

hinterlassenen Aufzeichnungen, die mehr als die Hälfte des im vorliegenden Werk behandelten Stoffes umfaßten, zu sichten und den noch fehlenden Teil selbst zu bearbeiten.

Gegenüber der „Anleitung“ hat das neue, selbständige Buch eine Erweiterung namentlich bezüglich der Untersuchung der Ausgangsstoffe erfahren. Die ausführlichere Gestaltung der Rohstoffuntersuchung ist in der sich immer mehr durchsetzenden Erkenntnis begründet, daß die Lagerbeständigkeit der Sprengstoffe in erster Linie von der Reinheit ihrer Ausgangsstoffe abhängt.

Um möglichst viel Raum für den eigentlichen Gegenstand des Werkes, die chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe, zur Verfügung zu haben, ist auf Angaben über Herstellung und Eigenschaften von Sprengstoffen usw. ganz verzichtet worden. Es muß hier auf die bekannten Werke der Fachliteratur und insbesondere auf das schon erwähnte Werk von Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, verwiesen werden. Von den Untersuchungsmethoden sind nur die geeignetsten und gebräuchlichsten ausführlich mitgeteilt, weniger in Gebrauch stehende, jedoch für manchen Spezialfall sehr wertvolle Verfahren sind ebenfalls kurz erwähnt worden, so daß ein Nachschlagen im Original sich leicht ermöglichen läßt. Im Quellennachweis sind, um den hierfür verfügbaren Raum nicht allzusehr auszudehnen, nur die Originalabhandlungen berücksichtigt worden; die entsprechenden Referate können an Hand der Literaturangaben in den einschlägigen Fachzeitschriften leicht aufgefunden werden. Die physikalische und sprengtechnische Prüfung ist zunächst nicht behandelt worden; vielleicht ergibt sich jedoch die Möglichkeit, den neueren Methoden auf diesem Sondergebiet noch in einem zweiten Teil gerecht zu werden.

Bei der Herausgabe blieb ich bemüht, das Werk möglichst in der von Kast vorgezeichneten Anordnung des Stoffes erscheinen zu lassen. Ich hoffe, daß das Buch dem Sprengstoffe herstellenden Chemiker sowie den mit der Prüfung von Sprengstoffen betrauten Personen von einigem Nutzen sein möge. Einer Reihe von Firmen der Sprengstoffindustrie darf ich für wertvolle Unterstützung und Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Berlin-Charlottenburg, im Mai 1931.

Ludwig Metz.



Archivo
Nacional
de Chile

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Allgemeines über Art und Zweck der Untersuchung	3
Spezielle Untersuchungsmethoden	5
I. Schießmittel	5
1. Schwarzpulver	5
Ausgangsstoffe	5
Kaliumnitrat	5
Schwefel	11
Holzkohle	15
Erzeugnis	16
2. Rauchschwache Schießmittel	19
Ausgangs- und Hilfsstoffe	22
Zellulose	22
Baumwolle	22
Holzzellstoff	24
Untersuchung der Zellulose	25
Glyzerin	53
Rohstoffe	54
Rohglyzerin	55
Dynamitglyzerin	69
Nitriersäure	78
Natriumnitrat	78
Salpetersäure	87
Schwefelsäure	91
Rauchende Schwefelsäure	95
Mischsäure	98
Abgangssäure	104
Wasser	108
Lösungs- (Gelatinierungs-) mittel	109
Äther-Alkohol	112
Äthyläther	115



Archivo
Nacional
de Chile

	Seite
Methylalkohol	120
Äthylalkohol	125
Amylalkohol	139
Essigsäureester	141
Essigsäuremethylester	141
Essigsäureäthylester	141
Essigsäureamylester	143
Essigsäurebutylester	145
Azeton	145
Kampfer	151
Kampferersatzstoffe	159
Stabilisatoren	162
Diphenylamin	163
Substituierte Harnstoffe	165
Vaselin	168
Natriumkarbonat	172
Natriumbikarbonat	173
Calciumkarbonat (Schlammkreide)	175
Zusätze	176
Bariumnitrat	176
Oxalate	177
Natriumoxalat	177
Ammoniumoxalat	178
Kalium- und Ammoniumbichromat	179
Graphit	181
Grundstoffe	183
Zellulosenitrate (Nitrozellulose)	183
A. Qualitative Untersuchung	183
B. Quantitative Untersuchung	186
C. Chemische Beständigkeit (Stabilität)	222
I. Verpuffungstemperatur	224
II. Stabilitätsprüfungsmethoden	227
Qualitative Stabilitätsprüfmethoden	227
Quantitative Stabilitätsprüfmethoden	236
Vergleich der Beständigkeitsmethoden	249
III. Lagerbeständigkeit (Haltbarkeit)	258
Hydrozellulosenitrate	262
Glyzerintrinitrat (Nitroglyzerin)	262
Erzeugnisse	267
A. Rauchschwaches Pulver	267
B. Zelluloid (Zellhorn)	267
C. Nitrozelluloselösungen (Kollodium, Lacke)	268
Analytische Untersuchung	269
A. Rauchschwaches Pulver	269
I. Qualitative Untersuchung	269
II. Mikroskopische Untersuchung	272
III. Quantitative Untersuchung	273



	Seite
IV. Beständigkeit	303
1. Chemische Beständigkeit	303
a) Verpuffungstemperatur	306
b) Stabilitätsprüfung	307
Qualitative Methoden	307
Quantitative Methoden	312
c) Lagerbeständigkeit	320
2. Ballistische Beständigkeit	327
B. Zelluloid (Zellhorn)	328
I. Qualitative Untersuchung	328
II. Quantitative Untersuchung	329
C. Kollodium und Lacke	331
II. Sprengmittel	333
1. Schwarzpulverähnliche Sprengmittel	336
Ausgangsstoffe	336
Erzeugnis	337
Qualitative Analyse	337
Quantitative Analyse	339
Chemische Beständigkeit	341
2. Brisante Sprengmittel	345
Ausgangsstoffe	345
Nitriersäure	345
Glyzerinersatzstoffe	346
Äthylenglykol	346
α -Chlorhydrin	347
Aromatische Kohlenwasserstoffe	348
Benzol	349
Toluol	349
Xylol und Solventnaphtha	354
Dimethylanilin	357
Naphthalin	358
Phenol	359
m-Kresol	361
Sauerstoffträger	364
Kalium- und Natriumnitrat	366
Ammoniumnitrat	366
Bleinitrat	367
Kaliumchlorat	371
Natriumchlorat	372
Kaliumperchlorat	380
Ammoniumperchlorat	381
Aliphatische Kohlenwasserstoffe und Öle	383
Petroleum	384
Paraffin	384
Ceresin	385
Zusätze	389
Kolophonium	390
Rizinusöl	390



