

Über die Beeinflussung der Brechung von Flüssigkeitsgemischen durch Nitrocellulose verschiedener Stabilität.

III. Mitteilung zur Kenntnis des Stabilisierungsvorganges¹⁾.

Von T. TOMONARI, C. TROGUS und K. HESS,

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Heß, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 21. September 1931.)

Fortsetzung u. Schluß aus Heft 5, S. 104

C. Isolierung einer nitrocellulosefremden Substanz aus der Stabilisierungsflüssigkeit, die deren Brechungsverhältnisse stark beeinflusst.

Die Entscheidung zwischen den beiden oben genannten möglichen Ursachen (zwei verschiedene Modifikationen von Nitrocellulose oder Beimengung einer die Stabilität bzw. die Brechungsbeeinflussung verursachenden Fremdschubstanz) konnte dadurch getroffen werden, daß aus den Stabilisierungsflüssigkeiten eine Substanz isoliert werden konnte, die die Brechungsverhältnisse der Flüssigkeitsgemische bei Gegenwart stabiler Nitrocellulose in quantitativ gleicher Weise beeinflusst wie die instabile Nitrocellulose.

Zur Isolierung der Fremdschubstanz wurden 50 g Nitrocellulose unter den gleichen Bedingungen wie Präparat 5 in Tab. 5 dargestellt und nachbehandelt, und dann 5 h mit Methanol am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abtrennen der faserigen Nitrocellulose hinterließ die Stabilisierungsflüssigkeit beim Eindunsten im Vakuum bei Raumtemperatur einen schwach gelblich gefärbten pulverigen Rückstand, der zur weiteren Reinigung mehrmals aus Methanol umgelöst wurde (Abscheidung aus der Lösung nach Konzentrierung bei Zimmertemperatur). Ausbeute 1% der verwendeten Nitrocellulose. Die Substanz wurde vor der Analyse bei 40–50° und 15 mm über P_2O_5 bis zur Konstanz getrocknet.

933 mg Subst.: 3,500 mg CO_2 ; 1,570 mg H_2O ; 0,499 mg Asche.
133 mg Subst.: 2,805 mg CO_2 ; 1,290 mg H_2O ; 0,403 mg Asche.
— 3,121 mg Subst.: 2,445 mg $BaSO_4$. — 4,870 mg Subst.: 3,715 mg $BaSO_4$. — 3,488 mg Subst.: 0,206 cm³ N (762/20°). — 5,070 mg Subst.: 0,292 cm³ N (762/22°). — 16,951 mg Subst.: 3,004 mg AgJ.

Gefunden: % C 24,27; 24,42. — % H 4,47; 4,61. — % Asche 12,69; 12,86. — % S 10,76; 10,48. — % N 6,90; 6,68. — % OCH_3 2,34.

Die Analysenzahlen deuten darauf hin, daß in den Präparaten eine Substanz vorliegt, in der auf 2 C_6 -Gruppen 3 NO_2 - und 2 SO_3 -Gruppen enthalten sind. Wir weisen aber ausdrücklich darauf hin, daß die chemische Einheitlichkeit der Präparate zweifelhaft ist.

Das Präparat wird in der Kälte von Aceton, Methanol und Mischungen dieser Flüssigkeiten bis zu etwa 0,6% klar gelöst. In Wasser ist die Substanz unlöslich, in 2%iger Natronlauge etwas löslich.

In der Abb. 7 ist das Ergebnis der Beeinflussung der Brechungsindizes der Gemische von Aceton-Methanol durch Gegenwart der gewonnenen Fremdschubstanz wiedergegeben. Der Vergleich von Abb. 7 mit der oberen Kurve in Abb. 5 zeigt praktisch vollständige Identität. Die Unterschiede der Brechungsindizes bei stabiler und instabiler Trinitrocellulose werden demnach sicher durch die isolierte Substanz hervorgerufen.

