

Über die Nitration der Baumwolle.

Von Dr. C. Piest.

Militär-Chemiker bei der Pulverfabrik Hanau.

(Eingeg. d. 10/4. 1909.)

In dieser Zeitschrift 21, 2497 [1908] habe ich erörtert, welchen Einfluß die Vorbereitung der Nitrierbaumwolle auf die daraus hergestellte Nitrocellulose ausübt. Ich hatte verschiedene im Handel vorkommende Nitrierbaumwollen untersucht und die höchsterreichbare Nitrierungsstufe besprochen.

In nachstehendem will ich mich mit der Löslichkeit der Nitrocellulose beschäftigen und den Einfluß der Vorbereitung der Nitrierbaumwolle untersuchen.

Bei der Herstellung von Nitrocellulose kann der Gehalt der Nitriersäure an Salpetersäuremonohydrat zwischen 15 und etwa 35%, der an Schwefelsäuremonohydrat zwischen 65 und 80% schwanken (G. Lunge und J. Bebie, diese Z. 14, 507 [1901]). Bei normal vorbereiteter Baumwolle steigt mit dem höheren Wassergehalt der Nitriersäure auch die Löslichkeit der Nitrocellulose, während der Stickstoffgehalt im allgemeinen mehr oder weniger abnimmt. Bei 10% Wasser der Mischsäure sind etwa 6% der Nitrocellulose, bei 15% Wasser 90—100% der Nitrocellulose in Ätheralkohol löslich. Bei 18 bis 20% Wasser der Nitriersäure wird die Nitrocellulose sowohl in Ätheralkohol als auch in absolutem Alkohol und auch in wasserhaltigem Alkohol (von 95° Tralles) löslich. Man kann derartige Nitrocellulosen herstellen, welche höchstens 5% unnitrierte Cellulose enthalten (G. Lunge und J. Bebie, diese Z. 14, 483 u. 507 [1901]; Bérl und Klaye, Zeitschrift f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1907, 386; Guttmann, diese Z. 20, 262 [1907]; Claessen, diese Z. 19, 204 [1906]). Bei höherem Wassergehalt der Mischsäure wird die Baumwollfaser mehr oder weniger von der Nitriersäure, namentlich bei hoher Nitriertemperatur, angegriffen. B. H. Stein (Chem.-Ztg. 1908, Repert. S. 220) hat mit 27% Wasser (10% HNO_3 und 63% H_2SO_4) ein Produkt erhalten, welches 4,5% N enthält und in Äther, Alkohol, Aceton, Amylacetat oder einer Mischung dieser Flüssigkeiten unlöslich ist. Durch längere Nitrierdauer wird die erhaltene Nitrocellulose in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich verändert. Nachdem die Faser von der Säure vollständig durchtränkt ist, genügt eine viertel bis eine halbe Stunde Nitrierzeit vollständig. Die Aufsaugefähigkeit der im Handel vorkommenden Baumwollen ist jedoch nicht die gleiche. Wenn man 1 g Baumwolle auf Mischsäure wirft, so beobachtet man, daß die Zeitdauer, bis zu welcher die Baumwolle vollständig durchtränkt ist und untertaucht, in weiten Grenzen schwankt. Einzelne Baumwollen sind in 5 Stunden noch nicht von der Säure durchtränkt. Nach der Aufsaugefähigkeit der Baumwolle richtet sich demnach auch die Zeitdauer, bis zu welcher man die Baumwolle mit der Säure in Berührung lassen muß.

Wenn man die Bildung der Cellulosenitrate als einen reinen Esterifizierungsvorgang betrachtet, so müßte nach Bérl und Klaye (Zeitschrift f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1907, 403) jedem

Säuregemisch ein Cellulosenitrat bestimmter Zusammensetzung angehören, vorausgesetzt, daß sich zwischen gebildetem Ester und Säure Gleichgewicht eingestellt hat. Es müßte möglich sein, weniger nitrierte Produkte zu höheren und höher nitrierte zu weniger nitrierten umzunettieren. Es resultiert ein Gleichgewichtszustand, der durch die nitrierende oder verseifende Wirkung des Säuregemisches gegeben ist. Bérl und Klaye haben mit starker Mischsäure (bis 11% Wassergehalt) Baumwolle und niedrige Nitrierungsprodukte in höhere von an nähernd gleichem Stickstoffgehalt umgewandelt. Dagegen nahmen höhere nitrierte Cellulosenitrate (z. B. mit 13,5% N) bei der Behandlung mit schwächerer Mischsäure (18 bis 20% H_2O) nicht in gleichem Maße im Stickstoffgehalt ab, wie solches beim Nitrieren von Baumwolle erreicht wird.

Der Grad der Nitrierung ist bei genügender Einwirkung der Mischsäure auf die Cellulose eine Funktion der Zusammensetzung der Nitriersäure (E. Bérl und Watson Smith jun., Berl. Berichte 1908, 1837).

Bérl und Klaye nehmen an, daß die Eigenschaft der Cellulosenitrate von gleichem Stickstoffgehalt in Ätheralkohol sowohl löslich als auch unlöslich zu sein, mit der verschiedenen Molekulargröße der Salpetersäureester erklärt werden muß.

Die Annahme, daß jedem Säuregemisch ein Cellulosenitrat bestimmter Zusammensetzung angehört, trifft nur dann zu, wenn zum Nitrieren mit verschiedenen Säuregemischen immer dieselbe Cellulose, auf gleiche Art vorbereitete Baumwolle derselben Zusammensetzung und die gleiche Nitriertemperatur angewendet wird. Bei verdünnten Säuren ist auch die Nitrierzeit insofern von Einfluß, als bei längerer Nitrierdauer die Baumwollfaser stärker angegriffen wird.

Bérl und Klaye (Zeitschrift f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1907, 381) haben zur Entscheidung der Frage, ob die Cellulosenitrate Salpetersäureester der reinen Cellulose oder der Hydrocellulose oder Oxycellulose sind, neben reiner Cellulose die in der Literatur beschriebenen Hydrocellulosen und Oxycellulosen einer Nitrierung unter sonst gleichen Umständen (Zusammensetzung des Säuregemisches, Nitrierdauer und Temperatur) unterzogen. Bei niedrigerem Stickstoffgehalt der Hydrocellulosenitrate und Oxycellulosenitrate sind die Zahlen für die Löslichkeit in Ätheralkohol höher. Sie glauben, daß die Löslichkeitsverhältnisse der erhaltenen Salpetersäureester von Hydrocellulose und Oxycellulose in Ätheralkohol die gleichen sind wie bei den aus reiner Cellulose erhaltenen Produkten mit gleichem Stickstoffgehalte.