Archivo
Nacional
de Chile

	Seite
Aluminium	393
Ferrosilicium	398
Kieselgur	399
Holzmehl	400
Getreidemehl	401
Naphthalinruß	401
Zwischenprodukte	402
Nitrotoluol	402
Dinitronaphthalin	404
Glyzerindinitrat	405
Dinitrochlorhydrin	405
Äthylenglykoldinitrat	405
Erzeugnis	406
A. Militärische Sprengmittel	407
I. Schießbaumwolle, Tonit usw.	407
II. Aromatische Nitroverbindungen	407
Chemische Untersuchung	410
Chemische Beständigkeit	418
Trinitrophenol (Pikrinsäure) und Trinitrokresol	419
Trinitrotoluol, Dinitrotoluol und Dinitrobenzol	426
Trinitrochlorbenzol	431
Trinitroanisol	431
Tetranitromethylanilin (Tetryl)	432
Hexanitrodiphenylamin	434
Trinitroresorcin	435
Hexanitrodiphenylsulfid	435
Trinitronaphthalin	435
III. Aliphatische Nitratverbindungen	437
Mannihexanitrat	437
Pentaerythrittetranitrat	437
B. Gewerbliche Sprengmittel	438
I. Allgemeine Untersuchung	439
a) Qualitative Analyse	439
b) Quantitative Analyse	442
II. Dynamite und schlagwettersichere Nitroglycerin-sprengstoffe	449
Qualitative Analyse	450
Quantitative Analyse	451
Sprenggelatine und Gelatinedynamit	454
a) Qualitative Untersuchung	454
b) Quantitative Untersuchung	455
III. Ammonsalpeter- und Chloratsprengstoffe	463
IV. Flüssiglufisprengstoffe	467
3. Explosionsprodukte	468
III. Zündmittel	469
Ausgangsstoffe	470
Quecksilber	470
Salpetersäure	472

	Seite
Natriumazid	472
Bleiazetat	478
Antimontrisulfid	479
Glaspulver	483
Schellack	483
Gummi arabicum	486
Erzeugnis	489
A. Initialsprengstoffe	489
Knallquecksilber	489
Bleiazid	495
Bleitrinitroresorzinat	498
Guanyl-nitrosamino-guanyl-Tetrazen	499
B. Knall- und Zündsätze	499
1. Knallsätze	499
2. Zündsätze	503
IV. Feuerwerkstoffe	509
Ausgangsstoffe	509
Alkalisalze	510
Kaliumpermanganat	511
Natrium-Aluminiumfluorid	512
Strontiumnitrat	512
Strontiumoxalat	513
Bariumchlorat	513
Bariumnitrat	514
Bleiazetat	514
Kupferverbindungen	515
Quecksilberchlorür	515
Aluminiumpulver	516
Magnesium	516
Zinkstaub	518
Antimon	519
Antimontrisulfid	520
Mangandioxyd	520
Milchzucker	521
Brennbare organische und anorganische Zusatzstoffe	522
Dextrin	523
Fertige Sätze	524
A. Fundamentalsätze	524
B. Leucht- und Buntfeuersätze	525
a) Weiße Leuchtsätze	526
b) Gelbe Feuerwerkssätze	527
c) Rote Feuerwerkssätze	529
d) Grüne Feuerwerkssätze	530
e) Blaue Feuerwerkssätze	531
C. Brandsätze	531
D. Knallsätze	532
E. Rauchsätze	532
F. Blitzlichtpulver	533





Archivo
Nacional
de Chile

	Seite
G. Besondere Feuerwerkssätze	533
H. Zündungen	535
Prüfung von Feuerwerkssätzen auf Selbstentzündlichkeit	535
V. Zündhölzer	537
Roh- und Ausgangsstoffe	537
Holzarten, Wachskerzen usw.	538
Roter Phosphor	539
Tetraphosphortrisulfid	543
Bleithiosulfat	544
Calciumplumbat	544
Schwefelantimon	544
Mennige	545
Erzeugnis	548
Qualitative Untersuchung	549
Quantitative Untersuchung	555
Tabelle zur Berechnung der „Sauerstoffgleichheit“ von Sprengstoffen nach Taylor und Rinckenbach	557
Beispiele für die Ermittlung des „verfügbaren Sauerstoffs“ (Sauerstoffwertes) eines Stoffes	560
Sachregister	561

Einleitung

Die Gliederung des im vorliegenden Werk behandelten Stoffes, der sich mit der chemischen Untersuchung von Spreng- und Zündstoffen sowie der zu ihrer Herstellung notwendigen Ausgangsstoffe beschäftigt, ist in Schießmittel, Sprengmittel, Zündmittel und Feuerwerkstoffe durchgeführt, zu denen noch als besonders behandelte Gruppe die Zündhölzer hinzukommen.

Die für die Untersuchung der Sprengstoffe¹⁾ maßgebenden Hauptgesichtspunkte sind die folgenden:

Von den Schießmitteln wird in erster Linie eine große chemische und physikalische Lagerbeständigkeit verlangt, d. h. sie sollen auch nach längerer Lagerung in ihrer Wirkung unverändert bleiben; bei den Sprengmitteln braucht diese Beständigkeit nur so weit zu gehen, daß eine Selbstersetzung, und damit eine Gefahr für den Verwender, ein allzu großer Energieverlust als Folge chemischer Veränderung oder Versager möglichst ausgeschlossen sind.

Die Feuerwerkstoffe sind bezüglich ihrer Eigenschaften mit den Sprengmitteln zu vergleichen, während die Zündhölzer den Zündsätzen nahestehen.

Nach ihrer Zusammensetzung kann man die Sprengstoffe einteilen in chemisch einheitliche Verbindungen (Nitrocellulose, Nitroglycerin, Pikrinsäure u. a.) und in Sprengstoffmischungen. Die ersteren sind vermöge ihrer chemischen Konstitution an und für sich explosiv, die Mischungen werden es, soweit sie nicht aus einzelnen einheitlichen Sprengstoffen bestehen.

¹⁾ Über allgemeine Prüfung der Sprengstoffe vgl. u. a. Williams, J. Frankl. Inst. 147, 197 (1899); Über die Prüfung für die Beförderung auf den deutschen Eisenbahnen: „Bestimmungen über die Prüfung gemäß Anlage C, Ia der Eisenbahnverkehrsordnung“ (Berlin 1929); Marshall, Explosives, London 1917; Kast, „Sprengstoffe und Zündwaren“ in Lunge-Berl. „Chem.-techn. Untersuchungsmethoden“ 2, 1203 (Berlin 1922); Taylor u. Rinckenbach, Explosives, their materials, constitution and analysis, Bull. Bur. of Mines 219 (Washington 1923).



Archivo
Nacional
de Chile

erst durch inniges Vermengen ihrer Bestandteile. Diese Bestandteile bestehen in der Regel aus zwei Hauptklassen von chemischen Körpern, aus Kohlenstoff- und Sauerstoffträgern.

