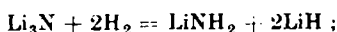


Eine überraschend einfache, wohl auch im Laboratorium benutzbare Methode zur Reinigung von Nitriden ist in der Badischen Anilin- & Sodafabrik¹⁰⁵⁾ aufgefunden worden. Die technisch mit Hilfe des Luftstickstoffs hergestellten Stickstoffverbindungen des Siliciums, Aluminiums, Titans, Zirkoniums, Berylliums und anderer verwandter Elemente enthalten, sofern zu ihrer Herstellung nicht vollständig reine Ausgangsmaterialien verwendet werden, Verunreinigungen verschiedener Art, die teilweise, wie z. B. metallisches Eisen, Kohle, Silicate o. dgl., nicht direkt schädlich sind, teilweise aber, wie z. B. Carbide, Silicide, Phosphide usw., zu Unzuträglichkeiten Veranlassung geben können. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß sich eine einfache Reinigung der rohen Stickstoffverbindungen mit Säuren oder Oxydationsmitteln erzielen läßt. Bei richtiger Bemessung der Mengen dieser Reinigungsmittel bzw. bei deren Anwendung unter milden Bedingungen werden lediglich die Verunreinigungen der Reaktionsprodukte zerstört oder in unschädliche Stoffe verwandelt, während die Nitride ganz oder doch der Hauptsache nach unverändert bleiben.

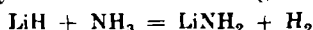
Nach den Untersuchungen von Otto Ruff und Hans Georges¹⁰⁶⁾ ist das im vorigen Berichte¹⁰⁷⁾ erwähnte, von F. W. Dafert und R. Miklauz¹⁰⁸⁾ beschriebene Trilithiumammonium vermutlich ein Gemisch, eventuell eine feste Lösung oder Verbindung von 1 Mol. Lithiumamid und 2 Mol. Lithiumhydrid. Die Reaktion zwischen Lithiumnitrid und Wasserstoff verläuft nach der Gleichung:



das entstehende Lithiumamid zersetzt sich bei 340—480° in Lithiumimid und Ammoniak,



welch letzteres sich sofort mit vorhandenem Lithiumhydrid nach der Gleichung:



in Lithiumamid und Wasserstoff umsetzt. Begründet wird diese Ansicht durch die Bildung von Lithiumimid aus dem Amide zwischen 240 und 450° und durch die Leichtigkeit, mit der Ammoniak bei etwas erhöhter Temperatur mit Lithiumhydrid reagiert. Mit dieser Deutung ihrer Versuchsergebnisse sind F. W. Dafert und R. Miklauz¹⁰⁹⁾ nicht einverstanden. Ihren Befunden nach sprechen folgende Gründe gegen die Annahme von Ruff und Georges: Lithiumimid zersetzt sich im Sonnenlichte nach der Gleichung:



unter intensiver Rotfärbung, die zum Nachweise des Imids in Mischungen dienen kann. Trilithiumammonium ist nicht lichtempfindlich und kann

¹⁰⁵⁾ D. R. P. 237 436 (1909); diese Z. **24**, 1782 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 650.

¹⁰⁶⁾ Ber. **44**, 502 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1106.

¹⁰⁷⁾ Diese Z. **24**, 961 (1911).

¹⁰⁸⁾ Wiener Monatshefte **31**, 981 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 459.

¹⁰⁹⁾ Ber. **44**, 809 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1107.

also kein Gemenge von Amid und Hydrid sein; es zeigt erst nach dem Erhitzen auf 600—800° schwach die Imidreaktion.

Die Gegenwart von Zinknitrid im käuflichen Zinkstaub und Zink hat Camille Matignon¹¹⁰⁾ beobachtet. Das Nitrid scheint sich in allen Proben von käuflichem Zinkstaub und zwar in Mengen von 0,16—0,42% zu finden; sein Gehalt im Zinkstaub ließ sich unter gewissen, für die Bildung von Nitrid günstigen Bedingungen bis zu 1,20% steigern. Auch in gewissen Handelsorten von Zink ist, wenn auch immer in außerordentlich geringen Mengen, Zinknitrid enthalten.

(Schluß folgt.)

Über Baumwollwachs.

Von Dr. C. PIEST,

Militärchemiker bei der Pulverfabrik bei Hansau.

