

sultate bei Untersuchung anderer ähnlicher galizischer Torfarten erzielten. Aus diesem Grunde neigen wir mehr zur Annahme hin, daß die darin gefundenen bituminösen bzw. wachsartigen Substanzen sich eher durch Zersetzung gewisser Pflanzensubstanzen (Cellulose) im späteren Stadium gebildet haben könnten, als daß sie pflanzliche, in unverändertem Zustande erhaltene Urwachse wären. Ohne deshalb auf die weitere Kritik der Anschauungen K r ä m e r - S p i l k e r s über die Erdölbildung aus dem Wachse der Meeresalgen einzugehen, glauben wir, daß die von uns im Torf gefundene bituminöse Substanz mit jenen bituminösen Substanzen analog sein mag, die in größeren oder geringeren Mengen in Mineralkohlen enthalten sind, mit der Erdölbildung aber in keinem Zusammenhang stehen.

Die langsame Zersetzung der nassen Schießbaumwolle.

Von DR. J. C. A. SIMON THOMAS.

(Eingeg. d. 4/4. 1907.)

Vor etwa acht Jahren¹⁾ habe ich mitgeteilt, wie die nasse, geprägte Schießbaumwolle, so wie sie für Torpedoladungen aufbewahrt wird, einer langsamen Zersetzung unterliegt, welche sich, wenn Kreide zugesetzt wird, wie meistens der Fall ist, dadurch kenntlich macht, daß man in den wässerigen Auszügen mit Leichtigkeit Calciumnitrat und Calciumnitrit nachweisen kann, entstanden durch Neutralisation der Kreide durch die freiwerdende Salpeters- und salpetrige Säure.

Ich habe damals diese Zersetzung an einer Schießwolle aus Stowmarket gezeigt, welche mehr als 12 Jahre alt war. In diesem Jahre hatte ich Gelegenheit, diese Schießwolle, welche jetzt ein Alter von mehr als 20 Jahren erreicht hat, noch einmal zu untersuchen, und die Ergebnisse dieser Untersuchung möchte ich hier mitteilen.

Erstens war es von Interesse, zu erfahren, wie es mit der Stabilität dieser Schießwolle stand, welche einen Stickstoffgehalt von 12,98% besitzt. Ich habe sie nach verschiedenen Methoden untersucht:

Nach meiner Methode²⁾: Erhitzung bei 99° bis 101°, 8 Stunden pro Tag, hat sie 10 Tage gehalten, ohne braune Dämpfe zu geben.

Nach der Methode von S y³⁾: Erhitzung bei 115°, 8 Stunden pro Tag und Wägung nach jedem Tag, hat sie in 12 Tagen 4,48% an Gewicht abgenommen, und der Maximumverlust pro Tag hat 0,40% betragen.

Nach der Methode von Bergmann und J u n k⁴⁾, der sog. Spandauer Probe, hat sie nach Erhitzung bei 130—132° während 2 Stunden pro Gramm Schießwolle 2,71—2,82 ccm NO bei 0° und 760 mm Druck gegeben.

1) Diese Z. 11, 1003 (1898).

2) Diese Z. 11, 1027 (1898).

3) Diese Z. 18, 940 (1905).

4) Diese Z. 17, 982 (1904).

Die Stabilität dieser Schießwolle ist also verhältnismäßig noch eine ganz gute, und dieses ist in Anbetracht ihres hohen Alters sehr erfreulich und beweist, daß man auch vor zwanzig Jahren schon imstande war, eine gute, haltbare Schießwolle zu fabrizieren.

Nichtsdestoweniger ist die langsame Zersetzung immer weiter fortgeschritten. Wie damals habe ich diese bestimmt durch Ausziehen einer größeren Menge der Schießwolle (50 g) mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und Bestimmung von Ca und Mg (die zugesetzte Kreide enthielt nämlich etwas Magnesia) im Filtrat, nach den üblichen Methoden, und von Salpetersäure und salpetrige Säure zusammen nach der S c h u l z e - T i e m a n n schen Methode als NO.

