

Analytisch-technische Untersuchungen

Ein Halbmikro-Verfahren zur Stabilitätsbestimmung von Cellulosenitraten.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dipl.-Ing. W. KUNZE.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

(Eingeg. 26. Mai 1932.)

Zur Betriebskontrolle bei der Herstellung der Cellulosenitrate genügen im allgemeinen die qualitativen Prüfungen, die wie z. B. die Teste von Abel, Guttmann, Spica und der Trockenlagerungstest bei 135° weitgehend durchentwickelt und sehr empfindlich sind. Bei Abnahmeprüfungen sowie zum Zwecke wissenschaftlicher Untersuchungen werden jedoch quantitative Methoden erforderlich.

In der Literatur¹⁾ ist eine große Anzahl derartiger Prüfungsverfahren angegeben, die auch mehr oder weniger Eingang in die Praxis gefunden haben. Sie beruhen größtenteils auf dem Umstande, daß der bei gewöhnlicher Temperatur recht langsame Zerfall des Cellulosenitrats bei höheren Temperaturen messbar wird. Ob allerdings eine Erhöhung der Temperatur dieselben Reaktionen auslöst, wie sie bei gewöhnlicher Temperatur in langen Zeiträumen vor sich gehen, ist eine sehr umstrittene Frage.

Bei der ältesten quantitativen Methode zur Messung der Stabilität²⁾ wird die Zersetzung des Cellulosenitrates in einem Glasbehälter vorgenommen, der sich in einem auf 135° erhitzten Ölbad befindet. Die abgespaltenen Stickoxyde werden mit Kohlendioxyd als Trägergas in ein glühendes Kupferrohr gespült und dort zu Stickstoff reduziert. Von dort wird das Gasgemisch einem mit Kalilauge gefüllten Azotometer zugeführt. Die Kohlensäure wird von der Lauge aufgenommen. Das in der Zeiteinheit gebildete Stickstoffvolumen wird abgelesen. Diese Methode hat den Vorzug eines einfachen und klaren Grundgedankens und hat, obwohl sie in der Ausführung von Will wenig Anwendung in der Praxis gefunden hat, doch bei der Aufstellung des Begriffes „Grenzzustand“ wichtige Dienste geleistet.

Da die Halbmikro-Apparaturen in neuerer Zeit infolge ihrer Handlichkeit, des geringen Materialverbrauches und der Schnelligkeit der durch sie ermöglichten Arbeitsweise große Verbreitung gefunden haben, fragte sich, ob man nicht diese Vorteile auch auf die Stabilitätsbestimmungen übertragen könnte, um so mehr, als auf diese Weise die Betriebssicherheit der Apparatur erheblich gesteigert werden kann; denn bei einer Einwaage von 5 bis 10 g Cellulosenitrat, wie sie bei manchen

¹⁾ Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., 1932, Bd. III, S. 1293. Bergmann u. Junk, Ztschr. angew. Chem. 17, 982 [1904]. Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 321 [1906]. Obermüller, Mitt. Berl. Bezirksverein Verein Dtsch. Chem. 1, 30 [1904]. Mittasch, Ztschr. angew. Chem. 16, 929 [1903]. Taliani, Gazz. chim. ital. 51, 1, 184 [1921]. Goujon, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 26, 217, 261, 289, 330, 361, 400 [1931]. Hansen, Dansk Artilleri Tidsskrift 12, 129 [1925]. Metz, Ztschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 21, 186 [1926]; 24, 245 [1929]. De Bruin u. Paauw, Communiqué de la S. A. N. Fabriques Néerlandaises d'Explosifs Nr. 6, S. 3 u. a. m.

²⁾ W. Will, Mitt. d. Zentralst. wiss.-techn. Untersuchungen 2 [1900]; 3 [1902]. Ztschr. angew. Chem. 14, 743, 774 [1901].

Bestimmungsmethoden zur Anwendung kommt, sind die ab und zu vorkommenden Explosionen sehr gefährlich.

Allerdings müssen beim Arbeiten mit kleinen Mengen alle eventuell auftretenden Fehlerquellen genauestens bekannt sein. Bei der Methode von Will hängt die Genauigkeit der Resultate im wesentlichen von zwei Faktoren ab, von der Konstanz der Zersetzungstemperatur und der Konstanz des als Transporteur dienenden Kohlendioxydstroms.

Bekanntlich ist bei den Explosivstoffen der van 't Hoff'sche Temperaturkoeffizient extrem hoch. Schon bei einer Temperaturerhöhung um 5° wird die Reaktionsgeschwindigkeit doppelt bis dreimal so groß. Infolgedessen ist es unbedingt erforderlich, die Arbeitstemperatur in der Willschen Apparatur so gleichmäßig als möglich zu halten. Die Gleichmäßigkeit des Kohlendioxydstromes versteht sich von selbst, da im anderen Falle das Wegführen der abgespaltenen Stickoxyde ungleichmäßig erfolgen würde.

Diese Erwägungen haben dazu geführt, die Willsche Apparatur in einer Weise zu modifizieren, wie sie in Abb. 1 wiedergegeben ist³⁾.

