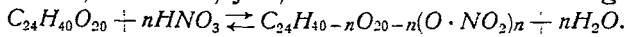


Kapitel 6. *Nitrocellulose.*

Rückt man die Frage der wirtschaftlichen Bedeutung in den Vordergrund, dann wird das im vorhergehenden Abschnitt behandelte Nitroglycerin weit übertroffen von der Nitrocellulose, dem vielseitigsten aller sprengkräftigen Körper überhaupt. Analog der Bildung von Nitroglycerin aus Glycerin, entsteht Nitrocellulose durch Einwirkung von Salpetersäure auf cellulosehaltige Substanzen, wie Baumwolle, Flachs, Holzfaser, Jute, etwa nach der Gleichung:



Auch hier liegt, ebenso wie im Falle der Erzeugung von Nitroglycerin, eine umkehrbare Reaktion vor, in der die reagierenden Teile dem jeweiligen Gleichgewicht zustreben. Alle dort erwähnten Bedingungen, welche das Gleichgewicht nach der rechten Seite der Gleichung verschieben, sind von günstigem Einfluß auch auf die Bildung von Nitrocellulose. Das Produkt der Nitrierung ist jedoch nicht in demselben Sinne wie das Nitroglycerin eine einheitliche chemische Verbindung; man hat es vielmehr mit einer Stufenfolge von Salpetersäureestern der Cellulose zu tun, deren Merkmale im einzelnen keineswegs festliegen. Je nach Konzentration und Zusammensetzung der Nitriersäure, je nach Höhe der Nitriertemperatur, Reaktionsdauer und weiterer Behandlung des Nitrierguts treten hauptsächlich mäßig nitrierte, durch ihre Löslichkeit in Ätheralkohol ausgezeichnete Nitrocellulosen (Kollodiumwolle, Pyrokollodium), oder hoch nitrierte, vorzugsweise in Aceton lösliche Nitrocellulosen (Schießbaumwolle, Pyroxylin) auf. Offenbar verhindert der verwickelte Bau des Cellulosemoleküls, daß man jemals zu einem scharf definierten chemischen Gebilde gelangt; selbst bestgereinigtes Cellulosematerial, etwa erstklassiges Filtrierpapier, führt günstigenfalls zu einem nur annähernd einheitlichen Cellulosenitrat, aus dem sich mittels geeigneter Löslichkeiten immer noch Anteile verschiedener Löslichkeit ausscheiden lassen.

Tabelle 16. Chemische Merkmale der technisch wichtigen Nitrocellulosen

Gruppe ($O \cdot NO_2$) _n im Nitro- cellulose- molekül n =	Stickstoff- gehalt %	Löslichkeit in				Viscosität der äther- alkoholischen Lösung	Verwendungszweck
		Aceton, Essigäther, Amylacetat %	Äther- Alkohol (2:1) %	Alkohol (absolut) %	Nitro- glycerin		
10-11	13,1-13,4 12,75-13,1	95-100 95-100	unlöslich < 30	unlöslich "	unlöslich "	- -	für Torpedos, Minen, Schießpulver
9-10	12,0-12,5	95-100	95-100	< 50	sehr löslich } wenig löslich }	dickflüssig "	für Sprenggelatine, Gelatedynamite für Schießpulver, Kollodium
7-8	10-11	95-100	80-100	< 50	"	dünnflüssig	für Celluloid, Lacke, Kunstleder, Schieß- pulver
4-6	7-9	< 30	< 30	"	"	-	

Aus dieser Sachlage erklären sich die unbestimmten Angaben der Tabelle 16 über den Charakter der technisch wichtigen Nitrocellulosen hinsichtlich Stickstoffgehalt

Löslichkeit, Viscosität und — um zugleich die Mannigfaltigkeit der erzeugten Produkte zu kennzeichnen — auch Verwendungszweck.

In kurzen Zügen verläuft die Bereitung von Nitrocellulose folgendermaßen. Die zu nitrierende Baumwolle oder sonstige Cellulose wird in kleinen Anteilen in Salpeterschwefelsäure eingetragen, sofort unter die Säureoberfläche gedrückt und einige Zeit, etwa $\frac{1}{2}$ h, der Einwirkung des Nitrierbades ausgesetzt. Unter Berücksichtigung des großen Volumens und Saugvermögens lockerer Baumwolle bedarf man zu 1 Gew.-Tl. Baumwolle etwa 50 Gew.-Tl. Mischsäure. Die verbrauchte Säure wird alsdann abgelassen und, soweit sie nicht freiwillig aus der nitrierten Faser abfließt, zweckmäßig durch Ausschleudern in Zentrifugen entfernt. Das Nitriergut bringt man in eine große Menge Wasser, wäscht die noch anhängende Säure fort und reinigt es weiter bis zu völliger Haltbarkeit.

