

4. Aus den verschiedentlich durchgeführten Bestimmungen der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit für den Kammerprozeß, welche eine höhere Reaktionsordnung als 1 ergeben, ergibt sich zwingend, daß die Geschwindigkeit der gesamten Kammerreaktion zwar in erster Linie durch die Absorptionsgeschwindigkeit von SO_2 und nitrosen Gasen in der Kammerflüssigkeit gegeben ist,

daß aber die Reaktion in der flüssigen Phase mit einer endlichen Geschwindigkeit verläuft.

Es ist zu erwarten, daß die kinetische Prüfung der einzelnen aufgezeigten Reaktionsmöglichkeiten eine Entscheidung über die Vorgänge, welche im Kammer-System vor sich gehen, gestatten wird. [A. 96.]

Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Herstellung stabiler Trinitrocellulose (III)¹⁾.

Von Prof. Dr. KURT HESS und Dr. CARL TROGUS,
Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin, Abt. Heß.

(Eingeg. 19. August 1931.)

Unsere Kenntnisse über die Vorgänge bei der Nitrierung von Cellulosefasern durch Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemische beziehen sich im wesentlichen auf die Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung des Nitriergemisches und dem Stickstoffgehalt der nitrierten Fasern. Nach Berl sind diese Beziehungen in ihrer Gesamtheit der Ausdruck eines Estergleichgewichtes zwischen Nitriergemisch und Fasern, das sich nach den Vorstellungen der Ambrosius-Schule u. a. im Sinne permutoider Reaktionsweise einstellt.

Die Heranziehung röntgenographischer Untersuchungsmethoden bietet die Möglichkeit, die feinaulichen Änderungen während der Nitrierung zu verfolgen und dadurch unsere Kenntnis über den Nitriervorgang wesentlich zu erweitern. Das in den letzten Jahren erschlossene Röntgendiagramm der Trinitrocellulose gestattet es im besonderen, die Änderungen des Faserbaues sowohl während der Nitrierung als auch während der Nachbehandlungsoperationen (Stabilisierung) röntgenographisch zu verfolgen. So wurde unlängst gezeigt²⁾, daß sich beim Nitrieren von natürlicher Cellulose mit den technisch gebräuchlichen Nitriergemischen aus Salpetersäure und Schwefelsäure in der Nitriersäure eine Nitrocellulose bildet, die sich im Gitterbau von der mit Wasser säurefrei gewaschenen und der mit den üblichen Stabilisierungsverfahren nachbehandelten Trinitrocellulose erheblich unterscheidet. Während die nitriersäurefeuchten Fasern im Diagramm fast keine Interferenzen zeigen, beobachtet man bei mit Wasser säurefrei gewaschenen Fasern ein unscharfes Faserdiagramm. Erst nach ausgiebigem Stabilisieren durch sehr langes Kochen mit Wasser oder durch Kochen mit 50%iger Essigsäure bzw. mit Alkoholen (Methanol oder Äthanol u. a.) zeigen die nitrierten Fasern das von Náray Szabó und Susich erstmalig beschriebene Faserdiagramm der Trinitrocellulose. Die auffallende Verschärfung der Interferenzen sowie das Auftreten neuer Interferenzen bzw. das Verschwinden von Interferenzen im Verlauf der Stabilisierung legte die Folgerung nahe, daß es sich bei der Stabilisierung um eine Art Rekristallisation handelt, deren Verlauf durch chemische Vorgänge beeinflusst wird.

Die weitere Verfolgung der Erscheinung ließ erkennen, daß sich die früher beschriebenen Änderungen im Röntgendiagramm mit den Nitrierbedingungen (Salpetersäurekonzentration, Schwefelsäurekonzentration, Wassergehalt, Nitrierdauer und Nitriertemperatur) verschieben. Im folgenden wird zunächst über den Einfluß des Verhältnisses $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HNO}_3}$ in der Nitriersäure, bei Gegenwart nur geringer Mengen Wasser, konstanter Nitrierdauer und konstanter Temperatur berichtet.

Zur Nitrierung wurde lufttrockene natürliche Ramiefaser (technisch gebleicht, H_2O -Gehalt 6,2%, Flottenverhältnis 1:100) in die in Tabelle 1 angegebenen Gemische aus Schwefelsäure ($d_{15^\circ} = 1,8415$) und Salpetersäure ($d_{15^\circ} = 1,52$) 16 h lang bei $0-2^\circ$ eingelegt. Nach der Reaktion wurde das Nitriergut leicht abgepreßt, mit Eiswasser $\frac{1}{2}$ h durchgerührt, mit Leitungswasser 16 h gewaschen und durch 2mal 3ständiges Kochen mit Methanol (Flottenverhältnis 1:100) auf dem Wasserbade stabilisiert.