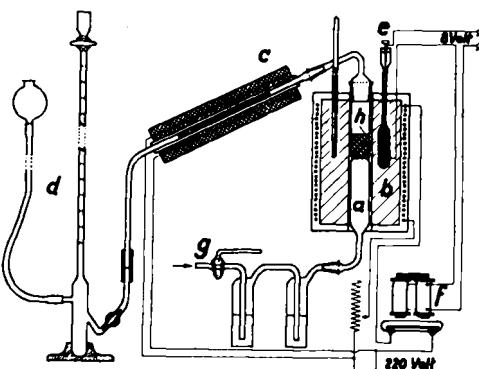


Abb. 1.
Schematische Zeichnung der Apparatur.

Das Zersetzungsgefäß a befindet sich in einer Bohrung des elektrisch geheizten Kupferblockofens b, der mit Hilfe des Thermoreglers e genau auf der Versuchstemperatur gehalten wird. Ein solcher Metallblockofen hat außer dem Vorteil der Gleichmäßigkeit der Wärmeverteilung⁴⁾ und der Konstanz der Versuchstemperatur noch den weiteren Vorteil, bei einer etwa eintretenden Explosion den Explosionsstoß senkrecht nach oben und unten zu richten, so daß der seitlich stehende Beobachter weitgehend geschützt ist.

0,5 g des zu untersuchenden Materials werden auf die Porzellansiebplatte bei h gebracht und gleichmäßig auf 20 mm zusammengepreßt. Bei g befindet sich ein Feinstellhahn, mit dem der Kohlendioxydstrom weitgehend reguliert werden kann. Das Kohlendioxyd geht durch zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen, wärmt sich in a auf die Versuchstemperatur an, belädt sich bei h mit den abgespaltenen Stickoxyden (die von Will angegebene Vorwärmspirale ist unnötig) und tritt in den Reduzierofen c ein, der in einem auf dunkle Rotglut erhitzten Verbrennungsrohr eine Rolle Kupferdrahtnetz trägt. Hier werden die Stickoxyde zu elementarem Stickstoff reduziert und dieser wird in einem 10 cm³ fassenden

³⁾ Die Apparatur ist zu beziehen durch die Firma W. Hering, Darmstadt, Schloßgartenstr. 5.

⁴⁾ Vgl. E. Berl u. K. Winnacker, Chem. Fabrik 4, 194 [1931].

Halbmikroazotometer über Kalilauge aufgefangen. Die entwickelte Menge wird je Zeiteinheit abgelesen.

Es ist erforderlich, ein bis auf Mikroblasen luftfreies Kohlendioxyd zu verwenden. Am besten verfährt man hierbei nach den Angaben Pregels⁵⁾. Um das bei Kipp-Apparaten störende Eindiffundieren von Luft zu verhindern, leitet man zweckmäßig mit Hilfe eines zweiten Kipp-Apparates dauernd einen schwachen Strom Kohlendioxyd durch die Säure des Hauptapparates. Mit derart hergestelltem luftfreiem Kohlendioxyd spült man nach Ingangsetzen des Reduzierofens und nach Einsetzen der Proben die Apparatur aus, legt dann den Heizstrom an den Zersetzungsofen an und beginnt mit der Messung. Die Menge an durchgeleiteten Kohlendioxyd wird konstant auf 25 cm³/min eingestellt.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, vor jeder Bestimmung eine qualitative Prüfung des Untersuchungsmaterials vorzunehmen, am schnellsten und einfachsten mit Hilfe der Verpuffungspunkte⁶⁾. Für Nitrate, die über 175° verpuffen, ist 135° die passende Versuchstemperatur. Nitrate mit einem Verpuffungspunkt unter 175° erfordern Versuchstemperaturen von 130° abwärts, da sonst in der Regel nach einiger Zeit Explosion eintritt.

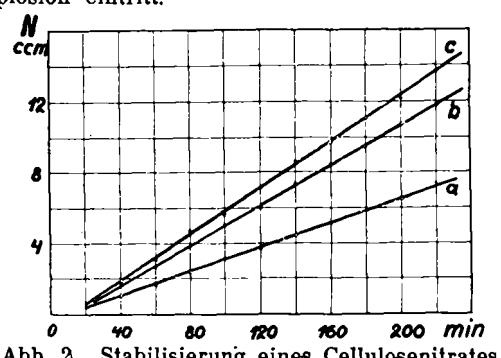


Abb. 2. Stabilisierung eines Cellulosenitrates.

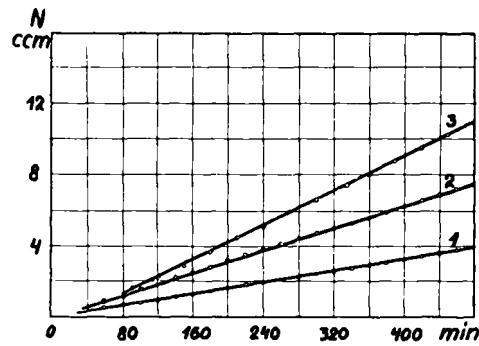


Abb. 3. Kurvenbilder stabiler Stärkenitrate.

