

gefühlsmäßig Raschig und vor ihm L e m e r y und später L i e b i g gehabt haben. Nicht das Studium der rein chemischen Vorgänge, sondern vielmehr das der p h o t o c h e m i s c h e n im weiteren Sinne des Wortes führt uns dazu, in den Atomen, in den räumlichen Konstitutionsformeln, in den lokalisierten und gerichteten Valenzen nicht bloß zweckmäßige Symbole, sondern Realitäten zu sehen. Die Theorie der optischen Drehung (V a n ' t H o f f), der Lichtabsorption und anomalen Dispersion (B a l y, D r u d e), der Fluoreszenz (K a u f f m a n n), der Spektralerscheinungen (L o r e n t z - Z e e m a n n, K a y s e r - R u n g e), der Radioaktivität (J. J. T h o m s e n), alles weist darauf hin, daß die mehr instinktiv geahnten Anschauungen H e l m h o l t z' über die spezielle Art der Beziehungen zwischen Chemismus und Elektrizität eines weiteren Ausbaues auf experimenteller Grundlage fähig sind. Gerade diese experimentellen Untersuchungen sind berufen, der Atomhypothese dereinst eine breite experimentelle Grundlage zu geben und sie zu einer erweiterten Theorie zu erheben. Bis dahin wird aber wohl noch viel Zeit vergehen, und bis dahin wird jede willkürliche Annahme über spezielle Eigenschaften der Atome durchaus unverbindlich und subjektiv sein und sich weder beweisen, noch widerlegen lassen.

Leipzig.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

## Zur Kenntnis der Kollodionwolle.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. den 2./9. 1906.)

Die im folgenden besprochenen Arbeiten über Nitrozellulose bilden eine Fortsetzung der von mir mit Weintraub und Bebié veröffentlichten (siehe diese Z. 12, 441 [1899] und 14, 483 [1901], dsgl. auch J. Am. Chem. Soc. 23, 527 [1901].) Der größere Teil derselben wurde in meinem Auftrage von Dr. Max Suter ausgeführt und ist in dessen Inauguraldissertation beschrieben; alle irgend wesentlichen Ergebnisse seiner Arbeit finden sich im folgenden angeführt. Außerdem wurde auf die schon früher veröffentlichten Arbeiten von mir mit Bebié zurückgegriffen, und weiterhin noch neuere Arbeiten hineingezogen, die ich durch Herrn K l a y e ausführen ließ. Alles dies ist hier zu einer einheitlichen Darstellung zusammengefaßt.

Bekanntlich können die unter dem Namen „Kollodionwolle“ hergestellten Nitrozellulosen sehr verschiedene Eigenschaften zeigen. Man ist übereingekommen, mit diesem Namen solche Nitrozellulosen zu bezeichnen, die sich fast oder ganz vollständig in einem Gemenge von Äther und Alkohol (meist nimmt man 2 Vol. Äther und 1 Vol. Alkohol) auflösen, und nennt deshalb diese Produkte auch „lösliche Nitrozellulose“. Viel wichtiger als die ursprüngliche Anwendung dieser Produkte für chirurgische Zwecke sind deren Anwendungen in der Photographie, für Herstellung von Sprengstoffen und rauchlosem Pulver, für Zelluloid und für die heute so großartig entwickelte Industrie der Kunstseide geworden.

Es ist längst bekannt gewesen, daß es keine

einheitliche Kollodionwolle gibt, daß vielmehr sehr verschiedene Produkte unter diesem Namen gehen, deren Tauglichkeit für die oben aufgezählten Zwecke eine sehr verschiedene ist. Selbst wenn wir von vornherein nur solche Produkte in Betracht ziehen, deren Löslichkeit (wir verstehen im folgenden unter „Löslichkeit“ immer nur diejenige in Ätheralkohol) sich von 100% nur unbedeutend (sagen wir höchstens um 5%) entfernt, so finden wir auch unter diesen erhebliche Unterschiede schon im Stickstoffgehalt, der zwischen 11 und 12½% schwanken kann. Weit entfernt, daß eine Nitrozellulose von bestimmtem Stickstoffgehalte stets dieselben Eigenschaften, insbesondere Löslichkeit und Viskosität der Lösungen zeige, stellt es sich heraus, daß die größten Unterschiede hierin auftreten können. Eine Nitrozellulose kann z. B. bei 12,5% N fast vollständig unlöslich, eine andere von demselben Stickstoffgehalt vollständig oder so gut wie vollständig löslich sein. Und bei den Lösungen selbst zeigt sich, daß je nach der Darstellungsweise der Nitrozellulose man in einem Falle bis zu dem dreifachen Gewichte davon auflösen muß, um eine Lösung von gleicher Zähflüssigkeit, wie im anderen Falle zu erhalten. Es wird also alles darauf ankommen, welche Methode man für die Herstellung des Produktes eingeschlagen hat, da ganz augenscheinlich je nach der Methode ganz verschiedene Gemenge von nitrierten Zellulosen (Hydrozellulosen, Oxyzellulosen usw.) entstehen.

Es finden sich in der Literatur sehr zahlreiche Angaben über die Herstellung von Kollodionwolle, die wir hier nicht aufzählen und noch weniger diskutieren wollen. Es mag genügen, darauf hinzuweisen, daß sich in diesen Angaben außerordentlich große Abweichungen voneinander zeigen, und daß demnach mindestens einige derselben unrichtig sein müssen, was sich auch bei der Wiederholung der Versuche von unserer Seite herausgestellt hat. In manchen Fällen kann man kaum eine andere Annahme machen, als daß eine willkürliche Entstellung behufs Verschleierung von „Fabrikgeheimnissen“ vorliegt.

Die Herstellung von Kollodionwollen für bestimmte Zwecke ist viel weniger leicht, als die von Schießbaumwolle, und es ist den Fabriken von rauchlosem Pulver, von Kunstseide usw. natürlich nicht zuzumuten, daß sie ihre teuer erkauften Erfahrungen der Öffentlichkeit preisgeben oder ihre Chemiker hierzu ermächtigen, was wohl auch bisher noch nie geschehen ist. Wenn jedoch darüber von dieser oder jener Seite direkt falsche Angaben gemacht werden, so ist das doch sicher nicht zu billigen. In der Mehrzahl der Fälle rühren aber die Abweichungen in den veröffentlichten Angaben jedenfalls nur davon her, daß eine und dieselbe Vorschrift ganz verschiedene Produkte ergeben wird, wenn auch nur kleine Abweichungen in der Konzentration der Säuren, in der Beschaffenheit des Zellulosematerials, in der Nitrierungstemperatur, der Dauer der Nitrieroperation, der Behandlung nach derselben usw. stattfinden, wie sie bei der Ausführung an den verschiedenen Orten, durch verschiedene Hände und in verschiedenem Maßstabe kaum zu vermeiden sind. Natürlich kommt es auch auf die Menge des Nitriergemisches gegenüber der Baumwolle an.

