

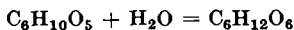
Über die Nitration der Baumwolle und Beiträge zur Kenntnis der Cellulose.

Von Militärchemiker Dr. Priest
bei der Pulverfabrik bei Hanau.

(Eingeg. 11./3. 1910.)

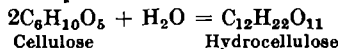
In dieser Z. 22, 1215 (1909) habe ich den Einfluß beschrieben, welchen die verschiedenartige Vorbereitung der Nitrierbaumwolle auf die Zusammensetzung der daraus hergestellten Nitrocellulose ausübt. Es entstand nun die Frage, ob man in der fertigen Nitrocellulose nachweisen kann, ob sie aus stark gebleichter, mercerisierter oder normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt ist. Bevor ich dieser Frage näher trete, will ich mich mit den Estern der Cellulose beschäftigen.

Tollens (Kohlehydrate II, 1895, S. 248) gibt der Cellulose die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Er hält das Molekül derselben für sehr groß und möchte dafür die Formel $(C_6H_{10}O_5)_{30}$ annehmen (Tollens Kohlehydrate I, 1898, S. 231). Die Cellulose ist nach ihm ein polymerisiertes Anhydrid des Traubenzuckers $(C_6H_{12}O_6)$, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet. Man kann sie sich entstanden denken durch Austritt eines Moleküls Wasser aus dem Traubenzucker. Ist es bis jetzt auch noch nicht gelungen, Verbindungen der Formel $C_6H_{12}O_6$ durch Wasserentziehung in Cellulose zu verwandeln, so geht letztere doch umgekehrt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure durch Aufnahme von Wasser (Hydrolyse) leicht in Kohlenhydrate der Formel $C_6H_{12}O_6$ über.

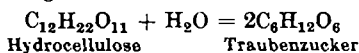


(vgl. Ernst Schmidt, Pharm. Chem. 1896, 771.)

Nach Theo Körner (diese Z. 21, 2353 [1908]) kann man als Zwischenprodukt Hydrocellulose annehmen



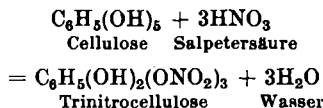
welche durch weitere Wasseraufnahme in Traubenzucker übergeführt wird



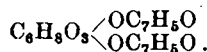
Da durch Vergärenlassen des Traubenzuckers die Ausbeute an Alkohol aus der Cellulose nur gering ist, so nimmt Theo Körner an, daß aus dem Cellulosekomplex $(C_6H_{10}O_5)_n$ nur ein Teil abgespalten und in vergärbaren Zucker überführbar ist.

Die Cellulose verbindet sich abwechselnd mit Säuren oder mit Alkalien. Nach Cross und Bevan (diese Z. 21, 1742 [1908]) wird die Cellulose im einen oder anderen Falle depolymerisiert. Die Gruppe $(C_6H_{10}O_5)_n$ spaltet sich, das Hydratationswasser tritt zwischen die Moleküle und die Dissoziation erreicht ihren Höhepunkt. In diesem Zu-

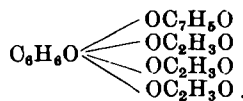
stande tritt sie am leichtesten in Reaktion. Sie geht mit Salpetersäure die Bildung von Cellulosenitrat, mit Essigsäureanhydrid die Bildung von Celluloseacetat ein.



Mit Benzoylchlorid entstehen die entsprechenden Benzoessäureester.



Die Cellulose kann aber auch ^ygemischte Ester bilden

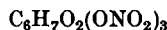


Triacetylbenzoylcelluloseester.

Die Größe des Moleküls der Cellulose ist nicht bekannt. Ob nur ein einfaches molekulares, oder ob ein zwölfaches oder dreißigaches Molekulargewicht vorliegt, darüber dürfte eine Entscheidung zur Zeit nicht möglich sein (E. Grandmougin, Chem.-Ztg. 1908, 242).

Aus den tatsächlich dargestellten Nitrocellulosen hat man auf das Molekulargewicht der Cellulose zu schließen gesucht (G. Lunge und J. Bebie diese Z. 14, 483 [1901]).

Auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ bezogen, wurde früher die höchste Nitrierungsstufe als Trinitrocellulose

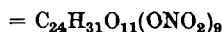


angesprochen. Zwischen der Trinitrocellulose und der Mononitrocellulose konnte Eder vier verschiedene Nitrierungsstufen darstellen. Er verdoppelte daher die früher angenommene Celluloseformel: $C_6H_{10}O_5$ auf $C_{12}H_{20}O_{10}$.

Vieille erhielt zwischen Trinitro- und Mononitrocellulose acht verschiedene Nitrierungsstufen. Er verdoppelte die Formel abermals und schrieb sie $C_{24}H_{40}O_{20}$.

Die Endekanitrocellulose $= C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$ hat 13,47% N und die Tetranitrocellulose $= C_{24}H_{36}O_{16}(ONO_2)_4$ hat 6,76% N.

Mendelejeff stellte eine ätheralkohollösliche Nitrocellulose mit 12,44% N her, welche zwischen der Dekanitrocellulose $= C_{24}H_{30}O_{10}(ONO_2)_{10}$ mit 12,75 N und der Enneanitrocellulose



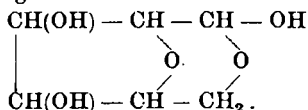
mit 11,96% N liegt. Er schrieb die Formel der Cellulose $C_{48}H_{80}O_{40}$.

Bei den Untersuchungen von Nitrocellulose auf Stickstoff, Löslichkeit in Ätheralkohol und unnitrierte Cellulose ist Hauptbedingung, daß man chemisch beständige Nitrocellulose herstellt, welche bei der Untersuchungsmethode nach Ber g m a n n

und Junk (diese Z. 17, 982 [1904]) auf 1 g bezogen, nicht mehr als einige Kubikzentimeter NO abspaltet. Für die Untersuchung der Nitrocellulosen auf chemische Beständigkeit sind außerdem noch eine ganze Reihe anderer Methoden bekannt, wie die von Obermüller, Heß, Guttman, Vieille, Thomas, Hoitsema, Will, Mittasch, Dupré Sy (Mitteilungen aus dem Berliner Bezirksverein deutscher Chemiker 1904, 30—41, Dingl. Journ. 1879, 43; 1897, 37; Böckmann, die explosiven Stoffe 1895, 218; diese Z. 11, 1027 [1898]; 12, 705 [1899]). Nur bei chemisch beständiger Schießwolle wird man bei der Untersuchung richtige Werte erhalten.

Der Stickstoffgehalt ätheralkohollöslicher Nitrocellulose kann in weiten Grenzen schwanken. Bei Herstellung der Nitrocellulosen ist sowohl die Vorbereitung der Nitrierbaumwolle, die Behandlung derselben mit Alkalien, Säuren und Bleichmitteln, als auch die oxydative und hydrolysierende Einwirkung der Mischsäure auf die Cellulose von Einfluß auf die Zusammensetzung der gewonnenen Nitrocellulose. Die von Eder, Vieille und Mendelejeff erhaltenen Nitrierungsstufen können daher nicht als Beweismittel für die Größe des Cellulosemoleküls herangezogen werden.

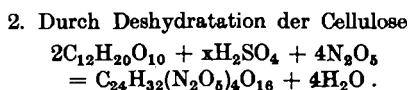
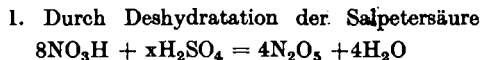
A. G. Green (diese Z. 17 112 [1904]) ist der Ansicht, daß die Gründe, welche die Veranlassung sind, für die Cellulose ein Multiplum der Formel $C_6H_{10}O_5$ anzunehmen, nicht genügend gestützt sind. Er bringt nachstehende Konstitutionsformel in Vorschlag:



Nach dieser Formel wird die Cellulose als ein inneres Anhydrid der Glucose dargestellt.