Nun ist aber die Löslichkeit in Ätheralkohol unabhängig von dem Stickstoffgehalt. Man kann Nitrocellulose mit 13,2% N herstellen, welche in Ätheralkohol völlig löslich und solche, welche fast unlöslich darin ist.

Bérl und Klaye haben nicht angegeben, ob die erhaltenen Cellulosenitrate chemisch beständig waren, oder welche Werte sie bei der Untersuchung auf chemische Beständigkeit erhalten haben. Obgleich sie nach Ablauf der Nitrierzeit das nitrierte Produkt so gut als möglich durch Pressen auf der Nutsche von anhaftender Nitriersäure befreit und unter Vermeidung von Temperaturer-

höhung in viel kaltes Wasser eingetragen haben, so fallen doch meist Versuche mit kleinen Mengen im Laboratorium anders aus als Nitrierungen mit größeren Mengen Baumwolle im Betriebe. Die Zusammensetzung der Nitrocellulose ist nicht nur von der Nitriersäure abhängig. Es kommt auch darauf an, ob die Nitrocellulose gleich nach der Nitration mehr oder weniger von der Mischsäure befreit ist, und ob das säurehaltige Produkt mit viel Wasser mehr oder weniger schnell in Berührung kommt und in dem Wasser verteilt wird. Berl (Zeitschrift f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1909, 81) schließt aus seinen Versuchen, daß die Vorbehandlung der Cellulose von Einfluß auf die Zusammensetzung der daraus hergestellten Nitrocellulose ist. Er hat die Viscosität von 1- und 2%igen Acetonlösungen der Nitrocellulosen gemessen und verschiedene Werte bei verschiedener Vorbehandlung der Baumwolle erhalten.

Es schien mir wünschenswert, Nitrierversuche mit größeren Mengen chemisch veränderter Cellulose nach der Richtung anzustellen, wie sie durch die Vorbereitung der Nitrierbaumwolle gegeben ist. Die Nitrierversuche wurden entsprechend der Herstellung im Großbetriebe durchgeführt und Baumwollen verschiedener Vorbehandlung, die Nitriersäure und die Nitrocellulosen untersucht.

A. Gebleichte Baumwolle.

Zum Zweck des Bleichens und der Bildung von Oxycellulose wurde Baumwolle derselben Bezugsquelle und derselben Lieferung mit Chlorkalklösung verschiedener Konzentration behandelt.

Versuch I.

5 kg Chlorkalk werden mit 100 l Wasser angerührt. Die trübe Flüssigkeit wird vom Bodensatz abgegossen. Sie hat 3 bis 3,5° Bé. Dann taucht man 10 kg normal vorbereitete Baumwolle in die Chlorkalklösung und läßt

a) 24 Stunden stehen. Eine Probe wird herausgenommen, mit Wasser, verd. Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Chlorreaktion mehr gibt.

b) Die übrige Baumwolle verbleibt 48 Stunden in der Chlorkalklösung, wird dann mit kaltem und heißem Wasser, mit verd. Salzsäure (50 ccm auf 10 l Wasser) und wieder mit heißem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Waschwasser.

Die Baumwolle wurde dann erst bei 20 bis 25°, zuletzt bei etwa 60° getrocknet.

Untersuchungsergebnisse des Versuchs I.

| Bezeichnung des Versuchs | Bezeichnung der Baumwolle | Aussehen | Fett | Asche | Holzgummi | Chlor | Tauchzeit von 1 g in Mischsäure | Kupferzahl | Verbrauch an $\frac{1}{2}$ Na OH siehe Versuch VIII. 2 ccm |
|--------------------------|--|----------|------|-------|-----------|--------|---------------------------------|------------|--|
| Vergleich | normal vorbereitete Baumwolle | weiß | 0,24 | 0,37 | 0,92 | Spuren | 8 Min. | 1,85 | 1,6 |
| a | normal vorbereitete Baumwolle 24 Stunden mit Chlorkalklösung von $3\frac{1}{2}$ Bé. behandelt | weiß | 0,15 | 0,44 | 2,86 | Spuren | 10 Min. | 2,17 | — |
| b | normal vorbereitete Baumwolle 48 Stunden mit Chlorkalklösung von $3\frac{1}{2}$ Bé. behandelt | weiß | 0,10 | 0,64 | 4,54 | Spuren | 10 Min. | 3,40 | 2,8 |

Hierzu ist zu bemerken:

1. Unter Fett ist die mit Äther im Soxhletapparat extrahierte Substanz zu verstehen.

2. Holzgummi sind diejenigen Substanzen, welche durch 24stündiges Behandeln der Baumwolle mit 5%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, Filtrieren, Mischen des Filtrats mit Alkohol und Fällen mit Salzsäure erhalten werden.

15 g getrocknete Baumwolle werden mit 300 ccm einer genau 5%igen Natronlauge übergossen. Die alkalische Flüssigkeit läßt man unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden mit der Baumwolle in Berührung, saugt sie ab und mischt 100 ccm des Filtrats mit 200 ccm Alkohol von 92,5 Gewichtsprozenten. Zu dieser Mischung läßt man nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung 9,5 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und so viel Normalsalzsäure fließen, bis die Rottfärbung eben verschwunden ist, und fügt dann noch einen

Überschuß von 5 ccm Normalsalzsäure hinzu. Die Flüssigkeit bleibt 24 Stunden stehen; dann wird der Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und in einem verschlossenen Wägegläschchen gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit Alkohol von 92,5 Gewichtsprozenten, dann mit Äthyläther ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Bestimmung soll bei etwa 20° vorgenommen werden (K a s t , Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe 1909, 919).

Der Holzgummi kann bei normal vorbereiteter Baumwolle als eine in derselben vorhandene Substanz betrachtet werden, welche T o l l e n s (Kohlehydrate 2, 270 [1895]) mit Pentosan bezeichnet. Bei der Baumwolle, welche mit Chlorkalklösung behandelt ist, ist im Holzgummi außer dem Pentosan auch noch die durch Oxydation aus der Cellulose entstandene Oxycellulose enthalten.

3. Die Bestimmung der Kupferzahl ist nach

der von Schwallbe angegebenen Methode (vgl. diese Z. 1908, 2498) erfolgt.

4. In der letzten Spalte ist der Verbrauch an $\frac{1}{2}$ -n. NaOH in Kubikzentimetern angegeben, welcher dadurch erhalten wird, daß man 1 g Baumwolle mit $\frac{1}{2}$ -n. wässriger Natronlauge eine halbe Stunde kocht und mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure zurücktitriert (siehe Versuch VIII, 2).