In Abb. 8 ist die Abhängigkeit der Brechungsindizes von Methanol-Aceton-Gemischen durch die Fremdschubstanz (F_R^{II}) in Abhängigkeit von der Fremdschubstanzkonzentration wiedergegeben. Es geht daraus

hervor, daß in Übereinstimmung mit der oben gezogenen Folgerung, nach der die Fremdschubstanz nur

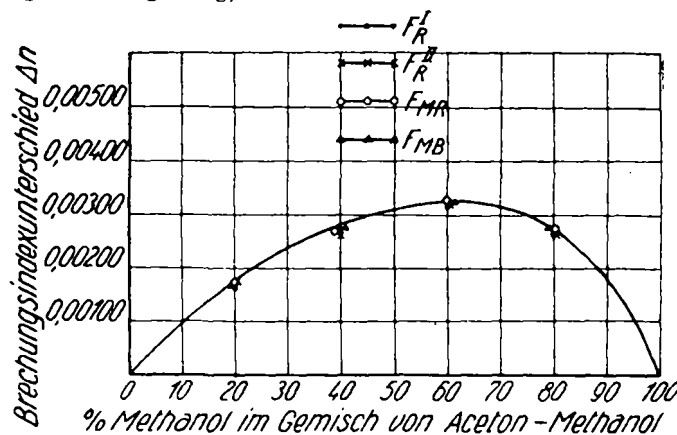


Abb. 7.

Δn von Gemischen aus Aceton-Methanol bei Gegenwart der aus der Stabilisierungsflüssigkeit isolierten Fremdschubstanz. Fremdschubstanzkonzentration = 0,013%. Es bedeuten:

F_R und F_R^{II} Fremdschubstanz aus instabiler Nitroramie, entsprechend Präparat Nr. 5 in Tabelle 5.

F_{MR} Fremdschubstanz aus instabiler mercerisierter Nitroramie, dargestellt wie Präparat Nr. 5 in Tabelle 5.

F_{MB} Fremdschubstanz aus instabiler mercerisierter Nitrobaumwolle, dargestellt wie Präparat Nr. 5 in Tabelle 5.

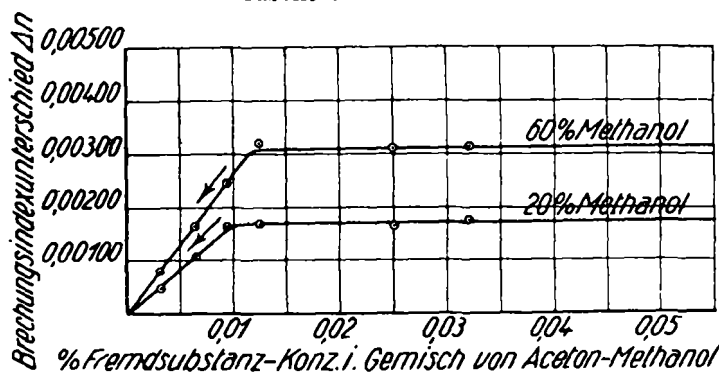


Abb. 8.

Abhängigkeit von Δn bei Aceton-Methanol-Gemischen von der Menge Fremdschubstanz F_R^{II} .

eine geringe echte Löslichkeit besitzt, sich die Beeinflussung der Brechungsindizes der Gemische Aceton-Methanol bis herab zu Fremdschubstanzkonzentrationen von 0,012% als konstant erweist. Unterhalb dieser Konzentration ist die Beeinflussung der Brechungsindizes innerhalb der Meßgenauigkeit proportional der Konzentration der Fremdschubstanz.

Zur Feststellung, ob die in Frage stehende Fremdschubstanz durch die Einwirkung des Nitriergemisches auf Cellulose selbst bzw. auf Nitrocellulose entsteht oder aus einem cellulosefremden Begleiter der Cellulose in den Fasern hervorgegangen ist, boten sich mehrere Möglichkeiten. Schon der Nachweis, daß aus nitrierter Baumwolle dieselbe Substanz wie aus Ramie erhalten wird, spricht dafür, daß die Substanz aus Cellulose selbst entstanden ist.

¹⁾ I. Mittlg. vgl. K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 268 [1931]. II. Mittlg. vgl. K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. angew. Chem. 44, 825 [1931].

