

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 133—140

Aufsatzteil

6. Mai 1919

## Zur Frage der Beurteilung von Nitrierzellstoff auf Brauchbarkeit für die Pulverfabrikation mit Hilfe einer Viscositätsbestimmung.

Mitteilung aus der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen Neubabelsberg, von W. WILL.

(Eingeg. 14./2. 1919).

### I. Einleitung.

In den letzten Jahren wurde von verschiedenen Seiten die Frage der Beurteilung von Faserstoffen für die Nitrocellulosefabrikation mit Hilfe einer Viscositätsbestimmung angeregt<sup>1)</sup>. Veranlassung dazu bot die Beobachtung, daß Lieferungen von Baumwolle (und anderen Pflanzenfasern) verschiedener Herkunft sich nicht gleich gut zu Kollodiumwolle, Schießwolle, Kunstseide, Schießpulver verarbeiten ließen. Zwar mangelte es nicht an Klagen der Pulverfabrikanten über ungeeignete Beschaffenheit des Celluloseausgangsmaterials schon zur Zeit der ausschließlichen Verwendung von Baumwolle in der Pulverfabrikation, aber allgemeiner traten derartige Beschwerden doch erst seit der Einführung von Zellstoff hervor. Man wies darauf hin, daß die aus nitrierten Zellstoffen gewonnene Kollodiumwolle hinsichtlich Bindekraft in der Regel zu wünschen übrig lasse. Die frisch aus der Presse austretenden, noch lösemittelhaltigen Stränge des Röhrenpulvers seien trockener, weniger plastisch und rissen leichter ab. An dem fertigen Röhrenpulver wurde Sprödigkeit und größere Reibungsempfindlichkeit festgestellt als bei Pulvergelatine gleicher Art aus Linters oder Lumpenbaumwolle.

Daß ungeachtet zuverlässig durchgeführter Aufbereitung eine Reihe von Zellstofflieferungen sich im vorbezeichneten Sinne für die Pulverfabrikation weniger gut eigneten als Linters, ist nach den bisher an verschiedenen Stellen gemachten Erfahrungen eine nicht zu bezweifelnde Tatsache. Wenn trotzdem in der Beschaffenheit der Zellstoffe, soweit sie die Zähigkeit der Pulverpaste beeinflusst, zahlenmäßige Unterschiede nicht aufgefunden werden konnten, so rührt dies vielleicht davon her, daß für die Bestimmung der Zähigkeit fester Lösungen noch überhaupt keine brauchbare Meßmethode bekannt ist. Es lag deshalb nahe, auf eine der Zähigkeit verwandte Eigenschaft, die Viscosität, hin zu prüfen, zumal manches dafür spricht, daß beide Erscheinungen auf die gleiche Ursache (Größe des Moleküls, Dispersitätsgrad u. dgl.) zurückgehen. Würde man aus den gemessenen Viscositäten, sei es des Zellstoffes selbst oder seiner nitrierten Derivate, auf die Zähigkeit und Brauchbarkeit der daraus gefertigten Pulvergelatine schließen können, dann besäße man in der Viscositätsbestimmung ein die Auswahl des passendsten Zellstoffes erleichterndes Hilfsmittel.

Nach Mitteilungen aus der Technik sollen praktische Beobachtungen darüber vorliegen, daß bis zu einem gewissen Grade Parallelismus zwischen der Viscosität des Zellstoffes in Kupferoxydammoniaklösung und der Güte der daraus erzeugten Kollodiumwolle vorhanden ist. Da beim Gelatinieren der aus einer Mischung von Schießwolle und Kollodiumwolle bestehenden Pulvermasse mit Hilfe von Ätheralkohol doch nur die Beschaffenheit der Kollodiumwolle wesentlichen Einfluß auf die Verarbeitbarkeit ausüben kann, so würde eine solche Beziehung dem technischen Bedürfnis genügen. Alle Linters und Zellstoffe mit hoher Viscosität sollen brauchbare Kollodiumwolle ergeben haben, alle mit niedriger Viscosität unbrauchbare. Es wurde als vorläufiger Anhalt empfohlen, daß der Viscositätswert für Zellstoffe (Verhältnis der Viscositäten von zellstofffreier Lösung zu zellstoffhaltiger Lösung) den Betrag von 10 nicht unterschreite.

<sup>1)</sup> Ost, Angew. Chem. **24**, 1896 [1911]; Pi est, ebenda **25**, 2518 [1912]. Weitere den Gegenstand betreffende Literaturstellen: Pi est, ebenda **21**, 2497 [1908]; **22**, 1215 [1909]; **24**, 968 [1911]; **26**, I, 24 [1913]; Z. Schieß- u. Sprengw. **5**, 409 [1910]; Schwalbe, Angew. Chem. **31**, I, 50, 57 [1918]; Leysieffer, Dissertation **1917**; Berl und Smith, Ber. **41**, 1837 [1908]; Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie **1909**.