Die Kurve in Abb. 1 gibt den Stickstoffgehalt von Reaktionsprodukten nach 16ständiger Nitrierdauer bei einer Nitriertemperatur von $0-2^\circ$ in Abhängigkeit von dem Salpetersäuregehalt in Gemischen aus Salpetersäure ($d_{15^\circ} = 1,52$) und Schwefelsäure ($d_{15^\circ} = 1,8415$) wieder.

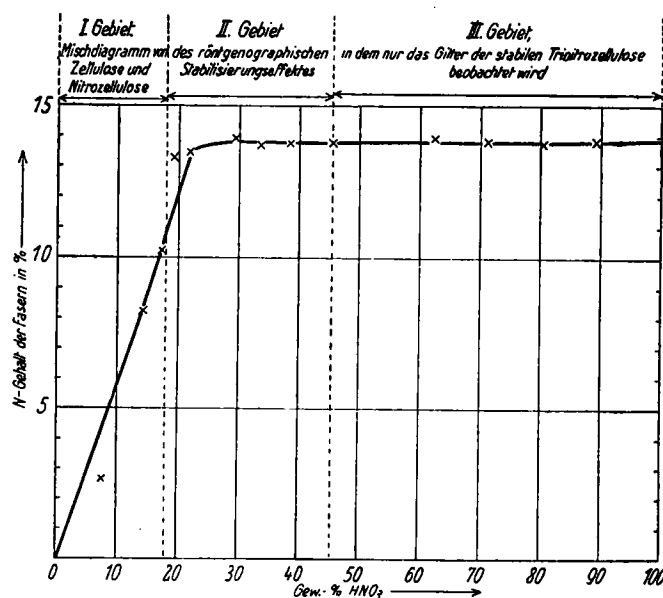


Abb. 1.

Dabei fällt zunächst auf, daß der Stickstoffgehalt bei hohem Schwefelsäuregehalt — etwa proportional der Schwefelsäurekonzentration ansteigend — erheblich unter dem Grenzwert für Trinitrat (14,14%) bleibt.

Diese Feststellung steht in einem gewissen Gegensatz zu der Auffassung, daß die Rolle der Schwefelsäure bei der Nitrierung auf die Bindung von Wasser in dem Sinne beschränkt ist, daß sich mit zunehmender Wasserbindung (steigende Schwefelsäurekonzentration) das Estergleichgewicht bei der Nitrierung zugunsten höherer Stickstoffzunahme verschiebt³⁾. Von einer Salpetersäurekonzentration von 25 Gew.-% ab hat der Stickstoffgehalt die Maximalhöhe erreicht und bleibt bei weiterer Erhöhung der Salpetersäurekonzentration praktisch konstant.

¹⁾ I. Mitteilung Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 278 [1931].

II. Mitteilung a. a. O. im Druck.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 278 [1931].

³⁾ Heß, Chemie der Cellulose, S. 355.

Der Verlauf der Kurve wird verständlich, wenn man berücksichtigt, das es sich in den Nitrierungsprodukten um Reaktionsprodukte handelt, die aus einer heterogen verlaufenden Reaktion⁴⁾ hervorgegangen sind und demzufolge noch keine Reaktionsendprodukte darstellen. Im Gegensatz zu der bisher üblichen Vorstellung hat sich nämlich herausgestellt, daß die Nitrierung ebenso wie zahlreiche, im Faserverband sich abspielende Reaktionen der Cellulose keine permutoid verlaufende Reaktion ist, sondern gemäß einer von der Oberfläche der Micelle nach Maßgabe der Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsmittels durch die bereits umgesetzten Celluloseschichten der Micelle in das Innere des Micells fortschreitende Reaktion darstellt.

In diesem Sinne gibt die Kurve der Abb. 1 nicht die Lage eines Estergleichgewichtes zwischen Cellulose- und Salpetersäure in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer wieder, sondern den nach 16stündiger Reaktionsdauer erreichten Reaktionsfortschritt in Abhängigkeit von den Nitrierbedingungen. Die in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration auftretenden Unterschiede im Stickstoffgehalt der Reaktionsprodukte stellen demnach nur ein Maß für die Verschiedenheit der Bildungsgeschwindigkeit (die nicht mit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit identisch ist) der Trinitrocellulose in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen dar.