Die Zahl der verwendbaren Sauerstoffträger ist verhältnismäßig klein, die der möglichen Kohlenstoff- und im weiteren Sinne verbrennbaren Verbindungen ist dagegen unbeschränkt und wächst, ebenso wie die Zahl der chemisch einheitlichen Verbindungen, mit den Ansprüchen, dem Fortschritt der Wissenschaft und der Vervollkommnung der Technik.

Außer diesen Hauptbestandteilen erhalten die Sprengstoffe zur Herbeiführung besonderer sprengtechnischer Eigenschaften gewisse Zusätze, die sehr verschiedener Art sein können

Die einheitlichen Sprengstoffe finden für sich oder in Mischung miteinander besonders als militärische Schieß- und Sprengmittel Verwendung, während die Bergwerkssprengmittel andererseits mit wenigen Ausnahmen aus Mischungen bestehen. An die ersteren werden bezüglich der chemischen Lagerbeständigkeit hohe Anforderungen gestellt, bei den letzteren ist es ein Haupterfordernis, daß die Mischung einheitlich ist und es auch während des Transportes und der Verwendung bleibt.

Allgemeines über Art und Zweck der Untersuchung, Probeentnahme usw.

Die chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe wird im allgemeinen nach zwei Richtungen hin vorgenommen, und zwar in chemisch-analytischer Hinsicht und als Prüfung auf chemische Beständigkeit.

Die Prüfung der Ausgangsstoffe auf Reinheit ist nach dem Weltkrieg mehr denn je als unumgängliche Notwendigkeit erkannt worden. Dieser Krieg hat nicht nur in Deutschland, sondern auch in anderen Ländern die Erkenntnis gebracht, daß an die Rohstoffe zur Sprengstoffherzeugung die strengsten Anforderungen gestellt werden müssen.

Die analytische Prüfung geschieht im großen und ganzen nach den Untersuchungsmethoden, wie sie in der anorganischen und organischen Technik üblich sind.

Die Art, wie die Untersuchung vorgenommen wird, ergibt sich bei den einheitlichen Sprengstoffen aus ihrem chemischen Charakter, bei den Mischungen aus den Eigenschaften der Bestandteile.

Die Probeentnahme zur chemischen Untersuchung erfolgt zumeist durch Auswahl von Stichproben neben einem geeigneten Durchschnittsmuster.

Die entnommenen Sprengstoffproben, die bei kompakten Sprengstoffen unter Umständen durch Schaben, Durchsägen oder Zerstoßen im Mörser zu zerkleinern sind, werden in weithalsigen Flaschen mit paraffinierten Kork- oder Gummistopfen (nicht Glasstöpseln) aufbewahrt.

Bei der Untersuchung des Inhalts von Geschossen, Bomben und ähnlichen Gegenständen ist vor allem eine etwa vorhandene Zündvorrichtung von sachverständiger Seite zu entfernen.

Unter dem Zünder sitzt meist eine sogenannte Mundlochbuchse, die eine Sprengkapsel enthalten kann und wie ein scharfer Zünder zu behandeln ist. Sie läßt sich meist durch Abschrauben entfernen. Der nunmehr freigelegte Sprengstoff darf zur Vermeidung von Explosionen nicht mit Gewalt, d. h. mit Hammer und Meißel entfernt werden, sondern es muß dies durch vorsichtiges Auskratzen oder Ausschmelzen geschehen.



Archivo
Nacional
de Chile

Das Ausschmelzen wird, wenn der Sprengstoff eingegossen oder als gepreßte Sprengladung mit Hilfe von Paraffin eingesetzt ist, in der Weise vorgenommen, daß man das Geschöß, nachdem man zuvor eine kleine Probe seines Inhalts (siehe unten) geprüft hat, in ein Wasser- oder Ölbad stellt und die äußere Schicht losschmilzt. Man kann dann die ganze Sprengladung ausschütten.

Der Inhalt von Gewehr- und Geschützpatronen kann bei Jagdmunition nach dem Aufschneiden der Papphülse mit einem Messer, bei Geschütz-, Gewehr-, Pistolen- usw. -Patronen nach dem Herausziehen des Geschosses und Entfernung der Filzpfropfen und Pappscheiben entleert werden. Das Zündhütchen muß bei diesen Operationen vor mechanischer Einwirkung gesichert sein. Man spannt das Geschöß in einen Schraubstock ein und faßt die Hülse mit einer Rohrzange möglichst weit vom Zündhütchen entfernt, nahe am Geschöß an. In besonderen Fällen kann man auch die Hülse unterhalb des Geschosses auf der Drehbank abstechen oder mit einer Metallsäge durchsägen, wobei man gleichfalls das Geschöß fest einspannt.

Es empfiehlt sich, jede Patrone für sich zu entleeren und das ausgeschüttete Pulver jedesmal gesondert beiseitezulegen.

Auch Durchhätzen der Wandung auf elektrolytischem Wege ist zum Zwecke des Öffnens von Sprengstoffbehältern vorgeschlagen worden. Dieses Verfahren hat den Vorzug, daß die Gegenwart einer Person dabei nicht erforderlich ist, es ist jedoch langwierig und kostspielig.

Auch die Röntgenstrahlen hat man zur Feststellung des Inhalts von Bomben unbekannter Beschaffenheit zu Hilfe genommen.

Bei Sprengstoffen unbekannter Zusammensetzung ist vor der Untersuchung die Prüfung einer geringen Menge auf Reibungsempfindlichkeit im Porzellanmörser und auf Entzündlichkeit in der Flamme, sowie auf das Verhalten bei vorsichtigem Erhitzen im Reagenzglas vorzunehmen.

Beim Zerkleinern der Proben für die chemische Untersuchung, die manchmal (z. B. bei rauchschwachem Pulver, Zelluloid, gegossenen Sprengmitteln usw.) schwierig und langdauernd ist, ist zu berücksichtigen, daß Verluste an flüchtigen Stoffen (Wasser, Gelatinierungsmittel usw.) eintreten können, die die Zusammensetzung verändern.

Vielfach ist es auch nötig, Vergleichssprengstoffe herzustellen, um über das Verhalten und die Wirkung gewisser Bestandteile Aufschluß zu erhalten. Über die Art der Herstellung solcher Mischungen sind von L. W. Dupré¹⁾ Angaben gemacht worden.

Bei der Herstellung der Vergleichssprengstoffe, der Vornahme von Nitrierungen, dem Entladen von Munitionsgegenständen usw. müssen alle Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, die zur Vermeidung von Unglücksfällen erforderlich sind. Gefährliche Versuche sind in besonderen Räumen hinter Schutzscheiben vorzunehmen. Unbeteiligte Personen sind fernzuhalten. Leicht entzündliche und

¹⁾ Chem.-Ztg. 28, 358, 619 (1904).

empfindliche Mischungen dürfen nur in kleinen Mengen hergestellt werden. Bei den Arbeiten sind gegebenenfalls Handschuhe, Schutzbrillen und Drahtmasken, unter Umständen auch Schutzanzüge anzulegen.