Setzt man stabile nitrierte Fasern erneut der Einwirkung des Nitriergemisches aus, so erhält man die gleiche Substanz auch bei mehrmals wiederholter Durchführung der Operationen im Sinne der Folge: stabile Nitrocellulose \rightarrow Einwirkung von Nitriergemisch \rightarrow Stabilisierung \rightarrow Einwirkung von Nitriergemisch \rightarrow usw. Andererseits entsteht die Substanz auch bei der Nitrierung von Fasern, die nach der Verseifung von stabiler Nitrocellulose durch erneute Einwirkung des Nitriergemisches erhalten werden. Wir haben den Vorgang im Sinne der Folge: stabile Nitrocellulose \rightarrow Denitrierung \rightarrow Renitrierung \rightarrow Stabilisierung \rightarrow Denitrierung \rightarrow usw. 3- bis 4mal wiederholt und jedesmal den refraktometrischen Störungseffekt beobachtet bzw. die in Frage stehende Substanz selbst isoliert.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 9 zusammengestellt⁵⁾. In Abb. 10 ist das Ergebnis der

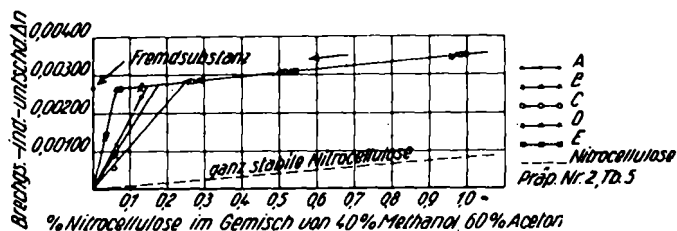


Abb. 9.

Abhängigkeit von Δn eines Gemisches von 40% Methanol und 60% Aceton von der Menge Nitrocellulose bei Präparaten, die nach erneuter Behandlung stabiler Nitrocellulose mit Nitriersäure erhalten werden.

- A = Präp. 5, Tab. 5.
B = Einwirkung von Nitriersäure auf A nach der Stabilisierung.
C = Einwirkung von Nitriersäure auf B nach der Stabilisierung.
D = Nitrierung von A nach Stabilisierung und Denitrierung.
E = Nitrierung von D nach Stabilisierung und Denitrierung.

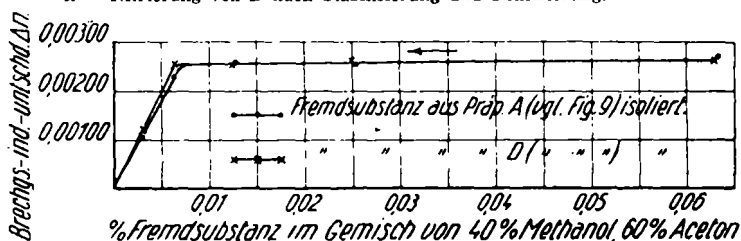


Abb. 10.

Abhängigkeit von Δn eines Gemisches von 40% Methanol und 60% Aceton von der Menge Fremdschubstanz bei Präparaten, die aus Nitrocellulose Präparat A (vgl. Abb. 9) und aus Nitrocellulose Präparat D isoliert wurden.

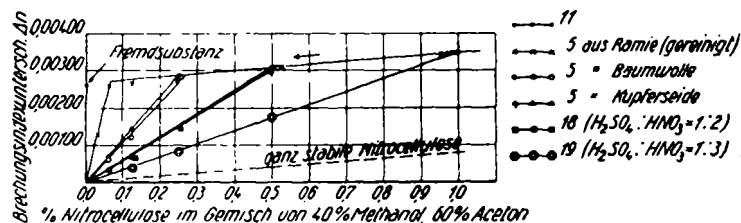


Abb. 11.

Abhängigkeit von Δn eines Gemisches von 40% Methanol und 60% Aceton von der Menge Nitrocellulose aus verschiedenem Ausgangsmaterial (Ramie, Baumwolle, Kupferseide) und bei verschiedenen Nitrierbedingungen. Die Markierung der Kurvenpunkte bzw. die Bezifferung entspricht den Versuchsbedingungen der Tabelle 5.

⁵⁾ Die aus der Stabilisierflüssigkeit isolierbare Menge Fremdschubstanz beträgt bei Präparat A bis C etwa 1%, bei Präparat D und E etwa 3%. Aus dem Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der Brechungsänderung bei den Fremdschubstanzpräparaten aus A bis C und bei denen aus D und E geht hervor (Abb. 10 und 11), daß die höhere Ausbeute tatsächlich auf eine vermehrte Bildung der Fremdschubstanz und nicht auf Gegenwart von Nitrocellulose zurückzuführen ist.