Die betriebsmäßige Herstellung von Nitrocellulose (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 4, 285, 327 [1909]) muß natürlich auf noch weitere Punkte Rücksicht nehmen. Sie beginnt mit der Reinigung und mechanischen Lockerung des Celluloserohstoffs, wofür, je nach Art und Preislage der zu erzeugenden Nitrocellulose, die Abfälle der Rohbaumwoll-Entkörnungsmaschinen oder der Baumwollspinnereien, baumwollene Lumpen, Rohbaumwolle erster und zweiter Lese (Linters) in Frage kommen. Auch Papier und Edzellstoff in Gestalt von Krepppapier finden viel Verwendung. Die Abfälle der Entkörnungsmaschinen enthalten 12–15% Samenschalen, dementsprechend 2–3% Öle und Fette, sowie 2,5–3% Aschenbestandteile und lassen sich in wirtschaftlicher, gefahrloser Weise nicht ohne weiteres nitrieren. Behufs Reinigung (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 1, 433 [1906]) werden sie mit der 10fachen Menge einer 1% igen Natronlauge mehrere Stunden mit Wasserdampf bei einem Druck von 4–5 *Atm.* gekocht. Da solcher Rohstoff höchstens 75% gereinigter Baumwolle an Ausbeute ergibt, so erachtet man es vielfach für vorteilhafter, von den weniger wohlfeilen, aber reineren und langfaserigen Abfällen der Baumwollspinnereien oder von Baumwolllumpen auszugehen, falls man nicht reine Rohbaumwolle verwenden will. Nach dem Bleichen mit dünner Chlorkalklösung wird die Baumwolle getrocknet und durch einen Reißwolf gezogen. Man erzielt so einen Rohstoff, welcher zu etwa 97% aus Cellulose besteht, außerdem etwa 1% „Holzgummi“, 1% Feuchtigkeit, 0,25% mineralische Bestandteile und 0,1% Fett enthält. Hinsichtlich der physikalischen Beschaffenheit bietet eine grobfaserige Baumwolle mehr Vorteile als feinfaserige, wattige oder gar staubende, die im Nitrierbad Schwierigkeiten bereiten. Papier nitriert sich verhältnismäßig langsam und ebenso auch die in ungenügend gelockerter Baumwolle befindlichen gezwirnten Fäden, Gewebestückchen, Knötchen.

Nitrocellulose läßt sich zwar unter alleiniger Verwendung von Salpetersäure herstellen; doch ist ein Zusatz von Schwefelsäure aus theoretischen und praktischen Gründen von Vorteil und deswegen allgemein üblich. Für die Bildung der Nitriersäuren stehen neben Salpeterschwefelsäure und Oleum sowie Schwefelsäure von etwa 92–96% H_2SO_4 und Salpetersäure von 94% HNO_3 abwärts bis zu einem Gehalt von nur 65% HNO_3 auch die Abfallsäuren der vorhergehenden Nitrierung zur Verfügung. Die Zusammensetzung der Nitriersäuren hinsichtlich Prozentgehalt an H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O , zuweilen auch an $H(NO)SO_4$, richtet sich in erster Linie nach der Art der zu fabrizierenden Nitrocellulose und dem Zweck, dem sie dienen soll, ob für Schieß- und Sprengmittel, ob für Celluloid, Kunstfäden oder photographische Handelsgegenstände, in zweiter Linie nach der Beschaffenheit des Cellulosematerials und den sonstigen Nitrierbedingungen. Eine Mischsäure zur Erzeugung von Torpedoschießwolle kann beispielsweise folgende Zusammensetzung haben: 67,5% H_2SO_4 , 22,5% HNO_3 , 1% $H(NO)SO_4$, 9% H_2O ; eine andere für Filmkollodiumwolle: 57% H_2SO_4 , 28% HNO_3 , 15% H_2O . Bei allen Nitrierungen ist zu berücksichtigen, daß nicht die Zusammensetzung der

Nitriersäure vor der Nitrierung, sondern nach Beendigung derselben maßgebend ist für die chemische Beschaffenheit des Nitriergutes. Während der Umwandlung der Cellulose ändert sich das Säuregemisch chemisch in der Richtung, daß sein prozentualer Gehalt an H_2SO_4 und H_2O steigt, während derjenige an HNO_3 abnimmt; physikalisch ändern sich die Dichte des Nitriergemisches, der Dampfdruck der darin vorhandenen HNO_3 , die elektrische Leitfähigkeit des Säurebades und voraussichtlich noch eine Reihe weiterer Konstanten. Es ist vielleicht kein Zufall, daß das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit sowie die geringste Änderung des Dampfdruckes der HNO_3 während der Nitrierung zusammenfallen mit einer Zusammensetzung der Säuremischung — 65% H_2SO_4 , 25% HNO_3 , 10% H_2O —, welche zur Erzielung einer Schießwolle höchsten Stickstoffgehalts besonders geeignet ist.

Bedingung für eine gleichmäßige Fabrikation von Nitrocellulose bestimmter Art ist neben gleichmäßiger Arbeitsweise die, daß die Mischsäure immer auf dieselbe bewährte Zusammensetzung eingestellt werde. Man geht entweder von ganz frischen Säuren aus, was unter Umständen notwendig und wirtschaftlich richtig sein kann, oder vollzieht in der Regel eine Wiederauffrischung der Abfallsäure von der vorhergehenden Nitrierung mit Hilfe geeigneter Zusatzsäuren. In beiden Fällen kommt man nicht ohne eine kleine, auf analytische Daten gestützte Mischungsrechnung aus, deren Richtigkeit zweckmäßig durch Probenitrierungen nachgeprüft wird. Eine solche Berechnungsweise hat z. B. BONWITT (Das Celluloid, 1912, S. 68) für den einfacheren Fall gegeben, daß die neue Mischsäure aus Abfallsäure und nur 2 Komponenten, Schwefelsäure und Salpetersäure, zusammensetzen ist. Verwickelter werden die Formeln, sobald besondere Bedingungen gestellt sind wie die, daß von der Abfallsäure nicht mehr als eine bestimmte Höchstmenge genommen werden darf, um einer schädlichen Ansammlung von Verunreinigungen in der Nitriersäure vorzubeugen.