J. F. Briggs (Chem. Zentralbl. 1909, II, 270) nimmt an, daß der Cellulosekomplex zwei Hydrocellulosereste enthält, die durch Anhydridbildung verbunden sind.

Justin-Mueller (Z. f. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1908, 415) hält in der Cellulose das Vorhandensein von —OH-Gruppen für sicher. Dem Tetranitrat gibt er die Formel $C_{24}H_{22}(N_2O_5)_4O_{18}$. Er betrachtet die Wirkung der Salpetersäure als eine durch Deshydratation sich vollziehende Adsorptionsreaktion, welche in zwei Stadien vor sich geht:



Sind nun die Nitrocellulosen Ester der reinen Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$? Nach Lunge und Bebie (diese Z. 14, 511 [1901]) und Berl und Klaye (Z. f. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1907, 381) könnte nur die höchst nitrierte Nitrocellulose als ein Ester der reinen Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ angesehen werden. Die Nitrocellulosen, welche unter 12,5% N haben bzw. mit verd. Säuregemischen hergestellt sind, werden als Ester der Oxycellulose oder Gemenge von Cellulose und Oxycellulose, vielleicht

auch als Ester der Hydrocellulose betrachtet (Brönner, Veröff. ind. Ges. Mulh. 1900 177; Vignon C. r. 1900, 509—530; Bumke und Wolfenstein, Berl. Berichte 1899, 2502; Häußermann, Z. f. ges. Schieß- und Sprengwesenstoff 1906, 305; Ost, diese Z. 19, 999 [1906]; G. Lunge und J. Bebie, diese Z. 14, 507 [1901]; Grandmougin, diese Z. 21, 343 [1908]; Schwalbe, Berl. Berichte 1907, 4526.)

Die Cellulose wird durch Oxydationsmittel in Oxycellulose übergeführt. Diese besitzt reduzierende Eigenschaften. Je nach dem Grade der Oxydation beträgt die Kupferzahl 5 bis 26 (Berl. Berichte 1907, 1347; diese Z. 22, 1215 [1909]). Die Oxycellulose löst sich ganz oder teilweise in verd. Alkalien (Berl. Berichte 1901, 1435). Sie wird stark angefärbt durch basische Farbstoffe (Schwalbe, diese Z. 20, 2166 [1907]). Die Oxydation der Cellulose kann erfolgen durch Einwirkung von chloresäurem Kalium und Salzsäure, von Braunstein und Schwefelsäure (Berl. Berichte 1901, 2415), von Brom, Chlor, Chlorkalk, übermangansaurem Kalium, Wasserstoffsuperoxyd und verd. Salpetersäure spez. Gew. 1,3 (Berl. Berichte 1902, 3589) auf Cellulose. Die Oxycellulosen lassen sich viel leichter hydrolysieren als die Cellulose. Nastukoff erhielt durch Einwirkung von 5%iger Schwefelsäure ein schon in Wasser lösliches Produkt (Berl. Berichte 1901, 720). v. Faber und Tollens (Berl. Berichte 1899, 2600) halten die bei der Oxydation der Cellulose entstehende Oxycellulose für eine chemische Verbindung von Cellulose und Celloxin. Für letzteres halten sie die Formel $C_6H_{10}O_8$ oder $C_6H_8O_8$ für wahrscheinlich. Sie haben diese Substanz jedoch nicht isolieren können. Berl und Klaye (Z. f. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 381) schließen aus ihren Versuchen, daß den mit verschiedenen Oxydationsmitteln hergestellten Oxycellulosen die Formel $n(C_6H_{10}O_5) + C_6H_{10}O_8$ zukommt, wobei n zwischen 8 und 2 schwankt. Sie nehmen also auch die Oxycellulose als eine Verbindung von Cellulose und Celloxin an. Ob dem Celloxin die Formel $C_6H_{10}O_8$ oder aber $C_6H_8O_8$ zukommt, ist bis heute noch nicht mit Sicherheit entschieden. B. Tollens (Berl. Berichte 1901, 1434) nimmt in der Oxycellulose Carboxylgruppen an. Da sie reduzierende Eigenschaften und die Fähigkeit hat, mit Phenylhydrazin Osazone zu liefern, so glaubt Tollens, daß in dem Molekül der Oxycellulose auch Aldehyd- oder Ketongruppen (CHO oder CO) vorhanden sind. Hugo Ditz (Chem. Zentralbl. 1908, II., 2000) schließt aus dem Verhalten der Oxycellulose gegen Neblers Reagens auf ihren Aldehydcharakter; weil Alkohole selbst bei längerer Einwirkung nur schwach reduzieren, während Aldehyde sofort eine intensive Reduktion hervorrufen. Bumke und Wolfenstein haben durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd (Berl. Berichte 1899, 2495) ein Produkt hergestellt, welches sie Hydracellulose nennen. Sie geben derselben die Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ und nehmen an, daß dieselbe Aldehydgruppen enthält.

Die Hydrocellulose entsteht durch Einwirkung von Säuren auf Cellulose. Die Hydrocellulosen haben deutliches Reduktionsvermögen. Die Kupferzahl liegt etwa zwischen 4 und 9. Sie werden durch basische Farbstoffe nur minimal angefärbt

(Schwalbe, diese Z. 20, 2166 [1907]). Chlorzinkjod- und Jodjodkaliumlösung färben sie blau. Die meisten Untersuchungen liegen über solche Hydrocellulosen vor, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure erhalten werden. Bei dieser Einwirkung bildet sich die Hydrocellulose nur unter ganz bestimmten Bedingungen. G. Büttner und J. Neumann (diese Z. 21, 2609 [1908]) tränkten Cellulose (Verbandwatte, Filtrierpapier) mit 4%iger Schwefelsäure und erwärmten im geschlossenen Gefäß 8 Stunden auf 75°. Der erhaltenen Hydrocellulose geben sie die Formel: $(C_6H_{10}O_5)_8 \cdot H_2O$ oder $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$ (Girard, Berl. Berichte 12, 2085; 14, 2834; Ulzer, Fischers Jahresbericht der Chemischen Technologie 1905, II, 192; Ost, diese Z. 19, 994 [1906]; Schwalbe, Berl. Berichte 1907, 4525). Die Hydrocellulose ist ein weißes, gegen Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähiges Pulver. Sie löst sich in kalter konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. In Alkalien ist sie unlöslich, in Kupferoxydammoniak löslich. Durch Kochen mit verd. Mineralsäuren (0,4—0,8%) unter Druck wird sie in Traubenzucker übergeführt. Die Hydrocellulose geht viel schneller in Traubenzucker über als gewöhnliche Cellulose. Nach H. Ost und F. Westhof (Chem. Ztg. 1909, 197) haben die Hydrocellulosen im entwässerten Zustande die Zusammensetzung nach Formeln wie $C_{60}H_{102}O_{51}$, $C_{36}H_{62}O_{31}$, $C_{24}H_{42}O_{21}$ usw. ganz wie die hydrolytischen Abbauprodukte der Stärke, die Dextrine.