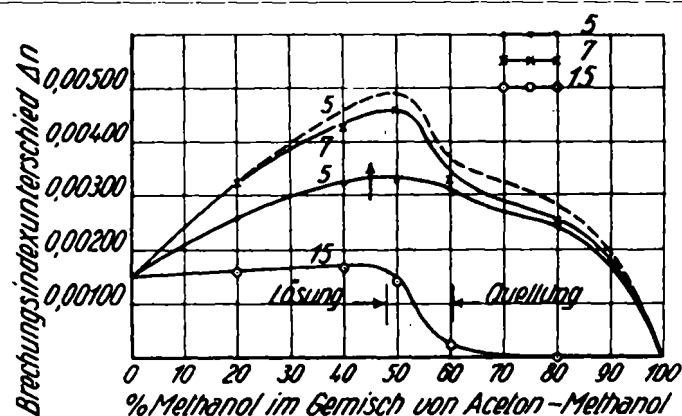


Abb. 12.

Δn bei Gemischen aus Aceton-Methanol in Gegenwart von Nitrocellulose aus Baumwollinters. Die Ziffern der Kurven entsprechen den Versuchsnummern der Tabelle 5, woraus die Art der Nachbehandlung der Nitrofaser zu entnehmen ist. Gestrichelte Kurve 5 entspricht dem Präparat Nr. 5 aus Ramie in Tabelle 5.

refraktometrischen Untersuchung der nach Einwirkung des Nitriergemisches auf Nitrocellulose bzw. auf denitrierte Nitrocellulose isolierten Fremdschubstanz wiedergegeben.

In Abb. 11 (vgl. auch Abb. 12) ist das Verhalten von instabiler Nitrocellulose aus verschiedenen Ausgangsmaterialien (Ramie, Baumwolle, Kupferseide aus Linters) und in Ergänzung der in den Abb. 4a bis 4d, 5 und 6 sowie in der Tab. 5 zusammengestellten Versuche bei verschiedenen Nitrierbedingungen (Versuch 18 und 19 in Tab. 5) wiedergegeben.

Durch diese Versuche ist bewiesen, daß in allen Fällen die Beeinflussung des Brechungsindex von Lösungsmittelgemischen durch Gegenwart von Nitrocellulose durch eine Substanz erfolgt, die im Verlauf einer Nebenwirkung der Nitriersäure aus Cellulose bzw. Nitrocellulose entsteht.

Auch Nitrocellulosepräparate aus mercerisierter Ramie und mercerisierter Baumwolle zeigen ein analoges Bild, wie aus Abb. 13 und 14 hervorgeht, doch liegen die Verhältnisse bei den mercerisierten Fasern insofern etwas verschieden, als die Lage der unteren Brechungskurve, die der stabilen Nitrocellulose entspricht, nur schwer erreicht wird. Diese Verhältnisse bedürfen noch weiterer Aufklärung⁶⁾.

Aus den Versuchen mit Aceton-Methanol und Aceton-Äthanol ist zu folgern, daß die Brechungskurve bei instabiler Nitrocellulose durch eine Superposition der Brechung stabiler Nitrocellulose und einer bei der Stabilisierung entfernbaren Fremdschubstanz zustande kommt.

⁶⁾ Es fällt auf, daß parallel mit dieser Verzögerungserscheinung die Stabilität der Präparate gering ist und daß im Röntgenbild der von Heß und Trogus (Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 269 [1931]) beobachtete Rekristallisationseffekt nicht beobachtet wird. Die Präparate zeigen auch nach den Stabilisierungsoperationen recht unscharfe Röntgenbilder. Es ist daher möglich, daß die in Frage stehende Verzögerung der Brechungsbeeinflussung darauf zurückzuführen ist, daß diese Präparate infolge des Ausbleibens der Rekristallisation die Fremdschubstanz schwieriger an das Lösungsmittel abgeben (vgl. dazu Ztschr. angew. Chem. 44, 826 [1931]).

Von diesem Fall sind Brechungskurven zu unterscheiden, die zwischen die beiden Grenzkurven fallen und auch nach langer Zeit die obere Grenzkurve nicht erreichen. Sie werden dann beobachtet, wenn die Menge Fremdschubstanz in der Faser nicht ausreicht, um die der oberen Grenzkurve entsprechende Fremdschubstanzkonzentration zu erreichen.