Eine besondere Schwierigkeit in diesem Falle liegt darin, daß einer der Hauptfaktoren, nämlich

die Zusammensetzung des Nitriergemisches, aus den veröffentlichten Angaben nur selten mit aller Sicherheit erhellt. Oft genug werden nur die spez. Gewichte der zu verwendenden Säuren angegeben, und es braucht kaum gesagt zu werden, was für Ungenauigkeiten in bezug auf die wirkliche Zusammensetzung des Gemisches hierdurch entstehen. Die Bestimmung des Volumengewichtes durch Aräometer, die Beobachtung der Temperatur hierbei, die Anwendung richtiger Reduktionstabellen, die Beeinflussung durch Verunreinigungen, insbesondere bei der Mitverwendung von schon gebrauchten Säuregemischen, alles das wird in verschiedenen Händen und an verschiedenen Orten Abweichungen in der Zusammensetzung des Säuregemisches zeigen, die erheblich über diejenigen hinausgehen, welche für die Herstellung einer Kollodionwolle von bestimmten Eigenschaften geduldet werden könnten. Unter allen Umständen sollte also, wenn man auf richtigerweise Vorschriften für die Herstellung des Nitriergemisches geben will, dessen wirkliche Analyse zugrunde gelegt werden. Aber sofort stoßen wir auf eine neue Schwierigkeit. Über einen Punkt herrscht allerdings heute wohl allgemeine Übereinstimmung, nämlich darüber, daß man für Kollodionwollen etwa gleiche Teile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  nimmt, und daß der einzig wesentliche Faktor im vorliegenden Falle der Wassergehalt des Säuregemisches ist. Aber dieser kann ja gar nicht direkt bestimmt, vielmehr nur aus der Bestimmung der Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) durch Differenz gegen 100 abgeleitet werden. Nun werden aber für die Bestimmung der Säuren von den Chemikern Methoden angewendet, die voneinander und von der Wahrheit ganz erheblich abweichende Resultate ergeben, wie erst in neuester Zeit wieder von mir und Berl erwiesen worden ist (diese Z. 18, 1681 [1905]). Wir werden uns demnach schon aus

diesem Grunde nicht wundern dürfen, wenn das Arbeiten nach den Literaturangaben oft genug nicht das gewünschte Resultat gibt.

Was nun einen der wichtigsten Faktoren für die Beurteilung von Kollodionwollen, nämlich ihre Löslichkeit in Ätheralkohol betrifft, so wird dieser naturgemäß durch die erwähnte Unsicherheit in den früheren Analysen der Säuregemische beeinflusst, aber zum Glücke ist man dafür doch nicht an so enge Grenzen des Wassergehaltes gebunden, daß man nicht heute ganz bestimmte Angaben für diesen Zweck machen könnte. Ich kann hierüber folgende Zusammenstellung geben, die auf den in meinem Laboratorium von verschiedenen meiner Mitarbeiter gemachten Arbeiten beruht, und demnach erstens durch keinerlei Rücksicht auf Fabrikgeheimnis und dgl. getrübt ist, und zweitens möglichst auf gleiche Arbeitsweise sich bezieht. Das Ausgangsmaterial war in allen Fällen möglichst gereinigte lose Baumwolle, sogen. Verbandwatte, noch mehrmals mit Soda und Wasser ausgekocht. Die Nitrierung erfolgte in der von mir mit Bebié beschriebenen Art (diese Z. 14, 486 [1901]). Eine Abweichung bestand allerdings darin, daß die Analysen des Säuregemisches von den früheren Beobachtern (Bebié und Suter) nach der älteren, im „Taschenbuch für Sodafabrikation“, 3. Aufl., S. 249 und in den „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“, 5. Aufl I, S. 332 beschriebenen Art ausgeführt wurden, von Klaye aber nach der von mir und Berl (diese Z. 18, 1681 [1905]) als richtig gefundenen Methode. Die Versuche von Klaye dürfen also wohl als der Wahrheit am nächsten kommend anzusehen sein. Jedenfalls wird es sich herausstellen, daß wir ein Gebiet des Wassergehaltes erhalten, auf dem wir mit aller Bestimmtheit eine völlig lösliche Kollodionwolle erwarten dürfen, auch wenn die Analysen der

Tabelle I.

Bebié			Suter			Klaye		
H <sub>2</sub> O im Säuregemische	N im Produkte	löslich in Ätheralkohol	H <sub>2</sub> O im Säuregemische	N im Produkte	löslich in Ätheralkohol	H <sub>2</sub> O im Säuregemische	N im Produkte	löslich in Ätheralkohol
%	%	%	%	%	%	%	%	%
—	—	—	—	—	—	13,20	13,02	23,9
—	—	—	14,23	12,75	36,2	—	—	—
14,52	12,76	22,0	—	—	—	14,72	12,63	97,4
15,49	12,58	60,0	15,50	12,39	100	15,49	12,58	94,8
—	—	—	—	—	—	16,30	12,20	99,9
16,61	12,30	99,1	—	—	—	16,52	12,30	100
—	—	—	16,83	11,70	96,6	—	—	—
17,82	12,05	99,8	—	—	—	17,63	11,72	100
—	—	—	18,05	11,26	95,0	—	—	—
18,90	11,59	100	—	—	—	18,69	10,90	87,3
—	—	—	19,37	10,52	78,5	—	—	—
—	—	—	—	—	—	19,78	10,93	97,1
20,26	10,93	99,8	—	—	—	20,07	10,67	87,4
—	—	—	—	—	—	—	—	—
22,50	9,76	74,2	—	—	—	20,53	10,41	43,2
23,50	9,31	1,15	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	24,05	9,67	6,5
—	—	—	—	—	—	25,31	9,09	1,4

Säuregemische nicht mit der ganzen Schärfe ausgeführt werden, die man heute zu erzielen imstande ist. Gerade weil die Analysenmethoden nicht die gleichen waren, aber auch im übrigen, in bezug auf Temperatur und Dauer der Nitrierung usw. keine absolute Übereinstimmung vorhanden war, ist es ganz erklärlich, daß auch in meinem Laboratorium nicht genau gleiche Ergebnisse von allen Chemikern erzielt wurden, aber es lassen sich daraus doch schon bestimmte Schlüsse für die Praxis ableiten.

Von den Suterschen Versuchen sind in der Tabelle nur diejenigen angeführt, welche bei „gewöhnlicher“ Temperatur, d. h. etwa 20°, ausgeführt wurden, da nur diese einen Vergleich mit denjenigen von Bebié und Klaye zulassen, die ebenfalls bei „gewöhnlicher“ Temperatur angestellt waren. Es ist ja notorisch, daß für fabrikatorische Zwecke auf Kollodionwolle immer bei höheren Temperaturen gearbeitet wird, worüber später mehr gesagt werden wird. Die Dauer der Nitrierung betrug bei Bebié und Suter acht Stunden, bei Klaye 24 Stunden; es hat sich gezeigt, daß nach acht Stunden keine weitere Veränderung in bezug auf Löslichkeit und Viskosität eintritt, wenn die Temperatur 20° nicht überschritten wird.