Es galt, diese Beobachtungen nachzuprüfen und, wenn möglich, von allgemeinerem Standpunkte aus die Frage zu klären, ob die Methode der Beurteilung von Nitrierzellstoff durch eine Viscositätsbestimmung innere Berechtigung besitze sowie einen hinreichenden Grad der Zuverlässigkeit beanspruchen dürfe.

### II. Versuche.

Als Versuchsmaterial diente eine Reihe Zellstoffe verschiedener Herkunft und Aufbereitung, von denen anzunehmen war, daß sie hinsichtlich ihrer Eigenschaften einander genügend fern standen; trotzdem sollten sie aber immerhin noch unter den allgemeinen Begriff eines nitrierfähigen Zellstoffes fallen, wie er durch die Abnahmebedingungen für Nitrierzellstoff festgelegt worden war. Es waren vertreten ein Natronzellstoff (Altdamm-Stahlhammer), mehrere Sulfitzellstoffe, die teils nach dem Mitscherlich'schen Kochverfahren (z. B. Feldmühle), teils nach Ritter-Kellner (z. B. Costheim) hergestellt waren, ferner ein wenig oder gar nicht gebleichter, sowie ein normal gebleichter Kreppzellstoff von einer und derselben Bezugsquelle (Sacrau), ein Zellstoffbrei und das daraus gefertigte Krepppapier (beide von Waldhof), sowie drittens ein aus diesem Krepppapier durch nachträgliche Mahlung im Holländer (in der Zentralstelle Neubabelsberg) gefertigter Zellstoffbrei, mehrere zur Herstellung von Krepppapier bestimmte Zellstoffe in Pappeform (Aschaffenburg, Simonius) und schließlich, zum Vergleich, Rohbaumwolle Texas<sup>2)</sup>.

Es wurde versucht, vorstehende Zellstoffe durch die chemische Analyse, etwa nach ihrem Gehalt an  $\alpha$ -Cellulose, in bestimmte Gruppen zu bringen. Aber selbst zwei hinsichtlich ihrer Aufbereitung soweit voneinander abstehende Zellstoffe wie der Natronzellstoff von Altdamm-Stahlhammer und der Sulfitzellstoff aus Feldmühle ergaben nur belanglose Unterschiede in bezug auf ihren Gehalt an  $\alpha$ -Cellulose. Größere Verschiedenheiten zeigten sich in der Tat nur in bezug auf die Viscositäten der Zellstoffe in Kupferoxydammoniak. Zu berücksichtigen war bei den nachfolgenden Untersuchungen auch der Umstand, daß die einzelnen Zellstoffmuster in sich ungleichmäßig sein konnten. Es wurden deshalb von jedem einzelnen Zellstoffmuster an verschiedenen Stellen Proben gezogen und jede Probe für sich auf Viscosität geprüft.

Zur Ermittlung der Viscosität der Zellstoffe diente das Viscosimeter von Ostwald in der von Ost angegebenen Form<sup>3)</sup>. Die Kupferoxydammoniaklösung wurde nach der Vorschrift von Ost (a. a. O.) hergestellt. 1 g des bei 40° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Zellstoffes löste man in 50 ccm der Kupferoxydammoniaklösung auf und ließ nach gutem Durchschütteln 24 Stunden stehen. Dann wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und die Bestimmung der

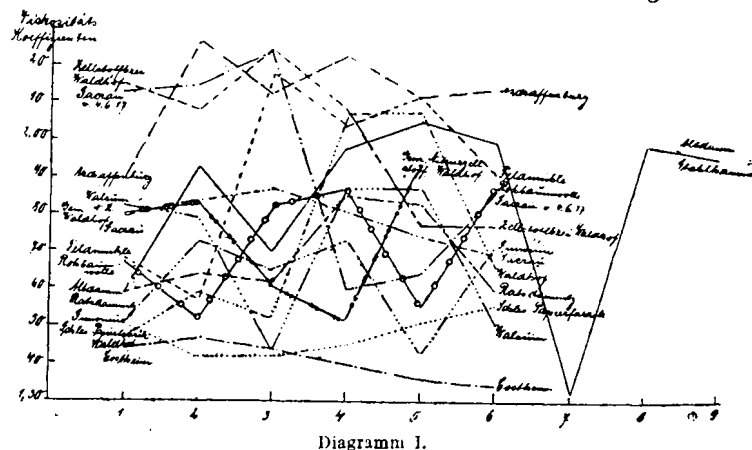


Diagramm I.

<sup>2)</sup> Diese Rohbaumwolle verhielt sich in verschiedener Richtung vorteilhafter als die aufbereitete Baumwolle der Technik, welche durch chemische Agenzien in unkontrollierbarem Grade verändert zu sein pflegt.

<sup>3)</sup> Ost, Angew. Chem. **24**, 1893 [1911].

