

Zersetzungskurven einiger Nitrocellulosen amerikanischer Fabrikation¹⁾.

Von OSWIN W. WILLCOX.

Ins Deutsche übertragen von Dr. Bernhard Pleus.

(Eingeg. d. 9./5. 1908.)

Im Verlaufe der Untersuchungen nach der von Obermüller²⁾ für die Prüfung der Beständigkeit von Nitrocellulose vorgeschlagenen Methode wurde beobachtet, daß der Grad der Zersetzung einer gewöhnlichen Kollodiumwolle während eines gegebenen Zeitabschnittes davon abhängig war, ob die gasförmigen Zersetzungsprodukte während

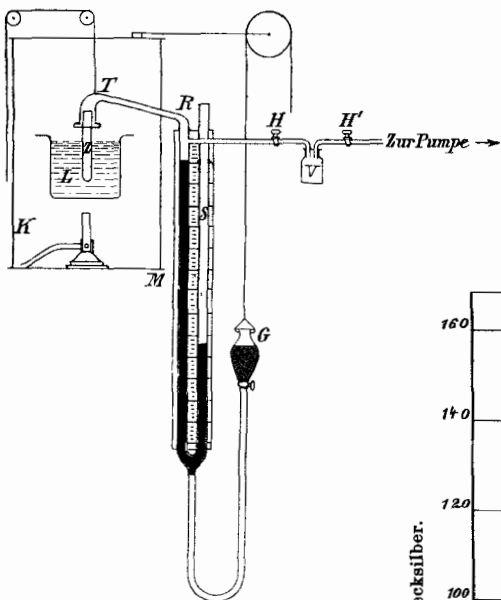


Fig. 1.

der vorhergehenden Zeitabschnitte mit der Probe in Berührung gelassen wurden oder nicht. Da der Obermüller'sche Apparat vielleicht das genaueste und bequemste Hilfsmittel ist, welches bisher zur quantitativen Verfolgung des Fortschreitens der Zersetzung einer Nitrocellulose bei Temperaturen unter ihrem Entflammungspunkte vorgeschlagen worden ist, so nehme ich an, daß einige der erhaltenen Ergebnisse von Interesse sind.

Die Obermüller'sche Probe verläuft wesentlich wie folgt: Eine gewogene Menge der zu prüfenden Nitrocellulose wird in ein Glasröhrchen gefüllt, welches dann mit Hilfe einer guten Luftpumpe evakuiert wird. Wenn die Luft soweit wie möglich abgesaugt ist, wird das Röhrchen in ein

vorher auf eine festgesetzte Temperatur erhitztes Bad getaucht, welche während der Dauer des ganzen Versuchs konstant erhalten wird. Die Nitrocellulose in dem Röhrchen fängt sofort an sich zu zersetzen und gasförmige Produkte abzuspalten; das

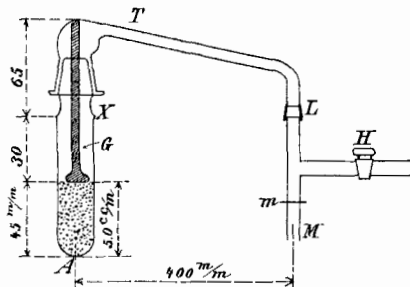


Fig. 2.

Röhrchen steht mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung, und der Grad der Entwicklung der Zersetzungsprodukte wird durch die von dem Manometer angezeigte Druckzunahme gemessen. Dieser Betrag wird natürlich für Nitrocellulose von schlechter Beständigkeit größer und für Nitrocellu-