Wenn auch der präparative Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung durch einen zeitlichen Querschnitt durch das vorliegende System noch erbracht werden muß⁵⁾, so ergibt sich die Richtigkeit der Vorstellung eindeutig aus der röntgenographischen Untersuchung der der Kurve in Abb. 1 entsprechenden Nitrierungsprodukte.

Die röntgenographische Untersuchung führte zu den in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnissen. Daraus geht hervor, daß man in der Kurve der Abb. 1 drei verschiedene Gebiete unterscheiden muß (in der Abb. mit I, II und III gekennzeichnet).

Im Gebiet I beobachtet man im Röntgenbild noch die Interferenzen unangegriffener Cellulose neben denen der Nitrocellulose, die mit steigender Salpetersäurekonzentration in der Nitriersäure in steigendem Maße deutlich werden. Dies beweist, daß tatsächlich im

⁴⁾ K. Heß, C. Trogus, G. M. Abdel Shaid, W. Osswald, W. Schön, H. J. Engelbrecht und E. Thilo, Ztschr. physikal. Chem. (B) 1931, im Druck.

⁵⁾ Für andere im Faserverband ablaufende Reaktionen der Cellulose konnte dieser präparative Beweis bereits erbracht werden (K. Heß u. Mitarbeiter, l. c.).

ansteigenden Ast der Kurve eine unvollständige Nitrierung im Sinne einer heterogenen Reaktion erfolgt.

Gebiet II umfaßt das Intervall der Salpetersäurekonzentration, in dem die früher beschriebenen Erscheinungen des röntgenographischen Stabilisierungseffektes (Rekristallisation) beobachtet werden.

Im Gebiet III entsteht bereits in der Nitriersäure eine Nitrocellulose, die das Röntgendiagramm der stabilen Nitrocellulose zeigt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß bereits durch Wahl der Nitrierbedingungen während der Nitrierung Änderungen in der Feinstruktur der Nitrierungsprodukte schon in der Nitriersäure auftreten, die unter anderen Nitrierbedingungen erst während des Stabilisierungsvorganges zustande kommen. In einer a. a. O. erscheinenden Mitteilung wird auf Grund von refraktometrischen Messungen und einer präparativen Untersuchung der Nachweis geführt, daß in den nitrierten Fasern durch eine Nebenwirkung des Nitriergemisches auf Cellulose bzw. auf Nitrocellulose eine mit heißem Alkohol und anderen Flüssigkeiten extrahierbare Substanz in um so größerer Menge entsteht, je höher die Schwefelsäurekonzentration der Nitriersäure ist. Durch Entfernung dieser Substanz werden die Fasern stabil. Danach müssen für die Stabilisierung nitrierter Fasern mindestens zwei Vorgänge berücksichtigt werden:

1. Rekristallisation,
2. Entfernung von Celluloseabbauprodukten.

Zur Beurteilung des Zusammenhanges zwischen dem röntgenographischen Stabilisierungseffekt (Rekristallisation) und der Entfernung der die Stabilisierung beeinflussen den Fremdschubstanz ist zu berücksichtigen, daß die Rekristallisation der Nitrocellulose im Faserverband bereits nachweisbar ist, bevor die die Stabilität bedingende Fremdschubstanz völlig entfernt ist. Unterwirft man aber unvollkommen stabilisierte, aber bereits rekristallisierte Nitrofasern einer erneuten Stabilisierung, z. B. durch Kochen mit Methanol, so zeigt sich, daß sich derartige Fasern auffallend schnell stabilisieren lassen. Es war daher zu erwarten, daß die im Bereich III entstehenden Nitrierungsprodukte ebenfalls leicht zu stabilisieren sind. Diese Erwartung ist durch die Versuche vollkommen bestätigt worden.

Der beobachtete Röntgeneffekt und die betreffende Fremdschubstanz sowie die Stabilität der Fasern stehen also in einem engen Zusammenhang zueinander. Möglicherweise besteht dieser Zusammenhang darin, daß im Gebiete II die in der Faser gleichmäßig verteilte Fremdschubstanz infolge des Rekristallisationsprozesses in den

Tabelle 1.