Versuch II.

a) Man verröhrt 2,5 kg Chlorkalk mit 50 l Wasser, läßt absitzen und hebert die klare Lösung ab. Dann werden 200 ccm Eisessig zu 5 l mit Wasser verdünnt und die essigsaure Lösung der Chlorkalklösung zugefügt. Man trägt sofort 5 kg normal vor-

bereitete Baumwolle ein und läßt zugedeckt 8 Tage stehen.

b) Man verröhrt 5,0 kg Chlorkalk mit 50 l Wasser, läßt absitzen und hebert die klare Lösung ab. Dann werden 300 ccm Eisessig zu 5 l mit Wasser verdünnt und die essigsaure Lösung der Chlorkalklösung zugefügt. Man trägt sofort 5 kg normal vorbereitete Baumwolle ein und läßt zugedeckt 8 Tage stehen.

In beiden Fällen wird die Baumwolle so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Chlorreaktion mehr gibt.

Die Stärke der Chlorkalklösung, nachdem die Baumwolle bereits eingetragen war, wurde an verschiedenen Tagen ermittelt. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

| Bezeichnung des Versuchs | Konzentration der Chlorkalklösung | Prozente freies Chlor | | |
|--------------------------|--|------------------------|--------------|--------------|
| | | zu Anfang des Versuchs | nach 2 Tagen | nach 3 Tagen |
| IIa | 2 $\frac{1}{2}$ kg Chlorkalk mit 50 Litern Wasser verröhrt | 1,52 | 0,011 | 0,006 |
| IIb | 5,0 kg Chlorkalk mit 50 Litern Wasser verröhrt | 1,8 | 0,0024 | 0,0018 |

Zur Bestimmung des freien Chlors in der Chlorkalklösung wurden 10 ccm oder 100 ccm derselben unter Zusatz von 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure mit Natriumthiosulfatlösung unter Ver-

wendung von Jodkalium- und Stärkelösung titriert.

Die zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 60° getrocknete Baumwolle ergab bei der Untersuchung Nachstehendes:

Untersuchungsergebnisse des Versuchs II.

| Bezeichnung des Versuchs | Bezeichnung der Baumwolle | Aussehen | Fett | Asche | Holzgummi | Chlor | Tauchzeit von 1 g in Mischsäure | Kupferzahl | Verbrauch an $\frac{1}{2}$ -n. NaOH siehe Versuch VIII, 2 ccm |
|--------------------------|---|--|--------------|--------------|-----------|--------|---------------------------------|----------------|---|
| Vergleich | normal vorbereitete Baumwolle | weiß | 0,24 | 0,37 | 0,92 | Spuren | 8 Min. | 1,85 | 1,6 |
| IIa | normal vorbereitete Baumwolle 8 Tage mit Chlorkalklösung (2 $\frac{1}{2}$ kg Chlorkalk in 50 Litern Wasser) behandelt | gelblich-weiß, kurzfaserig | 0,11 | 0,60 | 8,13 | Spuren | 60 Sek. | 10,76 10,70 | 5,2 |
| IIb | normal vorbereitete Baumwolle 8 Tage mit Chlorkalklösung (5 kg Chlorkalk zu 50 Litern Wasser) behandelt | gelblich, fest zusammenhängende Stücke | 0,18 0,19 | 0,84 0,85 | 10,4 | Spuren | 15 Sek. | 16,5 16,0 | 6,4 |

Damit bei Bestimmung der Kupferzahl die Fehling'sche Lösung nach dem Kochen mit Baumwolle noch genügend kupferhaltig blieb, verwendete ich bei den Versuchen IIa und IIb nur 2 g Baumwolle.

Die Bleichversuche I und II ergaben,

1. daß bei stärkerem und längerem Bleichen die Faser der Baumwolle angegriffen wird. Sie wird

kurzfaserig. Die am stärksten gebleichte hat eine gelbliche Farbe, ballt zusammen und hat einen caramelartigen Geruch.

2. Der Gehalt an ätherlöslichen Bestandteilen wird etwas geringer, der Holzgummigehalt (in 5%iger Natronlauge lösliche und mit HCl fällbare Substanzen) und die Kupferzahl steigen. Letztere wird bei stärkerem Bleichen bedeutend größer.

3. Die Bestimmung der Kupferzahl ist zur Bestimmung des Bleichgrades zweckdienlich.

4. Stark gebleichte Baumwolle sinkt in Mischsäure schneller unter als schwach gebleichte.

III. Nitrierversuche.

Um zu erproben, wie verschieden stark gebleichte Baumwolle sich zu Nitrocellulose ver-

arbeiten lässt, wurden die in den Versuchen I und II erhaltenen Baumwollen mit Mischsäure der gleichen Zusammensetzung bei derselben Temperatur nitriert. Die Nitrierzeit war verschieden. Sie mußte so lange ausgedehnt werden, bis die Baumwollfaser innen völlig von der Säure durchtränkt war.

Nitrierversuche mit verschiedenen stark gebleichter Baumwolle.

| Bezeichnung des Versuchs | Baumwolle | Menge der Baumwolle kg | Nitriersäure | | | Nitrier-temperatur °C | Ni- trier- zeit Std. | N | Schießwolle | | | | Chemische Beständigkeit nach heißen Holländerwäschen abgespaltenes Nitroccm | |
|--------------------------|---|---------------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------------------|--|--------------|--|-----|
| | | | H ₂ SO ₄ % | HNO ₃ % | H ₂ O | | | | fremde Beimengungen % | Löslichkeit in Äther-alkohol % | Löslichkeit in Alkohol absolut % | Asche % | | |
| Ver-gleich | normal vorbereitete Baumwolle | 5 | 69,04 | 20,41 | 10,55 | 20 bis 25 | 1/2 Std. | 13,07 | 0,56 | 6,00 | 2,4 | 0,49 | 7 | 3,4 |
| Ib | normal vorbereitete Baumwolle 48 Std. mit Chlorkalklösung von 3½ % Bé. behandelt | 5 | 68,94 | 20,41 | 10,65 | 20 bis 25 | 4½ Std. | 12,84 12,84 | 0,63 0,65 | 26,82 26,80 | 4,75 4,75 | 0,74 0,74 | 27 | 8,3 |
| IIa | normal vorbereitete Baumwolle 8 Tage mit Chlorkalklösung (2½ kg Chlork. in 50 l Wass.) behandelt | 5 | 69,04 | 20,60 | 10,36 | 20 bis 25 | 1 Std. | 12,90 12,92 | 0,85 0,85 | 23,74 24,28 | 3,34 3,34 | 1,36 1,36 | 36 | 5,7 |
| IIb | normal vorbereitete Baumwolle 8 Tage mit Chlorkalklösung (5 kg Chlorkalk in 50 l Wass.) behandelt | 5 | 68,94 | 20,60 | 10,46 | 20 bis 25 | 2½ Std. | 12,70 12,73 | 0,72 0,71 | 40,88 40,98 | 9,00 9,00 | 0,98 0,98 | 25 | 1,6 |

Unter fremde Beimengungen ist unnitrierte Baumwolle zu verstehen, welche nach dem Kochen der Schießwolle mit konz. Schwefelnatriumlösung erhalten wird.