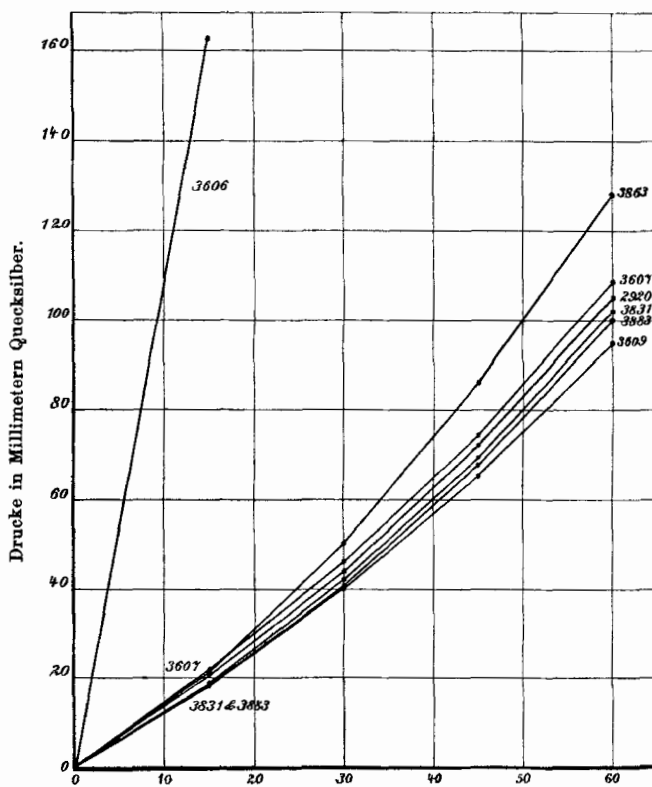


Fig. 3. Zeit in Minuten.

Kurven für den Verlauf der Zersetzung von Nitrocellulose beim Erhitzen auf 140° C mit steigendem Anfangsdruck.

¹⁾ Mit Genehmigung des Secretary of War veröffentlicht.

²⁾ Mitteilungen des Berliner Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker, 11. 10. 1904.

lose von guter Beständigkeit kleiner sein. Obermüller, welcher bei einer Temperatur von 140° und mit einem Röhrchen arbeitete, das mit seinen Verbindungsstücken ein Volumen von 37 ccn hatte, fand, daß 1 g einer beständigen Nitrocellu-

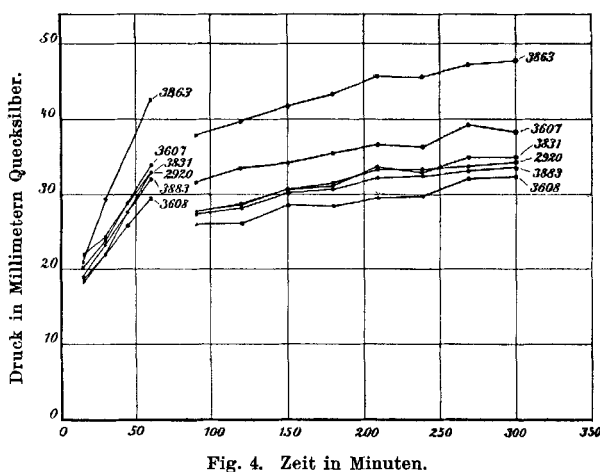


Fig. 4. Zeit in Minuten.
Kurven für den viertelstündlichen Betrag des Zersetzungsdrucks von Nitrocellulose bei 140° C unter steigendem und unter konstantem Anfangsdruck.

lose in einer Stunde nicht über 100 mm Druck gibt.