(Eingeg. 27.12. 1911)

Als Bestandteile des Holzes werden angenommen: die Holzcuticula, die Cellulose und die inkrustierende Substanz. Letztere enthält Holzgummi und aromatische Verbindungen, welche man unter dem Namen Lignin zusammenfaßt, ferner Harz¹⁾. In dem Sulfitzellstoff sind nur noch geringe Mengen von Ligninsubstanzen und Harz vorhanden. Steinschneider²⁾ hat einen Abfallsulfitzellstoff auf Harz untersucht. Er fand, daß sich beim Extrahieren mit heißem Alkohol mehr Substanzen lösen als beim Extrahieren mit Äther. Der Alkoholextrakt betrug etwa 1,8%, und der Ätherextrakt etwa 1,15%. Die Verseifungszahl beider Extrakte war im Durchschnitt 168,5.

Die Baumwolle enthält außer Cuticularsubstanz und Cellulose noch Holzgummi, wachsartige Körper, Fett, harzartige, braune Farbstoffe und Pektinsäure. Wenn man Baumwolle 24 Stunden mit 5%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, filtriert und das Filtrat mit der doppelten Menge Alkohol und Salzsäure in geringem Überschuß versetzt, so fällt ein Niederschlag, den man gewöhnlich mit Holzgummi bezeichnet. Der Holzgummi besteht wahrscheinlich aus Xylan ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$), einem Pentosan, welches durch Aufnahme von Wasser in Pentose übergeht. Er gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Xylose ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) oder den nicht vergärbaren Holzzucker. Die Xylose unterscheidet sich von der aus Cellulose erhaltenen vergärbaren Dextrose³⁾. Aus der alkalischen Lösung des Holzgummis werden durch Salzsäure zugleich andere in der Baumwolle enthaltene Stoffe, welche gleichfalls in 5%iger Natronlauge löslich sind, niedergeschlagen; z. B. Baumwollwachs, Fett und natronlösliche β -Oxycellulose. Es ist bekannt, daß durch Einwirkung von Feuchtigkeit, Luft und Licht, namentlich der direkten Sonnenstrahlen, geringe Oxydation der Baumwolle und Bildung von Oxycellulose eintritt.

¹¹⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 1309 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 72.

¹⁾ Tollens, Kohlenhydrate I, 1898, 244 und II, 1895, 270.

²⁾ Diese Z. **22**, 1410 (1909).

³⁾ Tollens, Kohlenhydrate II, 1895, 202; I, 1898, 228.

Um Baumwollwachs zu erhalten, hat man Baumwollgarn mit verd. wässriger Natronlauge gekocht, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, die erhaltene Ausscheidung getrocknet, diese mit Alkohol extrahiert und eingedampft. Es wurde eine wachsähnliche Substanz erhalten, welche bei 86° schmilzt. E. Knecht und J. Allan*) erhielten durch Extraktion von roher ägyptischer Baumwolle mit Benzol im Soxhletapparat ein Produkt, welches sie rohes Baumwollwachs nennen, und welches bei 76° schmilzt. Durch Behandeln mit Petroleumäther lassen sich daraus zwei getrennte Substanzen herstellen. Knecht und Allan extrahierten ägyptische rohe Baumwolle, welche eine mechanische Reinigung erfahren hatte, mit Petroleumäther (Kp. 55–65°). Das erhaltene Baumwollwachs hatte:

F. 66–67°,
Säurezahl: 41,1,
Verseifungszahl: 84,3,
Jodzahl: 28,5.

Es enthält Phytosterin ($C_{28}H_{44}O$), ungesättigte Fettsäuren, Cerotinsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

Die mit Petroleumäther extrahierte Baumwolle

wurde darauf mit Benzol extrahiert. Das durch Eindampfen gewonnene Baumwollwachs hatte:

F.: 86°,
Säurezahl: 4,03,
Verseifungszahl: 83,3.

Es enthält Kohlenhydrate, Phytosterin und Melissensäure ($C_{30}H_{50}O_2$).

Zur Bestimmung von Wachs oder, wie man gewöhnlich sagt, von Fett, wird die Baumwolle meist mit Äther extrahiert. Für viele Verwendungszwecke ist es wichtig, die Menge der außer der Cellulose in der Baumwolle enthaltenen organischen Bestandteile zu kennen. Ich habe daher rohe und vorbereitete Nitrierbaumwolle und die Menge und Art des daraus mit verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Baumwollwachses untersucht.

