben zusammensetzt, so ist dasselbe nicht so einwandfrei wie dasjenige, welches nach den beiden genannten Methoden erhalten wird, wobei der Verlauf der Zersetzung an ein und derselben Probe bestimmt werden kann.

Auf diese Weise sind eine Anzahl von Schieß- und Kollodiumwollen, welche deutschen Schießwollfabriken entstammen, untersucht worden. Die Resultate finden sich in Tabelle 8.

Es zeigt sich, daß die Abspaltung der Stickoxyde mit der Zunahme der Zeit allmählich fortschreitet, ohne daß sich im Verlauf von fünf Stunden ein Sprung in der Zersetzung bemerkbar macht.

Diese Tatsache beweist, daß die Nitrozellulosen von gleichmäßiger guter Beschaffenheit sind.

Würde man den Zersetzungsverlauf für die verschiedenen Wollen aus den Werten der Tabelle 8 graphisch darstellen, so würden

Untersuchung von Nitrozellulosen verschiedener Fabriken nach der Stickoxydabspaltungsmethode bei $\frac{1}{2}$ —5 stündigem Erhitzen. Tabelle 8.

Nr.	Bezeichnung der Probe	Feuchtigkeitsgehalt bei der Bestimmung	cem Stickoxyd aus 1 g beim Erhitzen auf 132° nach Stunden									
			$\frac{1}{2}$	1	1 $\frac{1}{2}$	2	2 $\frac{1}{2}$	3	3 $\frac{1}{2}$	4	4 $\frac{1}{2}$	5
1	A 1 Schießwolle 1903	0,45%	0,6	0,9	1,7	2,6	2,9	3,9	4,3	7,3	7,1	7,4
2	A 2 Kollodiumwolle 1903	0,55%	0,7	0,9	1,8	2,3	2,4	3,9	4,3	5,9	5,6	6,8
3	B 1 Schießwolle 1903	0,5%	0,8	1,1	1,7	2,5	2,9	3,3	3,8	5,5	5,9	6,7
4	B 2 Schießwolle 1903	0,5%	0,8	1,1	1,7	2,3	2,4	3,9	4,3	5,9	5,6	6,8
5	C 1 Schießwolle 1903	0,4%	0,9	0,9	1,4	2,3	2,9	3,8	4,3	6,0	—	7,8
6	D 1 Kollodiumwolle 1903	0,5%	0,8	1,3	2,0	2,8	2,9	4,3	4,7	6,1	—	6,9

Die Stickoxydabspaltungsmethode in erweiterter Form.

Bei den im vorstehenden Teil der Arbeit behandelten Versuchen ist bei der Stickoxydabspaltungsmethode die Erhitzungsdauer stets nur bis auf zwei Stunden ausgedehnt worden, da sich ergeben hat, daß diese Zeit für die Beurteilung der Stabilität der Schießwolle ausreicht. Man kann natürlich das Erhitzen längere Zeit durchführen und in Intervallen von einer Stunde oder weniger die Menge der abgespaltenen Stickoxyde bestimmen. Auf diese Weise kann man sich, ähnlich wie bei den Methoden von Will und Mittasch, ein Bild über den Verlauf des Zersetzungsver-

sich nahezu gerade Linien ergeben. Auch bei Will und Mittasch verlaufen bei normalen Wollen innerhalb dieser Zeit (5 Std.) die Kurven, welche den Zersetzungsverlauf bildlich darstellen, fast geradlinig; erst nach dieser Zeit tritt allmählich eine Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit und damit ein Ansteigen der Kurve ein, welche sich gegen Ende der Reaktion mit Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit wieder mehr gegen die Abszisse neigt.

Die wichtigsten Ergebnisse der vorstehenden Arbeit sind die folgenden:

1. Die Stickoxydabspaltungsmethode gestattet, den Beständigkeitsgrad einer Nitro-

zellulose in kurzer Zeit und auf einfache Weise zu bestimmen.

2. Der Beständigkeitsgrad wird ermittelt durch Messen der nach zweistündigem Erhitzen bei 132° abgespaltenen Stickoxyde. Eine gute Schießwolle soll nicht mehr als 2,5 ccm Stickoxyd pro Gramm abspalten. Für Kollodiumwollen kann diese Grenze auf etwa 2 ccm herabgesetzt werden.

3. Mit Hilfe der Methode ist es möglich, bei der Fabrikation von Nitrozellulose das Fortschreiten der Stabilität während des Herstellungsprozesses zu verfolgen und auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse das Fabrikationsverfahren zweckentsprechend zu gestalten.