Da die Zusammensetzung der Nitriersäure nach beendeter Nitrierung, wie oben erwähnt, von entscheidender Bedeutung für die chemische Beschaffenheit des Nitrierproduktes ist, so spielt naturgemäß das Verhältnis von Baumwolle zu Nitriersäure eine Hauptrolle. Welches Verhältnis als das jeweilig zweckmäßige anzusehen ist, richtet sich nach der Gesamtheit der Arbeitsbedingungen. Wegen des großen Volumens lockerer Baumwolle ist man genötigt, viel Nitriersäure anzuwenden. Ein großer Säureüberschuß, etwa 1 : 150 oder 1 : 100, wie er z. B. in französischen Pulverfabriken üblich war, gewährleistet eher eine gleichmäßige Nitrierung als ein kleines Verhältnis von etwa 1 : 30. Andererseits sind bei größerem Säureverhältnis gewaltige Mengen Säure vorrätig zu halten und zu bewegen. Die Praxis arbeitet deshalb mit einem mittleren, konstant gehaltenen Säureverhältnis von etwa 1 : 50.

Auch die Temperatur des Säurebades muß der zu erzeugenden Nitrocellulose angepaßt werden und wechselt deshalb zwischen 15—70°. Sie bedarf nicht so sorgfältiger Überwachung und ängstlicher Regelung wie bei Darstellung von Nitroglycerin, da die freiwerdende Wärme von 150—200 Cal. für jedes Kilogramm nitrierte Cellulose Gelegenheit findet, sich in der verhältnismäßig großen Säuremenge rasch auszugleichen. Nichtsdestoweniger sind Ausbrennungen infolge lokaler Überhitzung keine seltene Erscheinung; doch nehmen diese nicht den ernsten Charakter einer Nitroglycerinexplosion an. Die Temperatur des Säurebades wird so gewählt, daß sie während der Nitrierung um nicht mehr als 5—7° in die Höhe geht, womit man zugleich dem Umstande Rechnung trägt, daß mit steigender Temperatur nicht nur die Lebhaftigkeit der Umsetzung zunimmt, sondern auch Nebenreaktionen an die Stelle der eigentlichen Nitrierung treten. Diese verringern infolge fortschreitenden Abbaues der Cellulose, wie ihrer Nitrate, die Ausbeute und ändern die Eigenschaften des Produktes in unerwünschtem Sinne.

Hinsichtlich der Dauer der Nitrierung, welche $\frac{1}{4}$ –1^h beträgt, gilt als leitender Gedanke, daß ein gleichmäßiges Nitrierprodukt von bestimmter Beschaffenheit nur dann entstehen kann, wenn bis zum Gleichgewichtszustande nitriert wird. Merkwürdigerweise wird die Bedeutung dieses Gesichtspunktes in manchen Betriebsstätten, namentlich solchen der Celluloidindustrie, noch immer verkannt. Nitrierdauern von nur wenigen Minuten können bei sehr hoher Nitriertemperatur wohl am Platz sein; längere Nitrierdauern dagegen, bis zu 24^h, sind durch den Nitriervorgang selbst nicht begründet, werden aber hin und wieder gewählt und als „Nachnitrierung“ bezeichnet.

Was nun die Nitriervorrichtungen betrifft, so geschieht die Nitrieroperation an manchen Orten in Tontöpfen (s. Celluloid, Bd. III, 129), eisernen Kübeln, geräumigen Eimern, die mit einem Dunstabzug versehen sind oder mit einem solchen vorübergehend in Verbindung gebracht werden können, so daß eine Belästigung oder gesundheitliche Gefährdung der Arbeiter durch saure und nitrose Gase möglichst vermieden wird.

In einem vorgelegenen Fall vollzog sich die Arbeit in der Weise, daß 2,7 kg Papierwolle mit 163 kg Mischsäure langsam übergossen, von Zeit zu Zeit mit eisernen Gabeln umgerührt und insgesamt 15' stehengelassen wurden. Der Inhalt des Eimers wurde dann in eine Zentrifuge gekippt und darin 2' lang bei einer Umfangsgeschwindigkeit der Trommel von 40 m/Sek. geschleudert. Das ausgeschleuderte Nitriergut bestand zu 50–55% aus Nitrocellulose, zu 45–50% aus noch anhängender Mischsäure. Es wurde dann in Wasser geworfen und in der weiter unten beschriebenen, allgemein ausgeübten Art durch Waschen und Kochen mit Wasser gereinigt.

An Stelle der unvollkommenen Nitriereinrichtungen älterer Zeit, von denen vorstehende ein Beispiel ist, findet die Nitrierung der Cellulose in zweckmäßig gebauten Zentrifugen immer weitere Verbreitung (*Ztschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* 5, 352, 413, 434, 458, 478 [1910]). Ohne Verwendung eines besonderen Nitriergefäßes führt man die Nitrieroperation in der Zentrifuge selbst aus (Abb. 382, s. Bd. III, 132).

Diese ist mit starkem schmiedeeisernen Mantelgehäuse *M* und einer von unten her angetriebenen, zur Aufnahme von 8–20 kg Baumwolle bestimmten, gelochten schmiedeeisernen Trommel *T* von 850–1200 mm Durchmesser versehen. Ein aufgesetzter, mit abnehmbarem Stück aus Aluminium ausgerüsteter Deckel *D*, der die Verbindung *V* mit einem Exhaustor trägt, schließt die Zentrifuge, zu der Zu- und Abflußleitungen für die Säure führen. Was die Arbeitsweise mit Nitrierzentrifugen anlangt, so ist hierbei zwischen Zentrifugen ohne selbsttätigen Säureumlauf (nach *D. R. P.* 64447) und solchen mit Säureumlauf (nach *D. R. P.* 168 852) zu unterscheiden. In der älteren Konstruktion ohne Säurezirkulationsvorrichtung steht die Trommel während des Beschickens und Nitrierens still; bei