I. Rohe Baumwolle.

Je eine Probe rohe amerikanische Baumwolle (Linters) wurde im Soxhletapparat mit Benzol, Petroleumäther, Äthyläther und absolutem Alkohol extrahiert, die Lösungen zur Trockne verdampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. Außerdem wurde die rohe, nicht extrahierte Baumwolle noch auf Bestandteile und Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

Tabelle I.

Untersuchungsergebnisse roher Baumwolle (Linters).

Holz- gummi	Chlor	Asche	Kupfer- zahl	Viscosität nach Ost nach 5 Tagen mit H_2O verdünnt	Ver- halten gegen Misch- säure	Äther- extrakt	Benzol- extrakt	Petro- leumäther- extrakt	Alkoholextrakt		
									Menge	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl
%	%	%				%	%	%	%		
1,32	0	2,44	3,57	10,20 9,57 9,35	taucht nicht unter	0,74	0,87	0,50	1,27 1,20	159	22,1

Die Bestimmung der Kupferzahl wurde nach den Angaben von Schwalbe*) ausgeführt.

Die Viscosität einer 1%igen Lösung von Baumwolle in Kupferoxydammoniak wurde in dem Apparat von Ost*) nach dessen Angaben bestimmt. Die Feuchtigkeit der Baumwolle wurde besonders bestimmt, und die entsprechende Menge Baumwolle in Kupferoxydammoniak gelöst. Die Baumwolle war darin schwer löslich.

Aus der Tabelle I ergibt sich, daß die Menge des Alkoholextraktes bedeutend größer ist als die des Äther-, Benzol- und Petroleumätherextraktes. Das mit heißem Alkohol aus amerikanischem rohen Baumwoll-Linters extrahierte Baumwollwachs hatte:

Verseifungszahl: 159,
Jodzahl: 22,1.

Letztere nähert sich der Jodzahl (28,5) des von Knecht und Allan aus roher ägyptischer Baumwolle durch Extrahieren mit Petroleumäther erhaltenen Baumwollwachses.

II. Normalvorbereitete Baumwolle.

Zur Herstellung von Kunstseide, Kollodiumwolle und Schießwolle muß die Baumwolle einem

Reinigungsprozeß unterworfen werden. Die hierzu verwendete Baumwolle besteht aus einer ganzen Reihe grundverschiedener Arten von Abfällen. Die in den größten Quantitäten zur Verwendung kommenden Abfälle sind die sog. amerikanischen Linters, welche auf den Plantagen als letzte Reste von den aus der Rohbaumwolle ausgeschiedenen Körnern gewonnen werden, bevor letztere zur Ölmühle gelangen. Diese Körner werden gewöhnlich längere Zeit in großen Massen vor der Gewinnung der Linters gelagert und gehen dabei häufig in Gärung über, wodurch die Baumwollfaser mehr oder weniger angegriffen wird. Hierdurch, sowie durch die große Verschiedenheit der amerikanischen Baumwollen und die verschiedene Bearbeitung der Körner sind die Linters in Qualität untereinander sehr verschieden.

Außer den Linters kommen bei der Herstellung von vorbereiteter Baumwolle, Nitrierbaumwolle, meistens in Mischungen mit diesen, die verschiedensten Sorten von Abfällen aus Spinnereien, sowie auch alte Watten und gerissene Lumpen zur Verwendung.

Nachdem diese Baumwollabfälle eine mechanische Reinigung erfahren haben, werden sie mit verd. Natronlauge ev. unter Druck gekocht. Dadurch wird Fett, Harz und Wachs mehr oder weniger verseift, geht teilweise in Lösung und wird

*) J. Dyers & Co. Juni 1911.

*) Ber. 1907, 1347.

*) Diese Z. 23, 1892 (1911).

durch Auswaschen mit heißem Wasser entfernt. Die Baumwolle wird dann mit verd. Chlorkalklösung gebleicht, mit sehr verd. Natronlauge behandelt, mit verd. Säuren und zuletzt mit Wasser gewaschen⁷⁾.

Normal vorbereitete Nitrierbaumwolle von

verschiedenen Lieferanten habe ich untersucht und von jeder Sorte je eine Probe mit Äther, Tetrachlorkohlenstoff und mit absolutem Alkohol im Soxhlet extrahiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Ergebnisse der Untersuchung von normal vorbereiteter Nitrierbaumwolle.