1 g trockene Schießwolle wird mit 25 ccm einer Schwefelnatriumlösung (1 : 4) genau 10 Minuten lang gekocht. Die Lösung wird über ein im Goochischen Filtertiegel mit doppeltem Siebboden befindliches Asbestfilter gegossen. Dasselbe wird mit heißem Wasser von etwa 80° unter Zuhilfenahme einer Wasserluftpumpe gründlich ausgewaschen, getrocknet und gewogen (K a s t , Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe 1909, 929).

Vorstehende 4 Schießwollen wurden auf die gleiche Weise gewaschen. Sie erhielten erst warme und heiße Bottichwäschen, wurden etwa 12 Stunden gemästet und erhielten dann Holländerwäschen zu je einer Stunde bei 50 bis 60°. An diesen Holländerwäschen sollte erprobt werden, ob sich die einzelnen Schießwollen mehr oder weniger gut waschen lassen. Ich untersuchte sie daher nach den einzelnen Holländerwäschen auf chemische Beständigkeit nach der manometrischen Methode von Dr. Obermüller (Mitteilungen aus dem Berliner Bezirksverein deutscher Chemiker 1904, 30—41). Nachdem das Wasser aus der Schießwolle entfernt und das Quecksilber des Manometers auf die Marke eingestellt ist, wird die Schießwolle eine Stunde im Chlorcalciumbade auf 140° erhitzt, jede Viertelstunde nach Einstellen auf die Marke, am Mano-

meter der Druck in mm Quecksilbersäule abgelesen, und dieser Druck auf 1 g Schießwolle umgerechnet.

Ergebnisse des Waschversuchs der Schießwollen (Versuch III).

| Anzahl der Holländerwäschen | Vergleich mm | Druck in mm, welchen 1 g Schießwolle bei 1ständigem Erhitzen auf 140° gibt | | |
|-----------------------------|--------------|--|--------|--------|
| | | Ib mm | IIa mm | IIb mm |
| 1 | 172 | 395 | 557 | 258 |
| 3 | 149 | 338 | 603 | 239 |
| 5 | 131 | 348 | 428 | 251 |
| 7 | 119 | 284 | 371 | 223 |
| 9 | — | 234 | 343 | 200 |
| 11 | — | 250 | 336 | 209 |
| 13 | — | 225 | 347 | 215 |
| 15 | — | 181 | 295 | 200 |
| 17 | — | 193 | 287 | |
| 19 | — | 161 | 238 | |
| 21 | — | 158 | 254 | |
| 23 | — | 157 | 241 | |
| 25 | — | 163 | — | |
| 27 | — | 148 | 208 | |
| 29 | — | — | 208 | |
| 31 | — | — | 173 | |

Die Verhältnisse bei diesem Waschversuche waren nicht ganz gleiche. Die Schießwolle IIb war schon nach dem Nitrieren ganz kurzfaserig und zerfiel beim Waschen zu Pulver, so daß sie zwischen den Wäschchen nur ganz kurze Zeit zum Mahlen erforderte.

Die verschiedenen Schießwollen wurden ferner nach der Stickoxydabspaltungsmethode von Bergmann und Junk (diese Z. 17, 982 [1904]) auf chemische Beständigkeit untersucht. 2 g trockne Schießwolle werden 2 Stunden auf 132° erhitzt, die abgespaltenen Gase in Wasser aufgefangen und in der wässerigen Lösung das Stickoxyd (NO) nach Schuhze-Tiemann mit Eisenchlorür und Salzsäure und Auffangen des NO über Natronlauge bestimmt. Die gefundenen ccm NO müssen auf 1 g Schießwolle bezogen werden.

Untersuchungsergebnisse der chemischen Beständigkeit der Schießwollen.

| Bezeichnung der Schießwollen | Anzahl der Wäschchen | Druck nach der manometrischen Methode von Obermüller mm | Stickoxyd-abspaltung nach der Methode von Bergmann und Junk ccm NO |
|------------------------------|----------------------|---|--|
| Vergleich | 7 | 119 | 3,4 |
| Ib | 27 | 148 | 8,3 |
| IIa | 36 | 167 | 5,7 |
| IIb | 25 | 117 | 1,6 |

Die Schießwolle IIa erhielt nach der 31. Holländerwäsche bei 50 bis 60° noch 5 Kochwäschchen zu je einer Stunde; die Schießwolle IIb nach der 15. Holländerwäsche noch 10 Kochwäschchen zu je einer Stunde.

Zur Prüfung, welchen Einfluß das Waschen der Schießwolle auf die Löslichkeit derselben in Ätheralkohol hat, wurden 3 Schießwollen zu Anfang und am Ende des Waschprozesses untersucht.

Löslichkeitsbestimmungen der Schießwollen zu Anfang und am Ende des Waschprozesses.

| Bezeichnung der Schießwolle | Löslichkeit der Schießwolle in Ätheralkohol | |
|-----------------------------|---|--------------------------------|
| | nach der ersten kalten Wäsche | nach der letzten heißen Wäsche |
| Ib | 18,77 | 26,82 26,80 |
| IIa | 21,83 | 23,74 24,28 |
| IIb | 33,40 | 40,88 40,98 |

Gesamtergebnis der Nitrierversuche.

1. Bei gleicher Zusammensetzung der Mischsäure und gleicher Nitriertemperatur hat Nitrocellulose, aus stark gebleichter Baumwolle hergestellt, bei etwas niedrigerem Stickstoffgehalt bedeutend höhere Löslichkeit in Ätheralkohol als solche Nitrocellulose, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt ist.

Die Löslichkeit der Nitrocellulose in absolutem Alkohol nimmt zu, je stärker die Baumwolle gebleicht ist.

2. Aus stark gebleichter Baumwolle gefertigte Nitrocellulose läßt sich schwerer chemisch beständig waschen als solche, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle erhalten wird. Es ist eine größere Anzahl heißer Wäschchen nötig als bei Nitrocellulose, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt ist, um den Grenzzustand der chemischen Beständigkeit zu erreichen.

3. Chemisch beständige Nitrocellulose hat eine größere Löslichkeit in Ätheralkohol als solche, welche nicht chemisch beständig gewaschen ist.

B. Mercerisierte Baumwolle.

Schwalbe (diese Z. 20, 2166 [1907]) nimmt an, daß durch die Behandlung mit Natronlauge und die dadurch erfolgte Hydratation der Baumwolle diese besser für die Nitrierung vorbereitet sei. Nach den Untersuchungen von H. W. Ichelhaus und W. Viehweg hat Nitrocellulose aus mercerisierter Cellulose bedeutend mehr in Ätheralkohol lösliche Bestandteile als die unter gleichen Bedingungen hergestellte und gleichen Stickstoff zeigende Nitrocellulose aus natürlicher Cellulose (Berl. Berichte 1907, 442). Für die chemische Beständigkeit der erhaltenen Nitrocellulosen sind Zahlen nicht angegeben.