Abhängigkeit von Stickstoffaufnahme und Röntgenbild von der Zusammensetzung der Nitriersäure und der Stabilisierung.

| Versuchs-Nr. | Gew. % HNO ₃ im Nitrier-gemisch | Röntgenbild in Nitriersäure aufgenommen | mit Wasser säurefrei gewaschene Faser (instabil) | | durch Kochen mit Methanol stabilisiert (2×3 h) | | Bemerkungen |
|--------------|--|--|--|--|--|---|---|
| | | | % N | Röntgenbild | % N | Röntgenbild | |
| 1 | 7,63 | Cellulose | — | — | 2,66 | Cellulose | Gebiet unvollständiger Nitrierung |
| 2 | 14,3 | Cellulose | 8,94 | Cellulose + A ₀ von | 8,24 | Cellulose | |
| 3 | 17,25 | Cellulose | 9,71 | Trinitrocellulose | 10,23 | + Nitrocellulose | |
| 4 | 19,25 | fast keine Interferenzen erkennbar | 12,13 | Diagramm der instabilen Trinitrocellulose (A ₂ vorh.) | 13,30 | Diagramm der stabilen Trinitrocellulose | Gebiet d. röntgenograph. Stabilisierungseffekt. (entspr. etwa d. technischen Nitrierbedingung.) |
| 5 | 21,75 | | 13,50 | | 13,42 | | |
| 6 | 29,40 | | — | | 13,94 | | |
| 7 | 33,40 | | 14,0 | | 13,62 | | |
| 8 | 38,50 | A ₀ von Trinitrocellulose vorh. | 13,76 | (A ₂ schwach) | 13,77 | | |
| 9 | 45,4 | | — | | 13,83 | | |
| 10 | 55,4 | | — | | — | | |
| 11 | 62,5 | | 13,76 | Diagramm der stabilen Trinitrocellulose | 13,99 | | |
| 12 | 71,2 | Trinitrocellulose | — | | 13,82 | | |
| 13 | 80,5 | | — | | 13,76 | | |
| 14 | 89,3 | | — | | 13,85 | | |

intermicellaren Räumen bzw. an der Micelloberfläche angereichert wird und dadurch leichter entfernbar ist.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß im Gebiet II infolge der hohen Schwefelsäurekonzentration die Bildungsgeschwindigkeit der Fremdschubstanz begünstigt wird.

Die die Stabilisierung erschwerende Wirkung der Schwefelsäure in den Nitriergemischen läßt sich durch Ersatz der Schwefelsäure durch geeignete andere Säuren völlig beseitigen. So erhält man mit Nitriergemischen aus Salpetersäure und Essigsäure^{a)} ohne weitere Nachbehandlung Fasern, die sich nach der Bergmann-Junkschens Stabilitätsprobe als vollkommen stabil erweisen.

Vergleicht man die in der Technik üblichen Nitrierbedingungen mit den vorangehenden Ergebnissen, so ergibt sich, daß die für technische Zwecke optimalen Nitrierbedingungen in das Gebiet II der Abb. 1 fallen.

^{a)} Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 405 [1931].

Offenbar spielen bei der Wahl der technischen Nitrierbedingungen neben der Nitriergeschwindigkeit wirtschaftliche Gesichtspunkte, namentlich in bezug auf den Preis der Salpetersäure, eine wesentliche Rolle. Die technischen Nitrierbedingungen liegen im ersten Teil des Bereiches II, also nahe der Grenze, bei der die Nitrierung in angemessenen Zeiten noch praktisch vollständig verläuft, und bei der der größtmögliche Teil der wertvolleren Salpetersäure durch die wohlfeilere Schwefelsäure ersetzt werden kann. Aus den obigen Versuchen geht hervor, daß in diesem Reaktionsbereich die nachfolgende Stabilisierung wesentlich schwieriger ist als im Gebiet III, so daß ein Teil der Ersparnis an Salpetersäure im Gebiet II gegenüber Gebiet III durch einen größeren Aufwand an Kosten durch die schwierige Stabilisierung im Gebiet II ausgeglichen wird.

Es wird zu untersuchen sein, ob das wirtschaftliche Optimum bei der heutigen technischen Entwicklung noch im Gebiet II liegt. [A. 149.]

Über Bambuslignin.

Von B. RASSOW und R. LÜDE^{*)},

Technologische Abteilung des Laboratoriums für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 5. September 1931.)

Von den tropischen Faserstoffen, die besonders in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen haben, hat man den grasartigen Bambusgewächsen das größte Interesse entgegengebracht. Glaubt man doch in ihnen, die sich in mehr als 500 Spielarten gliedern, den zukünftigen Ersatzrohstoff zur Zellstoffherzeugung gefunden zu haben¹⁾.