4. Zusätze, wie Wasser, Natriumkarbonat, kohlensaurer Kalk u. dgl. beeinflussen die Ergebnisse der Stickoxydabspaltungsmethode insofern, als sie einen mehr oder weniger zersetzungsbeschleunigenden oder zersetzungsverzögernden Einfluß ausüben.

5. Behandlung der Nitrozellulose mit Alkohol (Extraktion) ist ein ausgezeichnetes Mittel für ihre Reinigung.

6. Bei längerem Erhitzen von Schießwollen auf 132° nimmt deren Löslichkeit in Äther-Alkohol erheblich zu. —

Den Herren Professor Dr. Lenze und Dr. Tietze, welche uns bei Ausführung der Arbeiten behilflich waren, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Über den Hochofenprozeß.

Von RUDOLF SCHENCK.

Vortrag, gehalten auf der Wanderversammlung des Rheinischen Bezirksvereins Deutscher Chemiker zu Ruhrort am 26. März 1904.

(Eingeg. d. 16./4. 1904.)

Es hieße Eulen nach Athen tragen, wollte ich Sie auf die wirtschaftliche Bedeutung der Eisenindustrie aufmerksam machen. Selbst der Reisende, welcher von Osten kommend flüchtig dieses gesegnete Land durchheilt, wird sich gegen den Eindruck nicht verschließen können, daß hier Eisen und Stahl das Scepter führen. Aber nicht nur hier, ihre Herrschaft reicht weiter, sie umfaßt den ganzen Erdkreis.

Wer zuerst Eisenerz und glühende Kohlen zusammenbrachte, wer zuerst das erschmolzene Metall zum Schmuck und zum häuslichen Werkzeug, zur Pflugschar und zum Schwerte formte, wir wissen es nicht. In grauer Vorzeit liegen die Anfänge der von den Alten als Geschenk der Götter betrachteten Kunst, und ehrwürdig fast ist uns Chemikern die Reaktion, welche bereits vor Jahrtausenden der Mensch kannte und nutzte, der Bildungsvorgang des Eisens, die Reduktion des Eisenoxyds durch Kohle.

Sie soll uns heute beschäftigen. Was kann es einfacheres geben als einen Reduktionsvorgang, so höre ich Sie fragen, lohnt es denn, eine solche Reaktion zum Gegenstand eines längeren Vortrages zu machen? Fragen Sie den Eisenhüttenmann, und er wird Ihnen erzählen von der großen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, von der großen Zahl von Rätseln, welche ihm der Hochofenprozeß aufgibt.

Trotzdem man seit Jahrhunderten die Reaktion kennt, so ist doch erst jetzt die chemische Wissenschaft befähigt und in den Stand gesetzt, der Lösung dieses Problems näher zu treten. Daß dem so ist, liegt an dem eigentümlichen Entwicklungsgange, welchen die wissenschaftliche Chemie genommen hat. Er zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem der Biologie. Der Periode des Sammelns und Systematisierens der von der Natur gebotenen Objekte folgte dort eine andere, in der man den inneren Bau der Lebewesen einerseits, die in ihnen sich abspielenden Vorgänge andererseits zum Gegenstande der Forschung macht. Der systematischen folgt eine anatomische und eine physiologische Periode. Eine ganz ähnliche Entwicklung hat die Chemie durchgemacht. Nachdem eine große Zahl von chemischen Stoffen bekannt geworden war, suchte man ihren Bau zu erforschen, suchte die Art und die Zahl, die gegenseitige Stellung und Verknüpfung der Atome im Molekül zu ergründen. Bei den Verbindungen des Kohlenstoffs vor allen, den organischen Verbindungen, waren die Bemühungen der Chemiker vom glänzendsten Erfolge gekrönt. Die Kenntnis der Konstitution der Stoffe ermöglichte in vielen Fällen ihren Aufbau aus einfacheren und billigeren. Entdeckung reihte sich an Entdeckung, eine wichtige Synthese folgte der anderen, und eine neue chemische Industrie erblühte. Die schnelle und kraftvolle Entwicklung des organisch-synthetischen Zweiges der wissenschaftlichen Chemie, welcher seine Erfolge der Erkenntnis des Baues — der Anatomie der chemischen Verbindungen — verdankte, war die Ursache, daß das Interesse für die anderen Probleme in den Hintergrund gedrängt wurde.

Erst im Laufe der beiden letzten Jahrzehnte hat man sich ihnen wieder zugewendet, die Gesetze, welche den Verlauf chemischer Vorgänge und die Ausbildung von Gleichgewichten beherrschen, sind aufgedeckt worden, und man hat es gelernt, die Kräfte der chemischen Verwandtschaft zu messen. Neben der chemischen Mechanik haben sich Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie entwickelt, alle diese Gebiete faßt man zusammen