IV. Mercerisationsversuch.

Zur Prüfung dieser Frage wurden 5 kg normal vorbereitete Baumwolle in 50 l Natronlauge von 25° Bé. = 18,5% NaOH 20 Minuten getaut, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, geschleudert, erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei 50 bis 70° getrocknet. Die Untersuchung der normal vorbereiteten und der mercerisierten Baumwolle hatte nachstehendes Ergebnis (siehe Tabelle S. 1220 u. 1221 oben).

Zur Erkennung von mercerisierter Baumwolle hat J. Hübner (Chemiker-Ztg. 1908, 220) folgende Reaktionen vorgeschlagen:

1. Die Baumwolle wird in eine Jod-Jodkaliumlösung (20 g Jod in 100 ccm einer gesättigten Jodkaliumlösung aufgelöst) für einige Sekunden gelegt und mit kaltem Wasser gewaschen.

2. Die Baumwolle wird benetzt, zwischen Filterpapier abgepreßt und in eine Chlorzinklösung eingelegt (93,3 g Chlorzink in 100 ccm Wasser und 10 bis 15 Tropfen Jod-Jodkaliumlösung [1 g Jod + 20 g Jodkalium in 100 ccm Wasser]).

Die Prüfung beider Baumwollen nach diesem Verfahren ergab, daß die normal vorbereitete Baumwolle weiß blieb, während sich die mercerisierte Baumwolle dunkelblau bis schwarz färbte.

Durch das Mercerisieren wird

| Lfd. Nr. | Art der Baumwolle | Aus- sehen | Fett | Asche | Holz- gummi | Chlor | Tauchzeit von g in Misch- säure | Kupfer- zahl |
|-------------|---|---------------|--------------|-------|----------------|--------|--|-----------------|
| 1 | normal vorbereitete Baumwolle | weiß | 0,23 | 0,28 | 1,44 | Spuren | 1½ Min. | 1,75 1,78 |
| 2 | normal vorbereitete Baumwolle mit 18,5 %iger Natronlauge 20 Min. mercerisiert | weiß | 0,16 0,16 | 0,25 | 0,20 0,21 | Spuren | 25 Sek. | 1,63 1,54 |

1. der Fettgehalt,
2. der Gehalt an Holzgummi,
3. die Tauchzeit in Mischsäure
geringer,
4. die Kupferzahl
nur wenig verändert.

V. Nitrierversuch.

Die mercerisierte und die normal vorbereitete Baumwolle wurden mit Mischsäure der gleichen Zusammensetzung, bei der gleichen Temperatur und gleich lange Zeit, entsprechend der Herstellung im Großbetriebe, nitriert.

Ergebnis des Nitrierversuchs mit mercerisierter Baumwolle.

| Bezeich- nung des Versuchs | Art der Baumwolle | Nitriersäure | | | Nitri- tem- peratur ° C | Ni- trier- zeit | Schießwolle | | | | | | Chemische Be- ständigkeit nach Holländ- wäschen | ab- gespal- tenes NO ccm |
|----------------------------------|---|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------|------------|-----------------------|---|-----------------------------------|
| | | H ₂ SO ₄ % | HNO ₃ % | H ₂ O % | | | N | fremde Bei- men- gungen % | Löslichkeit in Äther % | Alkohol absolut % | Asche % | Heiße Wäschen % | | |
| Ver- gleich | 5 kg normal vorbereitete Baumwolle | 69,04 | 20,41 | 10,55 | 20 bis 25 | ½ Std. | 13,07 | 0,56 | 6,0 | 2,4 | 0,49 | 7 | 3,4 | |
| IV | 4,5 kg normal vorbereitete Baumwolle 20 Min. mit 18,5 %iger Natron- lauge mercerisiert | 68,6 | 20,85 | 10,55 | 20 bis 25 | ½ Std. | 12,96 12,96 | 1,75 1,85 | 21,80 21,88 | 3,82 | 0,47 | 17 | 4,4 | |

Die beiden Schießwollen wurden auf dieselbe Weise gemahlen und gewaschen wie bei den Nitrierversuchen III und nach den einzelnen Holländerwäschen auf chemische Beständigkeit untersucht.

Es wurde festgestellt:

a) nach der manometrischen Methode die Millimeter Druck, welche 1 g Schießwolle bei einstündigem Erhitzen auf 140° gibt.

b) nach der Stickoxydabspaltungsmethode von Bergmann und Junk die Kubikzentimeter NO, welche aus 1 g Schießwolle bei 2stündigem Erhitzen auf 132° erhalten werden.

Als maßgebend für die chemische Beständigkeit wurden die Zahlen betrachtet, welche bei der Untersuchung nach b erhalten wurden.

Die aus mercerisierter Baumwolle erhaltene Schießwolle IV gelangte zu Anfang und am Ende des Waschprozesses zur Untersuchung auf ihre Löslichkeit in Ätheralkohol, um den Einfluß des Waschens auf die Löslichkeit zu erproben.

Gesamtergebnis des Nitrierversuchs V.

1. Bei gleicher Zusammensetzung der Mischsäure, gleicher Nitriertemperatur und gleicher

Nitrierzeit hat aus mercerisierter Baumwolle hergestellte Nitrocellulose bei einem unbedeutend geringeren Stickstoffgehalt eine viel größere Löslichkeit in Ätheralkohol als Nitrocellulose, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle erhalten wurde. Die Löslichkeit in absolutem Alkohol bleibt bei beiden Nitrocellulosen etwa dieselbe.

2. Um den Grenzzustand der chemischen Beständigkeit zu erreichen, ist bei der aus mercerisierter Baumwolle gewonnenen Nitrocellulose eine größere Anzahl heißer Wäschen erforderlich als bei solcher Nitrocellulose, die aus normal vorbereiteter Baumwolle gefertigt ist.

3. Auch bei der aus mercerisierter Baumwolle hergestellten Nitrocellulose nimmt die Löslichkeit in Ätheralkohol mit der größeren chemischen Beständigkeit zu.