Wenn wir zunächst die Löslichkeit in Betracht ziehen, so sehen wir mit aller Deutlichkeit, daß Säuregemische mit weniger als 14,7% Wasser keine Kollodionwolle ergeben (auch bei höherer Temperatur, bis 60°, ist dies der Fall). Es fehlen dann Zwischenstufen im Wassergehalt bis 15,5%. Bei diesem Wassergehalte des Nitriergemisches bekommt Bebié nur 60% Löslichkeit, Suter 100%, Klaye 94, 8%. Vermutlich hatte Bebié doch bei niedrigerer Temperatur (unter 20°) gearbeitet, und wenn man, wie gewöhnlich, mit der Temperatur auf 40° geht, wird man ganz sicher von diesem Wassergehalte der Nitriersäuren ab (also 15½%) schon gut lösliche Kollodionwollen erzielen. Alle drei Beobachter stimmen

nun darin überein, daß dies andererseits bei einem Wassergehalte des Nitriergemisches bis zu ca. 19% hinauf eintritt. Suter bekam bei 19,37 % Wasser und 60° eine Löslichkeit von 78,5 %. Bebié und Klaye erhielten Kollodionwollen noch bei etwa 20% Wasser in den Nitriersäuren, aber man wird, um sicher zu gehen, besser 19% Wasser nicht überschreiten, und da die Säuren während der Arbeit etwas Wasser aus der Luft anziehen, lieber noch darunter bleiben, also am besten 17–18% Wasser nehmen.

Bei allen Versuchen war das Verhältnis von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{HNO}_3$  sehr nahe wie 1:1, und die Untersalpetersäure in der Salpetersäure nicht über 1%.

Wenn man nicht, wie wir, mit vollständig trockner Baumwolle, sondern mit 2–3 Wasser haltender (lufttrockner) arbeitet, so macht dies nichts aus, da die Menge des Säuregemisches über das Fünzigfache von dem der Baumwolle beträgt, und demnach der geringe Wassergehalt der letzteren keinen erheblichen Einfluß auf die Verdünnung hat.

Was den Stickstoffgehalt der Nitrozellulosen betrifft, so sinkt dieser bei allen Beobachtern mit steigendem Wassergehalte der Nitriersäuren. Der Bereich der Kollodionwollen liegt zwischen 12,5 und 11% N.

Über die Verschiedenheiten, welche durch Anwendung höherer Temperaturen in den Ergebnissen entstehen, gibt namentlich die Arbeit von Suter Aufschluß. Zunächst kann und muß man die Zeitdauer der Nitrierung um so mehr einschränken, bei je höherer Temperatur man arbeitet. Suter nitrierte durchgängig bei 20° acht Stunden, bei 40° zwei Stunden, bei 60°  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  Stunde. Die folgende Tabelle II gibt Aufschluß über die dabei erzielten Ergebnisse. Die erste Horizontalspalte gibt den Wassergehalt des Nitriersäuregemisches ( $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4, \frac{1}{2}\text{HNO}_3$ ), die Vertikalspalten den Stickstoffgehalt und die Löslichkeit der Nitrozellulose an.

Tabelle II.

Nr.	Nitrierung		a		b		c		d		e	
	Zeit	Temp.	14,23 % $\text{H}_2\text{O}$		15,50 % $\text{H}_2\text{O}$		16,83 % $\text{H}_2\text{O}$		18,05 % $\text{H}_2\text{O}$		19,37 % $\text{H}_2\text{O}$	
	Stunden	Grad C.	N %	löslich %	N %	löslich %	N %	löslich %	N %	löslich %	N %	löslich %
1	8	20°	12,75	36,2	12,39	100	11,70	96,6	11,26	95	10,52	78,5
2	2	40°	12,70	55	12,42	100	11,84	100	11,20	98,7	10,40	87
3	$\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$	60°	12,76	73,4	12,43	100	11,83	100	11,19	99,7	10,29	88,5

Ganz unzweideutig sehen wir hieraus, daß der Stickstoffgehalt des Produktes durch die Temperatur der Nitrierung nicht beeinflusst wird, um so mehr aber dessen Löslichkeit in Ätheralkohol. In den Serien a und e, wo diese bei 20° sehr unvollständig war, wächst sie ganz erheblich bei 40° und noch mehr bei 60°. Da, wo schon bei 20° die Löslichkeit genügend ist, also in den Serien b, c, d, bei Wassergehalten von 15,5–18%, zeigt sich immer noch ein gewisses Ansteigen bei 40° und 60°. (Aus den Resultaten einer größeren Arbeit von Dr. O. Silberrad, Chefchemiker des Kgl. Arsenals in Woolwich, die er mir freundlichst zur Disposition gestellt hat, und die später zur Veröffentlichung kommen wird, sei hier mitgeteilt, daß durch-

aus kein Parallelismus zwischen der Löslichkeit von Kollodionwollen in Ätheralkohol und derjenigen in Nitroglycerin besteht. Bei der letzteren ist eine Abhängigkeit von dem Wassergehalt des Nitriergemisches nicht zu erkennen.)

Wir kommen nun auf einen Faktor, der für die Praxis von großer Wichtigkeit ist, über den aber die Literatur bisher sehr wenig Auskunft gegeben hat, nämlich die Zähflüssigkeit (Viskosität) der Lösungen von Kollodionwollen in Ätheralkohol. Es liegt auf der Hand, daß diese von ganz besonderer Bedeutung für die Fabrikation der Kunstseide ist, wo es darauf ankommt, eine genügend dünnflüssige Lösung zu erzielen, aber auch bei derjenigen von Sprenggelatine, Gela-

tinodynamit usw. ist es bekannt, daß Kollodionwollen verschiedener Herkunft, also vermutlich verschiedenartig hergestellt, ungleiche Wirkung haben, obwohl wahrscheinlich (ich kann hier eben nur eine Vermutung äußern) in diesem Falle die Kollodionwolle um so besser wirkt, je dickflüssiger sie das Nitroglycerin macht. Wenn wir auch nicht von vornherein bestimmt sagen dürfen, daß die Viskosität der Lösungen von Kollodionwolle in Ätheralkohol durchaus parallel derjenigen von Nitroglycerin gehe, so kann man dies doch als sehr wahrscheinlich annehmen. Direkte Versuche über diesen letzteren Fall anzustellen, war natürlich für mich und meine Schüler nicht angängig, da man in einem Staatsgebäude, in dem Hunderte von Menschen zu Unterrichtszwecken verkehren, nicht mit größeren Mengen von Nitroglycerin manipulieren darf. Wir mußten uns deshalb mit dem Studium der Viskositätsverhältnisse der Kollodionlösungen in Ätheralkohol begnügen, das für die Fabrikation von Kunstseide ganz direkten und für diejenige von Sprengstoffen jedenfalls indirekten Wert beanspruchen darf.