Viscosität bei einer Temperatur von 20° ausgeführt. Die gefundene Auslaufzeit wurde durch die Auslaufzeit der zellstofffreien Kupferoxydammoniakflüssigkeit dividiert, und diese Zahl als Vergleichswert benutzt. Da Zellstofflösung ebenso wie manche andere kolloidale Lösung ihre Viscosität mit der Zeit zu ändern pflegt, schien es notwendig, um die Ergebnisse noch besser zu sichern, die Viscositätsbestimmungen in bestimmten Zeiträumen zu wiederholen.

In die Diagramme I und II sind die so gewonnenen Viscositätskoeffizienten für Nitrierzellstoffe verschiedener Herkunft nach

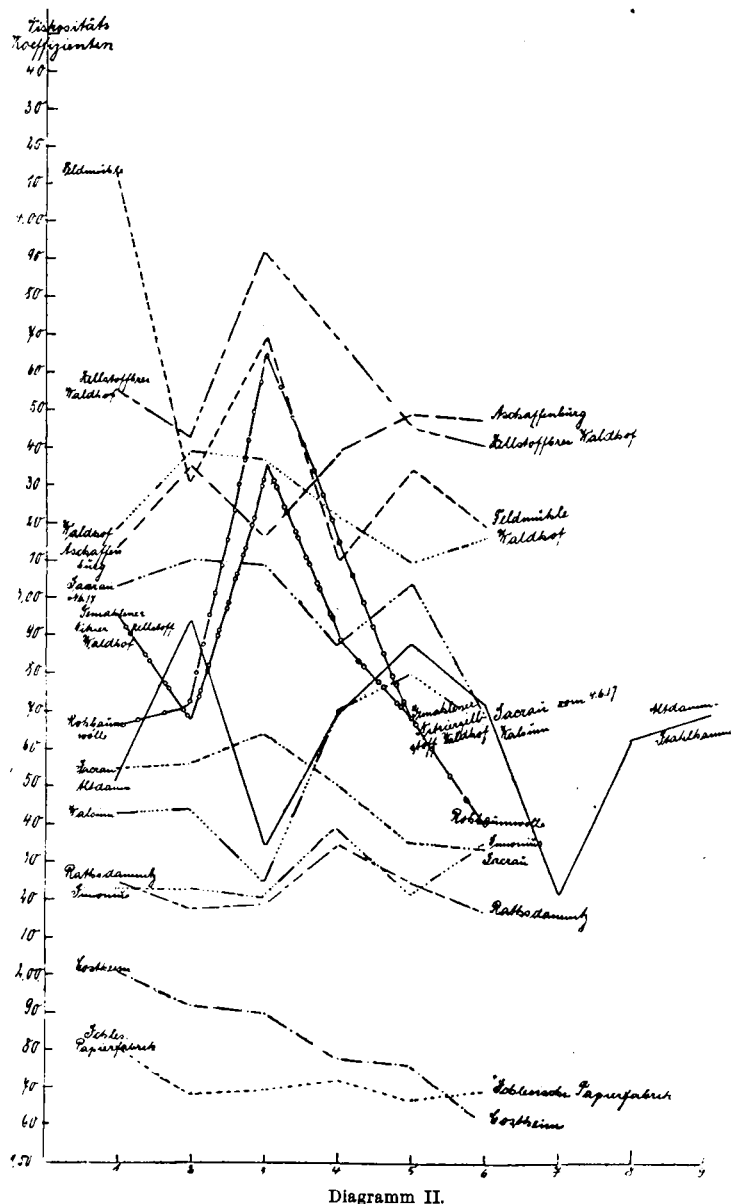


Diagramm II.

24—28stündigem Stehen der Lösung (Diagramm I) und nach 120 bis 124stündigem Stehen derselben (Diagramm II) eingetragen. Jedes Zellstoffmuster ist entsprechend der Anzahl an verschiedenen Stellen des Musters gezogener Proben durch eine Reihe von (Knick-) Punkten wiedergegeben. Es wurde beispielsweise aus dem Paket mit Zellstoffmuster Feldmühle an 6 verschiedenen Stellen eine Probe entnommen, jede Probe für sich in Kupferoxydammoniak gelöst, von diesen Lösungen je 10 Viscositätsbestimmungen gemacht und das Mittel der für jede Probe so gefundenen Viscositätskoeffizienten als (Knick-)Punkt in das Diagramm eingetragen.