Unter den Pionieren auf diesem Gebiete trat vor allen W. Raitt in Indien hervor, dessen jahrelange Versuche über die Verwendung von Bambus als Papierrohstoff in dem soeben erschienenen Buche *Bambuszellstoff*²⁾ zusammengefaßt sind, obgleich schon lange, bevor unser heutiger Halbstoff für Papier erzeugt wurde, Japan und China die Bambusfaser zur Herstellung von Papier benutzten.

Von weiteren Forschungsarbeiten seien nur die von W. Schmeil³⁾, C. G. Schwalbe⁴⁾ und E. Haussecker⁵⁾ genannt.

Für unsere Untersuchungen über das Lignin sahen wir den schnellwüchsigen Bambushalm als ein geeignetes Ausgangsmaterial an, da sein Lignin bei Auswahl entsprechender Halme die Gewähr bot, noch sehr jung und dabei durch die sonst mit fortschreitendem Alter zunehmenden Kondensations- und Polymerisationerscheinungen möglichst wenig verändert zu sein; erschien es doch von besonderem Interesse, ein dem Grundtypus der Ligninsubstanzen noch sehr nahestehendes Lignin zu fassen. Als einen weiteren Vorteil betrachten wir die Art Mittelstellung des Bambuslignins zwischen dem Lignin einjähriger Gräser und dem der Laub- und Nadelhölzer.

^{*)} Vgl. die Inauguraldissertation von Reinh. Lude, Leipzig 1931.

¹⁾ Für die Herstellung von Papierstoff aus Bambus sind erst kürzlich in Japan drei große Fabriken in Betrieb genommen worden; 1 acre Land soll gegen 50 t Stoff liefern. Zellstoff u. Papier 10, 670 [1930].

²⁾ Veröffentlichungen auf Veranlassung der Regierung von Indien als Band 14 der Serie „Papierstoff“, Calcutta 1929.

³⁾ W. Schmeil, Bambus als Papierrohstoff, Zellstoff u. Papier 1, 153, 189, 210 [1921].

⁴⁾ Papierfabrikant 27, 211, 315 [1929].

⁵⁾ Ebenda 27, 629 [1929].

Allgemeiner Teil.

Die Ursachen der unterschiedlichen Forschungsergebnisse.

Bei der Mannigfaltigkeit der Forschungsergebnisse über Konstitution und chemische Zusammensetzung der nach verschiedenen Methoden abgetrennten Ligninpräparate, denen man bei der Durchsicht der Literatur begegnet, muß man einmal die eine Variabilität der Naturstoffe verursachenden klimatischen wie geologischen Einflüsse berücksichtigen und dann die überaus große Empfindlichkeit dieser aus komplizierten Atomgruppen zusammengesetzten hochmolekularen Gebilde. Da das Lignin sich im allgemeinen von der Cellulose nur mit chemisch stark wirksamen Mitteln abtrennen läßt, so sind trotz größter Vorsicht Veränderungen im Molekülbau nicht zu vermeiden, abgesehen von den Zufälligkeiten seiner chemischen Veränderlichkeit bei der Isolierung. So erklären sich auch die wenig erfolgreichen Bemühungen, das sogenannte „genuine“ Lignin zu fassen, wie das in seinem natürlichen Vorkommen befindliche Lignin auch genannt wird. Hierzu kommt noch, daß von dem Augenblick an, da einer Pflanze durch Absägen oder Abschneiden ihre Lebensfähigkeit genommen wird, im Organismus Veränderungen chemischer wie physikalischer Natur vor sich gehen können. Umfang und Stärke dieser Veränderungen werden wiederum abhängig sein von der Dauer der Lagerung des Holzes bis zu seiner Aufarbeitung. Nicht unerheblich werden auch die Unterschiede sein, die durch das verschiedene Alter der jeweils verwendeten Hölzer hervorgerufen werden und die sich dann in der Zusammensetzung und Reaktionsfähigkeit der Ligninpräparate recht auffällig äußern. Sie müssen besonders groß sein zwischen dem Lignin der einjährigen Gräser und dem der vieljährigen Laub- und Nadelhölzer. Gerade die große Wahrscheinlichkeit, die für eine Annahme dieser Überlegung spricht, veranlaßte uns, mit dem Bambuslignin, als einem Junglignin, die nachfolgenden Untersuchungen auszuführen.

Die Entwicklungsgeschichte des Lignins.

Über die Entstehungsursache des Lignins und seine Weiterbildung in der Pflanze läßt sich schon deshalb