Hier, wie bei früheren Gelegenheiten, muß ich mich dagegen verwahren, daß nach Drucklegung vorliegender Arbeit dieser oder jener komme und sage, man kenne die von mir veröffentlichten Tatsachen in den Fabriken schon längst oder noch besser. Erstens fragt es sich dann immer, ob das auch wahr ist; ich habe in bezug auf solche Reklamationen schon merkwürdige Erfahrungen gemacht. Sollte das aber auch für jene oder diese Fabrik zutreffen, die ihre Kenntnis bisher auf das strengste geheim gehalten hat, so nützt das doch den anderen Fachgenossen gar nichts, und diese, also die ungeheuere Mehrzahl, werden es gewiß mit Dank begrüßen, wenn ein Beitrag zu der vorliegenden Frage von einer unabhängigen, rein im Interesse der wissenschaftlich-technischen Chemie handelnden Seite geliefert wird.

Über die Viskositätsverhältnisse der Nitrozelluloselösungen finden sich in der Literatur nur spärliche und widersprechende Angaben. In einer größeren Arbeit über Nitrozellulosen hat Bruley (*Mémorial des Poudres et Salpêtres*, tome VIII, p. 111) wohl als der erste, auch Studien über die Viskosität von Nitrozelluloselösungen veröffentlicht, ohne daß aber bei seinen zahlreichen Versuchen viel Positives über diesen Gegenstand herausgekommen wäre. Dies mag wohl in erster Linie daher kommen, daß es bei seinen Arbeiten an der für dieses so heikle Gebiet unerlässlichen äußersten Genauigkeit im Arbeiten fehlte (was er übrigens in der Einleitung zu seiner Arbeit selbst zugibt). So fehlen z. B. die genauen Analysen der verwendeten Säuregemische; man findet nur Angaben über die Mengen, in denen die einzelnen Bestandteile gemischt wurden. Dann war Bruley auch zu wenig darauf bedacht, von den Faktoren, welche die Qualität des Produktes beeinflussen, jeden einzeln für sich und möglichst unabhängig von den anderen zu studieren. Irgendwelche gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Viskosität der Kollodien und der Zusammensetzung der Nitriersäuren konnte er nicht feststellen. Dagegen glaubt er, bemerken zu dürfen, daß im allgemeinen die Viskositäten um so größer sind, je höher der Stick-

stoffgehalt der Kollodionwollen ist. Die Zeitdauer der Nitrierung soll nach seinen Versuchen ohne Einfluß auf die Viskosität sein, dagegen konstatierte er bei Erhöhung der Temperatur der Nitriersäuren eine deutliche Abnahme der Viskosität und zugleich eine Zunahme der Löslichkeit und des Stickstoffgehaltes der Kollodiumwollen. Die vorhergehende Behandlung (Reinigung) der Baumwolle, besonders bei Anwendung von Spinnereifällen, soll von sehr merklichem Einfluß auf die Viskosität des Produktes sein. Dann soll ferner durch längeres Kochen, sowie durch weitgehende mechanische Zerkleinerung des Produktes im Holländer die Viskosität stark vermindert, zugleich aber die Löslichkeit erhöht werden.

Nach Guttman (Schieß- und Sprengmittel, 1900) wird durch Erhöhung der Temperatur beim Nitrieren die Viskosität des Produktes verringert; die Zeitdauer der Nitrierung soll ohne Einfluß auf die Viskosität des Produktes sein, jedoch der Stickstoffgehalt desselben um so größer werden, je länger man nitriert.

Dr. Joseph Bersch (in seinem Buche: *Zellulose, Zelluloseprodukte und Kautschuksurrogate*, Hartlebens Verlag 1904) berichtet (nach Mitteilungen aus der Praxis): mit Rücksicht auf die Verwendung der Kollodionwolle zur Herstellung von Gespinnstfäden mit sehr geringem Durchmesser lege man gegenwärtig großen Wert darauf, eine Kollodionwolle herzustellen, welche eine Lösung von großer (!) Viskosität ergäbe, weil sich nur aus einer solchen Lösung sehr dünne Fäden herstellen ließen. Man habe gefunden, daß die Dauer der Einwirkung des Säuregemisches auf die Baumwolle von großem Einfluß auf die Viskosität der aus der Kollodionwolle dargestellten Lösung sei (in welchem Sinne, ist nicht angegeben). Auch der Stickstoffgehalt der Kollodionwolle solle von wesentlicher Bedeutung für die Erzielung eines Produktes von großer Viskosität sein (in welchem Sinne, ist nicht angegeben), was jedoch von manchen in Abrede gestellt werde. Um eine Kollodionwolle zu erzielen, deren Lösungen ein hohes Maß von Viskosität besitzen, dürfe man bei der Nitrierung keine höheren Temperaturen in Anwendung bringen; es sei zweckmäßig, während des Nitrierens die Gefäße von außen zu kühlen.

Wir verzichten hier auf eine Kritik aller dieser Angaben; die Resultate der jetzt zu beschreibenden Versuche lassen deutlich erkennen, daß sie zum großen Teil unzutreffend sind.

Um einen Beitrag zur Lösung der vorliegenden Aufgabe zu liefern, hatte ich gerade Suter zu seiner Arbeit veranlaßt und werde nun zunächst dessen Arbeitsweise, soweit es zur Kontrolle der Ergebnisse erforderlich ist, angeben.

Ausgangsmaterial war die käufliche „chemisch reine Verbandwatte“. Sie wurde zuerst mit 2%iger Sodalösung gekocht, dann mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Äther extrahiert und zeigte nun im Mittel einen Aschengehalt von 0,06%. Sie wurde mit Pinzetten auseinandergezupft, bei 100° getrocknet und im Exsikkator erkalten gelassen. Das Nitriergemisch wurde stets aus gleichen Teilen von konz. reiner Schwefelsäure und Salpetersäure hergestellt, durch Einlaufenlassen von Wasser auf den Boden der

Flasche in bestimmter Weise verdünnt und durch einen trocknen Luftstrom möglichst von Untersalpetersäure befreit, worauf die Analyse nach der in den Chem.-technischen Untersuchungsmethoden (5. Aufl.) I, S. 332 beschriebenen Methode durchgeführt wurde. Die Nitrierung erfolgte in weithalsigen, mit gut passenden Glasstöpseln versehenen Flaschen im Wasserbade unter genauer Einhaltung der gewünschten Temperatur. Nach gewisser Zeit wurde der Inhalt des Glases auf ein Vakuumfilter entleert, die Säure abgesaugt, die Nitrozellulose portionsweise in viel kaltes Wasser eingetragen und wieder abgenutscht und ausgewaschen, dann mit der Schere fein zerschnitten und tagelang mit kaltem und heißem Wasser ausgewaschen. Das völlig reine Produkt wurde ein bis zwei Tage auf der bedeckten Nutsche an der Luft getrocknet, wobei es schließlich noch 2–3% Wasser zurückhält, dann in dem von Lunge und Weintraub beschriebenen Apparate (diese Z. 12, 442 [1899]) bei 40° mit einem trocknen Luftstrom behandelt und schließlich im Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

Die Ausbeute an Nitrozellulose wurde stets genau bestimmt, unter Sammlung aller auf den Filtriertüchern zurückbleibenden Fasern, die aber bei der Analyse nicht mit benutzt wurden.