Manchmal kommt der Chemiker auch in die Lage, aus Explosionsprodukten die ursprüngliche chemische Zusammensetzung des Sprengstoffes feststellen zu müssen. Besondere Richtlinien über die Art dieser Untersuchungen lassen sich nicht geben. Sie gehen aus der charakteristischen Zusammensetzung der nachfolgend behandelten Sprengstoffklassen hervor. (Vgl. auch S. 468.)

Spezielle Untersuchungsmethoden

I. Schießmittel

Als Schießmittel kommt neben den rauchschwachen Pulvern das Schwarzpulver heute nur in untergeordnetem Maße in Betracht. Trotzdem soll es im folgenden ziemlich eingehend behandelt werden, da es noch in großen Mengen als Sprengmittel gebraucht wird. Daneben spielt es als Zünderpulver und als Grundstoff für Feuerwerkskörper eine Rolle. Auch das Beiladungspulver für Geschützladungen besteht meist aus Schwarzpulver, doch ist die Industrie auch hier bestrebt, es durch rauchschwache Pulver zu ersetzen.

Das im Kriege verwendete Ammonpulver entspricht in seiner Zusammensetzung den Ammonsalpetersprengstoffen, so daß es sich bezüglich der Untersuchung nicht von diesen unterscheidet.

1. Schwarzpulver

Ausgangsstoffe

Das Schwarzpulver ist ein mechanisches, komprimiertes und gekörntes Gemenge von Kalisalpeter, Schwefel und Holzkohle. Die einzelnen Sorten unterscheiden sich in der Zusammensetzung kaum mehr als in der physikalischen Beschaffenheit.

Die Rohstoffe Kalisalpeter und Schwefel werden von den Schwarzpulver herstellenden Fabriken fast ohne Ausnahme in raffiniertem Zustande bezogen, die Holzkohle wird dagegen meist selbst hergestellt.

Kaliumnitrat, Kalisalpeter, KNO_3 Mol.-Gew. 101,11

Eigenschaften: Das spez. Gew. des Kaliumnitrats beträgt 2,109, der Schmelzpunkt liegt bei 337°, der Zersetzungspunkt bei 400°.



Archivo
Nacional
de Chile

100 g Wasser lösen 13,1 g bei 0° und 246 g bei 100°. Kalisalpeter ist in Alkohol unlöslich.

Der Kalisalpeter enthält die Verunreinigungen des Natronsalpeters (s. S. 79), aus dem er durch Umsetzung („Konversion“) mit Chlorkalium hergestellt wird.

Untersuchung. Die Untersuchung des Salpeters erstreckt sich auf die Feststellung der mechanischen Verunreinigungen, der Feuchtigkeit und der chemischen Reinheit. Bei dieser kommen Gehalte an Chlor, Schwefelsäure, Calcium-, Magnesium- und Natriumverbindungen in Betracht, die einerseits wegen ihrer Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen (Chlorate und Perchlorate), andererseits wegen ihrer Hygroskopizität (Chloride und Natriumnitrat) auszuschließen sind.

Äußere Beschaffenheit. Der Salpeter soll eine glänzend weiße Grundfarbe besitzen und von mehlförmiger Beschaffenheit sein.

Wassergehalt. Wenn die Kristalle, wie gewöhnlich, klein sind, und nicht aneinander kleben, kann der Feuchtigkeitsgehalt nicht mehr als 0,5 bis 1 % betragen. Die quantitative Bestimmung kann durch vorsichtiges Erhitzen im Tiegel bis zum beginnenden Schmelzen vorgenommen werden.

Nach deutscher Vorschrift erhitzt man zwei feingepulverte Proben von 50 g zwei Stunden bei 120 bis 130°. Der Feuchtigkeitsgehalt soll, auf diese Weise ermittelt, nicht mehr als 0,25 % betragen.

In Österreich sind nur 0,03 % Feuchtigkeit zugelassen.

Mechanische Verunreinigungen. Aus der Lösung von 50 g Salpeter in 500 cm³ Wasser darf sich innerhalb von 24 Stunden kein wägbarer Bodensatz abscheiden. — Unschädliche Verbindungen organischer Natur dürfen nach deutscher Vorschrift bis zu 0,005 % vorhanden sein. Quantitativ bestimmt man diese sogenannten „unlöslichen Bestandteile“ durch Abfiltrieren der Lösung durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter.

Im Filtrat prüft man auf die übrigen obengenannten Verunreinigungen, die nicht in wägbarer Menge vorhanden sein dürfen.

Chlor. Chlor kann im Salpeter in Form von Natriumchlorid oder Kaliumchlorat und -perchlorat enthalten sein. Zur Untersuchung auf Chlorid genügt meist eine qualitative Prüfung mit Hilfe von Silbernitrat. Manche Pulverfabriken verlangen, daß die Salpeterlösung dabei nur eine schwache Trübung zeigen darf. Nach einer österreichischen Artillerieschrift werden im doppelt raffinierten Salpeter nur 0,005 % Chlor, im einfach raffinierten nur 0,01 % (als Chlornatrium berechnet) geduldet. Nach einer deutschen Vorschrift darf der Chlorgehalt nicht mehr als 0,0066 % betragen. Zur Unter-

suchung verwendet man eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von 10 g Salpeter in 500 cm³ Wasser; sie darf, mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, höchstens Opalisierung, aber keinen Niederschlag geben. Frankreich¹⁾ und Schweden haben ungefähr dieselbe Bedingung für Chlor (0,01 %), in England ist dagegen nur etwa die Hälfte, in Belgien 0,007 % (0,013 % Chlornatrium) gestattet. Es empfiehlt sich, bei der Prüfung wegen des etwa vorhandenen Chlorgehaltes der Reagenzien, insbesondere des Wassers, einen blinden Versuch anzustellen.

Zur quantitativen Bestimmung des Chloridgehaltes kann bei größeren Mengen sowohl das gewichtsanalytische Verfahren der Bestimmung als Chlorsilber, als auch das Mohrsche Verfahren (Titrieren mit Silberlösung, Kaliumchromat als Indikator) benutzt werden.

Der Gehalt an **Kaliumperchlorat** kann aus der Differenz zwischen dem direkt gefundenen Chlorgehalt und dem Gesamtchlorgehalt (unter Berücksichtigung des etwa vorhandenen Chlorats) ermittelt werden. Es können unter Umständen bis 5 % Kaliumperchlorat vorhanden sein²⁾, das man qualitativ mit Hilfe der auf S. 80 ff. unter „Natriumnitrat“ angegebenen Methoden nachweist.

