

Über die Nitration von Baumwolle.

Von Dr. C. PIEST,

Militär-Chemiker bei der Pulverfabrik Hanau.

(Eingeg. d. 10./10. 1908.)

Die Frage, welche höchste Nitrierungsstufe bei der Nitration von Cellulose zu erreichen ist, hat die Fachleute aller Staaten beschäftigt. Der höchste Stickstoffgehalt, welchen man bisher bei der Herstellung von chemisch beständiger Schießwolle erhalten hat, liegt zwischen 13,7 und 13,8% N (Lunge, diese Z. **14**, 514 [1901]; Guttman, Die Industrie der Explosivstoffe 1895, S. 372; Eder, Berl. Berichte **13**, 169; Hoitsemann, diese Z. **11**, 173 [1898]; Vieille, Bll. Soc. chim. **39**, 527; R. Rasso und W. v. Bongé, diese Z. **11**, 732 [1908]).

Wenn man in Betracht zieht, daß diese höchstnitrierte Schießwolle noch unnitrierte Cellulose und ätheralkohollösliche Bestandteile mit geringem Stickstoffgehalt enthält, so scheint die erreichbare höchste Nitrierungsstufe einem Stickstoffgehalt von 14,17% N sehr nahe zu kommen. Einer derartigen Nitrocellulose könnte man die Formel geben:



Unter Annahme dieser Formel oder der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ für Cellulose ist aber ein weit höherer Stickstoffgehalt in der Schießwolle theoretisch möglich. Man hat nun zu erforschen gesucht, warum ein höherer Stickstoffgehalt nicht erreicht werden kann.

Cross und Bevan und Jenks (Berl. Berichte **35**, 2496 [1901]) sehen die Wirkung der Schwefelsäure der Mischsäure beim Nitriervorgang nicht nur in der Rolle als wasserentziehendes Mittel, sondern sie sind der Anschauung, daß als erstes Einwirkungsprodukt der Mischsäure ein gemischter Salpeter-Schwefelsäureester entsteht, der beim Waschen unter Abspaltung der gebundenen Schwefelsäurereste in reinen Salpetersäureester übergeht. Nach K. Kullgren (Chem.-Ztg. Repert. 1908, S. 306) besteht die Wirkung der Schwefelsäure in der Zersetzung der von Küster und Kremen (Z. anorg. Chem. **41**, 1 [1904]), nachgewiesenen Hydratationsstufen der Salpetersäure $(\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ und $\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ und Rückbildung des reinen Monohydrats (HNO_3) , dem allein die stark nitrierende Wirkung auf Cellulose zuzuschreiben ist. Die Hinzufügung von Schwefelsäure hat demnach den Zweck, die Verdünnung der Salpetersäure während der Nitrierung möglichst zu verhindern. Daneben scheint sie die Nitrierung durch Bildung von gemischten Salpetersäure-Schwefelsäureestern zu erleichtern und den oxydativen Einfluß der Salpetersäure auf die Cellulose zu verringern (Berl und Watson Smith jun., Berl. Berichte **41**, 1837 [1908]). Phosphorsäureanhydrid (H. Martinson, Chem.-Ztg. 1907, 269) und Essigsäure-

anhydrid in Verbindung mit Salpetersäure oder Mischsäure üben dieselbe Wirkung aus.

Nach Häusermann (Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1908, 121) entstehen durch Behandeln von Cellulose und Salpetersäure spez. Gew. 1,1 bis 1,45 Additionsprodukte, welche beim Waschen mit kaltem Wasser die aufgenommene Säure abspalten. Das gewaschene Produkt betrachtet Knecht als Cellulosehydrat, welches durch Austausch von Salpetersäuremolekülen gegen Wassermoleküle gebildet wird.

Wird dagegen Cellulose mit Salpetersäure behandelt, deren spez. Gew. 1,45 übersteigt, so bildet sich zunächst auch ein Additionsprodukt, welches dann in Berührung mit überschüssiger Säure mehr oder weniger rasch Wasser abspaltet und dadurch in den Ester übergeht. Berl und Klaye (Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 403) nehmen an, daß beim Nitrierprozeß die Schwefelsäure und auch die Salpetersäure dazu neigen, die entstandenen Salpetersäureester zu verseifen, und daß hierdurch die Veresterung der Cellulose nicht bis zum Maximum (der höchsten Nitrierungsstufe) sondern nur bis zu einem Stickstoffgehalt von etwa 13,5% N führt.