Zur Stickstoffbestimmung wurde etwa 0,4 g der trocknen Nitrozellulose in einem kleinen Wägeglaßchen zusammengedrückt, gewogen, mit 10 ccm Schwefelsäure überschichtet und 2–2½ Stunden stehen gelassen. Ein Verlust an Stickstoffoxyden fand absolut nicht statt. Die Lösung wurde in den Becher eines Lungeschen Gasvolumeters gebracht und fünfmal mit insgesamt 10 ccm konz. Schwefelsäure erst das Wägeglaß, dann der Becher ausgewaschen, was mit größter Sorgfalt geschah. Die Differenzen der Einzelresultate betrugen selten über 0,02% N. (Da Suter immer nur ganz konz. Schwefelsäure im Nitrometer verwendete, so müssen seine Resultate durch Zurückhaltung von etwas NO in der Säure ein wenig zu niedrig ausgefallen sein; vgl. Newfield und Marx [J. Am. Chem. Soc. 28, 877 (1906)]; ferner viele in meinem Laboratorium ausgeführte, zum Teil unveröffentlichte Versuche, sowie solche von O. Silberrad.)

Die Bestimmung der Löslichkeit in Ätheralkohol (1 Vol. absol. Alkohol + 2 Vol. absol. Äther) erfolgte nach der „englischen Vorschrift“ (Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., II, S. 492). Je nach den Umständen brauchte man 1–12 Stunden Schütteln in der Schüttelmaschine, bis das Ziel erreicht war. Verwendet wurden 2,5 g Nitrozellulose und 250 ccm Ätheralkohol in einem eingeteilten 250 ccm-Zylinder. Nach der Lösung und dem Absetzen des Ungelösten wurde das Volumen der Flüssigkeit an der Teilung des Zylinders abgelesen, je 50 ccm in gewogene Bechergläser abgehebert und darin auf einem Dampfboden zur Trockne gebracht, unter vorherigem Zusatz von ein wenig Wasser, was die Bildung eines pulverigen Rückstandes und dadurch besseres Austrocknen bewirkt. Es wird dann bei 50° zur Trockne und zur Gewichtskonstanz gebracht. Nach ¼stündigem Stehen im Wägezimmer, unter Bedeckung mit einem Uhrgläse, wobei das Produkt noch keine

merkliche Menge Wasser anzieht, wird rasch gewogen. Der absolute Fehler dieser Bestimmungen wird 0,5% nicht überschreiten.

Zur Bestimmung der Viskosität wurden meist 3%ige Lösungen, d. h. 3 g Nitrozellulose in 100 ccm Ätheralkohol hergestellt, durch Schütteln von je 250 ccm in der Schüttelmaschine, was von ½ Stunde bis zu mehreren Tagen dauern konnte. Dann ließ man vollständig absetzen, was mehrere Tage erforderte; der klare Teil wurde in dem Viskosimeter von Cochius (Fig. 1) untersucht. Die Operation besteht in der Messung der Zeit, welche eine Luftblase braucht, um in der Flüssigkeit durch eine gewisse Strecke emporzusteigen. Der Apparat wird in der Stellung, in der ihn die Fig. 1 zeigt, bei geöffnetem Hahn b, und nachdem der Stopfen a entfernt worden ist, mit der zu untersuchenden Lösung bis zu einer, die Größe der Luftblase begrenzenden Marke im kurzen Rohrende gefüllt. Der Hahn b wird darauf geschlossen, der Stopfen a eingesetzt, zunächst durch eine Drehung desselben die Bohrung d gegen die kleine Öffnung e gewendet, um einen eventuellen Überdruck im Innern auszugleichen, dann durch eine weitere Drehung vollständig geschlossen.



Fig. 1.

Zur Ausführung der eigentlichen Viskositätsbestimmung wird der Apparat umgekehrt, also mit Hahn (b) nach unten, und genau senkrecht stehend an ein Stativ befestigt. Durch Drehung des Hahnes um 90° läßt man die bis jetzt unten eingeschlossene Luftblase in die Röhre aufsteigen und beobachtet genau die Zeit, die die Luftblase zum Hochsteigen zwischen den beiden Marken f und g braucht. Man benutzt hierzu eine Sekundenuhr; diese wird in dem Momente in Gang gesetzt, in dem der oberste gewölbte Teil der Blase die untere Marke passiert und in dem Momente wieder arretiert, in dem derselbe Teil der Blase die obere Marke erreicht. Der Abstand der beiden Marken g und f betrug bei unserem Apparate genau 50 cm. Die Anzahl der Sekunden, die die Blase zum Zurücklegen dieses Weges braucht, und die direkt an der Uhr abgelesen werden kann, wird im folgenden als die für die Viskosität charakteristische Zahl (Viskositätszahl) angegeben.

Es ist bekannt, daß bei jeder Flüssigkeit die Temperatur einen außerordentlich starken Einfluß auf die Viskosität ausübt. Die Anbringung eines Thermometers im Innern des Apparates ist nicht gut möglich. Ein solches wurde dicht neben dem Viskosimeter aufgehängt, in der Art, daß das Gefäß des Thermometers sich in der Mitte der Länge des Rohres befand. Die Bestimmungen wurden in einem besonderen Zimmer ausgeführt, dessen Temperatur im Winter mittels eines Dampfbodens ganz konstant gehalten werden konnte, und das nur für diesen Zweck betreten wurde. Es gelang allerdings oft erst nach 2½ Stunden eine Temperaturkonstanz der Beobachtungen bis 0,1° zu erzielen; es konnten dann in wenigen Minuten mehrere Beobachtungen hintereinander ausgeführt werden. Die Größe der Luftblase wurde stets = 2 ccm genommen, doch zeigten zahlreiche Versuche, daß die Viskosi-

tätzahl durch  $\frac{1}{2}$  cm mehr oder weniger Luft nicht verändert wird.

Für technische Zwecke muß man natürlich schneller arbeiten, und wird dann das Viskosimeter mit einem Wassermantel umgeben.

Bruley verwendete eine andere Methode, nämlich Messung der Ausflußzeit eines bestimmten Volumens der Lösung durch eine enge Öffnung. Hierbei verändert sich aber die Lösung durch Verdunsten, kann also nur einmal benutzt werden, während man bei dem Viskosimeter von C o c h i u s den Versuch beliebig oft wiederholen kann. Ferner kann man bei Bruleys Apparat nur mit relativ verdünnten Lösungen arbeiten, und schließlich können durch Fäserchen, die in die Ausflußöffnung gelangen, erhebliche Fehler verursacht werden. Mit dieser Methode kann man also jedenfalls nicht ebenso sicher wie wir arbeiten.