Aus dieser Untersuchung geht zunächst die überraschende Tatsache hervor, daß schon in einem verhältnismäßig kleinen Muster Nitrierzellstoff gleicher Herkunft und möglichst gleicher Aufbereitung Anteile verschiedenster Viscosität enthalten sind, daß also von einer Gleichmäßigkeit des Zellstoffes, wenigstens soweit es sich um seine Eigenschaft der Viscosität handelt, nicht die Rede sein kann. Die oben näher bezeichnete Fragestellung bekommt dadurch schon von vornherein eine unsichere Grundlage. Die Schwankungen innerhalb eines und desselben Musters erweisen sich oft als größer als die Schwankungen in den Mittelzahlen verschiedener

Muster. Sieht man aber von den Schwankungen innerhalb eines und desselben Musters ab, und hält man sich nur an die Mittelzahlen aus sämtlichen Anteilen eines und desselben Zellstoffmusters, dann ergibt sich, daß die Zellstoffe verschiedener Herkunft und Aufbereitungsweise durch ihre verschiedene Viscosität immerhin bis zu einem

Tabelle I.

Viscosität von Nitrierzellstoff in Kupferoxydammoniaklösung.  
(1%ige Lösung).

Zellstoff	Viscositätskoeffizient		
	nach 24 Stunden	nach 72 Stunden	nach 120 Stunden
Zellstoffbrei Waldhof . . . . .	3,57	2,67	2,02
Feldmühle . . . . .	3,46	2,16	1,91
Aschaffenburg . . . . .	3,33	2,66	2,13
Waldhof . . . . .	3,23	2,15	1,73
Sacrau vom 4./6. 1917 . . . . .	2,97	2,25	1,93
Gemahlener Nitrierzellstoff Waldhof . . . . .	2,91	2,12	1,76
Rohbaumwolle . . . . .	2,87	2,09	1,71
Altdamm-Stahlhammer . . . . .	2,62	2,29	1,83
Walsum . . . . .	2,54	2,04	1,71
Sacrau . . . . .	2,49	2,06	1,78
Simonius . . . . .	2,27	1,94	1,62
Rathsdammitz . . . . .	2,21	1,85	1,68
Costheim . . . . .	1,83	1,36	1,40
Schles. Papierfabrik, Filiale Jannowitz . . . . .	1,71	1,55	1,47

gewissen Grade charakterisiert werden können. Ordnet man die Zellstoffe nach fallenden Viscositätskoeffizienten (Tabelle 1 und 2), so bleibt die Reihenfolge derselben im wesentlichen bestehen, gleichgültig, ob man die frischen Lösungen in Kupferoxydammoniak zum Vergleich benutzt oder solche, die schon einige Zeit gestanden haben, wobei Gelegenheit zu Änderungen in der Beschaffenheit der Zellstofflösung gegeben war<sup>4)</sup>.

Tabelle II.

Viscosität von Nitrierzellstoff in Kupferoxydammoniaklösung  
(1%ige Lösung).

Zellstoff	Viscositätskoeffizient im Mittel der drei nach längerem Stehen ausgeführten Bestimmungen.	
Zellstoffbrei Waldhof . . . . .	8,26	= 2,75
Aschaffenburg . . . . .	8,12	= 2,70
Feldmühle . . . . .	7,53	= 2,51
Sacrau vom 4./6. 1917 . . . . .	7,15	= 2,38
Waldhof . . . . .	7,11	= 2,37
Gemahlener Nitrierzellstoff Waldhof . . . . .	6,79	= 2,26
Altdamm-Stahlhammer . . . . .	6,74	= 2,24
Rohbaumwolle . . . . .	6,67	= 2,22
Sacrau . . . . .	6,33	= 2,11
Walsum . . . . .	6,29	= 2,09
Simonius . . . . .	5,83	= 1,94
Rathsdammitz . . . . .	5,74	= 1,91
Jannowitz . . . . .	4,73	= 1,57
Costheim . . . . .	4,59	= 1,53

<sup>4)</sup> Beiläufig bemerkt, liegen sämtliche Viscositätswerte weit unter 10 (vgl. oben in der Einleitung).

Man sollte meinen, daß die so sehr verschiedene Art der Aufbereitung von Zellstoff, wie sie z. B. durch das Natronverfahren einerseits, das Sulfitverfahren andererseits gekennzeichnet ist, sich widerspiegeln würde im Viscositätsgrade der nach jenen beiden Verfahren hergestellten Zellstoffe. Dies ist nicht der Fall. Der Natronzellstoff von Altdamm-Stahlhammer nimmt unter den geprüften Zellstoffen eine Mittelstellung ein; es finden sich unter den übrigen Zellstoffen solche höherer wie auch niederer Viscosität. Sogar der Rohbaumwolle, die überhaupt noch keine chemische Aufbereitung erfahren hat, kommt eine Mittelstellung in der Viscosität zu. Die häufig gemachte Annahme, daß Zellstoffe ganz allgemein geringere Viscosität besäßen als Baumwolle, darf, wie dieser Versuch zeigt, nicht auf die noch nicht nitrierten Cellulosen bezogen werden.