C. Im Kohlensäurestrom erhitzte Baumwolle.

Nach dem D. R. P. 199 885, Kl. 29b, Gruppe 3, v. 27./6. 1908 (E. Berlin Zürich) wird Cellulose vor der Nitrierung und nach der Entfernung des Wassers längere Zeit, bei Gegenwart inerter, sauerstofffreier Gase, wie z. B. Kohlensäure, Stickstoff,

Ergebnisse des Waschversuchs der Schießwollen (Versuch IV).

| Anzahl der Holländer- wäsch'en | Vergleich | | Schießwolle (Versuch IV) | |
|---|------------------|----------------|-----------------------------|----------------|
| | a Druck mm | b NO cem | a Druck mm | b NO cem |
| 1 | 172 | — | 179 | — |
| 3 | 149 | — | 181 | — |
| 5 | 131 | — | 169 | — |
| 7 | 119 | 3,4 | 161 | — |
| 9 | — | — | 146 | — |
| 11 | — | — | 133 | 8,5 |
| 13 | — | — | 140 | — |
| 15 | — | — | 134 | — |
| 17 | — | — | 131 | 4,4 |

Wassergas, abgekühlter Feuergase, oder von überhitztem Wasserdampf, auf höhere Temperaturen erhitzt. Die aus derartig erhitzter Cellulose hergestellte Nitrocellulose soll vermehrte Löslichkeit in Ätheralkohol besitzen. Zur Herstellung von rauchschwachen Pulvern können hochnitrierte Cellulosen erhalten werden, die hochkonzentrierte Lösungen von geringer Viscosität liefern. Die oxydierende Wirkung der Luft kommt bei diesem Verfahren

Löslichkeitsbestimmungen der Schießwolle IV zu Anfang und am Ende des Waschprozesses.

| Bezeichnung der Schießwolle | Löslichkeit der Schießwolle in Ätheralkohol | |
|-----------------------------------|---|--------------------------------|
| | nach der ersten kalten Wäsche | nach der letzten heißen Wäsche |
| IV | 14,23 | 21,80 21,88 |

nicht in Betracht. Berlin nimmt an, daß eine Depolymerisation der Cellulose bewirkt wird, die ihre Eigenschaften beeinflußt (diese Z. 21, 1854 [1908]).

Zur Prüfung, wie sich Baumwolle, welche nach diesem Verfahren behandelt wurde, in ihren Eigenschaften ändert, stellte ich nachfolgende Versuche an:

Versuch VI.

Normal vorbereitete Baumwolle wurde im Kohlensäurestrom auf 150° erhitzt, und zwar

- a) 500 g Baumwolle 10 Stunden,
b) 100 g „ 100 „

Das Ergebnis der Untersuchung der erhitzten Baumwolle ist nachstehend zusammengestellt:

Im CO₂-Strom erhitzte Baumwolle.

| Bezeichnung des Versuchs | Art der Baumwolle | Aussehen | Fett | Asche | Holzgummi | Chlor | Tauchzeit von 1 g in Mischsäure | Kupferzahl |
|--------------------------|---|---------------|--------------|-------|--------------|--------|------------------------------------|--------------|
| Vergleich | normal vorbereitete Baumwolle | weiß | 0,24 | 0,37 | 0,92 | Spuren | 8 Min. | 1,85 |
| VIIa | 500 g normal vorbereitete Baumwolle 10 Std. in CO ₂ -Strom auf 150° erhitzt | gelblich weiß | 0,23 | 0,23 | 1,52 | Spuren | Taucht nach mehreren Stunden nicht | 1,67 1,70 |
| VIIb | 100 g normal vorbereitete Baumwolle in CO ₂ -Strom 100 Std. auf 150° erhitzt | gelblich | 0,44 0,40 | 0,25 | 2,43 2,44 | Spuren | Taucht nach mehreren Stunden nicht | 2,26 2,32 |

1. Längere Zeit im Kohlensäurestrom auf 150° erhitzte Baumwolle verändert ihre Farbe nur wenig.

2. Auch der Gehalt an ätherlöslichen Bestandteilen (Fett), Asche, Holzgummi, sowie die Kupferzahl ändern sich nur unbedeutend.

3. Die im CO₂-Strom erhitzte Baumwolle taucht schwerer in Mischsäure unter als vor dem Erhitzen.

VII. Nitrierversuch.

Normal vorbereitete Baumwolle und 10 Stunden im Kohlensäurestrom auf 150° erhitzte Baumwolle (VIIa) wurden mit Mischsäure derselben Zusammensetzung und bei derselben Temperatur, entsprechend der Herstellung im Großbetriebe nitriert.

Bei einem Nitrierversuch im Laboratorium mit einer kleinen Menge erhitzter Baumwolle (VIIb, 100 Stunden im CO₂-Strom auf 150° erhitzt) war zur Erreichung der chemischen Beständigkeit der daraus gewonnenen Nitrocellulose eine weit größere Anzahl heißer Wäsch'en erforderlich als beim Versuch VIIa.

Gesamtergebnis des Nitrierversuchs VII.

1. Nitrocellulose, welche aus im Kohlensäurestrom erhitzter Baumwolle hergestellt ist, hat etwa dieselbe Löslichkeit in Ätheralkohol und in absolutem Alkohol wie Nitrocellulose aus normal vorbereiteter Baumwolle. Der Stickstoffgehalt ist bei ersterer um ein Geringes höher.

Ergebnis des Nitrierversuchs mit im CO_2 -Strom erhitzter Baumwolle.

| Bezeichnung des Versuchs | Art der Baumwolle | Nitriersäure | | | Nitrier-temperatur °C | Ni-trier-zeit | Schießwolle | | | | | | |
|--------------------------|--|-------------------------|----------------|----------------------|-----------------------|--------------------|-------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------|---------|---|----------------------|
| | | H_2SO_4 | HNO_3 | H_2O | | | N | fremde Beimengungen % | Löslichkeit in Äther-alkohol % | Alkohol absolut % | Asche % | Chemische Beständigkeit nach heißem Holzländerwäschen | abgespaltenes NO ccm |
| Ver-gleich | 5 kg normal vorbereitete Baumwolle | 69,04 | 20,41 | 10,55 | 20 bis 25 | $\frac{1}{2}$ Std. | 13,07 | 0,56 | 6,0 | 2,4 | 0,49 | 7 | 3,4 |
| VIIa | 0,5 kg normal vorbereitete Baumwolle 10 Std. im Kohlensäurestrom auf 150° erhitzt | 69,2 | 20,3 | 10,5 | 20 bis 25 | $\frac{3}{4}$ Std. | 13,32 | 0,50 | 4,90 4,93 | 1,72 | 0,25 | 9 | 3,8 |

2. Zur Erreichung der chemischen Beständigkeit scheint bei Nitrocellulose, die aus im Kohlensäurestrom erhitzter Baumwolle gewonnen ist, eine größere Anzahl heißer Wäschchen erforderlich zu sein als bei solcher aus normal vorbereiteter Baumwolle.

VIII. Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle oder der darin enthaltenen Oxy cellulose.

Zur Bestimmung des Bleichungsgrades verschiedener Baumwollen wurden nachstehende Methoden angewendet:

1. Bestimmung der Kupferzahl nach der von Schwalbe angegebenen Methode (vgl. diese Z. 21, 2498 [1908]).

2. 1 g trockene Baumwolle wird mit $\frac{1}{2}$ -n. wässriger Natronlauge eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht und mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure zurücktitriert. Der Verbrauch an $\frac{1}{2}$ -n. NaOH gibt ein Maß für den Bleichungsgrad.