Der angewandte Apparat ist schematisch durch die Figuren 1 und 2 dargestellt, welche der O b e r m ü l l e r s c h e n Arbeit entnommen sind. Das Zersetzungsröhrchen Z (Fig. 1) besteht aus Glas und faßt ungefähr 12 cm; das Ende des Gläschens Z ist in das weitere Ende des Rohres T eingeschliffen, durch welches es mit dem Manometer M verbunden ist. Hinter dem Manometer befindet sich eine Skala S. Mittels des seitlichen Rohres R kann das Zersetzungsgefäß mit der Luftpumpe verbunden werden. V ist eine Glasflasche, an deren jeder Seite ein Glashahn (H und H₁) angebracht ist. Der untere Teil des Manometers ist mit dem Quecksilberbehälter G verbunden. Das Bad L, welches aus einer gesättigten Chlorcalciumlösung oder besser aus Öl besteht, wie es in den Zylindern der Lokomotiven Verwendung findet, dient dazu, das Röhrchen Z zu erhitzen. Der Eisenblechkasten K, welcher mit einem starken Glasfenster versehen ist, dient dazu, den Untersuchenden vor möglichen Explosionen zu schützen. Fig 2. ist eine vergrößerte Skizze des Röhrchens 2 und seiner Verbindungsstücke. G ist ein Glasstab, welcher mit seinem oberen Ende an T anliegt; der Zweck dieses Stabes ist, die Schießwolle in dem unteren Ende des Röhrchens Z festzuhalten. X ist eine Marke, welche sich 1 cm unter der Kappe befindet.

Die bei dieser Untersuchung angewandte Arbeitsmethode ist folgende: Genau 2 g Nitrocellulose, welche vorher durch einstündiges Erhitzen auf 100° getrocknet war, wurden in das Zersetzungsröhrchen Z eingefüllt; jede den Wandungen des Röhrchens anhaftende Spur Nitrocellulose wurde mittels eines kleinen Pfropfens reiner trockener Verbandwatte hinuntergewischt, und dieser wurde während des Erhitzens in dem Röhrchen gelassen. Das Röhrchen wurde dann in den Tubus eingesetzt und so vollständig wie möglich, gewöhnlich bis zu einem inneren Drucke von weniger als 5 mm Quecksilber evakuiert. Wenn das Bad 140° erreicht hatte, wurde der Stand des Quecksilbers in beiden Schenkeln des Manometers notiert, alle Hähne geschlossen und das Röhrchen bis zur Marke X in das Bad

gesenkt; zugleich wurde die Zeit notiert. Genau 15 Minuten nach dem Einsenken des Röhrchens wurde das Quecksilberniveau im linken Manometerschenkel wieder auf seinen ursprünglichen Stand eingestellt und das Steigen des Quecksilbers im rechten Schenkel notiert; dies wurde in Zwischenräumen von je 15 Minuten wiederholt, bis vier solcher Ablesungen vorgenommen waren. Die angesammelten Gase wurden nun ausgepumpt und das Evakuieren des Rohres 15 Minuten lang fortgesetzt. Genau 75 Minuten nach dem Beginn des Versuches wurden alle Hähne wieder geschlossen, so daß sich die gasförmigen Zersetzungsprodukte wieder während 15 Minuten ansammeln konnten. Der während dieser 15 Minuten entwickelte Druck wurde abgelesen, das Rohr wieder während 15 Minuten evakuiert und so abwechselnd 5 Stunden lang vom Beginn des Versuches an fortgefahren. Der bequemerem Beschreibung wegen kann die ganze Zeit des Erhitzens als in Perioden von je 15 Minuten eingeteilt angesehen werden. Während der ersten vier Perioden konnten sich die Gase in dem Rohre ansammeln und Druck ausüben; nach der ersten Stunde wurden die Gase fortdauernd während der ungeraden Perioden abgesaugt, während sie sich in den geraden Perioden ansammeln konnten. Das während der ersten Stunde befolgte Verfahren soll als „Prüfung mit steigendem Anfangsdruck“ und das nach der ersten Stunde befolgte als „Prüfung mit konstantem Anfangsdruck“ bezeichnet werden. Alle Ablesungen sind als mm Quecksilber auf 1 g Substanz angegeben. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die hier in Frage kommenden Proben Nitrocellulose bilden das Erzeugnis der hauptsächlichsten Fabriken der Vereinigten Staaten. Sie sind Dekanitrocellulosen mit ungefähr 12,60% Stickstoff und 99% Löslichkeit in Ätheralkohol.