Der behufs bequemen Versandes an die Papierfabriken in gepreßter Form gelieferte, in der Aufbereitung sonst fertige Zellstoff hat im großen und ganzen keine andere Viscosität als das daraus hergestellte Nitrierpapier. Eine Ausnahme machte der Zellstoffbrei Waldhof, aus dem das Krepppapier hergestellt wird, indem jener eine höhere Viscosität als das Papier selbst ergab, und dieses wiederum eine höhere als der im Holländer durch nachträgliches Zerkleinern wieder daraus gewonnene Brei.

Ein aus wenig gebleichtem Zellstoff hergestelltes, sehr weiches Krepppapier (Sacrau vom 4./6. 1917) besaß höhere Viscosität als das stärker gebleichte Produkt gleicher Art (Sacrau), eine Erscheinung, wie sie nach aller früheren Erfahrung über den Einfluß der Bleichoperation auch nicht anders zu erwarten war.

Stellt man sich die Frage, welche der beiden Aufbereitungsarten für Sulfitzellstoff, die Mitscherlichsche oder die nach Ritter-Kellner in bezug auf Höhe der Viscosität den Vorzug verdiene, so kann aus den hier gewonnenen Resultaten nur so viel gefolgert werden, daß ein merklicher Unterschied zwischen beiden Verfahren nicht nachweisbar ist.

Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob der so ermittelte Viscositätsgrad von Zellstoffen verschiedener Herkunft, Aufbereitung usw. in einfacher Beziehung steht zu dem Viscositätsgrade derselben Zellstoffe in nitriertem Zustande, gelöst in Aceton oder Äther-Alkohol. Von einigen Seiten (Ost a. a. O.) wird ein Parallelismus in beschränktem Grade als wahrscheinlich angesehen, von anderen aber sehr bezweifelt. Sicherlich gibt es gewisse Behandlungen der Baumwolle und anderer Cellulosearten, welche es bewirken, daß sie dünnflüssigere Lösungen in Kupferoxydammoniak bilden und beim Nitrieren Cellulosenitrate liefern, welche ebenfalls dünnere Lösungen in Aceton oder Äther-Alkohol ergeben. In einem solchen Falle ist ein gewisser Parallelismus wohl vorauszusehen. Ein Parallelismus aber, der allgemein zuträfe, würde (nach Piest a. a. O.) voraussetzen, daß der „Dispersitätsgrad des Zellstoffes in Kupferoxydammoniak parallel gehe mit dem Dispersitätsgrad des nitrierten Zellstoffes in Aceton oder Äther-Alkohol“, und dieses erscheine recht unwahrscheinlich. Die nachfolgenden Ergebnisse sind im Sinne dieser Auffassung ausgefallen; denn es hat sich kein Anhalt dafür gefunden, daß ein Parallelismus der angezeigten Art im allgemeinen vorhanden ist.

Zur Überführung in ihre Nitrate wurden die vorliegend besprochenen Zellstoffe einerseits mit Kollodiumwollsäure, andererseits mit Schießwollsäure nitriert. Die gewonnene Kollodiumwolle wurde alsdann in Äther-Alkohol, die Schießwolle in Aceton gelöst und von beiden je 1%ige Lösungen von Zeit zu Zeit auf Viscosität geprüft. Das gleiche geschah mit einer Mischung der beiden Cellulosenitrate im Verhältnis 1:3, wie sie annähernd im Röhrenpulver verwirklicht ist, und zwar in 10%iger Acetonlösung. Wegen der Dickflüssigkeit dieser Lösungen mußte eine andere Art der Viscositätsmessung zur Anwendung kommen. Alle Nitrocellulosen waren praktisch vollkommen löslich in den entsprechenden Flüssigkeiten, und es konnten die Lösungen schon nach kurzem Stehen für die Viscositätsversuche benutzt werden.

Über die Art der Nitrierung und Stabilisierung der Präparate, die ja beide erheblichen Einfluß auf die Viscosität auszuüben pflegen, ist folgendes zu sagen:

10 g des bei 40° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Zellstoffes wurden mit 500 g Kollodiumwollmischsäure der Zusammensetzung 64 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 21 HNO<sub>3</sub>, 15 H<sub>2</sub>O, bei 20° 1 Stunde lang nitriert, der Inhalt des Nitriergäßes in eine Zentrifuge entleert und die anhängende Säure vom Nitriergut durch Ausschleudern möglichst weitgehend getrennt, dann das Nitriergut in kaltes Wasser geworfen, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit kaltem Wasser gewaschen, 1 Stunde mit Wasser gekocht — um dem Präparat eine für

die weiteren Untersuchungen hinreichende Lagerbeständigkeit zu erteilen — und schließlich bei 40° getrocknet.

Die Nitrierungen des Zellstoffes auf Schießwolle wurden in der gleichen Weise vollzogen, mit dem Unterschiede, daß die Mischsäure die Zusammensetzung 68,8 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 22,4 HNO<sub>3</sub>, 8,8 H<sub>2</sub>O hatte, und daß das Nitriergut im Hinblick auf die schwierigere Stabilisierbarkeit hochstickstoffhaltiger Cellulosenitrate<sup>5)</sup> nicht 1 Stunde, sondern 4 Stunden mit Wasser gekocht wurde.