Die unten angeführten Viskositätszahlen sind stets die Mittel aus mehreren hintereinander angestellten Versuchen. Diese wurden genau bei  $18^\circ$  angestellt oder auf diese Temperatur umgerechnet, nachdem besondere Versuche gezeigt hatten, daß die Viskosität mit steigender Temperatur erheblich abnimmt, z. B. von 20,35 Sekunden bei  $14^\circ$  auf 14,18 Sekunden bei  $25\frac{1}{4}^\circ$ . Übrigens liegen die Einzelwerte bei graphischer Darstellung auf einer Geraden, weshalb man bei wenig von  $18^\circ$  abweichenden Temperaturen auch durch Interpolation auf den Wert für  $18^\circ$  kommen kann. Bei  $18^\circ$  wurde die Viskositätszahl für reinen Ätheralkohol = 3,75 Sekunden beobachtet.

Wir gehen nun zur Besprechung der Versuche von S u t e r über, von deren Ergebnissen übrigens schon oben in anderem Zusammenhange teilweise Gebrauch gemacht worden ist.

1. Zuerst wurde nach einer Vorschrift von G u t t m a n n (Schieß- und Sprengmittel 1900, S. 101) gearbeitet, nämlich mit einem Säuregemisch von gleichen Teilen Salpetersäure von 75% (1,440 spez. Gew.) und Schwefelsäure von 96% (1,840 spez. Gew.), das rechnergemäß 14,5% Wasser enthalten sollte, bei  $40^\circ$  1— $1\frac{1}{2}$  Stunde nitriert; 1 Teil Baumwolle auf 50 Teile Säure. Das Ergebnis war ein Pyroxilin von 13,03% N, wovon nur 4,48% löslich waren. Wenn jene Vorschrift wirklich im Großen benutzt worden ist, so muß man annehmen, daß das Säuregemisch in der Praxis erhebliche Mengen von Wasser anziehen konnte, ehe es verwendet wurde.

2. Mischsäure 40,21%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 39,91%  $\text{HNO}_3$ , 0,51%  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 19,37%  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Teil Baumwolle auf 50 Teile Säure. — Hier, wie später jedesmal, wurde bei  $20^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $60^\circ$  gearbeitet, aber bei  $20^\circ$  acht Stunden lang, bei  $40^\circ$  zwei Stunden lang, bei  $60^\circ$  nur 20 Minuten lang nitriert, da die früheren Arbeiten in unserem Laboratorium gezeigt hatten, daß die Dauer der Nitrierung mit steigender Temperatur ganz erheblich abgekürzt werden muß (was ja mit dem bekannten Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeiten stimmt).

Tabelle III.

Temperatur der Nitrierung	Ausbeute %	Stickstoffgehalt des Produktes %	Löslichkeit %
$20^\circ$	148	10,52	78,5
$40^\circ$	144,6	10,40	87
$60^\circ$	128,3	10,29	88,5

Dies war also noch keine gute Kollodionwolle, weshalb keine Viskositätsbestimmungen damit gemacht wurden.

3. Nitriersäure 40,11%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 41,05%  $\text{HNO}_3$ , 0,70%  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 18,05%  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Teil Baumwolle auf 30  $\text{HNO}_3$  = 73 Teile Säuregemisch.

Tabelle IV.

Temp. der Nitrierung	Ausbeute %	N-Gehalt %	Löslichkeit %	Viskositätszahl bei $18^\circ$	
				Proz.-Geh. der Lösung	Sekunden
$20^\circ$	155	11,26	95	2	14,2
$40^\circ$	154,6	11,20	98,7	3	18,1
				$2\frac{1}{2}$	9,5
				3	5,15
$60^\circ$	153,6	11,31	100	4	10,9
				5	27,4

Hier liegt also schon eine brauchbare Kollodionwolle vor. Es zeigt sich deutlich, daß die Löslichkeit mit der Nitrierungstemperatur steigt. Die Viskosität der Lösungen nimmt mit steigender Nitrierungstemperatur rasch ab. Wenn wir, was graphisch am leichtesten angeht, die Versuchsergebnisse auf Lösungen von gleicher Viskosität und ungleicher Konzentration reduzieren, so finden wir, daß man für gleiche Viskosität die Lösung des bei  $60^\circ$  nitrierten Produktes mehr als doppelt so konzentriert machen muß, wie die des bei  $20^\circ$  nitrierten.

4. Nitriersäure 41,71%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40,51%  $\text{HNO}_3$ , 0,95%  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 16,83%  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Teil Baumwolle auf 30  $\text{HNO}_3$  = 74 Teile Säuregemisch.

Tabelle V.

Nitrierung Temp.	Zeit	Ausbeute %	N-Gehalt %	Löslichkeit %	Viskosität bei $18^\circ$	
					Proz.-Geh. der Lös.	Sekunden
$20^\circ$	8 Std.	159,5	11,70	96,6	2	47
$40^\circ$	2 „	159,4	11,84	100	3	50,5
$50^\circ$	40 Min.	157,8	11,79	100	3	42
	60 „	159,4	11,84	100	3	20,8
	90 „	159,6	11,81	100	3	13
$60^\circ$	20 „	158,6	11,83	100	3	9,8
					4	17,3
					5	46,0

Wir können hieraus folgendes ersehen. Die größere Konzentration der Nitriersäure hat bei allen Temperaturen die Viskosität stark vermehrt. Sehr stark wird diese wieder durch die Nitriertemperatur beeinflusst, d. h. bei Steigen der letzteren sinkt die Viskosität. Die Dauer der Nitrierung hat einen ganz ähnlichen Einfluß. Je länger bei derselben Temperatur nitriert wird, desto mehr sinkt die Viskosität.

5. Nitriersäure 42,36%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 41,10%  $\text{HNO}_3$ , 1,04%  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 15,50%  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Teil Baumwolle auf 30  $\text{HNO}_3$  = 73 Teile Säuregemisch.

Tabelle VI.

Nitrierung Temp.	Zeit	Ausbeute %	N-Gehalt %	Löslichkeit %	Viskosität bei $18^\circ$	
					Proz.-Geh. der Lös.	Sekunden
$20^\circ$	8 Std.	165,4	12,39	100	2	108
$40^\circ$	2 „	166,3	12,42	100	3	278
$50^\circ$	1 „	165,1	12,43	100	3	77,5
	20 Min.	165,2	12,47	100	3	36,8
$60^\circ$	$2\frac{1}{2}$ Std.	163,5	12,47	100	3	4,55
					5	9,8
					7	44,9

Also wieder sehr starke Zunahme der Viskosität beim Sinken des Wassergehaltes der Nitriersäure. Mit den früheren Versuchen verglichen, zeigt sich, daß eine 3%ige Kollodionlösung bei gleichbleibender Temperatur (40°) und Dauer (2 Stunden) der Nitrierung bei 18,05% Wassergehalt des Nitriergemisches die Viskositätszahl 18,1 Sek., bei 16,83% Wasser 50,5 Sek., bei 15,5% Wasser 278 Sek. ergibt. Ebenso zeigt sich wieder der starke Einfluß der Dauer der Nitrierung; gibt doch eine 3%ige Lösung des bei 60° nitrierten Produktes die Zahl 36,8 Sek., wenn die Nitrierung 20 Minuten gedauert hatte, aber nur 4,6 Sek. bei einer 2 1/2 Stdn. dauernden Nitrierung. Der Schluß ist ganz unabweisbar, daß beim längeren Verweilen in der Säure die großen Moleküle sich in kleinere spalten bzw. die kolloidale Beschaffenheit der Lösung zurückgeht.