Es fragt sich nun, ob die Nitrierbaumwolle nicht schon bei der Vorbehandlung mit Natronlauge, Chlorkalk und verd. Säuren eine Hydratation erfährt, und diese nach dem Nitrierprozeß bestehen bleibt, oder ob, je nach dem Wassergehalt der Nitriersäure Salpetersäureester der Hydrocellulose oder Oxycellulose gebildet werden. Es würde dann dem Nitrierungsprozeß ein Hydrolysevorgang vorausgehen.

Zur Entscheidung dieser Frage haben Berl und Klaye (Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 381) neben reiner Cellulose auch Hydrocellulosen und Oxycellulosen einer Nitrierung unter sonst genau gleichen Umständen unterzogen und durch chemische und physikalische Methoden Vergleiche zwischen den entstandenen Salpetersäureestern durchgeführt.

Sie kommen zu dem Schluß, daß hochnitrierte Cellulose (bei Zimmertemperatur dargestellt) mit 13,5% N als Salpetersäureester der reinen Cellulose anzusprechen ist, ein Schluß, der mit den Folgerungen von Lunge und Bebie übereinstimmt (diese Z. **14**, 511 [1901]).

Unentschieden bleibt die Frage, ob die Nitrocellulosen mit geringerem Stickstoffgehalt Salpetersäureester der Hydrocellulose sind. Es bleibt ferner zu untersuchen, ob bei der Vorbehandlung der Baumwolle mit Natronlauge eine Mercerisation stattfindet.

Bei der Mercerisation der Baumwolle mit starker Natronlauge findet eine Sprengung der cuticula und Aufquellen des plattgedrückten Zellschlauches statt. Nach dem gründlichen Auswaschen mit Wasser ist festgestellt worden, daß

eine Wasseraufnahme (Hydratation) der Cellulose stattgefunden hat (C. Schwalbe, diese Z. **20**, 2166 [1907]). Einige Forscher nehmen an, daß die Veränderung der Cellulose bei der Mercerisation chemischer Natur ist (H. Wichelhaus und W. Vieweg, Berl. Berichte **40**, 441 [1907]; Cross und Bevan, Researches 1895—1900, 80). Schwalbe glaubt, daß die vergrößerte Reaktionsfähigkeit der mercerisierten Baumwolle auf gesteigerte Oberflächenwirkung zurückzuführen ist und als ein physikalischer Vorgang aufgefaßt werden kann.

Die durch Einwirkung von Alkalien erhaltene Hydratcellulose zeigt nur geringes Reduktionsvermögen. Aus Fehling'scher Kupferlösung werden nicht wesentlich größere Mengen Kupferoxydul ausgeschieden als beim Kochen von Fehling'scher Lösung mit reiner Cellulose.

Durch Einwirkung von Säuren auf Cellulose entsteht Hydrocellulose, durch Oxydationsmittel Oxycellulose (Vieweg, Chem.-Ztg. 1908, 329).

Hydrocellulose und Oxycellulose besitzen starkes Reduktionsvermögen. Über die Zusammensetzung der verschiedenen Cellulosen weichen die Ansichten voneinander ab. Für die hier in Frage kommenden Cellulosen kann man nachstehende Formeln annehmen:

1. Hydratcellulose: $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot H_2O$, Mercerisierte Baumwolle (Schwalbe, Berl. Berichte **40**, 4525 [1907]).

2. Hydrocellulose: $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$, (Schwalbe, Berl. Berichte **40**, 4525 [1907]).

3. Oxycellulose: $4C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$ (Nastukoff, Berl. Berichte **33**, 2237 [1900]).

Die zum Nitrieren verwendete Baumwolle besteht fast ganz oder zum großen Teil aus Spinnereiabfällen oder gerissenen Lumpen. Sie enthält außer den natürlichen Verunreinigungen der Baumwolle Fett und Schmutz. Die Reinigung dieser Baumwolle erfolgt mit verd. Natronlauge ev. unter Druck. Es wird die Konzentration der Natronlauge so gewählt, daß in erster Linie die Verunreinigungen von Fett, Harz u. dgl. verseift werden und nur ein geringer Überschuß bleibt, damit die Baumwollfaser nicht zu stark angegriffen wird. Dasselbe gilt von der Behandlung beim Bleichen. Einige Fabriken entfetten statt mit verd. Natronlauge mit verd. Sodalösung. Nach den Versuchen von W. Vieweg (Berl. Berichte **40**, 3876 [1907]) und O. Miller (Berl. Berichte **40**, 4903 [1907]) nimmt die Cellulose bei so verd. Alkalilösungen, wie sie hier in Frage kommen, nur unbedeutende Mengen von Alkali auf.