Tabelle III.

Zellstoff	Stickstoffgehalt von				Abweichung gegenüber Baumwolle	
	Schießwolle		Kollodiumwolle		Schießwolle	Kollodiumwolle
	1. Probe %	2. Probe %	1. Probe %	2. Probe %		
Altdamm-Stahlhammer	12,4	12,6	10,8	11,7	— 0,3	— 0,6
Costheim . . . . .	12,6	12,5	11,3	11,2	— 0,2	— 0,1
Feldmühle . . . . .	12,8	12,8	10,9	10,8	± 0	— 0,5
Schles.-Papierfabrik, Filiale Jannowitz . .	12,9	12,8	11,1	11,0	± 0	— 0,3
Rathsdamnitz . . . . .	12,6	12,6	11,3	11,3	— 0,2	± 0
Sacrau . . . . .	12,7	12,7	11,1	11,0	— 0,1	— 0,3
Sacrau vom 4./6. 1917	12,7	12,7	11,3	11,2	— 0,1	— 0,1
Waldhof . . . . .	12,6	12,6	11,4	11,2	— 0,2	± 0
Rohbaumwolle . . . . .	12,8	12,8	11,2	11,4	—	—

Die Stickstoffgehalte der so gewonnenen Zellstoffnitrate sind aus Tabelle 3 zu ersehen. Entsprechend der allgemeinen Beobachtung, daß unter gleichen Nitrierbedingungen Zellstoff etwas geringeren Stickstoffgehalt annimmt als Baumwolle, liegen die ermittelten Stickstoffgehalte der Zellstoffe um etwa 0,2—0,3% niedriger als für die zum Vergleich herangezogene Baumwolle. Es hat den Anschein, als ob der Natronzellstoff (Altdamm-Stahlhammer) in dieser Hinsicht noch etwas weniger günstig gestellt sei als der Sulfitzellstoff. Beiläufig bemerkt, tritt die verhältnismäßig weiche und spröde Beschaffenheit des Zellstoffes (Sacrau vom 4./6. 1917, und Feldmühle) sehr deutlich auch in den nitrierten Präparaten hervor. Die Ausbeuten aus 100 Teilen Zellstoff bewegten sich bei Schießbaum-

Tabelle IV.

Viscosität von Kollodiumwolle.

1 prozentige Lösung in Ätheralkohol (2:1).

Nr.	Zellstoff	1. Bestimmung		2. Bestimmung		3. Bestimmung	
		nach Tagen	Viscositätskoeffizient	nach Tagen	Viscositätskoeffizient	nach Tagen	Viscositätskoeffizient
1.	Sacrau v. 4./6. 1917	10	195,3	21	153,8	41	146,9
2.	Schles. Papierfabrik Filiale Jannowitz	5	133,3	18	120,8	40	105,5
3.	Waldhof . . . . .	11	85,6	23	85,7	42	86,6
4.	Rathsdamnitz . .	5	72,4	19	59,9	40	62,1
5.	Sacrau . . . . .	10	51,9	21	51,9	41	45,1
6.	Costheim . . . . .	3	50,2	16	47,6	39	42,0
7.	Feldmühle . . . . .	3	25,8	17	23,1	39	22,6
8.	Altdamm-Stahlhammer . . . . .	3	8,5	16	8,2	39	8,0

wolle um 164 mit dem Maximum von 172 (Feldmühle) und dem Minimum von 161 (Waldhof, Rathsdamnitz), bei Kollodiumwolle um 154, mit dem Minimum von 150 (Altdamm-Stahlhammer, Rohbaumwolle).

In den Tabellen 4 und 5 sind die Viscositäten der nitrierten Zellstoffe niedergelegt und zwar in Tabelle 4 für Kollodiumwolle, die in Äther-Alkohol gelöst war, und in Tabelle 5 für Schießwolle, in Aceton gelöst. Die hoch viscosen Äther-Alkohollösungen verminderten ihre Viscosität durch Stehen in nicht unerheblichem Grade, und auch für die Acetonlösungen scheint dies Geltung zu haben. Für die weniger viscosen Lösungen trifft dagegen die in der Literatur (Piest a. a. O.) vertretene Ansicht zu, daß derartige Lösungen in kurzer Zeit noch keine Viscositätsänderung erkennen lassen. Die Reihenfolge der

<sup>5)</sup> Vgl. Mitteilungen der Zentralstelle Neubabelsberg, Heft 2 [1900] und Heft 3 [1902]: W. Will, Untersuchungen über die Stabilität von Nitrocellulose.

Tabelle V.  
Viscosität von Schießwolle.  
1 prozentige Lösung in Aceton.

