

schwachen Säuren verbunden sind (Kohlensäure, Phosphorsäure), werden von lebendem Sphagnummoos wie auch von Moostorf am besten absorbiert, weniger gut die Basen, die mit Schwefelsäure vereinigt sind. Noch schlechter werden die Chloride zersetzt. Je stärker die Säure, desto schwieriger ist es für die Kolloide, die Säuren in Freiheit zu setzen und die Basen zu absorbieren. Im Hochmoorboden wirkt das Kaliumcarbonat der Holzrasche besser als das Kaliumsulfat und dieses wieder besser als rohe Kalisalze, die reich an Chloriden sind.

In 300 kg Kainit ist annähernd so viel Kali enthalten, als in 100 kg von 40%igem Kalisalz. Streut man Kainit im Hochmoorboden aus, und zwar in solchen Mengen, daß die gleiche Kaliwirkung wie durch das 40%ige Salz erzielt werden kann, so bringen wir eine größere Menge von Nebensalzen (Magnesium- und Natriumverbindungen) in den Boden. Die zuletzt genannten Basen werden vom Moostorf zum Teil ebenfalls absorbiert und nicht nur das Kalium. Die Folge davon ist, daß durch 300 kg Kainit eine erheblich größere Menge von Salzsäure und Schwefelsäure durch die Torffaser in Freiheit gesetzt wird, als nach Verwendung von 100 kg des 40%igen Kalisalzes.

Freie Mineralsäuren sind für Pflanzen schädlich, wir müssen sie durch Ausstreuen von gebranntem Kalk neutralisieren; daher bedingt der Kainit eine größere Menge von Kalk als das 40%ige Salz. Wir wenden den Kalk nicht an, um Humussäure zu neutralisieren, denn freie Humussäure existiert nicht, wir gebrauchen ihn zur Beseitigung der freien Mineralsäuren, die aus den Kalisalzen sich abscheiden. Daß die Neutralisation nicht nur durch gebrannten Kalk, sondern auch durch Thomasmehl geschehen kann, ist selbstverständlich; ich werde weiter unten darauf zurückkommen.

Düngt man Hochmoorboden sehr reichlich mit Kalk, so macht man immer wieder die Erfahrung, daß die Erträge weniger gut sind als nach schwachen Gaben. Woran liegt dies? — Zum Teil zweifellos an folgendem Umstand: Sind die Kolloide des Moostorfes durch die Base Kalk gesättigt, also durch eine zweiwertige Base, so ist die Aufnahme des in der Düngung gegebenen Kalis (als einwertiger Base) erschwert. Wird das Kali nicht absorbiert, so wandert es teilweise aus dem Bereich der Wurzeln fort. Ich möchte nicht behaupten, daß dies der einzige Grund einer mangelhaften Wirkung sehr hoher Gaben von Kalk bei gleichzeitiger oder vorhergehender Kalidüngung ist, aber zum Teil dürfte die schlechte Wirkung hierdurch begründet sein.

Trifft dies aber zu, so ist nicht nur die Ausgabe für die starke Kalkung nutzlos gewesen, sondern es liegt auch die Gefahr vor, daß das Kali im Hochmoorboden nicht zur vollen Wirkung kommt. Allmählich stellt die bessere Absorptionsfähigkeit des stark gekalkten Moores sich wieder ein, indem durch Kohlensäure ein Teil des Kalkes fortgeführt wird.

Bezüglich des Gebrauches der Phosphorsäure im Hochmoorboden sei bemerkt, daß Superphosphat aus dem Grunde ungeeignet ist, weil zunächst der Kalk absorbiert wird, die in Freiheit gesetzte Phosphorsäure findet vielleicht eine zu weit gehende Verbreitung im Boden, und die aus dem Gips des Superphosphats entstehende freie Schwefelsäure

wirkt für die Pflanzen schädlich. Thomasmehl ist weit besser für den Moorböden geeignet, indem nicht nur die Phosphorsäure vortrefflich ausgenutzt wird, sondern auch (bei gleichzeitigem Gebrauch von Kalisalzen) freie Mineralsäuren durch den Kalk des Thomasmehles neutralisiert werden.

Bei der Kultivierung des Hochmoores empfiehlt sich im Lichte der Baumannschen Forschungen:

1. Kali in reichlicher Menge zu geben, aber nur in Form von 40%igem Kalisalz und nicht als Kainit oder Carnallit.

2. Phosphorsäure ebenfalls in reichlicher Menge nur in Form von Thomasmehl zu verwenden, wie bisher auch fast ausnahmslos geschehen ist.