Der Gesamtchlorgehalt wird durch längeres Erhitzen des Salpeters bei der Zersetzungstemperatur des Perchlorats ermittelt. Über die zweckmäßigste Ausführung dieser Methode sowie über den zulässigen Gehalt des Salpeters an Kaliumperchlorat haben Lenze und Bergmann³⁾ Untersuchungen veröffentlicht. Nach diesen Untersuchungen soll ein Perchloratgehalt von 0,5 % (nach Dupré ein solcher von 1 %) im Kalisalpeter noch unbedenklich sein. In Frankreich ist für Salpeter zur Herstellung von Schießpulver ein Gehalt von 0,3 %, für besonders raffinierten Salpeter zu artilleristischen Zwecken ebenso wie in Österreich ein solcher von 0,1 % zulässig.

Von den verschiedenen zur Umwandlung des Chlorats und Perchlorats in Chlorid vorgeschlagenen Methoden ist von Lenze⁴⁾ folgende Modifikation als zweckmäßig empfohlen worden:

10 bis 50 g des getrockneten Salpeters werden in einem bedeckten Porzellantiegel, der von einer durchlochten Asbestscheibe getragen und einem Asbestmantel umgeben ist, $\frac{1}{2}$ Stunde bis auf nahezu 600° erhitzt. Man regelt die Flamme so, daß diese Temperatur erst nach einer Viertelstunde er-

¹⁾ Über die Untersuchungsmethode vgl. Mém. poud. salp. 1. I. 171 (1882/83).

²⁾ Taylor, J. ind. eng. chem. 11, 1032 (1919).

³⁾ V. intern. Kongreß angew. Chem. Berlin 2. 394 (1904).

⁴⁾ Vgl. auch Junk, Z. ges. Schieß- u. Sprengstw. 17, 4 (1922). Über eine ähnliche in den Ver. St. ausgeführte Methode vgl. Taylor u. Rinckenbach, Bull. Bur. of mines 219, 17 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

reicht wird und in der folgenden Viertelstunde konstant bleibt. Da ein Überschreiten der Temperatur leicht zu Chlorverlusten führen kann, und andererseits beim Heruntergehen unter 580° die Zeitdauer des Erhitzens verlängert werden müßte, so ist beides zu vermeiden. Man löst die Salpeterschmelze noch warm mit heißem Wasser aus dem Tiegel heraus, filtriert und bestimmt den Chlorgehalt entweder gewichts- oder maßanalytisch. Um zu prüfen, bei welcher Flammengröße und Entfernung des Brenners vom Tiegelboden die verlangte Temperatur erreicht wird, führt man einen Vorversuch aus, bei welchem man sich zum Messen der Temperatur eines Thermoelementes bedient.

Die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Zusätze (Blei- und Eisenspäne, Braunstein, Natriumbikarbonat usw.), die die Zersetzung des Perchlorats begünstigen sollen, hält Lenze für überflüssig.

Nach einer deutschen Vorschrift wird der Gehalt an Chloraten und Perchloraten, die, auf $KClO_4$ berechnet, nicht mehr als 0,2% betragen dürfen, durch einstündiges Schmelzen von 50g Salpeter in einer Nickelschale über kräftiger Bunsenflamme und Ausfällen des Chlors aus der Lösung der Schmelze in Wasser mit salpetersaurer Silbernitratlösung bestimmt.

Leichter soll nach Lemaitre¹⁾ die Umwandlung des Perchlorats beim Schmelzen mit trockenem Natriumsulfat vor sich gehen, doch wenden gegen diese Methode Dittrich und Bollenbach²⁾ ein, daß dabei leicht Verluste durch explosionsartige Zersetzung eintreten können. Sie nehmen daher die Reduktion mit Kalium- oder Natriumnitrit vor, von dem sie die sechsfache Menge dem zu untersuchenden Salpeter beimischen. Bei Anwendung dieser Methode ist infolge der wesentlich niedrigeren Erhitzungstemperatur eine Verflüchtigung des gebildeten Alkalichlorids weniger zu befürchten. Nach dem Auslaugen der Schmelze versetzt man mit Silbernitrat, säuert mit Salpetersäure an und verjagt die salpetrige Säure durch Erwärmen auf dem Wasserbade.

In Österreich wird, wie Berl angibt, die Bestimmung des Perchlorats nach Selckmann³⁾ folgendermaßen vorgenommen:

Man schmilzt 5 bis 10g Salpeter von ermitteltem Chloridgehalt mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an Bleispänen. Die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgeweicht, das Bleichlorid durch Erwärmen mit Natriumbikarbonat zersetzt und im Filtrat das Chlorid mit Silbernitrat bestimmt.

Auch auf nassem Wege läßt sich Kaliumperchlorat bestimmen. So empfiehlt Winteler⁴⁾ Erhitzen im Druckrohr mit rauchender

¹⁾ Mon. scient. [4] 18, 253 (1904).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 751 (1905).

³⁾ Z. angew. Chem. 1898, S. 101.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 21, 75 (1897).

Salpetersäure bei einer Temperatur von über 200° nach vorangehendem Eindampfen mit Salzsäure (zur Entfernung des Chlors). Einfacher ist aber der neuerdings von Leibach¹⁾ gemachte Vorschlag, den Salpeter mit Salzsäure zur Zerstörung von Nitrat und Chlorat abzurauchen und das Perchlorat dann mit Nitron auszufällen.

Auch die Reduktion mit Titanosulfat in schwefelsaurer Lösung nach der Methode von Rothmund²⁾, die später von König³⁾ vereinfacht wurde, ist brauchbar.

Lamb und Marden⁴⁾ sind der Ansicht, daß dieses Verfahren zwar genau, aber umständlich ist. Sie kommen daher auf die Schmelzmethode zurück und erhitzen zur Vermeidung von Verlusten in einem mit zwei Asbestpfropfen verschlossenen Rohr aus Jenaer Glas.

Über den mikrochemischen und kolorimetrischen Nachweis des Perchlorats siehe unter „Natriumnitrat“ S. 80.

Dem Perchloratgehalt gegenüber tritt der Chloratgehalt vollständig zurück.

Dieser läßt sich leicht durch Reduktion mit Hilfe der üblichen Reduktionsmittel bestimmen, z. B. (vgl. S. 377 ff.) nach Hendrixson⁵⁾ mit Eisenpulver und verd. Schwefelsäure und Titrieren des gebildeten Chlorids nach Volhard.