Nr.	Zellstoff	1. Bestimmung		2. Bestimmung	
		nach Tagen	Viscositätskoeffizient	nach Tagen	Viscositätskoeffizient
1.	Sacrau vom 4./6. 1917	11	758,5	30	754,8
2.	Schles. Papierfabrik, Filiale Jannowitz	8	399,8	28	363,3
3.	Waldhof	12	178,4	31	179,4
4.	Rathsdamnitz	9	163,8	29	159,5
5.	Sacrau	10	158,8	29	144,3
6.	Costheim	7	109,6	26	102,2
7.	Feldmühle	7	67,6	26	63,4
8.	Altdamm-Stahlhammer	7	18,3	22	17,7

Zellstoffe, geordnet nach fallenden Viscositätskoeffizienten, ist in beiden Lösungsmitteln genau die gleiche. Eine nur unwesentliche Verschiebung erfährt die Reihenfolge in Tabelle 6. Diese Übersicht bezieht sich auf die Viscosität einer Mischung aus 3 Gewichtsteilen Schießwolle auf 1 Gewichtsteil Kollodiumwolle in 10%iger Acetonlösung. Die Viscosität solcher verhältnismäßig sehr dicken Flüssigkeiten mußte in etwas anderer Weise ermittelt werden, und zwar indem man eine 8 g schwere Glaskugel durch die Flüssigkeit hindurchfallen ließ und die Fallzeiten für bestimmte Fallhöhen anmerkte<sup>6)</sup>.

Tabelle VI.  
3 g Schießwolle, 1 g Kollodiumwolle  
in Aceton (10% ige Lösung).

Zellstoff	Fallzeit	
	Min.	Sek.
Schlesische Papierfabrik, Filiale Jannowitz	192	3
Sacrau vom 4./6. 1917	107	43
Rathsdamnitz	85	52
Sacrau	77	6
Waldhof	32	22
Costheim	18	57
Feldmühle	4	11
Altdamm	1	32

Wenn man sich nunmehr das in den Tabellen niedergelegte Zahlenmaterial daraufhin ansieht, ob und inwieweit ein Parallelismus der Viscosität des Zellstoffes im unnitrierten Zustande mit derjenigen desselben Zellstoffes im nitrierten Zustande erkennbar wird, so kommt man zu einer Verneinung der eben gestellten Frage. Beispielsweise steht das Erzeugnis der Schlesischen Papierfabrik Jannowitz als unnitrierter Zellstoff in der Reihenfolge der absteigenden Viscositäten fast untenan, als Zellstoffnitrat aber fast obenan. Der Zellstoff der Fabrik Feldmühle verhält sich nahezu umgekehrt. Der Natronzellstoff Altdamm-Stahlhammer nimmt als unnitrierter Zellstoff eine Mittelstellung in der Viscosität ein, als Nitrat ist er durchweg der dünnflüssigste. Sowohl die Schießwolle als auch die Kollodiumwolle des Natronzellstoffes sind so ungewöhnlich dünnflüssig, daß ein verhältnismäßig großer Abstand sie von dem nächst dünnflüssigen Sulfitzellstoff trennt; gleichwohl unterscheidet sich die Viscosität des nicht nitrierten Natronzellstoffes kaum merklich von derjenigen eines nicht nitrierten Sulfitzellstoffes und auch der nicht nitrierten Rohbaumwolle.

Wenn es zutrifft, daß die Verwendbarkeit eines Zellstoffes für die Pulverfabrikation wesentlich davon abhängt, in welchem Grade das daraus erzeugte Zellstoffnitrat, im besonderen die Kollodiumwolle, in der Gelatinierflüssigkeit mehr oder weniger viscos ist, dann hat der Viscositätsgrad desselben Zellstoffes in Kupferoxydammoniaklösung, nach dem Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen zu urteilen, keine entscheidende Bedeutung für die Frage seiner Brauchbarkeit, und es kann eine Viscositätsbestimmung für Zellstoff, wie sie von technischer Seite vorgeschlagen wurde, nicht

als geeignete Prüfungsmethode angesehen werden, um danach die Abnahmefähigkeit eines Zellstoffes zu beurteilen. Wenn aber die Viscosität des Zellstoffes in Kupferoxydammoniak parallel geht mit der Verarbeitbarkeit der Pulverpaste, mit ihrer Geschmeidigkeit, Neigung zum Reißen und ähnlichen Erscheinungen, dann würde eine solche Bestimmung immer noch Wert als Abnahmebedingung für Nitrierzellstoff besitzen. Der Entscheidung dieser letzteren Frage galten die weiteren Versuchsanordnungen.