der neueren dagegen rotiert die Zentrifugentrommel langsam, und gleichzeitig fließt sowohl in diese wie in den Zwischenraum zwischen Mantel und Trommel die Nitriersäure ein. Die Baumwolle *B* wird in kleinen Portionen von Zeit zu Zeit eingetragen, u. zw. schon, wenn die Nitriersäure einläuft. Während des Nitrierungsvorganges selbst läuft die Zentrifuge mit einer Geschwindigkeit von 20–30 Umläufen in der Minute. Der Nutzen dieser Rotation besteht darin, daß die Nitriersäure *N* gezwungen wird, andauernd die Baumwolle (in der Richtung der Pfeile) zu durchdringen. Nach Beendigung der Nitrierung fließt die Hauptmenge der Säure ab, die Zentrifuge bekommt einen rascheren Gang, und indem man sie 5' hindurch 850–1200 minutliche Umdrehungen machen läßt, wird die Säure soweit als möglich aus der Baumwollfaser entfernt. Hierbei ereignen sich zuweilen, vorzugsweise an heißen Tagen, plötzliche Ausbrennungen der Nitrocellulose, die mit einem Verlust des ganzen Inhalts der Zentrifuge verknüpft sind, größere Zerstörungen aber nur in äußerst seltenen Fällen anrichten. Die ausgeschleuderte Nitriersäure wird gesammelt und durch Auffrischen auf die ursprüngliche Zusammensetzung wieder nutzbar

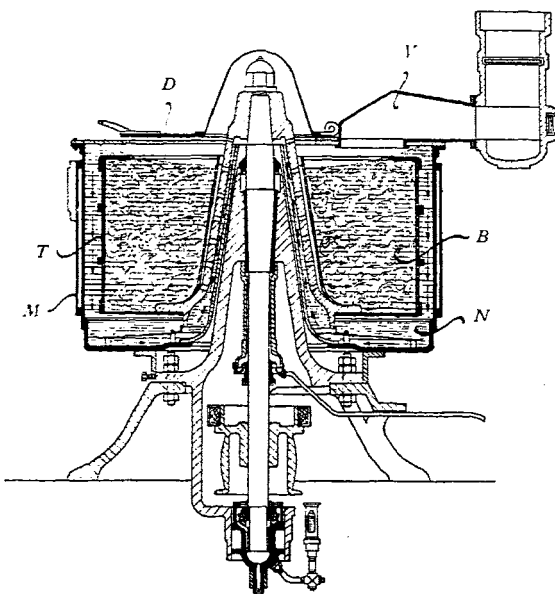


Abb. 382. Nitrierzentrifuge.

gemacht. Die abziehenden Schwefelsäure- und Salpetersäurenebel sowie die nitrosen Gase gelangen in Kondensationstürme, woselbst sie, zweckmäßig nach dem elektrischen Verfahren von COTTRELL-MÖLLER, niedergeschlagen werden (s. Elektrofiter, Bd. IV, 388).

Um auch denjenigen Anteil der Nitriersäure, welcher nach dem Ausschleudern der Schießwolle ihr noch anhaftet, im besonderen die wertvolle Salpetersäure, wiederzugewinnen, kann man nach *D. R. P.* 200 292 in die laufende Zentrifugentrommel Schwefelsäure einspritzen. Die im Nitriergut

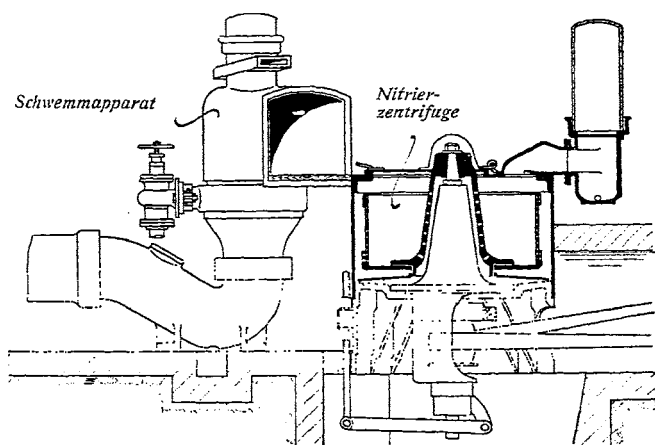


Abb. 383. Schwemmapparat mit Nitrierzentrifuge.

vorhandene, dem Gewicht nach nicht ganz die Hälfte ausmachende Nitriersäure wird durch die Schwefelsäure aus den Fasern verdrängt, und an Stelle der Nitriersäure tritt Schwefelsäure. Diese festgehaltene Schwefelsäure kann ihrerseits, wenngleich in verringelter Konzentration, durch Einspritzen von Wasser zurückerhalten werden. Es ist zwar diese Arbeitsweise dem Einwand ausgesetzt, daß sie auf die chemische Beschaffenheit des Nitriergutes in unerwünschtem Grade einwirken könne, doch hat sie sich dennoch in vielen Fällen bewährt. Nachdem die Nitrierzentrifuge zum Stillstand gekommen ist, wird die Trommel unter Zuhilfenahme einer Aluminiumzange entleert und ihr Inhalt in den danebenstehenden, von einem starken Wasserstrahl durchflossenen Schwemmapparat (Abb. 383) eingeworfen oder in besonderen Transportgefäßen dem Waschprozeß zugeführt. Die Durchführung einer Nitrieroperation, vom Einbringen der Säure bis zum beendigten Entleeren der Trommel gerechnet, nimmt in der Regel 1^h in Anspruch. Der Kraftbedarf einer großen Nitrierzentrifuge stellt sich beim Anlauf auf 10 PS, im Gang nur auf etwa 2¹/₄ PS.