In Frankreich sind im Salpeter nur bis 0,01% Chlorat gestattet; für die Bestimmung des Chlorats sind dort zwei Methoden üblich. Die erste Methode ist eine kolorimetrische (für den raffinierten Salpeter) und beruht darauf, daß die aus einer kleinen Menge der Salpeterprobe durch konz. Schwefelsäure hervorgerufene Gelbfärbung mit der bei Salpeterproben von bekanntem Chloratgehalt erhaltenen verglichen wird. Die zweite Methode ist eine angenäherte quantitative und besteht darin, daß man das Chlorat nach dem Ausfällen der Chlorionen mit Silbernitrat durch Bleinitrit in salpetersaurer Lösung reduziert und durch Vergleich mit Salpeterlösungen von bekanntem Chloratgehalt feststellt, ob der Gehalt unter der vorgeschriebenen Grenze liegt.

Zum Nachweis geringer Mengen von Chlorat empfehlen Lafitte⁶⁾ und Virgili⁷⁾ die durch Anilinchlorhydrat in starker Salz-

¹⁾ Z. angew. Chem. 39, 432 (1926).

²⁾ Z. anorg. Chem. 62, 108 (1909); Chem.-Ztg. 33, 1245 (1909).

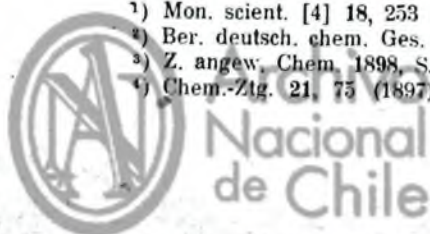
³⁾ Z. anorg. Chem. 120, 48 (1922).

⁴⁾ J. am. chem. soc. 34, 812 (1912).

⁵⁾ Am. chem. Journ. 32, 242 (1903).

⁶⁾ Boll. chim. farm. 38, 201 (1899); V. intern. Kongreß angew. Chem. Berlin 1, 311 (1903).

⁷⁾ Rev. R. Acad. Cienc. Madrid 7, 884 (1908); 8, 329 (1909).





Archivo
Nacional
de Chile

säure hervorgerufene Blaufärbung, und zwar kann diese Reaktion durch Zusatz von etwas Silbernitratlösung bedeutend empfindlicher gemacht werden¹⁾. Das Verfahren ist nach Versuchen von Kast sehr gut brauchbar zum Nachweis von Chlorat- neben Chlor-, Perchlorat- und Nitrationen. Es tritt je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration, Dauer der Einwirkung) rote, blaue und schließlich grüne Färbung auf. Nach Virgili verwendet man das Reagens in verschiedener Zusammensetzung; am besten nimmt man 36 g Anilin auf 800 cm³ Salzsäure (1,12) und 200 g Wasser und behandelt 2 g des Salpeters mit einer Mischung von 2 cm³ des Reagens mit 0,5 bis 1 cm³ Wasser. In höchstens einer halben Stunde tritt dann bei Anwesenheit von Chlorat blaue oder grüne Färbung ein (s. auch S. 378 unter Kaliumchlorat).

Pieraerts²⁾ hat die Reaktion durch Anwendung des Anilins in alkoholischer Lösung und Ausschütteln nach starker Verdünnung durch Wasser mittels Chloroform, Äther usw. verschärft. Pozzi-Escot³⁾ empfiehlt Unterschichten mit konz. Schwefelsäure an Stelle des Mischens mit Salzsäure. Jodate geben dieselbe Reaktion.

Nach Marquoyrol⁴⁾ bestimmt man Chlorid, Chlorat und Perchlorat nebeneinander im Salpeter derart, daß man das Chlorid auf übliche Weise, den Gesamtchlorgehalt durch Schmelzen mit Soda und das Perchlorat nach Vertreiben der Salz- und Chlorsäure⁵⁾ mit heißer Salpetersäure ebenfalls durch Schmelzen ermittelt.

Auf Jodat prüft man wie bei Natriumnitrat angegeben.

Natriumnitrat. Zur Untersuchung auf Natriumnitrat prüft man die Mutterlauge von 50 g heiß gelöstem und beim Erkalten auskristallisiertem Salpeter am Platindraht in der Flamme oder mit saurem Kaliumpyroantimoniat.

Für die quantitative Bestimmung gibt Fresenius⁶⁾ eine Methode an, die jedoch sehr umständlich ist, so daß sie nur in Ausnahmefällen angewandt wird. Einfacher ist die Bestimmung nach Ball⁷⁾ durch Ausfällen als Natriumcäsiumwismutnitrit oder nach Blanchetière⁸⁾ sowie Kolthoff mit Uranyl-Magnesiumazetat⁹⁾ oder Uranyl-Zinkazetat⁹⁾. In Frankreich¹⁰⁾ wird das Natriumnitrat aus

¹⁾ Chem.-Ztg. 34, 824 (1910).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 13, 104 (1913).

³⁾ Ebenda S. 498.

⁴⁾ Ann. chim. anal. appl. 16, 167 (1911).

⁵⁾ Fresenius, Anleitung usw. 2, 295.

⁶⁾ J. chem. soc. trans. 97, 1408 (1910).

⁷⁾ Bull. soc. chim. [4] 33, 807 (1923).

⁸⁾ Pharm. weekbl. 60, 1251 (1923).

⁹⁾ Z. anal. Chem. 70, 397 (1927).

¹⁰⁾ Mém. poud. salp. 1, I, 161 (1882/83).

der Differenz nach Feststellung der anderen Bestandteile, in Belgien (nach Gody) mikroanalytisch bestimmt, nachdem man es in der durch wiederholtes Zerfließenlassen des Salpeters an feuchter Luft entstandenen Mutterlauge nach dem Verfahren von Nöllner¹⁾ angereichert hat.

Kaliumnitrit. Den Nachweis von Nitrit, das in sehr geringer Menge (etwa 0,05%) nicht nur in dem aus synthetischem Natronsalpeter hergestelltem Produkt, sondern auch nach Böttger im Konversionssalpeter stets vorhanden ist, kann man mit Jodkalium- oder Jodzinkstärke führen, und es mit Griesschem Reagens kolorimetrisch bestimmen²⁾.

Auch eine von Quartaroli³⁾ angegebene Methode kann benutzt werden:

Man gibt zu 100 cm³ etwa 6%iger Rhodankaliumlösung 0,5 g Ferrosulfat und 2 cm³ reiner farbloser, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure und schüttelt, bis das Sulfat vollkommen gelöst ist. 2 cm³ dieses Reagens werden in 30 cm³ fassende Probegläser abgemessen, mit Wasser aufgefüllt, wobei die bleibende Färbung nur geringfügig ist, und die Salpeterlösung zugegeben. Es entsteht bei Anwesenheit von Nitrit eine blutrote Färbung.

Nach Merck⁴⁾ prüft man durch Versetzen einer Lösung von 1 g Kaliumnitrat in 20 cm³ Wasser mit 1 cm³ verd. Schwefelsäure (1,110 bis 1,114) und 1 cm³ einer frisch bereiteten (unter Umständen durch Erwärmen mit Tierkohle entfärbten) Lösung von salzsaurem Metaphenyldiamin, wobei keine gelbe oder gelbbraune Farbe entstehen darf.