Die Zahlen über den senkrechten Reihen in Tabelle I sind die Nummern der Perioden von je 15 Minuten, während welcher sich die Gase ansammeln konnten (es sei daran erinnert, daß die Röhrchen während der ungeraden Perioden evakuiert wurden). Die Ergebnisse sind auch in den beifolgenden Kurven dargestellt. Ein Vergleich der Werte in Tabelle I zeigt, daß der Zersetzungsverlauf bei der „Prüfung mit steigendem Anfangsdruck“

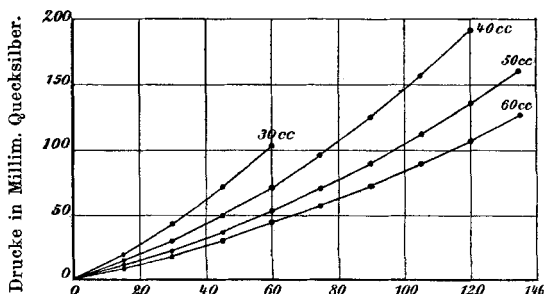


Fig. 5. Zeit in Minuten.
Kurve für den Verlauf der Zersetzung von Nitrocellulose beim Erhitzen auf 140° C unter steigendem Anfangsdruck.

Tabelle I.

Nr. der Probe	Druck in mm Quecksilber während folgender Perioden von 15 Minuten											
	Prüfung mit steigendem Anfangsdruck				Prüfung mit konstantem Anfangsdruck							
	1	2	3	4	6	8	10	12	14	16	18	20
2920	20,3	23,9	28,7	32,9	27,8	28,6	30,6	31,0	33,5	33,0	33,5	34,0
3831	18,7	23,4	27,7	33,0	27,7	28,7	30,6	31,3	33,7	32,7	34,5	34,5
3883	18,6	22,2	27,8	32,0	27,6	28,2	30,3	30,6	32,2	32,5	33,0	33,5
3863	21,0	29,5	35,0	42,7	38,0	39,7	41,8	43,3	45,7	45,7	47,0	47,5
3607	21,9	24,5	28,7	34,2	31,5	33,5	34,1	34,5	36,7	36,2	39,0	38,0
3608	19,2	20,9	24,6	29,1	25,5	27,0	28,1	29,1	29,7	31,7	31,5	32,5
3609	18,1	22,2	25,8	25,8	29,4	26,1	28,5	28,3	29,5	29,7	32,0	32,0

druck“ und bei der „Prüfung mit konstantem Anfangsdruck“ verschiedenen Gesetzen folgt. Im Falle der Probe 3831 beträgt z. B. die viertelstündliche Druckzunahme in der ersten Periode 18,7 mm, in der zweiten 23,4 mm, in der dritten 27,7 mm und in der vierten 33,0 mm; das ergibt eine durchschnittliche konstante Differenz von ungefähr 4,5 mm. Mit Hilfe dieses Gesetzes der Druckzunahme kann berechnet werden, daß die Druckzunahme während der sechsten Periode 42 mm betragen haben würde, wenn sich die Gase in dem Rohre hätten ununterbrochen ansammeln können. Durch experimentelle Nachprüfung wurde gefunden, daß der berechnete Wert für die sechste Periode der unter den genannten Bedingungen wirklich erhaltene ist. Wenn jedoch während der fünften Periode das Rohr evakuiert wird, beträgt die Druckzunahme während der sechsten Periode nicht 42 mm, sondern nur 27,7 mm, so daß sich eine Differenz von 14,3 mm ergibt. Die Differenz der Werte für die Druckzunahme unter den beiden Bedingungen bildet ein Maß für die katalytische Wirkung der Gegenwart der gasförmigen Zersetzungsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung. Es möge beachtet werden, daß, während die Abführung der Gase den „Zersetzungsdruck“ der erhitzten Nitrocellulose erniedrigt, dieser nicht den ursprünglichen Wert erreicht; der Anfangsdruck