Mercerisierte Baumwolle entsteht durch Einwirkung gewisser Alkalien, Säuren und Salze von bestimmter Konzentration auf Baumwolle. Diese nimmt hierbei hygroskopisches Wasser auf (Ost und Westhof, Chem.-Ztg. 1909, 199). Die erhaltenen Produkte werden als Hydratcellulosen bezeichnet. Durch die Mercerisation hat sich das Reduktionsvermögen nicht geändert. Die Kupferzahl liegt unter 3. Die Baumwollfaser zeigt größere Festigkeit und nimmt im feuchten Zustande (nicht getrocknet) gewisse Farbstoffe besser an. Von basischen Farbstoffen wird die Hydratcellulose nicht angefärbt.

Die Konstitution der Hydratcellulosen ist ebenso wenig bekannt wie die der Cellulose. Ost und Westhof (Chem.-Ztg. 1909, 199) fanden durch Elementaranalyse, daß mercerisierte Cellulose und aus jungen Viscoselösungen abgeschiedene Cellulose, bei 120—125° getrocknet, in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von der ursprünglichen Cellulose verschieden sind. Der Hydratcellulose käme demnach die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ zu, während man früher meist die Formel $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$ annahm.

Im Cellulosemolekül müssen Hydroxylgruppen vorhanden sein, da die Cellulose mit einer Reihe von Säuren Ester bildet. Bevor nicht anderes bewiesen ist, will ich für die Cellulose die Formel $C_{12}H_{10}(OH)_{10}$ annehmen.

Mit Salpetersäure bildet die Cellulose Nitrocellulose, deren höchste aus Baumwolle erhaltene Nitrierungsstufe der Formel

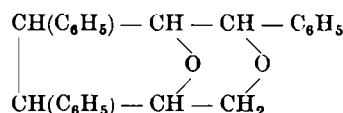


nahekommt.

Mit Essigsäureanhydrid bildet die Cellulose die Acetylcellulose. Law (Chem.-Ztg. 1902, 269) fand, daß

(diese Z. 19, 993 [1906]) und andere erhielten Triacetylcellulose auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ bezogen. $C_6H_5(OH)_2(OC_2H_3O)_3$ = Triacetylcellulose. Cross und Bevan (siehe Beilstein I, 1893, 1077) wollen durch 16stündiges Kochen von Baumwolle mit Essigsäureanhydrid und einer Spur $ZnCl_2$ eine Pentacetylcellulose $C_6H_5(OC_2H_3O)_5$ erhalten haben. Nach den Untersuchungen von H. Ost (diese Z. 19, 993 [1906]) sind die nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Acetate miteinander identisch und als Triacetate (auch die hochacetylierte Cellulose von Cross und Bevan) der Hydrocellulose anzusehen. Mercerisierte Baumwolle wird durch Essigsäureanhydrid, Eisessig und wenig konz. Schwefelsäure langsamer acetyliert als nicht mercerisierte. Hydrocellulosen werden schon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (ohne Schwefelsäurezusatz) acetyliert. (H. Ost und F. Westhof, Chem.-Ztg. 1909, 197.).

Durch Behandlung von Baumwolle mit Natronlauge und Benzoylchlorid haben Cross und Bevan (Berl. Berichte 1901, 1514) Cellulosebenzoate $C_6H_5(OH)_3(O \cdot COC_6H_5)_2$ erhalten. Phenylcellulose erhielt Nastukoff (Chem. Zentralbl. 1908, I, 820) dadurch, daß er auf die Lösung von Cellulose in konz. Schwefelsäure Benzol einwirken ließ. Das Reaktionsprodukt wird in Eis gegossen oder in Wasser, und das überschüssige Benzol abdestilliert. Es fällt eine sulfurierte Phenylcellulose, die Nastukoff Phenyldeoxycellulose nennt, und welcher er die Formel



gibt. Nach R. G. Woodbridge jr. (Chem. Zentralbl. 1909, II, 1216) liefert Ameisensäure mit Cellulose nur ein Monoformiat.

Durch Veresterung von Cellulose bzw. Hydrocellulose und Propionsäureanhydrid bei Gegenwart von H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ bei höherer Temperatur erhielt R. G. Woodbridge jr. Cellulosetripropionat.

Ester der Cellulose mit Fettsäuren werden erhalten durch Einwirkung der entsprechenden Säureanhydride auf Cellulose bei Gegenwart von Halogenfettsäuren (diese Z. 21, 1760 und 2334 [1908]). Außer diesen Estern der Cellulose sind verschiedene gemischte Ester der Cellulose hergestellt worden, wie Acetylbenzoylcellulosester (diese Z. 21, 1742 [1908]) und Nitroacetylcellulose (Berl. Berichte 1907, 903 und 1908, 1837).

Zur Bestimmung des Säurerestes der Celluloseester sind verschiedene Methoden bekannt geworden:

I. Für Nitrocellulose haben sich brauchbar gezeigt:

a) Die Methode von Schulze-Tiemann Zersetzung der Nitrocellulose mit Eisenchlorür und Salzsäure und Auffangen des gebildeten NO über Natronlauge. (Kast, Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe 1909, S. 934.)

b) Die Bestimmung mit dem Nitrometer von Lunge-Lubarsch. Lösen der Nitrocellulose in konz. Schwefelsäure, Schütteln der Lösung mit Quecksilber und Ablesen der

entstandenen Kubikzentimeter NO (Kast, 1909, 931). oder mit der Abänderung von Berl und Jorissen (diese Z. 23, 241 [1910]), welche die Zersetzung der Nitrocellulose in einem Zersetzungs-kolben ausführen.

c) Die Stickstoffbestimmung nach Busch. Zersetzen der Nitrocellulose mit 30%iger Natron-lauge und 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und Fällen der Salpetersäure mit Nitronacetatlösung (diese Z. 19, 1329 [1906].)

II. Methoden zur Bestimmung des Gehaltes an Essigsäure in Acetylcellulose:

a) J. Law (Chem. Ztg. 21, 365 [1908]) hat das Triacetat in Chloroform gelöst und die nach Verdunsten des Lösungsmittels gewonnenen dünnen Häutchen mit halbnormaler alkoholischer Kali-lauge verseift.

Nach Ost (diese Z. 19, 995 [1906]) werden bei dieser Methode für den Prozentgehalt an Essigsäure viel zu hohe Resultate erhalten.

b) Ost löst das Triacetat in kalter Schwefel-säure, (konz. Schwefelsäure mit dem gleichen Vo-lumen Wasser verdünnt). Nach zweitägigem Stehen ist alle Essigsäure abgespalten. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und im Dampfstrom 4 Stdn. abdestilliert. Bei Fortsetzung der Destillation werden Spuren weiterer flüchtiger Säuren erhalten. Durch Einwirkung der Schwefelsäure entstehen Ameisensäure und homologe Fettsäuren.

Nach J. J. Sudborough und W. Thoma s (Z. anal. Chem. 1909, 491) werden zur Bestim-mung der Acetylgruppe 0,5 bis 1 g der Acetylver-bindung nach Zusatz einer 10%igen Lösung von reiner Benzolsulfosäure der Dampfdestillation unter-worfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert. Wesentlich ist, daß die angewandte Benzolsulfo-säure rein ist.

III. Zur Analyse der Propionate und Formiate der Cellulose hat R. G. Woodbridge jr. (Chem. Zentralbl. 1909, II, 1216) die Ester durch 14tägiges Stehen mit überschüssigem alkoholischen Natrium (23 g Na in 21 95%igem Alkohol) verseift. Nach seinen Untersuchungen wird durch kochende alkoholische Kalilauge das Cellulosemolekül an-gegriffen. Er fand (diese Z. 23, 144 [1910]), daß die bei anderen Estern übliche Verseifungsmethode mit kochender alkoholischer Lauge bei den Estern der Cellulose keine befriedigenden Resultate gibt. Das Ostsche Verfahren zur Untersuchung von Cellu-loseacetat ist langwierig. Woodbridge erhält fast vollständige Verseifung des Cellulosepropionats und Celluloseformiate, wenn er die Ester 16 Stunden lang in der Kälte mit einem Überschuß einer Lösung in Berührung ließ, welche 23 g Natrium in 21 95%igem Alkohol gelöst, enthält.