Die Bestimmung des Reingehalts (Stickstoff), die bei dem raffinierten Salpeter kaum in Frage kommt, wird wie bei Natriumnitrat (S. 84) angegeben, vorgenommen. Der Gehalt an Kaliumnitrat soll dabei zu mindestens 99,5% gefunden werden.

Schwefel, S. At.-Gew. 32,06

Der von den Fabriken im raffinierten Zustand bezogene Schwefel kann aus mineralischem Schwefel, aus Rückständen nach dem Verfahren von Chance-Claus oder aus Gaswasser gewonnen sein.

Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei 113° (monoklin 119°), der Siedepunkt bei 444,6°, der Entzündungspunkt bei 260°, das spez. Gew. bei 1,97 bis 1,99 (Stangenschwefel) bzw. bei 2,04 bis 2,07 (oktaedrischer, ungereinigter Schwefel). In Wasser ist Schwefel unlöslich, in Alkalien wie in den meisten organischen Flüssigkeiten

¹⁾ Polyt. Notizbl. 1867, 306.

²⁾ Vgl. Lunge-Lwoff, Z. angew. Chem. 1894, S. 319.

³⁾ Gazz. chim. ital. 48, I, 102 (1918).

⁴⁾ Merck, „Prüfung d. chem. Reagenzien auf Reinheit“, S. 185. Darmstadt 1922.



Archivo
Nacional
de Chile

ist er dagegen mehr oder weniger, am leichtesten in Schwefelkohlenstoff (bei 15° zu 37,15 T., bei 55° zu 181,34 T.) und in Anilin (bei 130° zu 85,96 T.) löslich. Der Schwefel ist bei genügender Sorgfalt der Darstellung in der Regel rein genug, er muß vor allem trocken (nicht über 1% Wasser) und frei von erdigen Bestandteilen, mechanischen Verunreinigungen, Säuren, Metalloxyden und Arsen sein. Wenn der Schwefel aus unbrauchbarem, ausgelaugtem Schwarzpulver stammt (mitunter aber auch in natürlichem Zustand), kann er Kohle, Metallsulfide und im ersteren Falle unter Umständen Salpeter enthalten.

Der aus Sodarückständen gewonnene Schwefel ist frei von Säuren und Arsen, besitzt jedoch einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, der beim Zerkleinern und Liegen an der Luft verschwindet.

Anforderungen: In Deutschland ist für Stangenschwefel ein Verdampfungsrückstand von nur 0,5%, für Schwefelmehl von 0,1%, in Österreich von 0,12%, in England von 0,15%, in Amerika von 0,25% und in Frankreich und der Schweiz kein Rückstand zugelassen.

Untersuchung: Äußere Beschaffenheit. Der Schwefel hat als sizilianischer Stangenschwefel eine zitronengelbe, als amerikanischer (Florida-) Stückenschwefel eine graugelbe Farbe. Sogenannter ventiliertes sizilianischer Schwefel ist pulverförmig. Während des Krieges wurde auch deutscher mattgelber, auf chemischem Wege gewonnener Schwefel verwendet. Der Stangenschwefel soll leicht zerbrechlich sein und eine glänzende Bruchfläche zeigen. Er soll beim Anwärmen in der Hand ein leichtes Knistern vernehmen lassen.

Der Feinheitsgrad, wie er für den zu landwirtschaftlichen Zwecken verwendeten Schwefel vorgeschrieben ist, spielt in der Sprengstoffchemie keine Rolle. Im Gegenteil ist allzu feiner Schwefel (Schwefelblumen) wegen der möglichen Autoxydation (siehe unter Säuregehalt) unerwünscht. Über die Untersuchung von pulverisiertem Stangenschwefel und Schwefelblumen unter dem Mikroskop s. Lunge-Berl, Bd. I, S. 687, 2. Aufl. (1922).

Feuchtigkeit. Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch 48stündiges Trocknen einer zerkleinerten Probe im Vakuum bestimmt. Man kann das Trocknen auch bei höherer Temperatur vornehmen, doch darf nach Fresenius und Beck¹⁾ diese Temperatur nicht über 70° steigen, da sonst Verluste eintreten.

Rückstand. Die Feststellung des Gehaltes an Metalloxyden erfolgt durch Abbrennen von 10 g Schwefel in einem Porzellantiegel über der Flamme.

¹⁾ Z. anal. Chem. 42, 21 (1903).

Will man auch die organischen (bituminösen) Stoffe und Kohle bestimmen, so wird der Schwefel in einem Porzellantiegel im Sandbad bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur verdampft und das Gewicht des Verdampfungsrückstandes vor der Veraschung nach Fresenius und Beck bestimmt.

Da bei der Anwendung von nur 10 g Substanz zur Rückstandsbestimmung ungleichmäßig verteilte Verunreinigungen, wie Sand usw., die als besonders bedenklich angesehen werden müssen, dem Nachweis entgehen können, löst man besser etwa 100 g in Schwefelkohlenstoff und untersucht nunmehr den abfiltrierten Rückstand durch Sublimation und Ausglühen. Sind größere Mengen unlöslichen Schwefels vorhanden, so erhitzt man den Rückstand kurze Zeit auf 130° und behandelt wiederum mit Schwefelkohlenstoff.

Eisen kann beim Pulverisieren in den Schwefel gelangen, es bleibt beim Verbrennen und Glühen als Oxyd zurück.

Säuren. Der Schwefel enthält namentlich in Form der feinverteilten, durch Sublimation erhaltenen Schwefelblumen, jedenfalls infolge ursprünglich vorhandener schwefeliger Säure und Oxydation durch den Luftsauerstoff Schwefelsäure, die möglichst auszuschließen ist. Aus diesem Grunde werden Schwefelblumen in der Pulverfabrikation nicht verwendet.

Zum Nachweis der Säure werden 10 g des feingeriebenen Schwefels mit 150 cm³ Wasser gut verrührt und einige Minuten gekocht. Das Wasser darf dann keine durch Lackmuspapier nachweisbare saure Eigenschaften annehmen.

Arsen. Die Anwesenheit von Arsen soll sich durch eine pomeranzengelbe Färbung des Schwefels anzeigen, doch kann eine derartige Färbung nicht als sicheres Merkmal gelten, da die braungelbe Färbung des geschmolzenen Schwefels jahrelang erhalten bleibt.