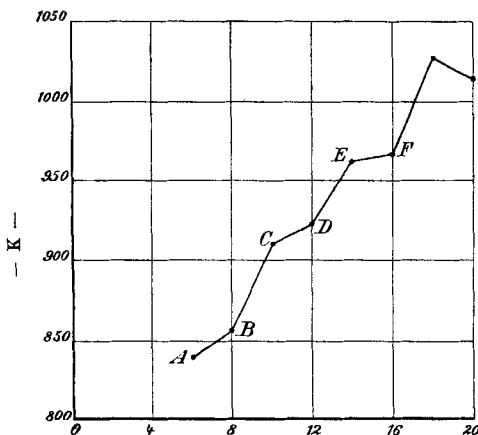


Fig. 7. — Nummer der Periode —
Mittelwerte von K aus der Formel $K=P.V.$

Ch. 1908.

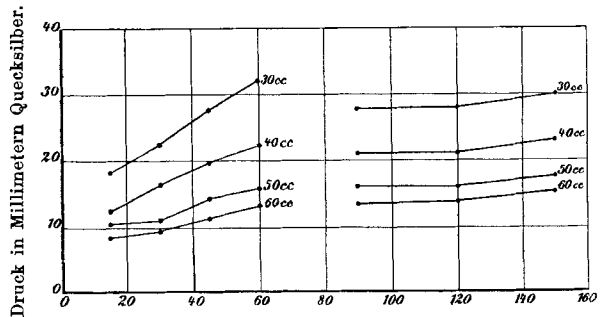


Fig. 6. Zeit in Minuten.
Kurven für den Betrag der Druckzunahme bei der Erhitzung einer Nitrocellulose auf 140°C unter steigendem und unter konstantem Anfangsdruck.

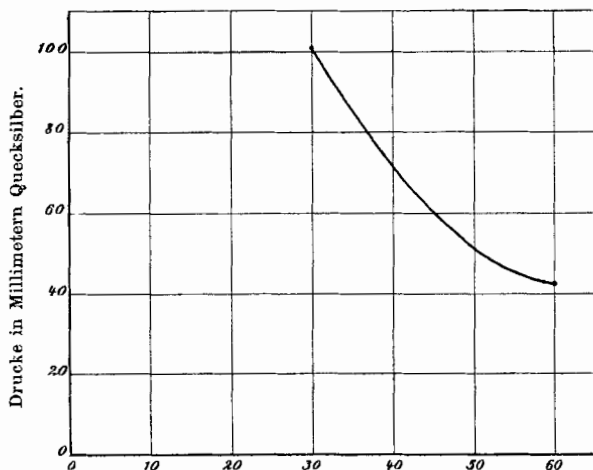
der Zersetzung steigt allmählich mit der Zeit der Erhitzung³⁾.

Die Ergebnisse, welche in Tabelle I mitgeteilt worden sind, wurden durch Arbeiten bei einem konstanten Volumen von 30 ccm erhalten. Da das Volumen des Rohres und der angrenzenden Teile die Konzentration der gasförmigen Zersetzungsprodukte bestimmt, so ist es augenscheinlich, daß sich der Betrag der Druckzunahme mit diesem Volumen verändern wird. Um die Volumenverhältnisse des Testes abzuleiten, wurde eine Anzahl Versuche mit der Probe 3831 vorgenommen. Das Gesamtvolumen des Apparates bis zum Hahn H_1 wurde gemessen und als 60 ccm ermittelt. Wurde der Hahn H während einer Bestimmung offen gelassen, so mußten die Gase einen Druck ausüben, welcher diesem Volumen entsprach. Durch Einfüllen von 10 ccm Quecksilber in die Glasflasche V konnte das Volumen auf 50 ccm reduziert werden, weitere 10 ccm Quecksilber verkleinerten es auf 40 ccm, usw. Die Drucke, welche durch Arbeiten bei den Volumina 30 ccm, 40 ccm, 50 ccm und 60 ccm erhalten wurden, sind in Tabelle II angegeben und in Figur 5 und 6 graphisch dargestellt. Wie zu erwarten war, nimmt der Druck mit abnehmendem Volumen zu. Während einer gegebenen Erhitzungsperiode ist die Entwicklung der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei der „Prüfung mit konstantem Anfangsdruck“ konstant. Die Gleichung $P.V = K$,