Um den eben erwähnten Punkt noch sicherer festzustellen, wurden eine Anzahl von Nitrierungen mit demselben Säuregemische unter genauester Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen bei 50° angestellt, unter alleiniger Variation der Dauer der Nitrierung. Die Ergebnisse waren:

Tabelle VII.

Dauer der Nitrierung	Ausbeute %	N-Gehalt %	Löslichkeit %	Viskositätszahl bei 20° für eine 3proz. Lösung
40 Min.	166,2	12,41	100	105 Sek.
60 „	165,1	12,43	100	72,2 „
1 1/2 Std.	165,8	12,43	100	41,4 „
2 1/2 „	165,8	12,46	100	20,7 „
5 „	164,4	12,51	100	8 „

Bei fast gleichbleibenden Ausbeuten, Stickstoffgehalten und Löslichkeiten sinkt also die Viskosität anfangs rasch, später langsamer. Bei graphischer Auftragung ergibt sich dafür eine ganz regelmäßige Kurve (Fig. 2). Auch nach fünfstündiger Nitrierung bei 50° ist die Viskosität bei derselben Konzentration (3%) immer noch größer als nach nur zweieinhalbstündiger Nitrierung bei 60°.

Diese Gesetzmäßigkeit zeigt, daß die Viskosität der Kollodionlösungen die Folge einer von der Bildung des Esters unabhängigen, mit dieser parallel laufenden Einwirkung der Säuren auf die

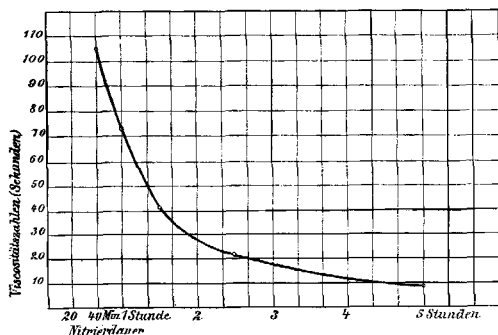


Fig. 2

Zellulose (oder Nitrozellulose) ist, die bei der Regelmäßigkeit ihres Verlaufes sich als Zeitreaktion charakterisiert<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Auf die Frage, ob dabei Nitrooxyzellulosen oder Nitrohydrozellulosen entstehen (Bumcke & Wolfenstein, Berl. Ber. 32, S. 2502 (1899)) können wir hier nicht eingehen. Sie wird in meinem Laboratorium weiter studiert und wird seinerzeit darüber berichtet werden.

Einige Nebenversuche mit Produkt aus demselben Nitriergemisch, aber bei zufällig etwas niedrigerer Temperatur erhalten (N-Gehalt 12,44%), mögen hier angeführt sein, weil sie den Einfluß einer Änderung des Lösungsmittels zeigen. Nr. 1 wurde mit dem Gemisch aus 2 Teilen Äther + 1 Teil Alkohol behandelt, Nr. 2 ebenso, jedoch wurde auf 100 ccm der Lösung ein Gemisch von 1 g Wasser, 0,25 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,25 g HNO<sub>3</sub> zugesetzt und damit 14 Tage stehen gelassen. Nr. 3 wurde mit der Mischung aus 3 Teilen Äther + 1 Teil Alkohol behandelt. In allen Fällen wurden 3%ige Lösungen hergestellt und gleich lange stehen gelassen, ehe die Viskositätsbestimmung stattfand, die in diesem Falle aus besonderen Umständen bei 24° erfolgen mußte.

Das Resultat war:

Nr. 1	Viskositätszahl	78,9 Sekunden.
„ 2	„	5,2 „
„ 3	„	102,5 „

Die Lösung Nr. 3 war schon äußerlich zähflüssiger und nicht ganz homogen. Bei Nr. 2 zeigt es sich, wie enorm die Viskosität durch Spuren von Säure herabgesetzt wird, die z. B. durch unvollständiges Auswaschen der Kollodionwolle oder durch Säuregehalt des technischen Äthers hineinkommen können. Da auch diese Änderung (wie man deutlich bemerken konnte) mit der Zeit fortschreitet, so könnte man hiervon in der Praxis Vorteil ziehen. Wenn man nämlich Lösungen von ganz bestimmtem Viskositätsgrade braucht, wie z. B. bei der Kunstseidenfabrikation, so wird dies gewisse Schwierigkeiten haben, weil im Großen der Nitrierungsprozeß kaum so gleichförmig zu leiten ist, daß die Kollodionwolle von immer identischer Viskositätsqualität ausfallen wird. Man könnte aber dadurch regulieren, daß man ein Produkt von etwas mehr Viskosität als nötig herstellt, dieses aber nicht vollständig auswäscht (z. B. indem man es nicht zerkleinert); man stellt dann die Ätheralkohollösung her und läßt diese nur so lange stehen, bis die Viskosität auf den richtigen Grad herabgesunken ist. Vor dem Verspinnen wird man dann jedenfalls besser die Säure neutralisieren. Diese Regulierung wird übrigens nur in gewissen Grenzen möglich sein, weil sehr hoch viskose Kollodionwollen sich nur schwer in Lösung bringen lassen, und die Lösung kaum zu filtrieren ist<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Obiges war längst niedergeschrieben, ehe in dieser Zeitschrift (19 Heft 37) die Mitteilung von Lehner über Kunstseide erschien, in der auf S. 1583 erwähnt ist, daß es ihm gelungen sei, durch einen ganz geringen Zusatz von Säure zu dem Kollodion die Lösung dünnflüssiger zu machen. Die Dissertation von Suter, in der diese Verhältnisse auf S. 67—71 ausführlich erörtert sind, ist schon 1905 erschienen. Nach der von mir erbetenen und von Herrn Dr. Lehner freundlichst erteilten Auskunft hat er Säurezusatz zum Kollodion schon seit 1893 angewendet und dafür auch in verschiedenen außerdeutschen Staaten (jetzt erloschene) Patente genommen. In Deutschland wirkte er gesetzlichen Schutz für „säurefeuchte“ Nitrozellulose. Er hat mich dafür auf das Buch von Cross & Bevan „Zellulose“ S. 45 verwiesen. Übrigens machen diese Angaben von Lehner die Mitteilung der hier gegebenen Versuche und Vorschläge keineswegs überflüssig.