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Baumwolle	Aussehen	Holz-gummi %	Chlor %	Asche %	Tauchzeit von 1 g in Mischsäure Sek.	Kupferzahl	in Äther lösliche Bestandteile %	in Tetrachlorkohlenstoff lösliche Bestandteile %	in absolut. Alkohol lösliche Bestandteile %
1	C.	weiß	0,34 0,32	Spuren	0,21	30	0,66 0,65	0,34 0,37 0,36	0,32 0,31	0,41 0,34
2	G.	"	0,46 0,48	"	0,19	40	0,74 0,77	0,09 0,09	0,32 0,30	0,53 0,51
3	M. I	"	0,59 0,59	"	0,22	30	0,70 0,71	0,17 0,17	0,12 0,13	0,30 0,31
4	M. II	"	0,50 0,51	"	0,27	30	0,73 0,72	0,13 0,13	0,13 0,12	0,40 0,44
5	K. gerissen	"	0,90 0,89	"	0,22	40	1,32 1,33	0,11 0,12	0,12 0,13	0,26 0,24
6	K. un- gerissen	"	0,89 0,89	"	0,24	35	1,24 1,25	0,14 0,15	0,13 0,11	0,19 0,26
7	T.	"	0,88 0,85	"	0,12	30	1,47 1,45	0,24 0,24	0,19 0,24	0,39 0,39
8	Ke I	"	0,54 0,55	"	0,21	90	0,70 0,70	0,17 0,17	0,15 0,16	0,32 0,33
9	Ke. II	"	0,73 0,74	"	0,27	30 Min.	0,94 0,92	0,17 0,17	0,22 0,19	0,35 0,35

Tabelle III.

Extraktion von 100 g normal vorbereiteter Baumwolle nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Ätherextrakt			Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff			Extraktion mit heißem absol. Alkohol		
Menge %	Verseifungszahl	Jodzahl	Menge %	Verseifungszahl	Jodzahl	Menge %	Verseifungszahl	Jodzahl
1.			2.			3.		
0,12	180,0	10,37	0,09	231,7	6,60	0,23	149,5	7,40
0,13			0,14			0,29		

Auch bei diesen Untersuchungen zeigt sich, daß durchweg die Menge des Alkoholextraktes größer ist als die der in Äther und Tetrachlorkohlenstoff löslichen Bestandteile. Der Aschengehalt der vorbereiteten Baumwolle ist bedeutend geringer als der der rohen Baumwolle. Die Kupferzahl steigt in demselben Verhältnis mit dem Holzgummigehalt. Während rohe Baumwolle nicht in Mischsäure untertaucht, geschieht dies bei vorbereiteter Baumwolle schon in kurzer Zeit.

Zur Prüfung des Baumwollwachses und seiner Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln wur-

den 100 g normal vorbereitete Baumwolle G nacheinander (dieselbe Probe) mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle III und IV zusammengestellt.

Es wurde ferner 1,4 g Ätherextrakt von 30 bis 35 verschiedenen Proben normal vorbereiteter Nitrierbaumwolle gesammelt. Dieses mit Äther extrahierte Baumwollwachs hatte:

F: 55—60°,

Verseifungszahl: 163,2,

Jodzahl: 3,80.

Aus vorstehenden drei Tabellen ergibt sich, daß

1. das in normal vorbereiteter Baumwolle enthaltene Baumwollwachs etwa zur Hälfte in absolu-

⁷⁾ Diese Z. 21, 2497 (1908).

Tabelle IV.

Extraktion von 100 g normal vorbereiteter Baumwolle nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Extrakt mit absolutem Alkohol %	Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff der von 1 zurückgebliebenen Baumwolle	Extraktion mit Äther der von 2 zurückgebliebenen Baumwolle
1.	2.	3.
0,29	0,05	0,06

tem Alkohol und etwa zu je ein Viertel in Äther und Tetrachlorkohlenstoff löslich ist,

2. das Baumwollwachs in bezug auf Schmelzpunkt, Verseifungszahl und Jodzahl dem Japanwachs nahe kommt.

Wenn man die auf Nitrierbaumwolle verarbeitete Rohwolle als ein Gemisch von Linters und Spinnereiabfällen betrachtet, so sind durch die Vorbereitung der Rohwolle die den Spinnereiabfällen

mechanisch beigemengten Fette und teilweise Baumwollwachs und aus den Linters ein großer Teil des Baumwollwachses entfernt. In der normal vorbereiteten Nitrierbaumwolle ist nur noch eine geringe Menge von Baumwollwachs enthalten.