³⁾ Gleichzeitig wird die erhitzte Nitrocellulose in eine in absolutem Alkohol lösliche Modifikation übergeführt. Ein besonderer Bericht hierüber mit quantitativen Angaben wird später veröffentlicht werden.

Tabelle II.
Obermüller Test bei verschiedenem Volumen.

Volumen in ccm	Druck in mm Quecksilber während folgender Perioden von 15 Minuten											
	Prüfung mit steigendem Anfangsdruck				Prüfung mit konstantem Anfangsdruck							
	1	2	3	4	6	8	10	12	14	16	18	20
30	18,7	23,4	27,7	33,0	27,7	28,7	30,6	31,3	33,7	32,7	34,5	34,5
40	12,5	17,0	19,5	22,0	21,0	21,0	23,0	25,0	24,5	24,5	26,5	25,5
50	10,0	10,0	15,0	16,0	15,5	17,0	17,5	17,5	18,5	19,5	20,5	21,0
60	8,0	9,5	12,0	13,5	13,5	14,6	15,5	15,0	15,5	15,5	16,5	16,0

Fig. 8. Volumen in Kubikzentimetern.
Kurven für den Einfluß des Volumens auf die stündl.
Druckzunahme im Obermüllertest bei 140° C.

in welcher P den während einer Periode entwickelten Druck, V das Volumen und K eine Konstante bedeuten, gilt für alle Volumina zwischen 30 und 60 ccm. Die Mittelwerte von K sind in die in Fig. 7 veranschaulichte Kurve eingetragen. Diese Kurve stellt so annähernd wie möglich den Verlauf der Zersetzung einer im Vakuum erhitzten Nitrocellulose dar. Bei der Prüfung mit steigendem Anfangsdruck nimmt mit abnehmendem Volumen der Druck zu nach einem Gesetz, welches folgendermaßen ausgedrückt werden kann: Wenn das ursprüngliche Volumen 60 ccm beträgt und nach einander um einen konstanten Betrag verkleinert wird, so kann der in einer Stunde bei irgend einem anderen Volumen entwickelte Druck aus folgender Gleichung ermittelt werden:

$$P_n = P_{60} + \frac{n(n+1)}{2} C,$$

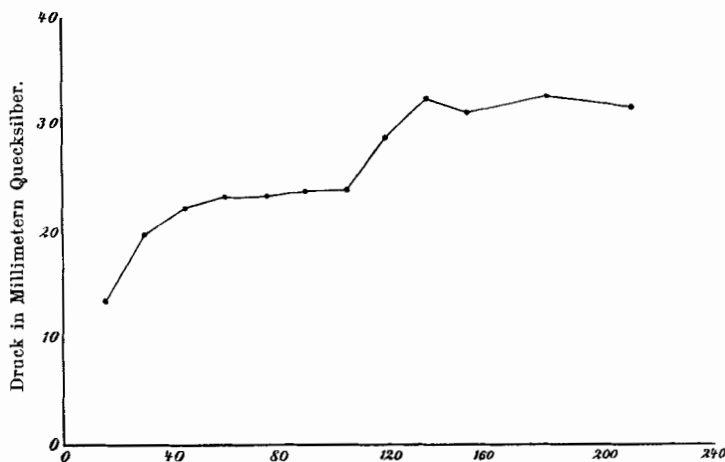
in welcher P der in mm Quecksilber gemessene Druck, n die Zahl von Malen, welche das Volumen um einen konstanten Betrag verkleinert worden ist, und C eine Konstante darstellen. Für stabile amerikanische Kollodiumwolfe beträgt P_{60} ungefähr 43 mm, und

unter den oben beschriebenen Bedingungen ist C etwa gleich 9. Die obige Gleichung gilt für Volumina zwischen 30 und 60 ccm.