IV. Berl und Smith (Berl. Berichte 1907, 903) trockneten zur Analyse von Nitroacetylcellu-losen diese im Vakuumexsiccator bei 40° über Phosphorsäureanhydrid. Die Nitroacetylcellulose wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, und der Stick-stoff mit dem Nitrometer bestimmt. In einer ande-ren Probe wird aus der schwefelsauren Lösung durch Destillation mit Wasserdampf Salpetersäure und Essigsäure frei gemacht, in $\frac{1}{5}$ n.-Natronlauge aufgefangen und durch Zurücktitrieren mit $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure der Verbrauch an $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge fest-gestellt. Durch Subtraktion der aus dem Stickstoff-

gehalt berechneten Kubikzentimeter $\frac{1}{5}$ -n. Natron-lauge für die Neutralisation der Salpetersäure vom Gesamtalkaliverbrauch ergibt sich der Gehalt an gebundener Essigsäure. Kautschukverschlüsse sind zu vermeiden.

Nach vorstehendem wird die Zersetzung der Celluloseester sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren bewirkt.

Ich habe zunächst den Einfluß geprüft, welchen Alkalien auf Nitrocellulose ausüben und dabei auch solche Nitrocellulose zu den Versuchen herangezogen, welche aus verschiedenen vorbereiteter Baumwolle hergestellt ist.

I. Schießwolle aus normal vorberei-teter Baumwolle hergestellt.

Zusammensetzung der Schießwolle:

Stickstoff	13,16 % N
Löslichkeit in Ätheralkohol	5,92 „
Fremde Beimengungen	0,45 „
Asche	0,28 „

Chemische Beständigkeit 2,2 ccm NO-Abspaltung bei 132° nach Bergmann und Junk.

1. Einwirkung von Natronlauge.

a) von alkoholischer Natronlauge.

1 g Schießwolle blieb mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alko-holischer Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann wurde filtriert, mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausge-waschen und das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl zurücktitriert.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. alko-hol. NaOH ccm	berechnet auf N %	Rück-stand %	N des Rück-standes %
1	2	24,3	17,01	1,42	10,95
2	4	24,1	16,87	0,58	Spuren
3	7	25,8	18,06	0,33	0
4	8	26,1	18,27	0,32	0

b) von wässriger Natronlauge.

Zusammensetzung der Schießwolle:

Stickstoffgehalt	13,20 % N
Löslichkeit in Ätheralkohol	9,19 „
Fremde Beimengungen	0,78 „
Asche	0,30 „

Chemische Beständigkeit 2,3 ccm NO-Abspaltung nach Bergmann und Junk.

1 g Schießwolle blieb mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. wässe-riger NaOH bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wurde filtriert, mit heißem Wasser wie bei la ausgewaschen und das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl zurücktitriert.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH ccm	berechnet auf N %	Rück-stand %	N des Rück-standes %
1	2	8,4	5,88	64,64	13,17
2	4	17,0	11,9	34,71	13,10
3	5	19,7	13,79	25,25	12,96
4	8	23,6	16,52	14,06	12,68
5	10	25,7	17,99	8,78	12,25

Zur Prüfung, ob die Schießwolle bei der Einwirkung von wässriger Natronlauge sich wesentlich in ihrer Zusammensetzung ändert und chemisch unbeständiger wird, ließ ich 50 g Schießwolle der Zusammensetzung 1b 10 Tage mit 1 1/2-n. wässriger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wurde filtriert und mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen. Es blieben 41,6% Rückstand. Dieser hatte nachstehende Zusammensetzung:

Stickstoff	12,99
	13,05
Löslichkeit in Ätheralkohol	16,60
	16,80
Fremde Beimengungen	0,71
Asche	0,60

Chemische Beständigkeit 3,4 ccm
NO-Abspaltung nach Bergmann - Junk.

Hieraus ergibt sich, daß chemisch beständige Schießwolle durch mehrtäges Behandeln mit verd. kalter Natronlauge und Auswaschen mit Wasser an Gewicht abnimmt. Stickstoffgehalt und chemische Beständigkeit ändern sich nicht. Dagegen wird die Löslichkeit in Ätheralkohol etwas größer.

Durch Kochen mit wässriger Natronlauge wird die Schießwolle um so schneller zersetzt, je konzentrierter die Natronlauge ist.

c) Einwirkung von Natriumalkoholat. Nach Tor Carlson (Berl. Berichte 1907, 4191) wird aus Nitrocellulose bei der Verseifung mit Natriumalkoholat und Wasserstoffsuperoxyd unter lebhafter Sauerstoffentwicklung die ganze Menge Cellulose (in hydrierter Form) regeneriert, die nach schwacher Ansäuerung als feines Pulver ausfiel.

1 g Schießwolle (13,18% N; 8,0% Löslichkeit in Ätheralkohol; 0,32 fremde Beimengungen 0,21 Asche; 2,3 ccm NO-Abspaltung) blieb mit 50 ccm Natriumalkoholat 11,5 g Na in 1 195%igem Alkohol) und 5 ccm 15%igem H₂O₂ stehen. Am Boden des Gefäßes bildet sich eine weiße schmierige Masse. Die überstehende Flüssigkeit wird in ein Becherglas gegossen und der in heißem Wasser gelöste schmierige Rückstand zugefügt. Dann wird mit 1/2-n. HCl zurücktitriert, mit HCl angesäuert, nach einer Stunde durch einen Goochtiel mit Asbestfilter filtriert und mit verd. Alkohol (1 : 1) ausgewaschen.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Stunden	verbraucht 1/2-n. Na-alkoholat ccm	berechnet auf N %	Rückstand %	N des Rückstandes %
1	1	32,6	22,82	5,82	11,70
2	2	31,6	22,12	2,28	
3	3	32,5	22,75	3,97	11,31

Bei diesen Versuchen wurde erst Natriumalkoholat und gleich darauf Wasserstoffsuperoxydlösung zur Schießwolle zugefügt. Es findet nicht nur Nitrit- und Nitratbildung statt, sondern auch die Cellulose wird angegriffen.

Beim folgenden Versuch wurde nun das Natriumalkoholat mit der Wasserstoffsuperoxydlösung gemischt und mit dieser Mischung die Schießwolle übergossen.

Zusammensetzung der Schießwolle:

Stickstoffgehalt	13,16 % N
Löslichkeit in Ätheralkohol	5,92 „
Fremde Beimengungen	0,45 „
Asche	0,28 „
Chemische Beständigkeit	2,2 ccm
NO-Abspaltung.	

1 g Schießwolle wird mit einem Gemisch von 50 ccm Natriumalkoholat (11,5 g Na in 1 195%igem Spiritus) und 8 ccm H₂O₂ (15%) übergossen, bleibt stehen und wird mit 1/2-n. HCl zurücktitriert. Darauf wird mit Salzsäure angesäuert. Man läßt den Niederschlag 48 Stunden absetzen, filtriert durch einen Goochtiel mit Asbestfilter und wäscht mit kaltem Wasser aus.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Stunden	verbraucht 1/2 Natriumalkoholat ccm	berechnet auf N %	Rückstand %	N des Rückstandes %
1	1	6,3	4,41	75,66	12,82
2	2	11,0	7,7	54,33	12,52
3	3	22,8	15,96	22,61	12,14
4	5	28,4	19,88	11,04	11,48
5	6	28,5	19,95	6,72	10,54

Durch Natriumalkoholat, auch mit Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, findet in wenigen Stunden eine Zersetzung der Nitrocellulose statt. Die Cellulose wird nicht regeneriert, sondern bei der Einwirkung zersetzt.