3. Nur so viel von gebranntem Kalk zu nehmen, als zur Sättigung der aus den Kalisalzen im Hochmoor abgeschiedenen freien Mineralsäuren voraussichtlich nötig ist. Wendet man viel Thomasmehl an, so ist der Bedarf an Kalk ein recht geringer, in vielen Fällen wird man ihn ganz entbehren können.

Leider haben sich die Agrikulturchemiker mit der Kolloidchemie und mit Leitfähigkeitsbestimmungen bisher recht wenig beschäftigt. Die Baumannschen Arbeiten dürften zu weiteren Forschungen anregen.

[A. 165.]

Über das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure. I.

Von C. HAEUSSERMANN.

(Eingeg. 7.7. 1910.)

Wiewohl zum Nitrieren von Pflanzenfasern stets nur Gemenge von Salpetersäure mit Schwefelsäure verwendet werden, so ist doch auch das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure nicht ohne Interesse, und es soll deshalb im nachstehenden die Wirkungsweise dieser Säure in ihrer Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Zeittdauer auf Grund der in der Literatur zerstreuten Angaben und einzelner eigener Beobachtungen kurz besprochen werden.

Einleitend ist zu bemerken, daß die natürlichen Cellulosen selbst im gereinigten Zustande keine einheitlichen Körper sind, und daß insbesondere die Baumwollcellulose, auf die in dieser Abhandlung allein eingegangen wird, ein aus mehreren strukturell verschiedenen Schichten bestehendes Gebilde darstellt¹⁾. Diese verschiedenen Schichten verhalten sich gegen Agenzien nicht durchweg gleichartig, wenn auch die typische Cellulose ihrer Zusammensetzung nach zu den Kohlehydraten gehört und wie diese alkoholischen Charakter zeigt.

Als ein bestimmte Atomgruppen enthaltendes Kolloidalgebilde vermag die Baumwolle mit der Salpetersäure Verbindungen einzugehen, die unstreitig als Adsorptionsverbindungen aufzufassen sind, da sie einen lediglich von der Konzentration abhängigen Gehalt an Säure aufweisen und außerdem durch kaltes Wasser vollständig in ihre Komponenten gespalten werden. Verbindungen dieser Art, welche auch im übrigen ziemlich labiler Natur sind, lassen sich erhalten, indem man gut durch-

¹⁾ Haller, Diese Z. 20, 2085 (1907). Mianajew, Chem. Zentrabl. 1908, I, 1652.

lässige Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur in Säuren von höchstens 1,415 spez. Gew. eintaucht, nach wenigen Minuten herausnimmt und dann im Vakuum über gebranntem Kalk trocknet^{2).}

Neben den Adsorptionsverbindungen bilden sich aber, sobald die Baumwolle längere Zeit mit Säuren vom spez. Gew. 1,36 aufwärts in Berührung bleibt, stets auch Ester, die im Gegensatz zu den Adsorptionsverbindungen gegen Wasser durchaus beständig sind^{3).}

Die Neigung zur Esterbildung nimmt mit steigender Konzentration rasch zu und tritt ganz in den Vordergrund, sobald das spez. Gew. von 1,450 = 77,3% HNO₃ + 22,7% H₂O erreicht bzw. überschritten wird^{4).}

Die Ester, die allgemein als Nitrocellulosen bezeichnet werden, enthalten mehr als 6,5% Stickstoff in Form von Salpetersäureresten und unterscheiden sich von den unvollständig nitrierten Produkten u. a. dadurch, daß sie sich mit Jodjodkaliumlösung nicht schwarzblau färben^{5).}

Cellulose und Salpetersäure treten keineswegs nur in bestimmten Verhältnissen zu Estern zusammen; vielmehr lassen sich mittels Säuren von geeigneter Konzentration Nitrocellulosen von beinahe jedem beliebigen, zwischen 6,5—12,5% liegenden Stickstoffgehalt erzeugen^{6).}

Diese mit der Auffassung der Nitrocellulosen als chemische Verbindungen nur sehr schwer vereinbare Tatsache erklärt sich bis zu einem gewissen Grad dadurch, daß in jedem Falle zunächst eine

²⁾ Knecht, Berl. Berichte **37**, 549 (1904). Dieser Forscher benutzte zu seinen Arbeiten lose gezwirntes Baumwollgarn und gelangte mittels Säure von 1,415 spez. Gew. zu einem Präparat, welches 35,8% HNO₃ enthielt; die Formel C₆H₁₀O₅.HNO₃ verlangt 37,2% HNO₃.