Auf Veranlassung von W. Vie weg untersuchte ich Baumwolle nach dieser Methode, die mir W. Vie weg mitteilte.

3. 1 g trockene Baumwolle wird mit 25 ccm einer Schwefelnatriumlösung 1 : 4 genau 10 Minuten lang gekocht. Die Lösung wird durch einen ge-

wogenen Goochtriegel mit Asbestfilter filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen und gewogen. Je höher der Bleichungsgrad, desto geringer ist die Menge dieses Rückstandes.

4. Wenn man Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur mit 5%iger Natronlauge behandelt (wie bei Versuch I, 2 angegeben ist), und das mit der doppelten Menge Alkohol versetzte Filtrat mit Salzsäure übersättigt, so fällt neben geringen Mengen Pentosan (Holzgummi) Oxy cellulose aus. Ob diese ein einheitlicher Körper ist, mag dahingestellt bleiben. Wenn man bei derselben Baumwolle bei jeder Bestimmung genau dasselbe oben beschriebene Verfahren anwendet, erhält man annähernd immer gleiche Werte. Je größer die Menge dieser unter der Bezeichnung „Holzgummi“ aufgeführten Substanz ist, desto größer ist der Bleichungsgrad der Baumwolle.

Ich bestimmte den nach der Behandlung der Baumwolle mit 5%iger Natronlauge verbleibenden Rückstand, die Kupferzahl desselben, ferner die aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gefällte Oxy cellulose und die Kupferzahl derselben. Die alkalische Lösung lässt sich bei stark gebleichter Baumwolle sehr schwer filtrieren und auswaschen. Bei Versuch a konnte das Gewicht nicht genau ermittelt werden. Ergebnis nachstehend:

Untersuchung der stark gebleichten Baumwolle IIb.

| Art der Untersuchung | Versuch a | Versuch b |
|---|----------------|----------------|
| | % | % |
| Bei der Behandlung von 15 g Baumwolle [Versuch II b 8 Tage mit Chlorkalklösung (5 kg Chlorkalk in 50 l Wasser) behandelt] mit 5%iger Natronlauge verbleibender Lösungsrückstand | nicht bestimmt | 79,62 |
| Kupferzahl vorstehenden Lösungsrückstandes | 3,96 | 4,78 |
| Aus dem mit der doppelten Menge Alkohol versetzten Filtrat durch Übersättigen mit Salzsäure gefällte Oxy cellulose | 9,16 9,35 | 9,87 10,02 |
| Kupferzahl vorstehender Oxy cellulose | 26,49 26,78 | 30,52 31,21 |

Wenn man den Lösungsrückstand zu rund 80% und die mit HCl gefällte Oxyzellulose zu rund 10% annimmt, so würden 10% in Natronlauge und Salzsäure lösliche Substanz übrig bleiben. Das Filtrat der Oxyzellulose zeigte Reduktionsvermögen. Auf 100 g Baumwolle berechnet, betrug die Kupferzahl bei

Versuch a = 5,92,
Versuch b = 6,03.

Bei der mit Chlorkalk stark gebleichten Baumwolle IIb liegt die Kupferzahl der Oxyzellulose, welche nach dem unter I, 2 beschriebenen Verfahren erhalten wurde, zwischen 26 und 31.

Wird stark gebleichte Baumwolle mit stärkerer

Natronlauge behandelt, so entstehen mehr alkali- und säurelösliche Substanzen, welche bis jetzt nicht haben isoliert werden können.

Als ich die Baumwolle IIb mit 10%iger Natronlauge 10 Minuten kochte, erhielt ich 53% Lösungsrückstand mit einer Kupferzahl 2,2. Die aus der alkalischen Lösung mit HCl gefällte Oxyzellulose betrug 5,5% mit einer Kupferzahl 4,8. Demnach scheint die aus stark gebleichter Baumwolle erhaltenen Oxyzellulose, je nach der Behandlung der Baumwolle mit Natronlauge, eine verschiedene Zusammensetzung zu haben.

Nachstehend sind die Versuche zur Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle nach den Methoden I bis 4 zusammengestellt.

Bestimmungen des Bleichungsgrades.

| Bezeichnung des Versuchs | Art der Cellulose | Methode 1 Kupferzahl | Methode 2 Verbrauch an 1/2-norma- l NaOH cem | Methode 3 1 g Baumwolle 10 Min. mit Schwefelnatriumlösung 1:4 gekocht | | Methode 4 Nach dem Behandeln mit 5%iger NaOH durch HCl gefällter Holzgummi (Oxy- zellulose) |
|--------------------------|--|-------------------------|--|--|---|---|
| | | | | Lösungsrückstand % | Kupferzahl des Lösungsrück- standes | |
| Vergleich | Normal vorbereitete Baumwolle | 1,85 | 1,6 | 97,66 98,11 | 1,85 | 0,92 |
| Ib | Normal vorbereitete Baumwolle 48 Std. mit Chlorkalklösung von $3\frac{1}{2}$ Bé. behandelt | 3,40 | 2,8 | 89,82 90,00 | 1,37 1,47 | 4,54 |
| IIa | Normal vorbereitete Baumwolle 8 Tage mit Chlorkalklösung ($2\frac{1}{2}$ kg Chlorkalk in 50 l Wasser) behandelt | 10,75 | 5,2 | 75,95 75,73 | 3,70 3,90 | 8,13 |
| IIb | Normal vorbereitete Baumwolle 8 Tage mit Chlorkalklösung (5 kg Chlorkalk in 50 l Wasser) behandelt | 16,25 | 6,4 | 68,00 68,46 | 3,10 3,07 | 10,04 9,02 9,94 |
| IV | Normal vorbereitete Baumwolle 20 Min. mit 18,5%iger Natronlauge mercerisiert | 1,58 | 1,0 | 96,54 96,11 | 2,38 2,21 | 0,20 |
| VIA | Normal vorbereitete Baumwolle 10 Std. im CO_2 -Strom auf 150° erhitzt | 1,68 | 1,6 | 94,96 94,89 | 1,73 1,60 | 1,52 |
| VIb | Normal vorbereitete Baumwolle 100 Std. im CO_2 -Strom auf 150° erhitzt | 2,29 | 2,0 | 93,54 93,88 | 1,67 1,89 | 2,43 |

Gesamtergebnis der Versuche I—VIII.

1. Je stärker Baumwolle mit Chlorkalk gebleicht wird, desto mehr verändern sich die Werte, welche nach den unter VIII angegebenen Untersuchungsmethoden erhalten werden, gegenüber

normal vorbereiteter Baumwolle, und eine desto größere Anzahl heißer Wäschchen ist erforderlich, um die chemische Beständigkeit der daraus hergestellten Nitrocellulose zu erreichen.