2. Einwirkung von Kalilauge.

Durch Einwirkung von Kalilauge in alkoholischer und wässriger Lösung wird Nitrocellulose beim Kochen und bei gewöhnlicher Temperatur noch energischer zersetzt als durch Natronlauge.

3. Einwirkung von Bariumhydratlösung.

Zur Untersuchung wurde eine gesättigte Lösung von Bariumhydroxyd verwendet, welche mit 1/2-n. HCl titriert wurde.

Schießwolle wird beim Kochen mit Bariumhydratlösung in 1—2 Stunden völlig zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Zersetzung langsamer vor sich.

1 g Schießwolle (13,16% N siehe I) blieb mit gesättigter Bariumhydratlösung stehen. Dann wurde filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit 1/2-n. HCl zurücktitriert.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	verbraucht 1/2-n. Ba(OH) ₂ ccm	berechnet auf N %	Rückstand %	N des Rückstandes %
1	2	4,8	3,36	81,35	13,14
2	4	9,3	6,51	69,20	12,66
3	7	15,2	10,64	66,43	10,47
4	8	15,9	11,13	56,04	10,60

4. Einwirkung von Schwefelnatriumlösung.

Wird Nitrocellulose mit Schwefelnatriumlösung (1 : 4) 10 Minuten gekocht, so bleibt unnitrierte Cellulose zurück. Bei längerer Kochdauer wird auch die Cellulose etwas angegriffen.

5. Einwirkung von Schwefelammonium.

Ich leitete in 2 l $\frac{1}{2}$ -n. Ammoniaklösung 1 Std. H_2S ein. Die Lösung enthielt in 1 l 3,5 g H_2S . Sie wirkte zu wenig auf Schießwolle (13,18% N) bei gewöhnlicher Temperatur ein. Nach 20tägiger Einwirkung blieben noch 90,5% Rückstand, welcher 11,45% N enthielt. Beim Kochen der Schießwolle mit dieser Schwefelammoniumlösung geht zu viel Ammoniak verloren. Durch zweistündiges Einleiten von H_2S in 1 l 25%ige Ammoniaklösung wurde daher eine stärkere Schwefelammoniumlösung hergestellt, welche 49,9 g H_2S in 1 l enthielt.

1 g Schießwolle (13,18% N siehe I, 1, c) wurde mit 50 ccm dieser Schwefelammoniumlösung übergossen und blieb damit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man filtriert, wäscht mit Wasser und dann den getrockneten Rückstand mit Schwefelkohlenstoff aus.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	Rückstand	N des Rückstandes
		%	%
1	1	60,82	2,70
2	2	55,08	0,56
3	4	51,97	0
4	7	49,75	0
5	8	48,44	0

Durch Schwefelammonium von der angegebenen Konzentration wird bei gewöhnlicher Temperatur aus Schießwolle in wenigen Tagen sämtliche Salpetersäure abgespalten. Rechnerisch müßten 57,6% Cellulose zurückbleiben.

II. Schießwolle aus stark gebleichter Baumwolle hergestellt.

Zusammensetzung der Baumwolle: siehe Versuch IIb diese Z. 22, 1215 (1909).

Zusammensetzung der Schießwolle:

Stickstoff	12,71 %
Löslichkeit in Ätheralkohol	40,93 „
Fremde Beimengungen	0,71 „
Asche	0,98 „
Chemische Beständigkeit	1,6 ccm
NO-Abspaltung.	

(Siehe Versuch III Schießwolle IIb diese Z. 22, 1215 [1909]).

1. Einwirkung von wässriger Natronlauge.

1 g Schießwolle blieb mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. wässriger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wurde filtriert, mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen und das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ HCl zurücktitriert.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	berechnet auf N	Rückstand	N des Rückstandes
		ccm	%	%	%
1	2	21,8	15,26	8,99	11,44
2	4	25,5	17,85	1,78	9,76
3	6	25,8	18,06	0,62	0
4	8	26,5	18,55	1,12	0
5	10	26,9	18,83	0,80	0

Aus Schießwolle, die aus stark gebleichter Baumwolle hergestellt ist, spaltet wässrige Natronlauge in wenigen Tagen nicht nur die Salpetersäure ab, sondern auch die Cellulose geht völlig in Lösung.

2. Einwirkung von Schwefelammonium.

1 g Schießwolle blieb mit 50 ccm Schwefelammoniumlösung (49,9 g H_2S in 1 l wie I, 5) bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde filtriert, erst mit heißem Wasser und dann der getrocknete Rückstand mit CS_2 ausgewaschen.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	Rückstand	N des Rückstandes
		%	%
1	1	50,09	2,57
2	2	40,80	0,33
3	4	39,35	0
4	7	39,58	0
5	8	37,67	0

Durch Schwefelammonium wird aus der Schießwolle in 4 Tagen sämtliche Salpetersäure abgespalten. Auch die Cellulose wird etwas angegriffen, denn rechnerisch müßten 59% Cellulose statt 39,35% zurückbleiben.

III. Schießwolle aus mercerisierter Baumwolle hergestellt.

Zusammensetzung der Baumwolle (siehe Versuch IV, diese Z. 22, 1215 [1909]):

Zusammensetzung der Schießwolle:

Stickstoff	12,96 %
Löslichkeit in Ätheralkohol	21,84 „
Fremde Beimengungen	1,80 „
Asche	0,47 „
Chemische Beständigkeit	4,4 ccm
NO-Abspaltung.	

1. Einwirkung von wässriger Natronlauge.

1 g Schießwolle blieb mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Rückstand wurde durch einen Goochtiel mit Asbesteinlage filtriert, mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen und das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl zurücktitriert.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	berechnet auf N	Rückstand	N des Rückstandes
		ccm	%	%	%
1	2	7,5	5,25	66,6	12,58
2	4	13,8	9,66	43,5	12,11
3	6	18,0	12,6	28,42	12,13
4	8	21,0	14,7	19,62	11,96
5	10	23,3	16,31	13,30	11,26

Durch wässrige Natronlauge wird die Schießwolle allmählich zersetzt.

2. Einwirkung von Schwefelammonium.

1 g Schießwolle blieb mit 50 ccm Schwefelammoniumlösung ((49,9 g H_2S in 1 l wie I, 5) stehen. Der Rückstand wird durch einen Goochtiel mit

Asbesteinlage abfiltriert, mit heißem Wasser und nach dem Trocknen mit CS_2 ausgewaschen.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	Rückstand		N des Rückstandes	
		%		%	
1	1	60,14		2,16	
2	2	53,27		0,57	
3	4	52,35		Spuren	
4	6	52,83		0	
5	8	52,15		0	

Durch Schwefelammonium wird die Salpetersäure in 4 Tagen abgespalten. Theoretisch müßten 58,3% Cellulose statt 52,35% zurückbleiben.

ein Mittel, um an der Schießwolle zu erkennen, welche Art der Vorbereitung die Baumwolle erfahren hatte, welche zur Herstellung der Schießwolle verwendet wurde. Schießwolle aus mercerisierter Baumwolle ist am widerstandsfähigsten gegen die genannten Alkalien. Doch tritt der Unterschied gegen Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle nicht so deutlich hervor wie bei aus stark gebleichter Baumwolle hergestellter Schießwolle. Wenn bei dieser Baumwolle besonders starke Bleichung mit Chlorkalklösung angewendet wurde, so wird sich doch auch bei weniger starker Bleichung ein Unterschied erkennen lassen.