Durch Auftragen der Werte von P_n erhält man die Hyperbel, welche in Fig. 8 dargestellt ist.

Eine bemerkenswerte Erscheinung der Kurven, welche die Größe der Zunahme des von einer Nitrocellulose bei der Prüfung mit konstantem Anfangsdruck entwickelten Druckes zeigen, ist, daß sie weder gerade Linien, noch glatte Kurven sind, sondern aus schrägen und horizontalen Linien bestehen. Dies ist bei den in Fig. 4 dargestellten Kurven erkennbar und ist deutlich ausgeprägt in Fig. 7, in der die Mittelwerte von K aufgetragen sind, welche aus den in Tabelle II gegebenen Werten berechnet sind. Der treppenartige Charakter dieser Kurven erinnert an die Kurven, welche das Fortschreiten der Wasserabspaltung eines hydratisierten Salzes wie $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ darstellen, welches in niedere Hydrate über-

geführt werden kann, von denen jedes seinen eigenen Dampfdruck hat. Die Ähnlichkeit ist genügend groß, um folgende Erklärung richtig erscheinen zu lassen. Eine gegebene Probe Nitrocellulose hat beim Erhitzen auf 140° einen charakteristischen Zersetzungsdruck, welcher durch den ersten annähernd horizontalen Teil der Kurve dargestellt wird (A B, Fig. 7). Wenn die Erhitzung fortschreitet, tritt eine neue Phase oder Kompo-

Fig. 9. Zeit in Minuten.
Zersetzungskurve der Probe Nr. 8222.

nente auf und vergrößert die vorhergehende um ihren Zersetzungsdruck oder um ihre Zersetzungsbeschleunigung, woraus sich der neue horizontale Abschnitt CD ergibt. Der durch diesen Teil der Kurve dargestellte Betrag der Druckzunahme bleibt nahezu konstant, bis eine neue Phase oder Komponente erscheint, woraus der horizontale Abschnitt EF resultiert. Es scheint für Nitrocellulose guter Stabilität charakteristisch zu sein, daß die bei der „Prüfung mit konstantem Anfangsdruck“ erhaltenen Kurven diesen deutlich entwickelten treppenartigen Charakter haben. In Fig. 9 kommt der Übergang zwischen zwei angrenzenden horizontalen Reihen gut zum Ausdruck. Die in dieser Figur dargestellte Kurve wurde nach den bei einer anderen Nitrocellulose, Nr. 3222, erhaltenen Werten gezeichnet; in diesem Falle wurde für jede Druckbestimmung eine neue Probe genommen und das Rohr bis kurz vor der Periode evakuiert gehalten, für welche beabsichtigt war, den Zersetzungsdruck des Materials zu messen.

Nach Saposchnikoff⁴⁾ kann die Beziehung der Zersetzungsgeschwindigkeit einer Nitrocellulose zur Erhitzungstemperatur für Temperaturen zwischen 125—140° und zwischen 145—155° bezüglich durch die Gleichungen

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_{\text{Max.}} = 24,6 + 0,201 t$$

und

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_{\text{Max.}} = 136,5 + 0,985 t$$

ausgedrückt werden. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Temperatur innerhalb jedes dieser Temperaturbereiche kann daher durch eine gerade Linie dargestellt werden. Berechnet man t aus diesen beiden Gleichungen, so findet man 143° als diejenige Temperatur, bei welcher sich die beiden Linien schneiden. Bei dieser Temperatur ändert sich das Verhältnis in jeder Richtung beträchtlich. Bevor ich die Arbeit von Saposchnikoff kannte, hatte ich die Temperaturbeziehungen am Obermüllertest gründlich studiert, indem ich ein Temperaturintervall von 2° statt 5° anwandte, wie es Saposchnikoff getan hat. Meine Ergebnisse zwischen 138° und 148° sind folgende (Volumen 50 cem):