2. Bei mercerisierter Baumwolle ändern sich diese Werte gegenüber normal vorbereiteter Baum-

wolle nur unbedeutend. Die Änderung wird beeinflußt durch die Substanzen, welche aus der Baumwolle bei der Mercerisation entfernt werden. Dieses Ergebnis scheint die Untersuchungen von H. Ost und F. Westhof (Chem.-Ztg. 1909, 199) zu bestätigen, daß mercerisierte Cellulose in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von der ursprünglichen Cellulose verschieden ist. Andererseits läßt die höhere Löslichkeit der aus mercerisierter Baumwolle hergestellten Nitrocellulose darauf schließen, daß eine Änderung im Molekül der Cellulose vor sich gegangen ist.

3. Die Löslichkeit der Nitrocellulose in Ätheralkohol ist nicht nur vom Wassergehalt und der Zusammensetzung der Mischsäure, sondern auch von der Art der Vorbereitung der Baumwolle abhängig. Sie steigt bei der Verwendung von mercerisierter Baumwolle und wird noch größer bei Benutzung von stark gebleichter Baumwolle.

Mercerisierte Baumwolle hat auf die Löslichkeit der Nitrocellulose in absolutem Alkohol keinen Einfluß, dagegen wird die Löslichkeit in absolutem Alkohol bei Verwendung stark gebleichter Baumwolle größer.

4. Längere Zeit im Kohlensäurestrom auf 150° erhitzte Baumwolle ändert sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig. Auch die daraus hergestellte Nitrocellulose hat nahezu die gleiche Zusammensetzung wie Nitrocellulose, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle unter den gleichen Bedingungen erhalten wurde.

Ferrum Reductum.

Von VIRGIL COBLENTZ und OTTO B. MAY,

Vorgetragen im Bezirksverein Neu-York.

Die gegenwärtige Jodmethode zur Bestimmung reduzierten Eisens, besonders diejenige der deutschen, österreichischen und norwegischen Pharmacopöen wurde seinerzeit bei der letzten Revision der U.S.P. als hinreichend bequem und genau angesehen. Die Untersuchung wurde mit Mustern ausgeführt, die einen äußerst gleichmäßigen Feinheitsgrad besaßen. Das war, wie wir aus unsern eigenen sowohl wie den Versuchen anderer seither gelernt haben, die Erklärung für die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate. Kürzlich lenkte eine Veröffentlichung von G. Frerichs (Ar. d. Pharmacie 1908, 19) die Aufmerksamkeit auf die widersprechenden Resultate, die er bei Anwendung dieser Methode auf ein Muster erhalten hatte, das dem europäischen Markte entnommen war. Wir führen Frerichs Resultate (1, 2, 3 u. 4) zum Vergleich mit unsern an. Das von Frerichs verwendete Muster enthielt 97,6% metallisches Eisen.

1. Ungefähr 0,3 g Fe; 1,5 g J; 1 g KJ; 10 ccm H₂O, von Zeit zu Zeit geschüttelt

| | % Fe |
|------------|---------|
| 1/2 Stunde | = 74,22 |
| 1 „ | = 71,54 |
| 2 Stunden | = 61,52 |
| 4 „ | = 60,54 |
| 6 „ | = 62,66 |

Ununterbrochen 9 Stunden lang gerührt:

24 Stunden = 84,80

24 „ = 81,40

2. Ungefähr 0,3 g Fe; 1,5 g J; 10 g H₂O; kein KJ. (5 Stunden geschüttelt.)

% Fe

24 Stunden = 81,70

24 „ = 79,77

3. Ungefähr 0,3 g Fe; 1,5 g J; 1 g KJ; 10 g H₂O; auf Wasserbad erwärmt

1/4 Stunde = 84,07% Fe 90,59% Fe 88,14% Fe,
1/2 „ = 82,96% „ 88,30% „ 92,02% „

4. Genau wie oben, mit der einzigen Ausnahme, daß 2 g Jod gebraucht wurden, 1/2 Stunde auf Wasserbad erwärmt = 88,67% Fe.

Ein Muster reduziertes Eisen von Merck, laut Gewichtsanalyse mit 98,77 bis 99,02% Fe, wurde von uns nach der U.S.P.-Methode untersucht, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Nach 2stündiger Einwirkung

95,44—88,77—90,32—89,41—89,05% Fe

nach 4stündiger Einwirkung 87,87% Fe,

„ 6 „ „ 89,89% „

„ 1 „ „ 87,87% „

(erhitzt in Druckflasche auf 60°)

„ 24 stündiger Einwirkung 89,52% „

„ 5 „ „ 88,07% „

Die Resultate unserer Versuche sowohl wie die von Frerichs sind so schwankend, daß keine zuverlässigen Folgerungen in bezug auf den relativen Einfluß von Zeit, Temperatur oder Rühren daraus gezogen werden können.

Wie zu erwarten war, wurden bei den Versuchen geringe schwankende Mengen eines unlöslichen Rückstandes bemerkt, die nach der Behandlung mit einem Überschuß von Jod zurückblieben. Diese bestanden, wie die Prüfung ergab, aus Eisen, das auch bei weiterer Behandlung mit Jod nicht mehr völlig in Lösung zu bringen war (offenbar Eisen in passivem Zustande). Die gleiche Beobachtung machte Frerichs, der die Unlöslichkeit des Eisenrückstands physikalischen Verschiedenheiten, vielleicht größerer Dichte zuschrieb. Eine genaue Prüfung der verschiedenen Muster reduzierten Eisens aus unserer Sammlung zeigte, daß noch nicht zwei im Feinheitsgrade übereinstimmten, ja daß die einzelnen Muster nicht einmal gleichförmig waren, indem sich viele verhältnismäßig grobe Partikel darunter befanden. Ein Zerreissen solcher Pulver kann die Schwierigkeiten nur vermehren durch Bildung harter Schuppen, die noch weniger durch Jod angegriffen werden.

Es ist vorgeschlagen worden, das Gesamt Eisen zu bestimmen. Ein 96,5%iges Muster muß mindestens 90% metallisches Eisen enthalten, daneben, sagen wir, 1% unlösliches und ungefähr 9% Ferroferrioxyd. Die Frage, die sich da aufdrängt, ist die: Ist der Gesamtgehalt an reinem Eisen assimilierbar? Wenn nun viel davon aus jenen in Jod unlöslichen Partikeln besteht, so können wir von unserm Verdauungskanal keine höheren Leistungen als von den Halogenen erwarten. Nach unserer Meinung sollte eine Methode ausgewählt werden, die solchen Bedingungen Rechnung trägt.