Die Widerstandsfähigkeit der drei verschiedenen Schießwollen steht im gleichen Verhältnis zur

IV. Zusammenstellung der Ergebnisse über die Einwirkung von $\frac{1}{2}$ -n. wässriger Natronlauge und Schwefelammoniumlösung (49,9 g H_2S in 1 l) auf Schießwolle, welche aus verschiedenen vorbereiteter Baumwolle hergestellt ist.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	Einwirkung von $\frac{1}{2}$ -n. wässriger NaOH auf Schießwolle aus						Einwirkung von Schwefelammonium auf Schießwolle aus					
		normal vorbereiteter Baumwolle hergest.		stark gebleichter Baumwolle hergest.		mercerisierter Baumwolle hergest.		normal vorbereiteter Baumwolle hergest.		stark gebleichter Baumwolle hergest.		mercerisierter Baumwolle hergest.	
		Rückstand	N des Rückstandes	Rückstand	N des Rückstandes	Rückstand	N des Rückstandes	Rückstand	N des Rückstandes	Rückstand	N des Rückstandes	Rückstand	N des Rückstandes
1	1							60,82	2,70	50,09	2,57	60,14	2,16
2	2	64,64	13,17	8,99	11,44	66,6	12,58	55,08	0,56	40,80	0,33	53,27	0,57
3	3												
4	4	34,71	13,10	1,78	9,76	43,5	12,11	51,97	0	39,35	0	52,35	Spuren
5	5	25,25	12,96										
6	6			0,62	0	28,42	12,13					52,83	0
7	7							49,75	0	39,58	0		
8	8	14,06	12,68	1,12	0	19,62	11,96	49,44	0	37,67	0	52,15	0
9	9												
10	10	8,78	12,25	0,80	0	13,30	11,26						

Die Zusammenstellung zeigt, daß

a) durch Einwirkung von $\frac{1}{2}$ -n. wässriger Natronlauge

1. Schießwolle, aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt, nach 10 Tagen etwa 8% Rückstand mit etwa 12% N hinterläßt,

2. Schießwolle, aus stark gebleichter Baumwolle (siehe Versuch II b, diese Z. 22, 1215 [1909]) hergestellt, bereits nach 4 Tagen nur 1,7% Rückstand mit etwa 9,5% N gibt,

3. von Schießwolle, aus mercerisierter Baumwolle hergestellt, nach 10 Tagen etwa 13% Rückstand mit etwa 11% N hinterbleiben;

b) durch Einwirkung von starker Schwefelammoniumlösung (49,9 g H_2S in 1 l)

1. Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle nach 8 Tagen etwa 49,5% Rückstand,

2. Schießwolle aus stark gebleichter Baumwolle (Versuch II b, diese Z. 22, 1215 [1909]) nach 8 Tagen etwa 37,5% Rückstand,

3. Schießwolle aus mercerisierter Baumwolle hergestellt nach 8 Tagen etwa 52% Rückstand hinterläßt.

Wenn bei Wiederholung der Versuche auch nicht immer dieselben Zahlen wieder gefunden werden, so sind sie doch annähernd richtig. Sie geben

Widerstandsfähigkeit der drei verschiedenen vorbereiteten Baumwollen gegen $\frac{1}{2}$ -n. wässrige Natronlauge.

V. Einwirkung von kochender $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge auf verschieden vorbereitete Baumwolle.

1 g Baumwolle wurde mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. wässriger Natronlauge gekocht, filtriert, ausgewaschen, und das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ HCl zurücktitriert.

Laufende Nr.	Zeit des Kochens Std.	normal vorbereitete Baumwolle		stark gebleichte Baumwolle		mercerisierte Baumwolle	
		verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	Rückstand	verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	Rückstand	verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	Rückstand
		ccm	%	ccm	%	ccm	%
1	$\frac{1}{2}$	1,2	93,37	5,7	64,26	0,7	96,60
		1,3	93,50	5,8	63,51	0,7	96,67
2	1	1,5	92,37	6,5	60,45	0,7	96,01
		1,4	91,69	6,5	60,49	0,7	96,21
3	$1\frac{1}{2}$	1,7	91,13	7,0	58,16	0,8	95,29
		1,9	91,36	7,0	58,0	0,8	95,69
4	2	1,9	91,44	7,2	58,30	0,8	94,90
		1,9	91,45	7,2	59,08	0,8	94,31

VI. Einwirkung kalter $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge auf verschieden vorbereitete Baumwolle.

1 g Baumwolle blieb mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. kalter wässriger Natronlauge stehen, wurde dann filtriert, ausgewaschen, und das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ HCl zurücktitriert.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	normal vorbereitete Baumwolle		stark gebleichte Baumwolle		mercerisierte Baumwolle	
		verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	Rückstand	verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	Rückstand	verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	Rückstand
		ccm	%	ccm	%	ccm	%
1	2	0,2	97,49	1,2	83,54	0,2	99,36
2	4	0,2	97,56	1,8	81,91	0,2	97,44
3	6	0,2	97,65	1,9	82,01	0,2	98,43
4	8	0,2	97,95	2,1	81,00	0,2	98,55
5	10	0,25	96,97	2,1	80,96	0,2	98,40

Starke Schwefelammoniumlösung (49,9 g H_2S in 1 l 25%igem Ammoniak) wirkt auf die verschiedenen vorbereiteten Baumwollen verschieden ein, und zwar am schwächsten auf normal vorbereitete Baumwolle.

VII. Einwirkung von starker Schwefelammoniumlösung (49,9 g H_2S in 1 l 25%igem Ammoniak) auf verschieden vorbereitete Baumwolle.

1 g Baumwolle blieb mit 50 ccm Schwefelammoniumlösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	normal vorbereitete Baumwolle. Kupferzahl: 1,85		stark gebleichte Baumwolle. Kupferzahl 16,2		mercerisierte Baumwolle Kupferzahl 11,58	
		Rückstand	Kupferzahl des Rückstandes	Rückstand	Kupferzahl des Rückstandes	Rückstand	Kupferzahl des Rückstandes
		%		%		%	
1	1	98,30	1,29	90,75	10,25	96,43	1,91
2	2	98,02		90,40		97,62	
3	4	98,00		89,60		96,10	
4	7	97,68		89,19		95,91	
5	8	98,18	1,45	88,28	11,23	96,20	1,93

Zur Prüfung, ob die Collodiumwollen, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt sind, Salpetersäureester der Oxycellulose sind, wurde ihr Verhalten gegen Alkalien geprüft.

VIII. Einwirkung von $\frac{1}{2}$ -n. wässriger Natronlauge auf Collodiumwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle.

Zu den Versuchen wurde verschiedenartig hergestellte Collodiumwolle benutzt.

Collodiumwolle a.

Wassergehalt der Nitriersäure: 15%. Nitriertemperatur: 15–20°. Zusammensetzung:

Stickstoffgehalt 12,36 %
 Löslichkeit im Alkoholäther 94,5 „
 Fremde Beimengungen 0,75 „
 Asche 0,29 „
 Chemische Beständigkeit 2,2 ccm
 NO-Abspaltung.

Collodiumwolle b.

Wassergehalt der Nitriersäure: 20,9%. Nitriertemperatur: 34–40°. Zusammensetzung:

Stickstoffgehalt 10,29 %
 Löslichkeit im Ätheralkohol 72,1 „
 Löslichkeit in Alkohol absolut 47,24 „
 Fremde Beimengungen 9,67 „
 Asche 0,27 „
 Chemische Beständigkeit 1,5 ccm
 NO-Abspaltung.

Collodiumwolle c.