Hierauf kommt es auch vielleicht heraus, daß eine Kollodionwolle von 20—30% Wassergehalt beim Lagern sich ungünstig für die Fabrikation von Kunstseide verändern soll, während dies bei 6—10% Wasser haltendem Produkte nicht der Fall sei. Dies mag mit dem größeren Säuregehalte des wasserreicheren Produktes zusammenhängen.

#### Zusammenfassung.

1. In Ätheralkohol fast oder ganz lösliche Nitrozellulose erhält man aus ganz trockner Baumwolle durch Nitriergemische aus gleichen Teilen von Salpetersäure und Schwefelsäure, welche zwischen 15,5 und 19% Wasser enthalten. Am besten bleibt man zwischen 17 und 18% Wasser.

2. Der Stickstoffgehalt der Produkte beträgt zwischen 12,5 und 11% und sinkt mit steigendem Wassergehalt des Nitriergemisches.

3. Mit den erwähnten Säuregemischen muß man bei 20° etwa acht Stunden lang behandeln, man wird aber bei dieser Temperatur in der Praxis wohl nicht arbeiten. Bei 40° genügen zwei Stunden, bei 60° 20 Minuten, um dasselbe Resultat im Stickstoffgehalt zu erzielen. Die Löslichkeit ist bei den bei höherer Temperatur dargestellten Produkten größer.

4. Die Viskosität der Ätheralkohollösungen von Kollodionwollen ist eine direkte Funktion der Konzentration der Lösungen, ist aber auch bei gleicher Konzentration eine sehr verschiedene, je nach der Art der Herstellung der Produkte.

5. Die Viskosität der Lösungen steht in keiner direkten Beziehung zum Stickstoffgehalt der Kollodionwolle, doch tritt ihr Maximum beim höchsten Stickstoffgehalte ein.

6. Die Viskosität der Lösungen sinkt mit dem Steigen der Nitrierungstemperatur.

7. Sie sinkt ebenso mit der Dauer der Berührung des Produktes mit der Nitriersäure und kann dadurch in den weitesten Grenzen variiert werden. Hieraus kann man schließen, daß durch die längere Berührung mit Säure die anfänglich entstehenden großen Moleküle von Nitrozellulose allmählich in kleinere gespalten werden, vielleicht auch unter Bildung von Estern von Hydro- und Oxyzellulosen.

8. Die Viskosität der Lösungen sinkt mit dem Steigen des Wassergehaltes der Nitriersäuren (gleichzeitig mit dem Stickstoffgehalte des Produktes).

9. Bei konz. Nitriergemischen tritt durch Verlängerung der Dauer der Einwirkung bei erhöhter Temperatur weniger leicht eine Verringerung der Ausbeute ein, als bei den verdünnten Gemischen.

10. Die geringsten Viskositäten erzielt man bei gleichbleibender Konzentration der Nitriersäuren und daher gleichbleibendem Stickstoffgehalt der Kollodionwolle durch Anwendung von höherer Temperatur bei der Nitrierung, und bei konz. Säuren durch Verlängerung der Dauer der Operation.

Die höchsten Viskositäten erzielt man durch die wasserärmeren Nitriergemische bei kürzerer Dauer der Operation (Dabei erfolgt auch höherer Stickstoffgehalt der Kollodionwolle, was aber keinen Einfluß auf die Viskosität hat.)

11. Kollodionlösungen verlieren in kurzer Zeit bedeutend an Viskosität, wenn sie auch nur sehr geringe Mengen von Säure enthalten; wohl aus dem unter Nr. 7 angeführten Grunde.

## Friedrich Beilstein †.

(Eingeg. d. 23./11. 1906.)

Die Chemie hat wiederum einen empfindlichen Verlust zu verzeichnen. Am 18./10. wurde die wissenschaftliche Welt von der Trauerkunde überrascht, daß Friedrich Beilstein, der Autor des berühmten und allbekannten Handbuches der organischen Chemie, abberufen sei. Mit ihm ist ein Mann dahingegangen, der viel zur Förderung seiner Wissenschaft getan hat, der infolge seines eigenartigen Talentes in Verbindung mit einem wunderbaren Fleiß ein Werk schaffen konnte, welches, wie kaum ein zweites, bestimmt ist, den Chemikern die Arbeit zu erleichtern, ihren Schaffenstrieb anzuregen.

Friedrich Beilstein wurde am 5.(17.)/2. 1838 zu St. Petersburg geboren. Die erste Ausbildung erhielt er in der bekannten St. Petrischule, welche er mit Auszeichnung absolvierte. Dem Zuge seiner Zeit folgend, begab er sich gleich vielen Altersgenossen zur weiteren Ausbildung nach Deutschland. Wir sehen ihn von 1853—1855 bei Bunsen in Heidelberg Chemie studieren. 1855 bis 1856 setzte er seine Studien in München fort, hörte Vorlesungen über Chemie bei Liebig und arbeitete im Laboratorium von Prof. Jolly. Hier führte er seine erste Experimentalarbeit „über die Diffusion von Flüssigkeiten“ als kaum achtzehnjähriger Jüngling aus. 1857 kehrte er wiederum nach Heidelberg zurück, um bald darauf nach Göttingen überzusiedeln. An dieser Universität promovierte er im Jahre 1858 auf Grund seiner Dissertation „über das Murexid“. Im darauffolgenden Jahre begab er sich nach Paris und arbeitete im Laboratorium von Wurtz an der Ecole de médecine. Mehrere Arbeiten, so die Untersuchungen über das Acetal und Äthylidenchlorid, stammen aus dieser Zeit und beweisen, mit welchem Eifer und Erfolg sich der junge Gelehrte seinem Studium hingab. Doch nicht lange duldete es ihn in Frankreich. Bereits 1859 kehrte er nach Deutschland zurück, um Assistent an dem chemischen Laboratorium der Universität Breslau zu werden. Im nächsten Jahre siedelte er in gleicher Eigenschaft zu Wöhler nach Göttingen über und hielt daneben als Privatdozent Vorlesungen über Chemie. Die folgenden Jahre waren fruchtbarer Forschungsarbeit gewidmet und eine große Reihe von Experimentalarbeiten, welche dieser Zeit entstammt, legt Zeugnis von seiner intensiven Tätigkeit ab. Auch literarisch war er tätig, indem er in Gemeinschaft mit Fittig und Hübner die Fortführung der von Kekulé begründeten „Zeitschrift für Chemie“ übernahm. In diesem Blatte macht er unter anderem die deutschen wissenschaftlichen Kreise auf die großen Erscheinungen der russischen chemischen Literatur aufmerksam, — auf die Arbeiten von Mendelejew und Butlerow.

Bereits 1865 wurde der junge Gelehrte a. o. Professor an der Universität Göttingen. Im darauffolgenden Jahre leistete er einem ehrenvollen Rufe in die Heimat folge und übernahm die Professur für anorganische Chemie und die Leitung des chemischen Laboratoriums am Technologischen Institut Kaiser Nikolai I. in St. Petersburg an Stelle