Temperatur: 138° 140° 142° 144° 146° 148°
Druck: 38 53 77 103 130 183 mm

Aus diesen Werten wurde die in Fig. 10 dargestellte Kurve erhalten. Statt einer beträchtlichen Änderung des Grades der Zersetzung bei 143° zeigen sich hier zwei solche Knicke, einer bei 140° und einer bei 146°. Da der Obermüllersche Apparat

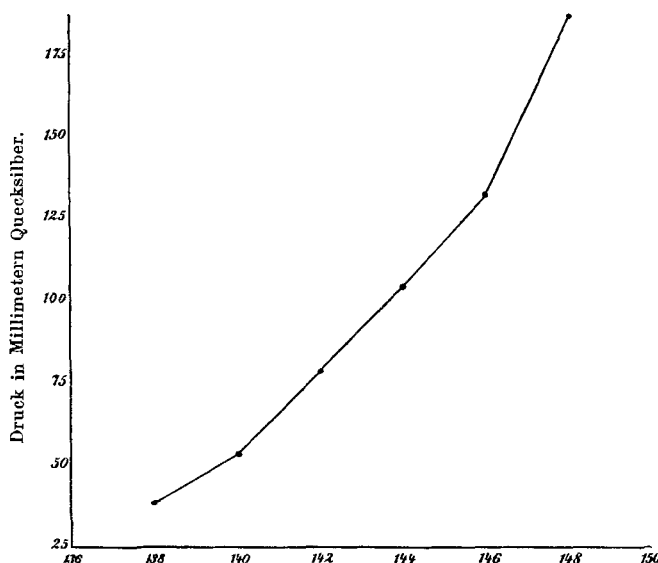


Fig. 10. Temperatur.
Kurve für den Einfluß der Temperatur auf den stündlichen Betrag der Zersetzung bei der Prüfung mit steigendem Anfangsdruck. Volumen = 50 cem.

gleichmäßig innerhalb 2 mm übereinstimmende Ergebnisse liefert, so ist die Lage der Kurve denkbar frei von experimentellen Fehlern.

Chemisches Laboratorium auf dem Schießplatz
Sandy Hook.

Über das Vorkommen des Nononaphthens im Steinkohlenteer.

(Aus dem landw.-technol. Institut der Universität Breslau)

Von FELIX B. AHRENS und LEO V. MOZDŻEŃSKI.

(Eingeg. d. 9./5. 1908.)

Die Substanz, die wir zur Untersuchung erhielten, stammte aus der chemischen Anilinfabrik in Saarau (in Schlesien); es waren Abfallöle von der Nitroxylbereitung. Das Nitroxyl wurde in der Fabrik dargestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Xylol. Die oben genannten Abfallöle stellen den Teil des Steinkohlenteryls dar, welcher der nitrierenden Wirkung des Säuregemisches entgangen war.

Wir nehmen das Resultat der Untersuchung vorweg — es wurde in dem Destillat Nononaphthen gefunden. Damit sind zum ersten Male Naphthene im Steinkohlenteer nachgewiesen worden. Unsere Untersuchungsmethode bestand darin, daß das bis 150° übergehende Destillationsprodukt einer zweifachen Nitrierung unterworfen wurde, worauf eine mehrfache Destillation mittels Dephlegmatoren erfolgte. Dabei machte sich eine bei 137—139° siedende Fraktion deutlich bemerkbar, welche bei 15° das spez. Gew. 0,7662 besaß.

Analys. 0,1105 g Sbst. 0,3453 g CO₂, 0,1447 g H₂O

Nononaphthen C₉H₁₈. Ber. C 85,63; H 14,38
Gef. C 85,23; H 14,65

⁴⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 38, 1186—1192 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, I, 1185—1186.