³⁾ Nach Lunge u. Bebié (diese Z. **15**, 483 [1901]) resultiert bei längerer Einwirkung (kalter) Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. ein Präparat, das nach dem Entzäuern 1,5% gebundenen Stickstoff enthält. Knecht fand in einem mittels Säure von 1,415 spez. Gew. hergestellten Präparat ca. 2,2% gebundenen Stickstoff, während der Vf. mittels Säure von 1,445 spez. Gew. zu einem solchen mit 4,5% und mittels Säure von 1,448 spez. Gew. zu einem solchen mit 5,4% gebundenem Stickstoff gelangte. In den beiden letzten Fällen war die Struktur der Fasern weitgehend verändert.

⁴⁾ Wie Sapschnikoff, (Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1906, 453; 1909, 441, 462) ausgeführt hat, ist die Fähigkeit der Salpetersäure, die Cellulose vollständig zu verestern, an bestimmte Hydratationszustände dieser Säure gebunden, indem Säuren, die mehr Wasser enthalten, als der Formel HNO₃.H₂O = 78,1% HNO₃ + 21,9% H₂O (= 1,453 spez. Gew.) nicht mehr nitrierend wirken. Eine scharfe Grenze der nitrierenden Wirkung ist jedoch nicht vorhanden.

⁵⁾ Vieille. Memorial des Poudres et Salpêtres **2**, 212.

⁶⁾ Auch können stickstoffarme Nitrocellulosen durch nachträgliches Behandeln mit konz. Salpetersäure in stickstoffreiche und stickstoffreiche durch nachträgliches Behandeln mit verd. Säure in stickstoffärmere umgewandelt werden, ohne daß die Menge des aufgenommenen bzw. abgespaltenen Stickstoffs in einer stöchiometrischen Beziehung zur Menge des ursprünglich vorhandenen steht. (D.R. P. 46 125, s. f. Chem.-Ztg. 1905, 420.)

Adsorptionsverbindung gebildet wird, die dann weiterhin in Berührung mit der überschüssigen Säure Wasser abspaltet und dadurch in einen Ester übergeht^{7).}

Stets entstehen beim Nitrierungsprozeß mehrere Produkte nebeneinander, deren vollständige Trennung besondere Schwierigkeiten bietet.

Aus der folgenden Zusammenstellung⁸⁾ geht hervor, welche Veränderungen die Baumwollfaser erleidet, wenn sie in der 100—200fachen Menge kalter konz. Salpetersäure von verschiedenen Stärkegraden verteilt und so lange mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen wird, bis der Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes nicht mehr zunimmt:

In Säuren von 1,450—1,463 spez. Gew. quellen die Fasern stark auf und zerfallen unter gleichzeitiger Bildung geringer Mengen säurelöslicher, größtenteils durch Wasser fällbarer Produkte in kleine Partikel, die auch nach mehr als 48stündiger Einwirkungsdauer nicht über 6,5—8% Stickstoff enthalten. Die gewaschenen und getrockneten Präparate sind zerreiblich und lösen sich weder in Ätheralkohol, noch in Aceton. Unter dem Mikroskop erweisen sie sich teils als aus amorphen Gebilden, teils als aus Samenhaaren bestehend, deren Gestalt von der ursprünglichen weit abweicht. Garne, Gewebe und Papier werden gleichfalls nitriert; doch geht der Zusammenhang in der Regel nicht verloren.

Durch Säuren von 1,469—1,476 spez. Gew. werden lose Fasern sofort vollständig verflüssigt, und es entsteht eine viscose Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von Wasser weiße Flocken abscheiden. Die völlig amorphen, zur Gruppe der Xyloidine gehörenden Präparate, deren Stickstoffgehalt zwischen 8—9% schwankt, sind in Äther-Alkohol, sowie in Aceton unlöslich. Stark gedrehte, gepreßte und verfilzte Fasern, wie sie in den Gespinsten, in den Geweben, in Papier und im Holz vorliegen, werden weiß verändert; eine Verflüssigung tritt jedoch in der Kälte nicht ein.