Die Abbildungen geben einige der mit dieser Apparatur gewonnenen Resultate wieder. Die Werte beziehen sich auf 1 g Nitrat. Sie entsprechen in ihrem Typus den in den Veröffentlichungen von Will enthaltenen. So gibt z. B. Abb. 2 den Erfolg einer Stabilisierung wieder: die Gerade c gehört zu dem unbehandelten, an sich schon stabilen Lintersnitrat (Verpuffungspunkt 182°), b gibt den Erfolg einer Kochung mit Wasser an (Verpuffungspunkt 183°), während a nach einer Behandlung mit 50%iger Essigsäure⁷⁾ aufgenommen ist (Verpuffungspunkt 188°). Das Nitrat hat jetzt den Grenzzustand erreicht. Es ist nicht mehr möglich, durch weitere Behandlung eine Verminderung der Gasabspaltung zu erreichen.

Daß die Apparatur sich zur Prüfung ähnlicher Stoffe ebensogut eignet, beweist die folgende Abb. 3.

⁵⁾ F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1923, S. 95. Siehe auch L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920, S. 113.

⁶⁾ Die Beschreibung eines zweckentsprechenden Verpuffungspunktpräfers erfolgt demnächst.

⁷⁾ K. Heß, Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 367.

Sie zeigt die mit dem Stickstoffgehalt wachsende Stickspaltung dreier niedrignitrierter, stabiler Stärkenitrate (Verpuffungspunkte 180°, 182°, 184°).

Beispiele für Ergebnisse, die von instabilen Nitraten herrühren, gibt die Abb. 4, wobei die Kurven 1 und 3 besonders instabilen Stärkenitraten zugehören (Verpuffungspunkte 152° und 171°), während 2 das Verhalten eines Lintersnitrates wiedergibt (Verpuffungspunkt 171°). Hier ist die von Will aufgestellte Forderung, daß stabile Nitrate in gleichen Zeiten gleich viel Stickstoff abspalten sollen, nicht erfüllt.

Die bisher angegebene Darstellungsform der Kurvenscharen kann viel eindeutiger und ausdrucks voller gestaltet werden, wenn man als Ordinate nicht mehr die Gesamtmenge an Stickstoff aufträgt, sondern nur noch den Zuwachs an Stickstoff.

In Abb. 5 ist eine derartige Darstellung durchgeführt. Die Kurven a, b, c entsprechen jenen in Abb. 2, die Kurven 1 und 2 jenen in Abb. 4.

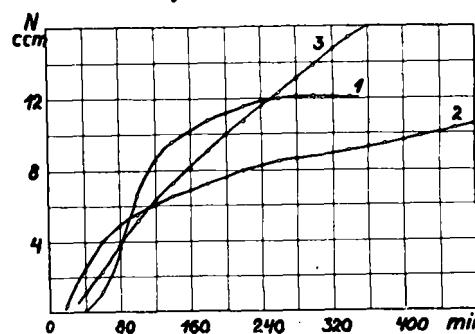


Abb. 4. Kurvenbilder instabiler Cellulose- und Stärkenitrate.

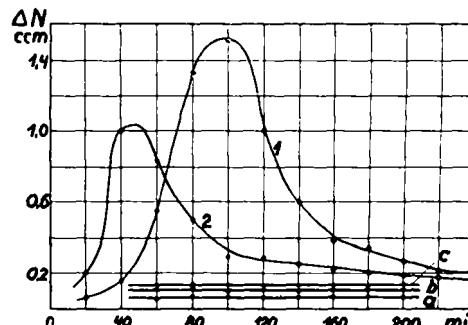


Abb. 5. Vergleich stabiler und instabiler Nitrate durch Wiedergabe des zeitlichen Zuwachses an Stickstoff.

Der autokatalytische Charakter der Zersetzung instabiler Nitrate kommt bei 1 und 2 klar zum Ausdruck. Nach einer gewissen Zeit, die für jedes Nitrat verschieden lang ist, tritt ein Maximum der Abspaltung von Stickoxyden ein. Dann sinkt die Kurve schnell ab und geht in eine mehr oder weniger zur Abszisse geneigte Gerade über.

Die stabilen Niträte a, b, c zeigen demgegenüber eine sehr schöne Konstanz der Gasabspaltung. Auch hier liegt das Nitrat, das den Grenzzustand erreicht hat, am tiefsten.

Zusammenfassung.

Es wird ein Halbmikro-Verfahren zur Stabilitätsbestimmung von Cellulosenitraten und verwandten Stoffen beschrieben, das in Anlehnung an die Methode von Will die bei einer konstanten Zersetzungstemperatur abgespaltenen Mengen an Stickoxyden nach erfolgter Reduktion zu elementarem Stickstoff in Abhängigkeit von der Zeit auszuwerten gestattet.

Von den so erhaltenen Kurvenbildern werden einige typische als Beispiele angeführt. Besonders anschaulich ist die Darstellung der Ergebnisse durch Wiedergabe der Stickstoffbildung je Zeiteinheit. [A. 54.]