Man hat die Nitrierzentrifuge auch in keramischem Stoff (*D. R. P.* 159 227) ausgeführt und dadurch diese bewährte Vorrichtung für solche Fabrikationszweige verwendbar gemacht, welche, wie die Industrie der Kunstseide, jede Verunreinigung des Nitriergutes mit Eisen und Eisenrost vermeiden müssen.

Um die Beschickung der Nitrierzentrifuge, welche im allgemeinen 2 Arbeiter erfordert, zu erleichtern, hat man nach *D. R. P.* 172 371 am Deckel der Zentrifuge Mitnehmer aus Aluminium angebracht, welche die Baumwolle sofort unter die Säure drücken.

Eine wesentlich von der vorgenannten abweichende Nitriereinrichtung, welche die Arbeit des Ausschleuderns der Nitriersäure aus dem Nitriergut erspart, ebenfalls ein gut durchnitriertes Produkt liefert, aber von beschränkter Anwendungsfähigkeit zu sein scheint (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 7, 237 [1912]), bildet den Gegenstand des *D. R. P.* 172 499. Die Nitriergefäße sind zylindrische Steinzeugpfannen von etwa 1 m Durchmesser und an der Seite 25 cm Tiefe. Sie fassen etwa 300 kg Nitriersäure. Apparatur und Verfahren sind bereits unter Celluloid (Bd. III, 131) beschrieben worden.

Nach Ablauf des Nitrierungsvorganges muß das Nitriergut durch Zentrifugieren, sei es in der Nitrierzentrifuge selbst, sei es in besonders hierfür vorgesehenen Schleudertrommeln, von anhängender Nitriersäure möglichst befreit werden. Die Adhäsion der Säure an der Faser ist derart groß — Schwefelsäure und Salpetersäure zeigen in dieser Hinsicht spezifische Verschiedenheiten —, daß selbst die höchsten zulässigen Umfangsgeschwindigkeiten der Schleudertrommeln von etwa 50 m/Sek.

nicht imstande sind, alle Säure zu vertreiben; es gilt geradezu als Beweis für die Güte der Zentrifuge, wenn 100 kg Schleudergut nicht mehr als 45–50 kg Säure zurückhalten. Die Nitrocellulose kann deswegen nur durch nachfolgende Behandlung mit kaltem und warmem Wasser, häufig unter Zusatz von etwas Soda, säurefrei gewaschen werden.

Früher glaubte man, die nitrierte Baumwolle bedürfe nur einer vollkommenen Auswaschung, um auch haltbar, lagerbeständig, chemisch stabil zu werden. Neuere Erfahrungen sprechen dafür, daß neben der Nitrierung weitergehende Reaktionen verlaufen, die im Säurebad außer den Nitraten der Cellulose Nebenprodukte entstehen lassen, deren Menge und Beschaffenheit sich stetig ändert, entsprechend den Änderungen der Nitriersäure selbst. Diese miterzeugten Nebenprodukte sind sowohl in kaltem als auch in heißem Wasser unlöslich und können deshalb nicht durch Auswaschen des Nitriergutes mit Wasser allein fortgeschafft werden. Erst unter dem zersetzenden Einfluß einer genügend hohen Temperatur, welche diese Substanzen wasserlöslich macht, kann die Nitrocellulose hinreichend stabilisiert werden, so daß ihrer Verwendung in der Technik, insbesondere für die Zwecke der Bereitung von rauchlosem Pulver, keine Bedenken im Wege stehen.

Die Stabilisierung nitrierter Cellulose (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 7, 41 [1912]; Mitteilungen der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, H. 2 und 3) erfolgt im Großbetrieb im allgemeinen in 2 Stufen, indem zunächst die noch in langfaserigem Zustande befindliche Nitrocellulose einem mehrstündigen Kochverfahren mit Wasser unterzogen wird. Hierfür dienen geräumige Holzbottiche von 1,5–2 m Höhe mit einem etwa 20 cm über dem Boden eingesetzten Siebboden sowie einem Zuleitungsrohr für Wasserdampf. Behufs Absättigung der in erheblicher Menge freiwerdenden Säure pflegt man dem Kochwasser etwas Sodaauslösung hinzuzufügen; doch ist dabei zu berücksichtigen, daß die Anwesenheit einer geringen Menge freier Schwefelsäure den Stabilisierungsvorgang wesentlich beschleunigt.

Die Mehrzahl der Schießwollfabriken unterbrechen an dieser Stelle die Reinigung, um die Nitrocellulose zunächst einem Zerkleinerungsverfahren in Mahlholländern der Art, wie solche aus der Papierfabrikation bekannt sind, zu unterwerfen (s. Celluloid, Bd. III, 133). Für eine Reihe von Zwecken ist es vorteilhaft, die Nitrocellulose nicht langfaserig zu lassen, sondern ihr die sperrige Struktur zu nehmen; denn gemahlene Nitrocellulose eignet sich besser zur Verarbeitung zu Preßkörpern für Torpedos und Minen, zur Gelatinierung für die Herstellung von rauchlosem Pulver und läßt sich auch bequemer weiter stabilisieren. Die vorausgegangene Kochung im ersten Abschnitt der Reinigung macht die Nitrocellulosefaser mürbe und erleichtert die Mahlung wesentlich.