Wie bereits oben erwähnt, steht der Zellstoff der Schlesischen Papierfabrik Jannowitz (vgl. Diagramm I und II, Tabelle 4 und 5) als noch nicht nitriertes Präparat in der Viscositätsreihe fast untenan, als Nitrat (Kollodiumwolle oder Schießwolle) fast obenan; mit dem Zellstoff Feldmühle verhält es sich nahezu umgekehrt. Von beiden Zellstoffen wurden mit gleichen Mischsäuren unter genau gleichen Nitrierbedingungen größere Mengen sowohl von Kollodiumwolle als auch von Schießwolle hergestellt, diese Zellstoffnitrate im Verhältnis 1:3 miteinander gemischt, und das Gemenge mit Hilfe von Äther-Alkohol gelatiniert. Zur Kontrolle der Walz- und Proßarbeit wurde ein Gegenversuch mit erprobter Schießwolle der Pulverfabrik Rottweil unter genau gleichen Bedingungen durchgeführt. Alle drei Schießwollmuster ließen sich zu gut durchgelatinierten Blättern auswalzen, aus denen dünne Pulverstreifen von in frischem Zustande 0,29 mm Dicke und 2 mm Breite gepreßt wurden.

Die Geschmeidigkeit der so gewonnenen Pulverstreifen im frischen, etwas angetrockneten und ganz trockenen Zustande war in allen drei Fällen eine praktisch hinreichende. Unterschiede in der Verarbeitbarkeit zeigten sich insofern, als das Pressen der besser gemahlten Rottweiler Nitrocellulose leichter vonstatten ging als bei den in einem kleinen Versuchsholländer gemahlten, nicht von Knötchen befreiten Nitrocellulosemustern der geprüften Zellstoffe. Ein Parallelismus der Walzbarkeit der Pulvermasse oder der Geschmeidigkeit der Pulverstreifen mit der Viscosität war nicht nachweisbar, weder mit der Viscosität des nicht nitrierten Zellstoffes in Kupferoxydammoniak, noch mit der Viscosität des nitrierten Zellstoffes in Aceton (als Schießwolle) oder in Äther-Alkohol (als Kollodiumwolle sowie als Mischung von Kollodiumwolle mit Schießwolle). Es ist bemerkenswert, daß ungeachtet so großer Unterschiede in den Viscositäten der miteinander verglichenen Zellstoffe und ihrer Nitrate nur belanglose Unterschiede in der Verarbeitbarkeit der entsprechenden Pulverpasten aufgetreten sind. Geschmeidigkeit und Viscosität der Pulvermasse gehen hiernach nicht miteinander parallel.

### III. Schlußfolgerung.

Der Vorschlag einer Viscositätsbestimmung für Zellstoff als ergänzende Abnahmevorschrift zu den bisherigen Bedingungen erscheint somit nicht genügend durch die tatsächlichen Beziehungen zwischen den in Frage kommenden Faktoren gestützt. Es hat sich gezeigt, daß die Viscositäten innerhalb einer und derselben Zellstoffmasse außerordentlichen Schwankungen unterworfen sein können, dann aber auch, daß sie keine Anhaltspunkte dafür bieten, ob der Zellstoff in seiner Durchschnittsmasse sich für die Pulverfabrikation eignet oder nicht. Die Verarbeitbarkeit einer aus Zellstoff gefertigten Pulvergelatine hängt zum mindesten von noch weiteren Umständen ab als der Viscosität des Zellstoffes oder seines Nitrats. Ein wichtiger Umstand scheint z. B. der Grad der Mahlung des nitrierten Zellstoffes zu sein.

[A. 24.]

## Zur Neugestaltung des Chemieunterrichts an den höheren Schulen.

(Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Prof. Alfred Stock in Berlin-Dahlem.)

Von PAUL DIERGART in Bonn.

(Eingeg. 17./3. 1919.)

### 1. Bemerkung zu einer Stelle des genannten Aufsatzes.

Im diesjährigen Aufsatzteil der Zeitschrift S. 200—203 und S. 209 bis 211 hat Herr Alfred Stock dies Thema einer eingehenden Betrachtung unterzogen. Die Frage wird dort von vielen Gesichtspunkten aus besprochen, so daß dem Leser im allgemeinen ein abgerundetes Urteil vor Augen geführt wird. S. 210 heißt es: „Nicht kleinliches Einzelwissen, Schmelzpunkte, Krystallwassergehalt, historische Daten sind das Wichtige, sondern das Verständnis für das Wesen, die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen, die Bedeutung der Chemie“, Ausführungen, denen bedingungslos zugestimmt werden muß. Geschichtliche Daten, meist das einzige, wenn überhaupt geschichtlich gefragt wird, sind natürlich das Skelett, an dem die

<sup>6)</sup> Zur Frage der Messung der Viscositäten hochviscöser Flüssigkeiten siehe auch S. E. Sheppard, J. Ind. Eng. Chem. 9, 523 [1917]; Chem. Zentralblatt 1918, I, 408; H. Schwarz, Kunststoffe 3, 135 [1913]; H. Nishida, ebenda 4, 81 [1914].