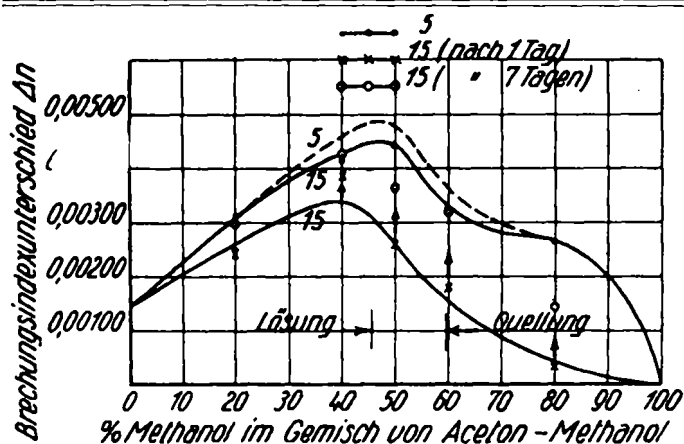


Abb. 13.

Δn bei Gemischen aus Aceton-Methanol in Gegenwart von Nitrocellulose aus mercerisierter Ramie. Die Ziffern der Kurven entsprechen den Versuchsnummern der Tabelle 5. Gestrichelte Kurve 5 entspricht dem Präparat Nr. 5 aus Ramie in Tabelle 5.

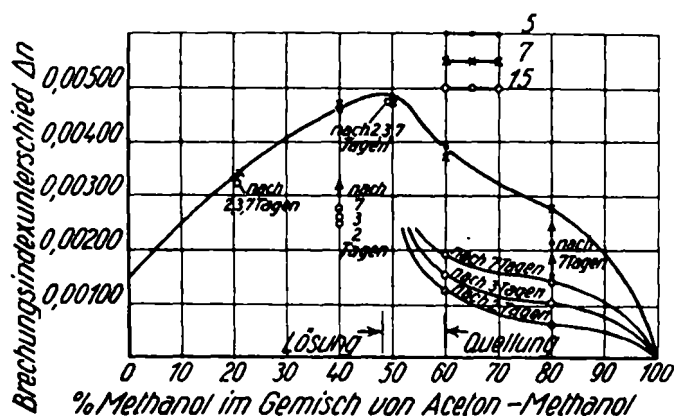


Abb. 14.

Δn bei Gemischen aus Aceton-Methanol in Gegenwart von Nitrocellulose aus mercerisierter Baumwolle. Die Ziffern der Kurven entsprechen den Versuchsnummern der Tabelle 5.

Diese Folgerung müßte sich bei weiterer Variation der Lösungsmittelkomponenten bestätigen. Wir haben daher neben den vorangehend untersuchten Gemischen Aceton-Methanol und Aceton-Äthanol Gemische von Aceton-Propanol, Aceton-Butanol, Aceton-Isoamylalkohol, Aceton-Benzylalkohol sowie Cyclohexanon-Methanol, Cyclohexanon-Äthanol, Cyclohexanon-Propanol, Cyclohexanon-Butanol, Cyclohexanon-Isoamylalkohol und Cyclohexanon-Benzylalkohol untersucht. Als instabile Nitrocellulose wurde, wenn nicht anders bemerkt, eine entsprechend Versuch Nr. 5 (Tab. 5) dargestellte Nitro-ramie verwendet, als stabile Nitrocellulose das daraus entsprechend Versuch Nr. 2 erhaltene Präparat. Das Fremdschutzpräparat war aus der hierbei erhaltenen Stabilisierungsflüssigkeit, wie oben angegeben, isoliert worden.

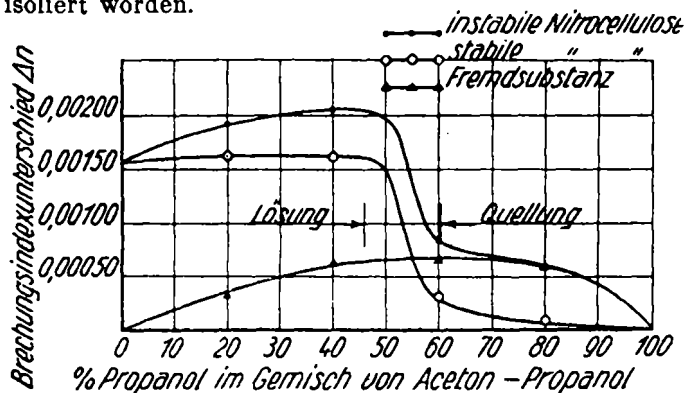


Abb. 15. Aceton-Propanol.