Die fein gemahlene, breiartige Nitrocellulose wird nun einem zweiten Kochprozeß mit Wasser unterzogen, u. zw. so lange, bis sie den gewünschten Grad von chemischer Stabilität erlangt hat. Während Kollodiumwolle dieser zweiten Kochung entbehren kann oder nur weniger weiterer Kochstunden bedarf, um haltbar zu sein, verlangt die hochnitrierte Schießwolle länger fortgesetzte Kochungen, zuweilen bis zu 100^h und darüber. Die hierfür verwendeten Apparate sind große schmiedeeiserne, zylindrische Gefäße (Abb. 384), welche 1000 kg Schießwolle fassen. In dem Behältnis steht eine Königswelle mit daran befestigten, schräg

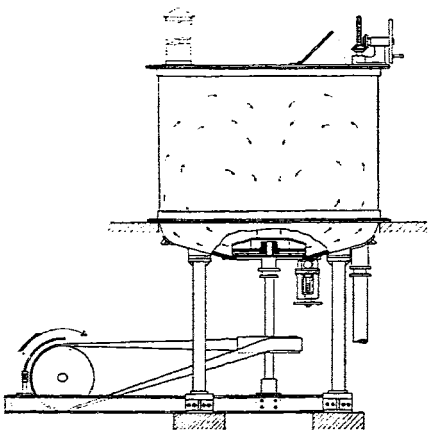


Abb. 384. Kochapparat für Nitrocellulose.

gestellten Rührflügeln, die beim Drehen der Welle gleichzeitig ein Umrühren und Auftreiben des Schießwollbreies veranlassen, also einem Absitzen am Boden entgegenwirken und für wirksame Durchmischung des Stoffes sorgen. Sie sind ferner mit einem Dekantierrohr versehen, dessen Einrichtung es gestattet, das Waschwasser genau bis auf die Trennungsebene zwischen Schießwolle und Wasser stoßfrei abzulassen.

Die fertig stabilisierte Nitrocellulose bedarf noch einer mechanischen Reinigung zur Beseitigung von Fremdkörpern aller Art, wie Sand, Knötchen, Holzfasern, Nägeln und vielem anderen. Man läßt deshalb den in einer großen Menge Wasser aufgeschwemmten Nitrocellulosebrei durch enge Schlitze laufen oder schickt ihn durch Kiesfilter, die in einem langen Trog, dessen Boden mit Gewebe ausgekleidet ist, in gewissen Abständen aufgestellt sind. Die Fremdkörper sind meist schwerer als die Nitrocellulosefasern und werden von den Kiesfiltern zurückgehalten, während Sandkörner in dem unteren Tuch hängenbleiben. Ein Elektromagnet im letzten Filter beseitigt Metallflitter. Der Nitrocellulosebrei wird schließlich in Zentrifugen bis auf 30–35 % Wassergehalt ausgeschleudert und in diesem feuchten Zustande zu weiterer Verwendung aufbewahrt.

Durch die lange Dauer der Stabilisierung in Verbindung mit dem häufigen Wechsel von warmen und kalten Wäschen, der in vielen Schießwollfabriken als unerläßlich angesehen wird, geht viel Nitrocellulose verloren und wird die Ausbeute aus 100 Tl. Baumwolle erheblich herabgesetzt. Man rechnet für Schießwolle von etwa 13 % Stickstoffgehalt eine Ausbeute von 160–163 Tl. gegenüber der theoretischen von 171 und für Kollodiumwolle von etwa 12 % Stickstoffgehalt eine Ausbeute von 152–155 Tl. anstatt der theoretischen von 162.

Eigenschaften. Die langstapelige, noch unzerkleinerte Nitrocellulose ist nach Aussehen und Struktur kaum von gewöhnlicher Baumwolle zu unterscheiden; sie fühlt sich etwas härter an. Im polarisierten Licht erscheint die Nitrocellulose mit mattem grauen, orangefarbenen bis blauen Schimmer, je nach ihrem Nitrierungsgrade, während nichtnitrierte Baumwolle helleuchtend in allen Regenbogenfarben schillert. Die technisch wichtigen Nitrierungsstufen der Cellulose haben annähernd die gleiche D von 1,65–1,67. In kaltem wie in heißem Wasser ist Nitrocellulose völlig unlöslich, leicht löslich aber in Aceton, Essigäther, Amylacetat, Nitrobenzol, Pyridin. Gegenüber einem Gemisch von 2 Vol.-Tl. Äther auf 1 Vol. Alkohol (96° Tr.) zeigt sie ein charakteristisch verschiedenes Verhalten, je nachdem es sich um hoch nitrierte Schießwollen oder niedriger nitrierte Kollodiumwollen handelt; erstere bleiben ungelöst, letztere lösen sich leicht darin auf (vgl. Tabelle 16). Eine besondere Art Kollodiumwolle, wie sie nach dem *E. P.* 4179 (1875) gewonnen werden kann, vermag sich auch in Nitroglycerin zu lösen und bildet mit ihm eine zähflüssige bis halbfeste Gelatine, deren technische Bedeutung darauf gegründet ist, daß sie kein Nitroglycerin abtropfen läßt (s. unter Sprenggelatine, S. 775).

Zündet man hochnitrierte, gut getrocknete, langfaserige Schießwolle an freier Luft an, so verbrennt sie außerordentlich rasch mit gelber Flamme, und man kann deshalb kleine Mengen solcher Schießwolle über Schwarzpulver, ohne es zu entzünden, oder auf der offenen Hand gefahrlos abbrennen. Plötzliche Erhitzung aber oder ein Brand großer Mengen Nitrocellulose kann Detonation zur Folge haben, ebenso Reibung zwischen zwei harten Körpern sowie heftige Stöße. In trockener Luft wird Schießwolle elektrisch, verliert aber diese unter Umständen gefährliche Eigenschaft, wenn man sie mit 2 % Wasser anfeuchtet.