Wassergehalt der Nitriersäure: 19,8%. Nitriertemperatur: 50°. Zusammensetzung:

Stickstoffgehalt 10,53 %
 Löslichkeit in Ätheralkohol 99,75 „
 Löslichkeit in Alkohol absolut 94,32 „
 Fremde Beimengungen 0,4 „
 Chemische Beständigkeit 4,5 ccm
 NO-Abspaltung.

1 g Collodiumwolle blieb mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. wässriger Natronlauge stehen. Der Rückstand wurde durch einen Goochtiigel mit Asbesteinlage abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ HCl zurücktitriert.

Laufende Nr.	Bezeichnung der Collodiumwolle	Zeit der Einwirkung Tage	verbraucht $\frac{1}{2}$ -n. NaOH ccm	berechnet auf N %	Rückstand %	N des Rückstandes %
1	a	2	7,6	5,32	60,97	11,94
2		4	13,9	9,73	30,44	nicht bestimmt
3		6	18,7	13,09	19,41	11,64
4		8	21,1	14,77	13,75	11,42
5		11	22,6	16,82	9,65	11,15
6	b	2	12,1	8,47	7,27	10,91
7		4	14,5	10,15	5,08	10,15
8		7	16,2	11,34	3,83	9,90
9		8	16,9	11,83	3,47	9,97
10		10	17,5	12,25	2,57	10,04
11	c	2	13,0	9,10	2,07	9,45
12		4	15,2	10,64	0,92	8,88
13		6	16,9	11,83	0,75	0
14		8	17,7	12,39	0,75	0
15		11	18,7	13,09	0,65	0

Wenn man diese Ergebnisse mit der Zusammenstellung IV vergleicht, so sieht man, daß Collodiumwolle a sich ebenso gegen $\frac{1}{2}$ -n. wässrige Natronlauge verhält wie Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle und Collodiumwolle b und c sich ähnlich verhalten wie Schießwolle aus stark gebleichter Baumwolle.

Wenn hoch nitrierte Schießwolle (aus normal vorbereiteter Baumwolle) mit 13,5 N ein Ester der reinen Cellulose ist, so werden bei höherem Wasser-

gehalt der Nitriersäure die Nitrocellulosen mit geringerem Stickstoffgehalt neben Salpetersäureester der reinen Cellulose solche der Oxycellulose enthalten infolge des oxydierenden Einflusses der Nitriersäure. Hierher gehört die Schießwolle I b (mit 13,20% N und 11% Wasser der Nitriersäure) und die Collodiumwolle a (mit 12,36% N und 15% Wasser der Nitriersäure). Diese beiden Nitrocellulosen sind vorwiegend Ester der reinen Cellulose. Die Collodiumwolle b (mit 10,29% N und 20,9% Wasser der Nitriersäure) und Collodiumwolle c (mit 10,53% N und 19,8% Wasser der Nitriersäure) bestehen in der Hauptsache aus Estern der Oxycellulose. Durch die verd. Mischsäure ist bei der Nitrierung eine Oxydation der Cellulose erfolgt. Die Oxydation wird noch durch die höhere Nitriertemperatur begünstigt. Die Collodiumwollen bestehen daher aus einem Gemenge von Estern der reinen Cellulose mit Estern der Oxycellulose. Je größer der Wassergehalt der Nitriersäure ist, desto mehr Ester der Oxycellulose enthält die Collodiumwolle. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen von Lunge und Bebie (diese Z. 14, 485 und 507 [1901]), welche den Gehalt der Nitrocellulose an Oxycellulosenester durch die Anziehungskraft der letzteren gegenüber Methylenblaulösung bestimmten.

IX. Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrocellulose.

Zu den Versuchen wurden die Collodiumwollen a und c verwendet.

1 g Collodiumwolle blieb mit 50 ccm Schwefelammoniumlösung (49,9 g H_2S in 1 l 25%igen Ammoniaks) stehen. Der Rückstand wurde filtriert, erst mit Wasser und nach dem Trocknen mit CS_2 ausgewaschen.

Tabelle I.

Laufende Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	Collodiumwolle a		Collodiumwolle c	
		Rückstand %	N des Rückstandes %	Rückstand %	N des Rückstandes %
1	1	61,00	0,57	64,02	1,19
2	2	58,86	Spuren	61,30	0,48
3	4	58,08	0	61,60	Spuren
4	7	57,74	0	62,23	0
5	8	57,50	0	62,60	0

Theoretisch müßten von der Collodiumwolle a mit 12,36% N = 60,5% Cellulose und von der Collodiumwolle c mit 10,53% N = 65,9% Cellulose zurückbleiben, wenn der Cellulosesalpetersäureester glatt in Salpetersäure und Cellulose gespalten wäre.

Aus vorstehendem ist ersichtlich, daß durch Schwefelammoniumlösung der angegebenen Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur in vier Tagen die Nitrocellulose völlig gespalten wird, denn die zurückgebliebene Cellulose enthält keinen Stickstoff mehr. Um über die Beschaffenheit der aus der Nitrocellulose abgespaltenen Cellulose Aufschluß zu erhalten, ließ ich Nitrocellulosen verschiedener Art 4 Tage mit Schwefelammonium (49,9 g H_2S in 1 l 25%igen Ammoniaks) stehen. Der Rückstand wurde filtriert, erst mit heißem Wasser und dann nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff

ausgewaschen und die Kupferzahl des Rückstandes bestimmt. Das Ergebnis ist nachstehend zusammengestellt:

Tabelle 2.

Lauf. Nummer.	Art der Nitrocellulose.	Wassergehalt der Nitriersäure. %	Nach der Behandlung mit Schwefelammonium verbleibender Rückstand.	
			%	Kupferzahl des Rückstandes.
1	Schießwolle I 1 c aus normal vorbereit. Baumwolle 13,18 % N.	11	51,71 51,90	16,97 16,53
2	Schießwolle II aus stark gebleichter Baumwolle 12,71 % N.	10,5	41,00 39,72	16,90 17,37
3	Schießwolle III aus mercerisierter Baumwolle 12,96 % N.	10,5	51,79 52,67	15,00 15,26
4	Collodiumwolle VIIa 12,36 % N.	15	59,05	11,01
5	Collodiumwolle 12,4 % N.	15	57,73 57,77	11,08 11,17
6	Collodiumwolle VIII c 10,53 % N.	19,8	63,00 62,50	8,36 8,88
7	Collodiumwolle VIII b 10,29 % N.	20,9	65,62 65,40	7,09 6,77

Betrachten wir in Tabelle 2 die laufende Nr. 1 bis 3, so ist bei lfd. Nr. 2 die Kupferzahl der Cellulose (im Durchschnitt 17,2) etwa dieselbe geblieben wie bei der Baumwolle (16,2), welche zur Herstellung der Schießwolle verwendet wurde. Bei der lfd. Nr. 1 und 3 haben die Kupferzahlen etwa denselben Wert erreicht wie bei der lfd. Nr. 2. Die Kupferzahlen der Baumwollen, welche für die Schießwollen lfd. Nr. 1 und 3 verwendet wurden, liegen aber unter 2. Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrocellulose findet eine Änderung im Molekül der Cellulose statt. Die Cellulose wird in Oxycellulose übergeführt.

Bei den lfd. Nr. 4 bis 7 sind die Kupferzahlen geringer. Wenn man aber berücksichtigt, daß je nach dem Grade der Oxydation die Oxycellulose mehr oder weniger alkalilösliche Bestandteile enthält, und diese alkalilöslichen Bestandteile stark reduzierend wirken, so muß bei den Collodiumwollen beim Filtrieren des Celluloserückstandes Oxycellulose in Lösung gegangen sein. Daß dies der Fall sein kann, ergibt sich aus Versuch 7. Stark gebleichte Baumwolle mit der Kupferzahl 16,2 hatte nach fünftägiger Behandlung mit Schwefelammoniumlösung die Kupferzahl 11,23. Trotzdem ist es auffallend, daß bei den lfd. Nr. 4 bis 7 die Kupferzahlen nicht höher sind.