Es wäre nun weiter zu untersuchen:

1. ob beim Bleichen der Baumwolle mit Chlorkalk Oxycellulose entsteht,

2. ob beim darauf folgenden Waschen mit verdünnten Säuren (falls die Baumwolle durch Bleichen keine Veränderung erfährt) Hydrocellulose gebildet wird.

Sowohl Oxycellulose als Hydrocellulose zeichnen sich durch starkes Reduktionsvermögen aus.

Die Menge Kupfer, welche 100 g absolut trockene Cellulose aus Fehling'scher Lösung liefert, hat Schwalbe „Kupferzahl“ genannt (Berl. Berichte **40**, 1347 [1907]). Die Bestimmung der Kupferzahl würde Aufschluß darüber geben, ob

beim Bleichen der Baumwolle und darauf folgendem Waschen mit verd. Säuren Oxycellulose bzw. Hydrocellulose entstanden ist. Ist der Bleichvorgang normal verlaufen, so steigt die Kupferzahl nur unwesentlich (Berl. Berichte **40**, 4523 [1907]).

Zur Bestimmung der Kupferzahl wird (nach Schwalbe, Berl. Berichte **40**, 1347 [1907]) in 3 g Baumwolle die Feuchtigkeit bei 100—105° im Toluoltrockenschrank bestimmt. Dann werden 3 g lufttrockene Baumwolle, in kleine Stücke zerschnitten, mit etwa 200 ccm Wasser angerührt und mit Fehling'scher Lösung eine Viertelstunde unter Umrühren gekocht. Man erhitzt 50 ccm Fehling'scher Kupferlösung und 50 ccm alkalische Seignettesalzlösung zum Sieden, gießt die Kupferlösung zur letzteren und gibt das Gemisch zum Cellulosebrei. Die Kochzeit wird erst vom Eintritt des lebhaften Siedens ab gerechnet. Während des Erhitzens wird gerührt. Der Kolben ist mit Rückflußkühler und Rührwerk versehen. Nach Ablauf der Siedezeit wird durch einen Goochtiiegel mit Asbestfilter auf der Saugflasche filtriert und mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Kupferreaktion ausgewaschen. Das an der Baumwolle und dem Filter haftende Kupferoxydul wird mit verd. Salpetersäure (6 ccm Salpetersäure 1,4 spez. Gew. zu 50 ccm verdünnt) unter Erwärmen gelöst, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat auf 300 ccm mit Wasser verdünnt. Dieses wird der Elektrolyse unterworfen, das ausgefällte Kupfer gewogen und auf 100 g trockene Baumwolle berechnet.

Nachstehend (S. 2499) ist das Untersuchungsergebnis von Baumwollen verschiedenen Ursprungs und verschiedener Vorbereitung zusammengestellt:

Im allgemeinen ist im Handel vorkommende Nitrierbaumwolle mit heißer verd. Natronlauge entfettet, mit Chlorkalk gebleicht und erst mit verd. Säuren, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Entfetten und Bleichen muß natürlich auch mit Wasser gewaschen werden. Einige Firmen haben besondere Verfahren, welche sich auf die Bleichflüssigkeit und Entfernung derselben beziehen.

Die laufenden Nummern 5, 6 und 7 haben besonderes Interesse. Die Kupferzahl erhöht sich oder ist geringer, je nachdem die Baumwolle mehr oder minder stark gebleicht ist. Je stärker die Baumwolle gebleicht wird, desto mehr wird die Cellulose in Oxycellulose übergeführt.

Die zur Reinigung der Baumwolle erforderliche Behandlung mit verd. heißer Natronlauge und mit verd. Säuren scheint auf die Kupferzahl keinen Einfluß zu haben (lfd. Nr. 5).

Da die mit Chlorkalk hergestellte Oxycellulose sich in verd. Natronlauge leicht löst (Berl. Berichte **33**, 2237 [1900]) und bei längerem Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure in Zucker übergeführt werden kann (Berl. Bericthe **34**, 720 [1901]), andererseits der Stickstoffgehalt der Oxycellulosen niedriger ist als derjenige der reinen Cellulose bei gleicher Behandlung mit gleicher Mischsäure (Z. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1907, 381), so scheint zu starkes Bleichen der Nitrierbaumwolle für die Erzielung eines hohen Stickstoffgehalts nachteilig zu sein. Man kann annehmen, daß die Baumwollen der laufenden Nummern 1, 4 und 8 stärker gebleicht sind. Die Unterschiede im Blei-