Es wurde noch geprüft, ob in der rohen Baumwolle das durch heißen absoluten Alkohol extrahierte Baumwollwachs auf den Gehalt an Holzgummi, die Kupferzahl und die Viscosität nach Ost Einfluß hat. Zu diesem Zwecke wurde die rohe amerikanische Baumwolle (Linters) mit heißem absoluten Alkohol extrahiert, in dieser extrahierten Baumwolle der Holzgummi bestimmt und zur Prüfung, ob der Holzgummi Einfluß auf Kupferzahl und Viscosität nach Ost hat, die mit Alkohol extrahierte Baumwolle, welche 24 Stunden mit 5%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, erst mit heißem Wasser, dann mit heißem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und Kupferzahl und Viscosität nach Ost bestimmt. Als Vergleich diente normal vorbereitete Baumwolle. Die Ergebnisse sind in Tabelle V enthalten.

Tabelle V.

Untersuchung des Einflusses des Baumwollwachses und des Holzgummis auf die Zusammensetzung der rohen Baumwolle.

Laufende Nummer	Art der Baumwolle	Alkohol- ösliche Be- stand- teile %	Holz- gummi %	Kupfer- zahl %	Viscosität nach Ost Die Kupferlösung wurde verdünnt nach		
					2 Tagen	5 Tagen	7 Tagen
1	rohe amerikanische Baumwolle (Linters)	1,23	1,32	3,57	{	10,20	4,58
2	rohe Baumwolle lfd. Nr. 1 mit heißem absolutem Alkohol extrahiert	{	{	1,20		9,57	4,54
3	rohe Baumwolle lfd. Nr. 2 24 Stunden mit 5%iger Natronlauge stehen gelassen, dann mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet			1,21		9,35	4,46
3	rohe Baumwolle lfd. Nr. 2 24 Stunden mit 5%iger Natronlauge stehen gelassen, dann mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet	{	{	2,02	{	13,89	13,08
3	rohe Baumwolle lfd. Nr. 2 24 Stunden mit 5%iger Natronlauge stehen gelassen, dann mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet			2,09		13,31	
4	normal vorbereitete Nitrierbaumwolle M		0,45	0,95	{	14,23	12,81
					{	13,61	12,58
					{	13,07	12,46

In der mit absolutem Alkohol extrahierten rohen Baumwolle lfd. Nr. 2 ist der Holzgummigehalt etwas geringer geworden; die Kupferzahl ist um 0,87 geringer als in lfd. Nr. 1. Dies läßt darauf schließen, daß das Baumwollwachs Reduktionsvermögen besitzt. Durch Behandlung der Baumwolle lfd. Nr. 2 mit 5%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur hat sich die Kupferzahl um etwa 0,65 verringert (siehe lfd. Nr. 3).

Ost^{a)} hat nachgewiesen, daß die Viscosität der 1%igen Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung von Oxycellulose und Hydrocellulose gering ist und etwa zwischen 2 und 5 liegt, daß dagegen die Viscosität von roher Baumwolle und mercerisierter Baumwolle viel höher liegt, und daß sich letztere schwer in Kupferoxydammoniak lösen. Die von mir untersuchte amerikanische rohe

Baumwolle (Linters) löst sich gleichfalls schwer in Kupferoxydammoniaklösung (Tabelle V lfd. Nr. 1 bis 3). Die Viscositätszahlen sind daher unsicher, weil es nicht zu vermeiden ist, daß nach dem Verdünnen der 2%igen Cellulosekupferoxydammoniaklösung von 50 ccm auf 100 ccm ungelöste Teilchen in das Viscosimeter gelangen. Jedenfalls zeigen aber diese Viscositätszahlen, daß das Baumwollwachs eher dazu neigt, die Viscosität zu erniedrigen als zu erhöhen, und daß die Cellulose der Baumwolle durch 24stündige Behandlung mit kalter 5%iger Natronlauge, wie auch Ost fand, keine weitergehende Veränderung erleidet. Normal vorbereitete Baumwolle (Tabelle V lfd. Nr. 4) löst sich leicht in Kupferoxydammoniak. Die Viscosität derselben deutet darauf hin, daß die Cellulose durch die Vorbehandlung der Baumwolle keine Veränderung erlitten hat.

[A. 230.]

^{a)} Diese Z. 23, 1892 (1911).