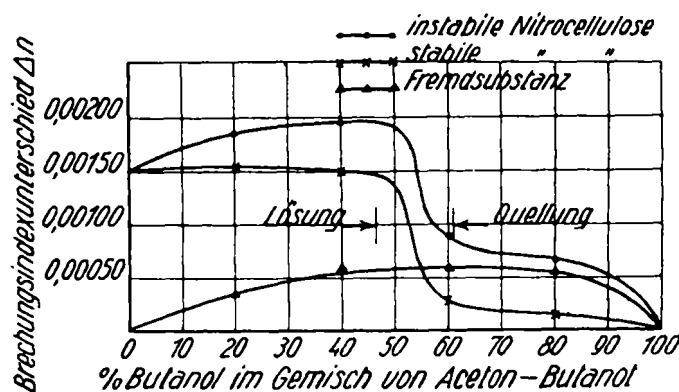


Abb. 16. Aceton-Butanol.

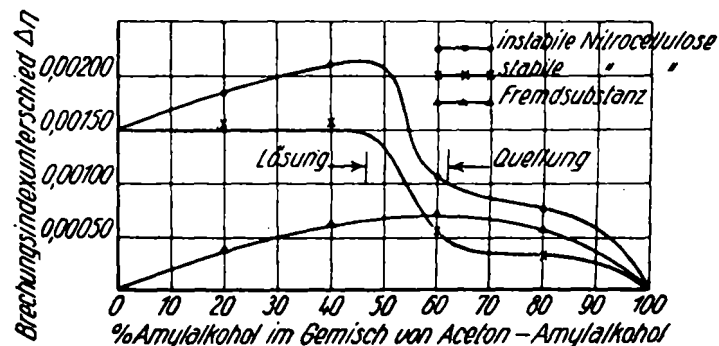


Abb. 17. Aceton-Amylalkohol.

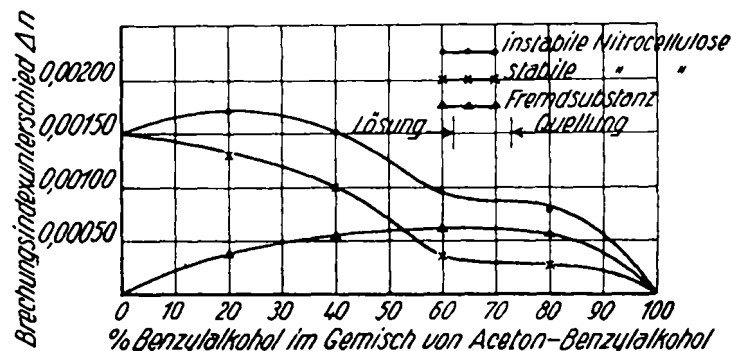
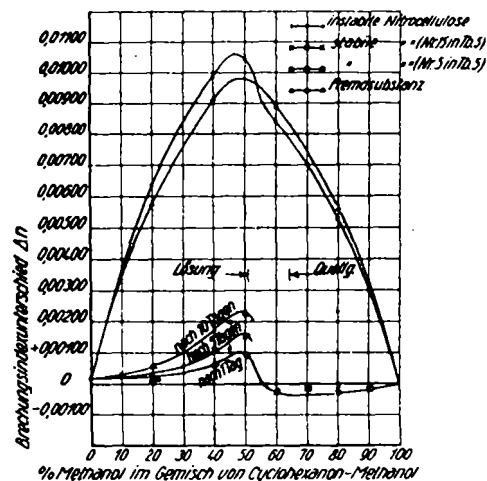


Abb. 18. Aceton-Benzylalkohol.

In allen Fällen wurde jeweils der Einfluß ein und desselben Nitrocellulosepräparates vor und nach der Stabilisierung sowie der Einfluß der bei der Stabilisierung isolierten Fremdschutzsubstanz bestimmt.

Abb. 19¹⁾. Cyclohexanon-Methanol.

¹⁾ In der Beschriftung der Kurven ist zu ersetzen „Nr. 5 in Tb. 5“ durch „Nr. 3 in Tb. 5“.