In Säuren von 1,48—1,50 spez. Gew. verwandelt sich die Baumwolle innerhalb 1—24 Stunden ohne erhebliche Änderung ihrer Struktur in sog. Pyroxylane, die 9—12,5% Stickstoff enthalten und mit Aceton usw. mehr oder weniger stark viscose Lösungen liefern.

Säuren von höherem spez. Gew. wirken stark verfilzend oder pergamentierend, so daß auf diesem Wege keine gleichmäßig nitrierten Präparate erhalten werden können^{9).}

⁷⁾ Die von Zacharias sowie von Justini-Mueller geäußerte Ansicht, daß die Nitrocellulosen selbst Adsorptionsverbindungen seien, ist von A. Müller widerlegt worden (Z. f. Kolloide **49**, 173 [1907].)

⁸⁾ In Anlehnung an die Abhandlung von Vieille, Mém. des Poudres et Salpêtres **2**, 212. Vieille verwandte zu seinen Versuchen lose Baumwolle in Form von Verbandwatte und hielt während der Dauer der Nitrierung eine Temperatur von 11° ein. Bei höherer Temperatur machen sich tiefer greifende Änderungen der Struktur usw. bemerkbar, wogegen die Temperatur auf den Stickstoffgehalt des Nitrierungsprodukts innerhalb ziemlich weiter Grenzen ohne erheblichen Einfluß ist.

⁹⁾ S. a. Rassow und v. Bongé (diese Z. **21**, 732 [1908]). Unter Zuhilfenahme von Salpeter-

Falls die Nitrocellulosen dauernd der Einwirkung konz. Salpetersäuren ausgesetzt bleiben, so werden sie selbst bei Zimmertemperatur allmählich weiter verändert, und bei Gegenwart größerer Säuremengen gelangt die Reaktion erst dann zum Stillstand, wenn alles in säure- und wasserlösliche Produkte übergeführt ist¹⁰⁾.

Was die Frage nach der Konstitution der Nitrocellulosen anbelangt, so wird man die Salpetersäure-pyroxyline bis auf weiteres als aus Nitraten der eigentlichen Cellulose bestehend zu betrachten haben, da sie makro- wie mikroskopisch noch den charakteristischen Bau der Baumwollfaser zeigen und kolloidale Eigenschaften besitzen. Die übrigen Nitrocellulosearten können dagegen in Anbetracht ihrer mehr oder weniger amorphen Beschaffenheit nur als Nitrate von Celluloseabkömmlingen aufgefaßt werden, so nahe diese der Cellulose hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung auch stehen mögen¹¹⁾.

Wie bei niedriger, so wirkt Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. und darüber auch bei höherer Temperatur esterifizierend. Beim Erwärmten auf dem Wasserbad lösen sich jedoch die Nitrocellulosen mehr oder weniger rasch auf¹²⁾ und fallen dann beim sofortigen Verdünnen der Lösung mit Wasser oder auch mit konz. Schwefelsäure in völlig amorpher Form aus¹³⁾. Unterbricht man das Erhitzen der salpetersauren Lösung nicht rechtzeitig, so machen sich bald die Zeichen einer beginnenden Oxydation bemerkbar, die rasch weiter schreitet und schließlich unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden zu Oxalsäure und Kohlensäure führt.

In der Wärme wirken auch schwächere Säuren, wenngleich weniger energisch, oxydierend auf die Baumwollcellulose ein. Säure von 1,3 spez. Gew. wandelt sie bei Wasserbadtemperatur innerhalb einiger Stunden in eine gallertartige Masse — sog. Oxy cellulose — um, wobei gleichzeitig Zuckersäure,

säureanhydrid kann man jedoch zu 13,8% Stickstoff enthaltenden Nitrocellulosen gelangen, über deren Aussehen aber nähere Angaben nicht vorliegen. Hoitsema, diese Z. 21, 173 (1898); Berl u. K l a y e, Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 403.

¹⁰⁾ Pyroxyline lösen sich in Säuren von 1,45 bis 1,50 spez. Gew. innerhalb Jahresfrist beinahe vollständig auf. Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt.