Das Mittel der Resultate mehrerer Bestimmungen ist mit dem Resultate, im Jahre 1898 erhalten, für 100 g trockene Schießwolle in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei ich bemerke, daß, wie damals, die gefundene Menge $Mg_2P_2O_7$ auf CaO und die gefundene Menge NO auf N_2O_5 umgerechnet worden ist:

| Schießbaumwolle Stowmarket fabriziert in 1886 | CaO mg | Äquiva- lent mit N_2O_5 mg | $Ca(NO_3)_2$ mg | N_2O_5 gefunden mg |
|---|-----------|---------------------------------------|--------------------|----------------------------|
| September 1898 | 45,3 | 87,4 | 132,7 | 153,1 |
| Januar 1907 | 348,7 | 672,5 | 1021,2 | 560,0 |

Man sieht aus dieser Tabelle, wie die Menge der zersetzenen Kreide in den acht vergangenen Jahren zugenommen hat, und die Menge des in Lösung übergegangenen CaO auf beinahe das Achtfache gestiegen ist.

Daß Kreide zersetzt ist, ist jetzt auch sehr merkbar bei der üblichen Bestimmung der Kreide durch Titration mit $1/5$ -n. Salzsäure. Im Jahre 1898 fand ich den Kreidegehalt auf diese Weise bestimmt: 1,53%, jetzt: 0,85%. Ich habe damals darauf hingewiesen, daß man eine geringe Zunahme der Zersetzung auf diese Weise nicht bestimmen kann, da die Kreide niemals gleichmäßig in der Schießwolle verteilt ist, aber es leuchtet ein, daß große Unterschiede auch auf diese Weise bemerkt werden müssen.

Die gefundene Menge N_2O_5 war in 1898 größer als die aus dem CaO-Gehalt berechnete, weil die Schießwolle von Stowmarket, wie damals betont, auch noch andere Niträte, hauptsächlich $NaNO_3$, enthält.

Jetzt ist die gefundene Menge N_2O_5 kleiner als die aus dem CaO-Gehalt berechnete, und dieses hat denselben Grund, wie damals, bei den Versuchen, wobei mehr CaO in Lösung gegangen war. Das CaO ist nämlich nicht allein an Salpetersäure gebunden, sondern auch als saures Calciumcarbonat in den wässerigen Auszügen anwesend, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die wässrige Lösung erwärmt; sie trübt sich danndurch Abscheidung von Calciumcarbonat, und der Rückstand beim Eindampfen enthält Kohlensäure.

Wir sehen also, daß die zu der Schießwolle zugesetzte Kreide nach und nach verbraucht wird und in den letzten acht Jahren fast auf die Hälfte

zurückgegangen ist. Es wird nicht mehr so lange dauern, bis sie ganz zersetzt ist, und es wird interessant sein, zu erfahren, ob die Schießwolle dann beim weiteren Aufbewahren an Stabilität zurückgehen wird. Ich erwarte dieses ganz bestimmt, weil dann die freiwerdende Säure nicht mehr durch Neutralisation unschädlich gemacht werden wird, und diese, wie Silberrad und Farmer⁵⁾ neuerlich wieder einmal bewiesen haben, katalytisch beschleunigend auf die Selbstzersetzung einwirkt.

Über die chemischen Eigenschaften der Textilfasern.

Nach LEO VIGNON.

(Eingeg. d. 25.3. 1907.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich bewiesen, daß man beim Eintauchen von Seide, Wolle und Baumwolle in saure, in alkalische Flüssigkeiten oder in Salzlösungen von bekannter Zusammensetzung, sobald der Versuch in einem Calorimeter vorgenommen wird, das Auftreten deutlicher Wärmeerscheinungen in konstanter und meßbarer Weise beobachtet. Die erhaltenen Zahlen sprechen dafür, daß die Wolle und die Seide basische und saure Eigenschaften aufweisen, daß die Baumwolle jedoch nur schwach saure Wirkungen zeigt. Die in den letzten Jahren über die Konstitution der Albuminoide und der Cellulose vorgenommenen Untersuchungen haben diese Annahme bestätigt. Sie haben in der Tat festgestellt, daß die animalischen Fasern vom chemischen Standpunkte aus als Amidosäuren, die

vegetabilischen Fasern dagegen als Alkohole zu betrachten sind (Bull. Soc. Chim. [3], 21, 597). Die Beantwortung dieser Frage hat großes Interesse für die Kenntnis der Chemie der Textilfasern und ihrer zahlreichen Verwendungsarten in Färberei und Druckerei. Ich habe daher das Studium der Erklärung der Eigenschaften der Textilfaser unter dem Gesichtspunkte chemische als Moleküle wieder aufgenommen.