Der Umstand, daß Nitrocellulose auch für ballistische Zwecke Anwendung findet, wobei auf die Sicherung einer bestimmten Wirkung besonderer Wert gelegt wird, hat dazu geführt, ihre hygroskopischen Eigenschaften eingehend zu studieren. An feuchter Luft zieht sie etwas Wasser an, u. zw. in genau umgekehrtem Verhältnis zu ihrem Nitrierungsgrade; Schießwolle von 13 % Stickstoffgehalt nimmt demnach

um 1% weniger Feuchtigkeit auf als Kollodiumwolle von 12% Stickstoffgehalt (Mitteilungen der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen 1904, H. 4). Für die technisch wichtigen Nitrierungsstufen der Cellulose von etwa 13,3% Stickstoffgehalt bis hinunter zu 9% ergibt sich als Summe von Stickstoffgehalt und Feuchtigkeitsaufnahme (in Prozenten) im Mittel die Zahl 14,6. Dieser Wert erweist sich als unabhängig von der Celluloseart (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute), welche nitriert worden ist, ebenso auch von der Behandlung, welche dem Ausgangsmaterial oder dem fertigen Nitriergut mit Hilfe von Säuren, Bleichmitteln, Alkalien zuteil wird. Will man Nitrocellulose auf höhere Feuchtigkeitsgehalte bringen, so muß man sie benetzen. Gepreßte Schießwolle mit etwa 15% Wasser ist bei Initiierung mittels Sprengkapsel und Zündladung aus trockener Schießwolle einer der kräftigsten Sprengstoffe. Dagegen büßt Nitrocellulose alle explosiven Eigenschaften ein, sobald ihr Wassergehalt auf 25% steigt; in diesem Zustande, zweckmäßig verpackt, so daß kein Wasser entweichen kann, wird sie zur Beförderung als Frachtgut mit Personenzügen zugelassen.

Lösungen von nitrierter Cellulose in Äther-Alkohol, Amylacetat, Campher, Nitroglycerin, spielen in der Technik eine große Rolle und bilden die Durchgangsform für die Gelatinierung der Nitrocellulose und deren Überführung in kolloide Massen, wie rauchloses Pulver, Sprenggelatine, Celluloid. Am sorgfältigsten studiert ist die Beziehung zwischen Löslichkeit der verschiedenen Nitrocellulosen in Äther-Alkohol und ihrem Stickstoffgehalt. Nitrocellulosen von über 13% Stickstoff besitzen in der Regel einen Löslichkeitsgrad von unter 10%, solche von 12,5% bis hinunter zu 10,5% Stickstoffgehalt fast vollkommene Löslichkeit und niedrigprozentige Cellulosenitrate von weniger als 9% Stickstoffgehalt wieder sehr geringe Löslichkeit von unter 10%. Ganz regellos erscheint auf den ersten Anblick der Löslichkeitsgrad aller Nitrierungsstufen der Cellulose, deren Stickstoffgehalt zwischen 10,5 und 9% liegt, sowie insbesondere der für die Sprengtechnik wichtigen Produkte mit einem Stickstoffgehalt von etwa 12,5–13%. Der Löslichkeitsgrad dieser letztgenannten Gruppe Cellulosenitrate von nicht sehr ungleichem Stickstoffgehalt wird in erster Linie bestimmt durch die Zusammensetzung der beim Nitrieren benutzten Mischsäure, u. zw. in dem Sinn, daß höherer Wassergehalt der Säure die Löslichkeit begünstigt, höherer Schwefelsäuregehalt sie umgekehrt herabzudrücken bestrebt ist. Während der Stickstoffgehalt des Nitriergutes von diesen beiden, einander entgegengewirkenden Einflüssen verhältnismäßig wenig berührt wird, erweist sich die Löslichkeit als eine weit empfindlichere Funktion.

Den Vorgang der Überführung von faseriger oder flockiger Nitrocellulose in eine teigige Masse bezeichnet man als Gelatinierung, wobei es sich für manche Zwecke um eine nur teilweise Lösung der Faser, um Einbettung ungelöster, zuweilen gequollener Fasern in den tatsächlich gelösten Anteil handelt. Für die Formbarkeit der Gelatine ist der tatsächlich gelöste Anteil maßgebend, u. zw. nicht nur dessen relative Menge, sondern auch das Maß der inneren Reibung oder die Viscosität. Die innere Reibung der kolloidalen Nitrocellulose in Lösung steht in gewisser Beziehung zum Stickstoffgehalt der Nitrocellulose und wird sehr beeinflußt von den Bedingungen der Nitrierung, namentlich von dem Wassergehalt der Nitriersäure, von Temperatur und Dauer der Nitrierung und nicht zum wenigsten von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 5, 409 [1910]). Die hier obwaltenden Verhältnisse sind, ungeachtet ihrer großen Bedeutung für die Sprengtechnik, noch weit entfernt von einer ausreichenden Klarstellung.

Unter allen technisch hervorragenden Explosivstoffen bereitet keiner solche Schwierigkeiten einer zuverlässigen Feststellung seiner chemischen Stabilität wie Nitrocellulose; man hat es eben hier nicht mit einem einheitlichen chemischen Individuum von der Art des Nitroglycerins zu tun, sondern mit einem verwickelt gebauten, organisierten Gebilde, welches noch in vieler Hinsicht der Pflanzenfaser nahesteht. Höhere Temperaturen wirken zersetzend ein, besonders in Gegenwart von