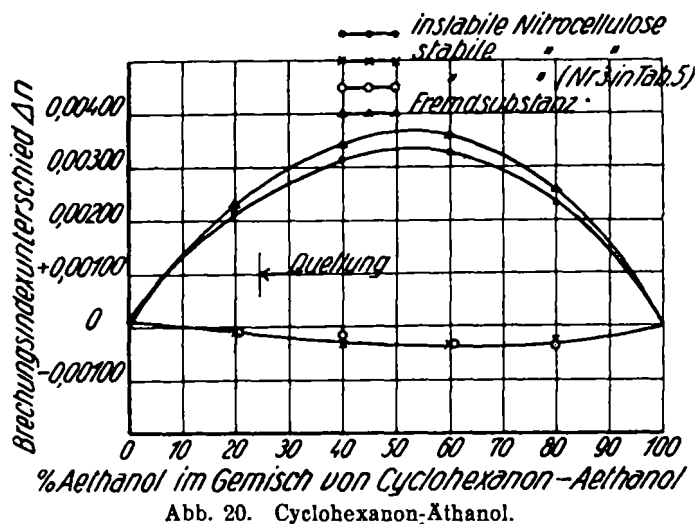


Abb. 20. Cyclohexanon-Äthanol.

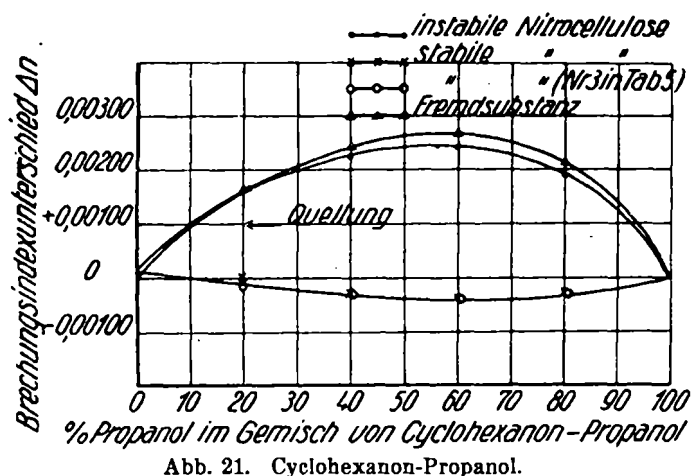


Abb. 21. Cyclohexanon-Propanol.

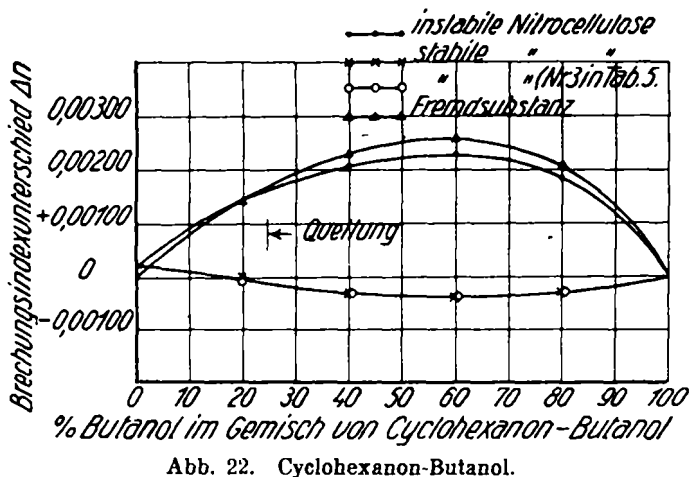


Abb. 22. Cyclohexanon-Butanol.

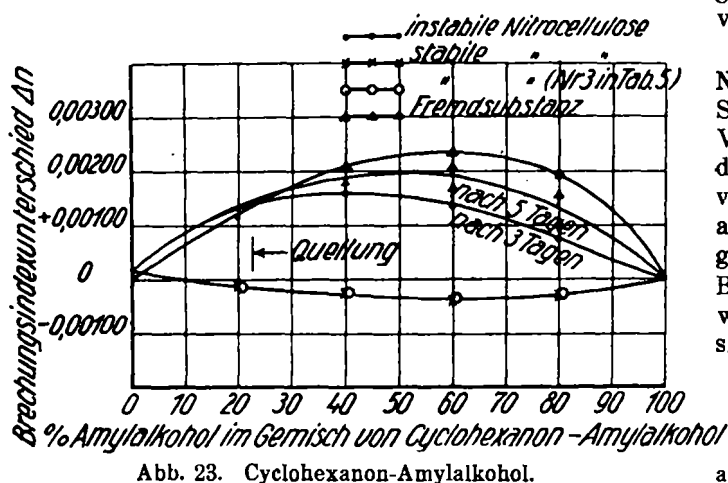


Abb. 23. Cyclohexanon-Amylalkohol.