Die geringe Festigkeit der Chardonneseide wird ebenfalls auf die Anwesenheit von Oxycellulose geschoben, die sich bei der Denitrierung bildet (diese Z. 20, 1727 [1907]).

Vignon (diese Z. 14, 511 [1901]) bestimmte das Reduktionsvermögen verschiedener Nitrocellulosen gegenüber Fehling'scher Lösung und fand dasselbe ungefähr gleich groß bei nitrierter Cellulose wie bei nitrierter Oxycellulose. Auch hier ist durch die Einwirkung von Alkali auf Nitrocellulose die Bildung von Oxycellulose eingetreten. [A. 57.]

Verfälschung von Bergamottöl mit Citronensäureester.

Von O. WIEGAND und K. RÜBKE.

(Eingeg. 13.5. 1910.)

Die Bewertung des Bergamottöles nach seinem Gehalte an Linalylacetat hat, wie bei Lavendelöl, wiederholt dazu geführt, zur scheinbaren Erhöhung des Estergehaltes billigere, künstliche Ester zuzusetzen. Da hierbei möglichst geruchlose Ester zur Verwendung kommen, so ist ihre Entdeckung durch die Nase sehr erschwert oder überhaupt nicht durchführbar; oft machen derartige Zusätze die betreffenden Öle durch die Erhöhung des spez. Gew. verdächtig, leicht zu übersehen ist eine solche Verfälschung aber dann, wenn es der Fälscher so einzurichten weiß, daß dadurch die physikalischen Konstanten des Öles innerhalb der Grenzwerte bleiben. Das scheint man sich neuerdings in Italien zunutze zu machen, indem man esterarme Bergamottöle durch vorsichtigen Zusatz von Citronensäureester, auf dessen Verwendung zu Fälschungen schon C. T. Bennett¹⁾ vor mehreren Jahren aufmerksam machte, „einstellt“. Vor kurzem wurde nämlich von Dr. Kleber in Passaic, N. J. bei einer im Auftrage der Neu-Yorker Filiale der Firma Schimmel & Co. vorgenommenen Prüfung einer aus Italien eingetroffenen Bergamottölsendung die Beobachtung gemacht, daß die Öle bei normalen Konstanten kleine Mengen von Citronensäureester enthielten. Bei einer im Laboratorium von Schimmel & Co. vorgenommenen Nachprüfung wurden die Beobachtungen Dr. Klebers bestätigt gefunden. Zwei nach Miltitz gesandte Ausfallmuster der beiden beanstandeten Lieferungen verhielten sich, wie folgt:

I. D_{15}^{20} 0,8834; n_D^{20} +18° 45'; S. Z. 0,9; E. Z. 101,0 = 35,4% Ester (ber. auf Linalylacetat), Abdampfrückstand 6%, löslich in 0,3 Vol. u. m. 90%igen Alkohols.

II. D_{15}^{20} 0,8838; n_D^{20} +20°; S. Z. 1,8; E. Z. 100,2 = 35,1% Ester; Abdampfrückstand 6,2%, löslich in 0,3 Vol. u. m. 90%igen Alkohols.

Mit Ausnahme des Abdampfrückstandes von Öl II liegen die angeführten Eigenschaften zwar innerhalb der für Handelsöle gültigen Grenzen (D_{15}^{20} 0,881 bis 0,886; n_D^{20} +8 bis +24°; Linalylacetat mindestens 34%; Abdampfrückstand 4,5 bis 6%), die weitere Untersuchung ergab aber das Vorhandensein von Citronensäure, die offenbar in Form von Triäthylcitrat zugesetzt war; bei Verarbeitung von 100 g Öl war es sogar möglich, die Säure zu isolieren.

Es zeigte sich nun, daß der einem Bergamottöl zugesetzte Citronensäureester beim Abdampfen des

Öles auf dem Wasserbade im Rückstande verbleibt und hier an der Zunahme der Verseifungszahl erkannt werden kann. Man hat auf diese Weise ein bequemes Mittel, sich leicht von der etwaigen Verfälschung zu überzeugen. Da der Citronensäureester, wie Versuche ergaben, beinahe quantitativ zurückbleibt, so kann man sich aus der Höhe der Verseifungszahl des Rückstandes auch ein ungefähres Bild über die Menge des zugesetzten Esters machen.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 5 g Bergamottöl in einem Metallschälchen auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz abgedampft, was nach etwa 4—5 Stunden geschehen ist. Der Rückstand wird mit Alkohol quantitativ in ein Verseifungskölbchen gespült und in der üblichen Weise mit Halbnormalkalilauge verseift. Das überschüssige Alkali wird nach dem Erkalten mit Halbnormalschwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Auf eine etwaige, nach einiger Zeit wieder eintretende Rötung der Flüssigkeit, die die Folge nachträglicher Abgabe von Alkali aus dem zu Bergaptenensäure aufgespaltenen Bergapten ist, wird beim Titrieren keine Rücksicht genommen, vielmehr ist lediglich die erstmalige Entfärbung maßgebend. Vermeiden kann man das Wiederauftreten der Rötung bis zu einem gewissen Grade dadurch, daß man die Flüssigkeit vor dem Zurücktitrieren nicht mit Wasser verdünnt.

Während die Verseifungszahlen der Abdampfrückstände reiner Bergamottöle zwischen 136 und 180 lagen, beobachteten wir bei den beiden oben erwähnten verfälschten Ölen solche von 253,8 (Öl I) resp. 261,9 (Öl II), also ganz erheblich höhere Werte. Zum Vergleich versetzten wir reines Naturöl mit einem Abdampfrückstand von 5,2% und einer Verseifungszahl des letzteren von 174,5 mit 1% Triäthylcitrat und ermittelten dann die gleichen Werte. Der Abdampfrückstand betrug nunmehr 6,0% und seine Verseifungszahl 222,2. Es wurden also 0,8% mehr gefunden, d. h. fast das gesamte zugesetzte Triäthylcitrat. Die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes hatte dabei um $222,2 - 174,5 = 47,7$ zugenommen. Bei einem Zusatz von 2% Triäthylcitrat zu dem ursprünglichen Öl ergaben sich die gleichen Verhältnisse, der Abdampfrückstand hatte sich um 1,7% vermehrt und seine Verseifungszahl um 94,7.

Legen wir nun diese Beobachtungen für die Beurteilung der beiden Öle zugrunde, und nehmen wir an, daß im Durchschnitt die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes eines reinen Öles 160 beträgt, so ergibt sich für die des Öles I ein Mehr von $253,8 - 160 = 93,8$, für die des Öles II ein Mehr von $261,9 - 160 = 101,9$. Wir sahen, daß ein Zusatz von 1% Triäthylcitrat die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes um 47,7 erhöht und können hieraus schließen, daß die den beiden verfälschten Ölen zugesetzten Mengen etwa 2% betragen. Vergewärtigt man sich nun, daß 1 g Triäthylcitrat zur Verseifung dieselbe Menge Kali verbraucht wie 2,13 g Linalylacetat, so erhöhen jene 2% Citronensäureester den Gehalt der Bergamottöle an Linalylacetat scheinbar um 4,3%, d. h. eine Menge, die unter Umständen genügt, um ein esterarmes Öl scheinbar probefähig zu machen.

¹⁾ Chemist and Druggist 69 (1906), 691.