Feuchtigkeit, Säuren, Alkalien. Durch geeignete Behandlung mit Wasser von Siedehitze kann jede Art Nitrocellulose so weit stabilisiert werden, daß ihre Zersetzungsgeschwindigkeit, d. h. das Verhältnis von Gewichtsverlust zur Zersetzungszeit, ein Minimum wird; solche Nitrocellulose befindet sich im „Grenzzustand“ und hat den höchstmöglichen Grad von Haltbarkeit gegenüber dem zersetzenden Einfluß höherer Temperaturen erlangt. Dieses Minimum der Abspaltung ist für die verschiedenen Nitrocellulosen, je nach ihrem Stickstoffgehalt und der Zusammensetzung der Nitriersäure hinsichtlich des Verhältnisses der beiden Säuren H_2SO_4 und HNO_3 , von ungleicher, aber konstanter Größe. Es ändert sich nicht proportional dem Stickstoffgehalt, sondern dergestalt, daß die höchst nitrierten Stufen der Cellulose etwa doppelt so viel Stickstoff abspalten, als bei einfacher Proportionalität zu erwarten wäre. Die Arbeit, welche in Gestalt von Kochungen aufgewendet werden muß, um den höchsten Grad der Stabilität zu erreichen, ist für die verschiedenen Nitrocellulosen ungleich groß, weil abhängig in erster Linie von dem Wassergehalt der Nitriersäure. Sie nimmt ab mit steigendem Wasser- und Salpetersäuregehalt der Nitriersäure. Es erklärt sich hieraus, warum für hochnitrierte Cellulosen im allgemeinen intensive, lang andauernde Kochungen mit Wasser erforderlich sind, um sie in den stabilen Zustand überzuführen, für Nitrierstufen mittleren Grades das Kochen zwar notwendig ist, aber eine viel kürzere Zeitdauer beansprucht, und schließlich für niedrig nitrierte Cellulosen oft schon ein bloßes kaltes Waschen mit Wasser hinreicht, um sie stabil zu machen. Da andererseits der Temperaturkoeffizient für alle im Minimum der Abspaltung befindlichen Nitrocellulosen der gleiche ist, u. zw. etwa 4 für je 10^0 Temperaturzuwachs beträgt, so ergibt sich das praktisch wichtige Resultat, daß, ungeachtet verschieden hoher Abspaltungskonstanten, doch alle zuverlässig gereinigten Nitrocellulosen von gleicher chemischer Stabilität sind, einerlei, welcher Nitrierungsstufe sie angehören.

Analytisches. Zur Untersuchung von Nitrocellulose (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 1, 233 [1906]) kann man sich mit der Ermittlung des Stickstoffgehalts des getrockneten Präparats sowie seiner Löslichkeit in Äther-Alkohol (2:1) begnügen, da diese beiden Feststellungen zur Charakterisierung in vielen Fällen hinreichen. Zuweilen spielt die Viscosität die Hauptrolle, oder es wird eine Prüfung auf chemische Stabilität ausdrücklich gefordert, da von deren Ausfall die Transportfähigkeit und technische Verwertbarkeit der Nitrocellulose abhängig gemacht wird. Behufs Ermittlung des Stickstoffgehalts werden etwa 0,5 g des 12^h bei 40^0 und darauf 1^h bei $60-70^0$ getrockneten Musters in einem Kölbchen von etwa 200 cm^3 Inhalt mit 20 cm^3 Wasser übergossen, das Kölbchen mit 2 Gasleitungsröhren verbunden und zum Kochen erhitzt, bis alle Luft ausgetrieben ist. Man läßt dann unter Luftabschluß 10 cm^3 gesättigte Eisenchlorürlösung und 20 cm^3 rauchende Salzsäure einsaugen, erhitzt allmählich und fängt das entwickelte Stickoxyd in einem Gasmeßrohr von 150 cm^3 Inhalt über 20%iger Natronlauge auf. Für die Löslichkeitsbestimmung übergießt man 5 g trockene, gesiebte Nitrocellulose mit 500 cm^3 Äther-Alkohol (meist 2:1, zuweilen auch 4:3) und läßt unter wiederholtem Umschütteln 48^h stehen. Alsdann werden 100 cm^3 der klaren Lösung in einem gewogenen Kölbchen auf dem Wasserbad verdampft. Man trocknet bei $65-70^0$ bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Einen anderen Teil der klaren Lösung füllt man in eine Bürette bis zur Marke 0 und beobachtet bei 20^0 die Ausflußdauer zwischen den Marken 0 und 25. Die Zeit in Sekunden ergibt die Viscosität. Die Prüfung der Nitrocellulose auf Stabilität erfolgt in ähnlicher Weise, wie sie oben für rauchloses Pulver angegeben wurde. Man verlangt von einer lagerbeständigen Nitrocellulose, daß sie: den Jodzinkstärketest bei 80^0 wenigstens $10'$ aushalte; beim Erhitzen auf 135^0 nicht vor Ablauf von $30'$ sichtbare gelbrote Dämpfe entwickle; nicht unter 185^0 verpuffe; und daß 1 g Nitrocellulose, wenn auf 132^0 2^h lang erhitzt, nicht mehr als $2,5\text{ cm}^3$ Stickoxyd entwickle.

Nitrocellulose hat eine sehr umfangreiche Verwendung nicht nur als Explosivstoff, sondern auch für industrielle Zweige gefunden, die dem Gebiet der Sprengtechnik fern liegen. Für Seeminen und Torpedoladungen bevorzugt man die unter sehr hohem Druck gepreßte Schießwolle (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 1, 233 [1906]), die sich, dem Holz vergleichbar, sägen, bohren, abdrehen läßt, wobei während der Bearbeitung ständig Wasser auf den Schießwollkörper auftropfen muß, da sonst die Gefahr einer Entzündung durch das sich heiß laufende Werkzeug gegeben wäre. Zu Sprengpatronen verwendet man nicht nur reine gepreßte Schießwolle, sondern auch Mischungen derselben mit anorganischen Nitraten, z. B. den Tonit, bestehend aus 54 Tl. Nitrocellulose, 42 Tl. Kaliumnitrat, 4 Tl. Bariumnitrat. Noch in vielen anderen Sprengstoffmischungen ist Nitrocellulose der Hauptbestandteil und bildet auch die Grundlage der gelatinierten rauchlosen Schießpulver.