Zu diesem Zwecke wurden Textilfasersträngchen von bekanntem Gewicht während einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in den wässrigen, 1% bis 10% starken Lösungen von Säuren, Basen und von neutralen Salzen umgezogen. Die Stärke der Lösungen von Säuren, Basen und Neutralsalzen wurde vor und nach der Behandlung des Fasergutes festgestellt, es gelang alsdann, folgende Schlüsse zu ziehen:

K bedeutet die Gewichte in Grammen von Säuren, Basen, Neutralsalzen in 100 g Lösung vor der Behandlung, K_1 entspricht den Gewichten ebenfalls in Grammen von Säuren, Basen und Neutralsalzen in 100 g Lösung nach der Behandlung.

K_2 bedeutet Gewichte der Säuren, Basen und Neutralsalze in Grammen, gebunden durch 100 g der behandelten Textilfaser, abgesehen von der durch Benetzung festgehaltenen Säure, Base oder von Neutralsalz.

Das Verhältnis $\frac{K_2}{K_1}$ entspricht dem Koeffizienten zwischen Säure, Base oder Salz und der Textilfaser und dem Wasser. Die entfetteten Fasern wurden mit destilliertem Wasser vor den Versuchen vollkommen ausgewaschen.

1. Einwirkung der Säuren (Schwefelsäure).

| Textilfaser: | Gewicht der Faser ca. 10 g Einprozentige Schwefelsäure 400 g | | | | |
|----------------------------|---|-------|-------|-------|-------------------|
| | Gewicht der Textilfaser | K | K_1 | K_2 | $\frac{K_2}{K_1}$ |
| Rohseide | 10,00 g | 1,015 | 0,959 | 2,169 | 2,26 |
| Entbastete Seide | 8,63 g | 1,015 | 0,985 | 1,379 | 1,40 |
| Baumwolle | 9,12 g | 1,015 | 1,016 | 0 | 0 |
| Wolle | 9,85 g | 1,015 | 0,902 | 4,379 | 4,85 |

| | Gewicht der Faser ca. 10 g Ein Promille starke Schwefelsäure 400 g | | | | |
|--|---|-------|-------|-------|-------------------|
| | Gewicht der Textilfaser | K | K_1 | K_2 | $\frac{K_2}{K_1}$ |
| | 9,92 g | 0,098 | 0,054 | 1,77 | 32,77 |
| | 10,30 g | 0,098 | 0,070 | 1,06 | 14,93 |
| | 9,13 g | 0,098 | 0,095 | 0 | 0 |
| | 9,70 g | 0,098 | 0,026 | 2,90 | 111,5 |

2. Einwirkung von Basen $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$.

| Textilfaser: | Gewicht der Textilfaser ca. 10 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1 prozentig 350 g | | | | |
|---------------------|--|-------|-------|-------|-------------------|
| | Gewicht der Textilfaser | K | K_1 | K_2 | $\frac{K_2}{K_1}$ |
| Wolle | 10,16 g | 1,103 | 0,853 | 7,932 | 9,28 |
| Baumwolle | 9,77 g | 1,103 | 1,026 | 2,673 | 2,60 |

| | Gewicht der Textilfaser ca. 10 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1 Promille 350 g | | | | |
|--|---|-------|-------|-------|-------------------|
| | Gewicht der Textilfaser | K | K_1 | K_2 | $\frac{K_2}{K_1}$ |
| | 9,78 g | 0,105 | 0,037 | 2,379 | 64,5 |
| | 9,53 g | 0,105 | 0,094 | 0,388 | 4,127 |

Um die Aufnahme von Kohlensäure durch die Barytlauge zu verhindern, wurden die Proben der Textilfasern mit der Barytlauge während der Dauer einer Stunde mit Hilfe eines mechanischen Schüttelwerkes in einem mit Glasstopfen verschlossenen Pulverglase geschüttelt.

3. Einwirkung von Neutralsalzen.

Die unter den vorstehend angegebenen Bedingungen an der Baumwolle und der Wolle mit

den 1%igen und 10% starken Lösungen von Chlornatrium angestellten Versuche bewiesen, daß keine Änderung in der Konzentration der Chlornatriumlösung nach dem Einbringen der Textilfasern stattfindet.

Zum Zwecke des Vergleiches habe ich die angegebenen Versuche mit gepulverter Holzkohle wiederholt, welche mit destilliertem Wasser vorher vollkommen ausgewaschen und dann gut getrocknet war. 10 g dieser pulverisierten Holzkohle wurden mit den Lösungen von Schwefelsäure, von Barythydrat und Chlornatrium in der Stärke von 1%

⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 26, 961 (1906).

¹⁾ Bull. Soc. Chem. France (3) 405, 851.