Laufende Nummer	Bezeichnung der Probe	Aussehen	Fett %	Asche %	Holz-gummi %	Chlor	Tauchzeit von 1 g in Mischsäure Sek.	Kupfer-zahl	Ausgangs-material
1	Nr. F Normal vorbereitete Baum- wolle	weiß	0,24	0,37	0,92	Spuren	etwa 8 Min.	1,84 1,86	Linters
2	Nr. C. Normal vorbereitete Baum- wolle	weiß	0,17	0,35	0,57	Spuren	25 Sek.	0,93 0,97	Linters
3	Nr. M. Normal vorbereitete Baum- wolle	weiß	0,22	0,17	0,36	Spuren	80	1,20 1,19	gerissene Lumpen
4	Nr. B. Normal vorbereitete Baum- wolle	weiß	0,18	0,29	1,27	Spuren	50	2,49 2,48	Linters
5	Nr. F. 1. Baumwolle entfettet, nicht gebleicht	chmutzig grau	0,11	0,43	0,46	Spuren	45	1,10 1,09	
6	Nr. F. 1. Baumwolle normal entfettet und gebleicht	weiß	0,15	0,20	0,91	Spuren	50	1,68 1,63	
7	Nr. F. 1. Normal mit Alkali entfettet, aber stärker und länger mit Chlor gebleicht	weiß	0,14	0,22	1,1	Spuren	50	2,29 2,17	
8	Nr. C. 8. 08. Normal vorbereitet	weiß	0,30	0,38	0,55	Spuren	40	1,91	
9	Nr. M. A. Normal vorbereitet	weiß	0,10	0,17	0,54	Spuren	40	0,47	Linters
10	Nr. B. 9. 08. Normal vorbereitet	weiß	0,15	0,41	1,21	Spuren	45	1,44 1,47	
11	Nr. C. 10. 08. Normal vorbereitet	weiß	0,39	0,29	0,49	Spuren	40	0,42 0,52	
12	Nr. B. 8. 08. Normal vorbereitet	weiß	0,14	0,32	0,83	Spuren	45	1,09 1,04	

chungsgrad sind nicht so groß, daß dies beim Stickstoffgehalt der aus der Baumwolle hergestellten Schießwolle deutlich zum Ausdruck kommt.

Über den Luftzusatz zum Steinkohlen-Rohgas.

Von ALFONS BUJARD.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Stadt Stuttgart.

(Eingeg. d. 24./10. 1908.)

Über die Frage des Zusatzes von Luft zum Steinkohlen-Rohgas hatte ich der Behörde ein umfassendes Gutachten abzugeben und insbesondere auch die Berechtigung eines Luftzusatzes zum Steinkohlengas nachzuweisen bzw. zu begründen.

Ich habe mir daher die Mühe genommen, das ganze Schilling'sche Gasjournal nach diesbezüglichen Aufgaben durchzusehen und so viel Beachtenswertes gefunden, daß ich das Ergebnis dieser Literaturstudien den Fachgenossen und Interessenten in nachstehender Zusammenfassung zur

Ersparung von Zeit und Mühe im Bedarfsfall zugänglich machen möchte.

Ich schicke zuvor folgendes voraus: Der Luftzusatz zum Gas hat natürlich nur zum Rohgas zu erfolgen und ausschließlich den Zweck, die im wesentlichen aus Raseneisenerz bestehende Gasreinigungsmasse nicht wie üblich durch Herausnehmen aus den Reinigerkästen, Ausbreiten an der Luft und wiederholtes Umschaukeln regenerieren zu müssen, sondern diese Regenerierung unter Belassung der Masse in den Reinigern durch Einsaugen von Luft zum Rohgas, vor den Reinigern selbst (am Exhaustor) vorzunehmen. Bekanntlich wird bei dieser Reinigung das Gas in der Hauptsache vom Schwefelwasserstoff befreit und es spielen sich hierbei im großen ganzen folgende Prozesse ab:

1. Reinigung: $\text{Fe}_2\text{O}_3(3\text{H}_2\text{O}) + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Fe}_2\text{S}_2 + \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ (dampfförmig) + $3\text{H}_2\text{O}$
2. Regenerierung: $\text{Fe}_2\text{S}_2 + \text{S} + 3\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3(3\text{H}_2\text{O}) + 3\text{S}$.

Was für Vorteile und Nachteile das Verfahren, gegenüber dem des Herausnehmens und Umschaukelns der Masse hat, geht aus den unten wiedergegebenen Äußerungen und Berichten der Gasfachleute