In den Abb. 15 bis 18 sind die Ergebnisse für Aceton bei Gegenwart der verschiedenen Alkohole wiedergegeben und in den Abb. 19 bis 23 die entsprechenden Ergebnisse für Cyclohexanon bei Gegenwart der verschiedenen Alkohole.

Bei den Abb. 15–24 wurden die Untersuchungen der einzelnen Gemische jeweils in Gegenwart von instabiler und stabiler Nitrocellulose sowie in Gegenwart der isolierten Fremdschubstanz vorgenommen. In allen Fällen Nitrocellulose : Flüssigkeitsgemisch = $\frac{2}{100}$; Fremdschubstanzkonzentration 0,02%.

In allen Fällen gilt streng die geforderte Additivität:

$$\Delta_n \text{ instabile Nitrocellulose} = \Delta_n \text{ stabile Nitrocellulose} + \Delta \text{ Fremdschubstanz.}$$

Cyclohexanon-Methanol hat sich dabei für den Nachweis der Fremdschubstanz als besonders geeignet erwiesen, weil die Brechungsbeeinflussung durch die Fremdschubstanz besonders groß ist (vgl. Abb. 19).

D. Folgerungen.

Nach diesen Versuchen kann die Folgerung, daß die Verschiedenheit der Brechungsverhältnisse bei stabiler und instabiler Nitrocellulose auf die Gegenwart einer fremden Substanz zurückzuführen ist und diese

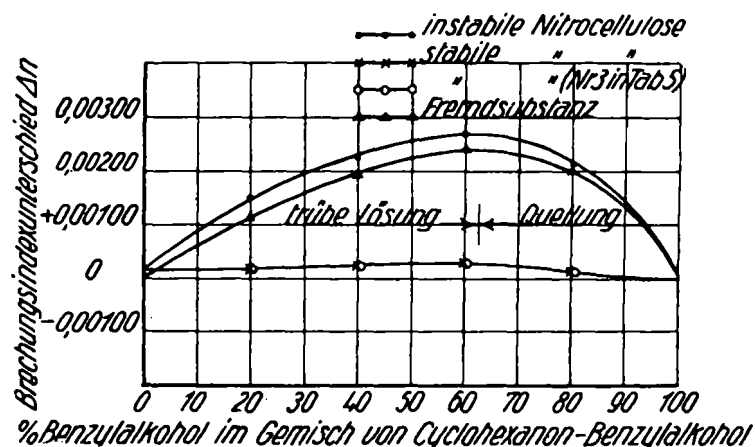


Abb. 24. Cyclohexanon-Benzylalkohol.

die Instabilität der nitrirten Fasern mit veranlaßt, als gesichert betrachtet werden. Berücksichtigt man die in der I. Mitteilung^{a)} nachgewiesene Rekristallisation im Verlaufe des Stabilisierungsprozesses, so ergibt sich, daß bei der Stabilisierung nitrirter Fasern zwei wesensverschiedene Vorgänge berücksichtigt werden müssen: 1. die Rekristallisation der Nitrocellulose selbst und 2. Entfernung eines infolge der Wirkung des Nitrirgemisches aus Cellulose entstandenen von Nitrocellulose verschiedenen Reaktionsproduktes der Cellulose^{b)}.

Die beschriebenen Versuche sind dazu geeignet, Nitrocellulosepräparate schnell und sicher auf ihre Stabilität zu prüfen. In den Abb. 19 bis 24 ist auch das Verhalten von Nitrocellulose wiedergegeben, die nach dem unlängst angegebenen Verfahren bei Gegenwart von Essigsäure statt Schwefelsäure hergestellt wurde. Derartige Präparate zeigen, wie aus den Abbildungen hervorgeht, schon nach 15 min langem Kochen mit Wasser die Brechungskurven stabiler Nitrocellulose. Tatsächlich wird auch ihre völlige Stabilität durch die Stabilisierungsprobe nach Bergmann-Junk bestätigt.

[A. 171.]

^{a)} I. Mittlg. Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 278 [1931].

^{b)} Vgl. dazu II. Mittlg. (irrtümlich als III. bezeichnet) Ztschr. angew. Chem. 44, 825 [1931].