¹¹⁾ Daß die Cellulose durch die Behandlung mit kalter, sehr konz. Salpetersäure mehr als spurenweise in Oxy cellulosenitrat umgewandelt wird, erscheint wenig wahrscheinlich; wohl aber liegt die Annahme nahe, daß bei der Einwirkung weniger konz. Säuren Nitrate von hydratisierten Cellulosen und selbst von Hydrocellulosenitrat entstehen.

¹²⁾ Das Inlösungsgehen vollzieht sich bei Wasserbadtemperatur innerhalb $\frac{1}{4}$ —2 Stunden und erfolgt um so langsamer, je wasserärmer die Säure ist. Man wird deshalb annehmen dürfen, daß dem Lösungsvorgang eine Hydratierung zugrunde liegt.

¹³⁾ Diese von Bracconot (1832) als Xyloidine bezeichneten Präparate zeigen einen je nach der Herstellungsart innerhalb weiter Grenzen schwankenden, bis zu 13% ansteigenden Gehalt an Stickstoff; s. a. Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1908, 305.

Schleimsäure usw. in Lösung gehen, und nitrose Gase entbunden werden¹⁴⁾). Auch beim Erhitzen mit Säuren von 1,2 und weniger spez. Gew. wird die Baumwolle zusehends zerfasert, und falls die Digestionstemperatur 35—40° nicht überschreitet, lassen sich in der Flüssigkeit Substanzen nachweisen, welche die Fehling'sche Lösung reduzieren.

Bei gewöhnlicher Temperatur und längerer Be- rührungsduer wirkt dagegen die verd. Salpetersäure im wesentlichen in demselben Sinne, wie verd. Salzsäure, Schwefelsäure usw., indem sie die Baumwolle sehr allmählich in eine leicht zerreibliche, aus kurzen Faserfragmenten bestehende Masse überführt, die das in Wasser unlösliche Produkt der ersten Phase der Hydrolyse der Cellulose darstellt und als Girard'sche Hydrocellulose bezeichnet wird¹⁵⁾.

Hydrocellulose bildet sich auch, wenn Baumwolle längere Zeit unter einer Glasglocke über einer Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. enthaltenden Schale stehen bleibt, während die Dämpfe der sehr konz. Säuren ausgesprochen nitrierend wirken.

Schließlich mag noch darauf hingewiesen sein, daß die Eigenart der Cellulose wohl am deutlichsten in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure zutage tritt, und daß das vergleichende Studium der Eigen- schaften von Salpetersäure- und von Mischsäure-pyroxylinen voraussichtlich einen näheren Einblick in die Rolle der Schwefelsäure beim Nitrierungsprozeß ermöglichen wird.

[A. 167.]

Ein einfacher Injektor.

Mitteilung aus dem technischen Bureau von
Dr. ERNST ASBRAND, Hannover-Linden.

(Eingeg. 4.8. 1910.)

Die Anwendung des Injektors in der chemischen Technik ist allgemein. Wo es sich um Heben und zugleich Erwärmen von Flüssigkeiten handelt, also besonders bei Laugereien, da ist der Injektor unentbehrlich. Er hat aber den Nachteil, daß seine verschiedenen Arten in der Anschaffung teuer und

¹⁴⁾ Cross u. Bevan, Journ. of the Chem. soc. 43, 22. Faber u. Tollen, Berl. Berichte 32, 2589 (1899); 34, 1434, 1427 (1901). Tollen betrachtet diese Oxy cellulosen als Verbindungen der Cellulose mit einer sauerstoffreicherem Substanz, dem Celloxin $C_6H_8O_6$ in nach der Herstellungweise wechselnden Verhältnissen. Vermutlich ist jedoch in der Oxy cellulose nicht Cellulose als solche, sondern Hydrocellulose enthalten. Über die verschiedenartigen Oxy cellulosen s. Berl u. K l a y e, Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, 381. Piest, D. C. Die Zellulose. Stuttgart. Ferd. Enke, 1910.

¹⁵⁾ A. Girard, Memorial sur l'Hydrocellulose, Paris 1881. Ost, diese Z. 19, 994 (1906). Schwalbe, ibid. 20, 2166, (1907); 23, 433 (1910). Stein, Chem. Zentralbl. 1904, I, 934. Von den hydratisierten Cellulosen oder Cellulosehydraten unterscheidet sich die Hydrocellulose auch wesentlich durch die Art ihrer Entstehung, die nicht mit einer Anlagerung von Wasser an die Cellulose, sondern mit einer Abspaltung löslicher Substanzen aus der Cellulose verbunden ist.