Zur Prüfung auf Arsen werden nach deutscher Vorschrift 5 g Schwefel mit 100 cm³ Ammoniak oder mit wässriger Ammoniumkarbonatlösung bei 50 bis 60° eine Viertelstunde lang unter Umrühren erwärmt. In der vom Schwefel durch Filtrieren getrennten Flüssigkeit darf nach Zugabe von Salzsäure auch mit Schwefelwasserstoff kein wägbarer gelber Niederschlag entstehen. Die Methode ist von Schäppi¹⁾ für quantitative Zwecke abgeändert worden (Titrieren mit Silbernitratlösung und Kaliumchromat).

Genauer läßt sich der Nachweis des Arsens mit Hilfe der bekannten Guthzeit'schen Arsenprobe²⁾ führen, welche für ähnliche

¹⁾ Chem. Ind. 4, 409 (1881).

²⁾ Pharm. Ztg. 24, 263 (1879); Treadwell, „Lehrbuch der analytischen Chemie“ I, 222 (1914). Leipzig und Wien.



Archivo
Nacional
de Chile

Untersuchungen angewendet wird. Diese Probe führt man nach Brandt¹⁾ derart aus, daß man den ammoniakalischen Auszug (s. oben) zuerst für sich und dann nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salpetersäure eindampft und den Rückstand in schwefelsaurer Lösung nach Guthzeit prüft.

Die Guthzeitsche Methode ist von Harvey²⁾ und von Sanger und Black³⁾ für quantitative Zwecke abgeändert worden.

Eine andere, volumetrische Bestimmung kleiner Arsenmengen wird von Andrews und Farr⁴⁾ auf Grund der Bettendorffschen⁵⁾ Reaktion (Braunfärbung einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure) angegeben. Auch die Marshsche Arsenprobe ist für den vorliegenden Zweck anwendbar.

Staddon⁶⁾ schlägt als Ersatz der Marshschen Probe das Ausfällen des Arsens aus neutraler Lösung mit Natriumhydrosulfit vor.

Selen ist als indifferenten Körper im Schwefel ohne Bedeutung, zumal es nur in ganz geringen Mengen darin vorkommt. Es kann durch Schmelzen des Schwefels mit Salpeter, Lösen der Schmelze in Salzsäure und Einleiten von schwefliger Säure als rotes Pulver nachgewiesen werden.

Reingehalt. Für die Bestimmung des Reingehaltes des Schwefels, der 99% betragen soll, löst man 50 g in 200 g Schwefelkohlenstoff und bestimmt das spez. Gew. der Lösung nach Macagno⁷⁾ und Pfeiffer⁸⁾. Weiter empfiehlt Levi⁹⁾ die vorsichtige Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Brom zu Schwefelsäure, die als Bariumsulfat bestimmt wird. Nach Quartaroli¹⁰⁾ soll auch Nitrit die Oxydation durch Salpetersäure befördern.

Bei Schwefelsorten geringerer Qualität, die häufig Sulfate enthalten, muß die Oxydation mit dem Schwefelkohlenstoffauszug vorgenommen werden.

Ein Schnellverfahren zur Gehaltsbestimmung des Schwefels empfiehlt Kühn¹¹⁾, indem er 0,2 g Schwefel mit 50 cm³ n-Natron-

1) Z. ges. Brauwesen 31, 33 (1908); Chem.-Ztg. Rep. 1908, S. 174.

2) Chem. and Drugg. 1905, 168 nach J. soc. chem. ind. 26, 1226 (1907).

3) J. soc. chem. ind. 26, 1115 (1907); Z. anorg. Chem. 58, 121 (1908).

4) Z. anorg. Chem. 62, 123 (1909).

5) Über die Ausführung der Reaktion vgl. L. W. Winkler, Z. angew. Chem. 26, 143 (1913); Pharm. Zentrallh. 62, 125 (1921); ferner Scheffler, Z. angew. Chem. 34, 5 (1921) usw.

6) Chem. News 106, 199 (1912).

7) Ebenda 43, 192 (1881).

8) Z. anorg. Chem. 15, 194 (1897).

9) Ann. chim. appl. 2, I, 9 (1914).

10) Gazz. chim. ital. 48, I, 102 (1918).

11) Z. anal. Chem. 65, 185 (1924).

lauge bis zur Auflösung (etwa eine Stunde) kocht und nach Zusatz von 5 cm³ Perhydrol (zur Bildung von Natriumsulfat) mit n-Salzsäure zurücktitriert.

Holzkohle

Die Kohle wechselt in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften am stärksten. Da sie indessen meist in den Pulverfabriken selbst hergestellt wird, die das Rohmaterial, leichtes Holz, insbesondere Faulbaum- und Weißerlenholz, dazu auswählen und die Verkohlungstemperatur je nach dem Bedürfnis regeln, so wird sie jetzt bei der geringeren Bedeutung des Schwarzpulvers nur in Ausnahmefällen einer Untersuchung unterworfen. Höchstens wird eine Feuchtigkeitsbestimmung des Holzes vorgenommen. Im übrigen beschränkt man sich auf die Feststellung einiger physikalischer Eigenschaften.

Eigenschaften: Die Holzkohle soll einen tiefschwarzen, samtartigen Bruch besitzen, spezifisch leicht, porös, weich sein und sich gut zerreiben lassen: sie soll nicht hygroskopisch, und ihr Aschengehalt möglichst gering sein. Wenn man mit der Kohle auf einem rauhen Brett zu schreiben versucht, so schreibt zu wenig gebrannte Kohle zu hart, zu stark gebrannte schmierig.

Die zum Zwecke der leichteren Entzündlichkeit für einige Jagdpulver verwendete, wegen ihres höheren Wasserstoffgehaltes größere Wärme entwickelnde, daher offensivere sogenannte Rotkohle, die bei niedrigerer Temperatur erhalten wird, muß auf dem Bruch eine bräunliche Farbe zeigen, mit schwach leuchtender Flamme brennen und sich in kochender Kalilauge zum Teil mit brauner Farbe lösen.

Untersuchung: Der Wassergehalt soll höchstens 4,0% betragen; er wird durch Trocknen bei 100° bestimmt.

Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Holzkohle, namentlich die Rotkohle, enthält neben Kohlenstoff noch bedeutende Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, auch Stickstoff, deren Menge für die bei der Explosion vor sich gehenden Reaktionen von Wichtigkeit ist. Die mittlere elementare Zusammensetzung der für Schwarzpulver verwendeten Kohle ist, bezogen auf getrocknetes Material:

75 bis 70% Kohlenstoff, 3,9 bis 4,2% Wasserstoff, 19,1 bis 24,0%

Sauerstoff und Stickstoff, 2,1 bis 1,8% Asche,

und zwar stellt eine Kohle mit 75% Kohlenstoff eine Schwarz-, eine solche mit 70% Kohlenstoff eine Rotkohle dar.

Diese Bestandteile werden auf die übliche Weise durch die Elementaranalyse bestimmt, Sauerstoff und Stickstoff können zusammen aus der Differenz nach Abzug der Asche ermittelt werden. Ver-



Archivo
Nacional
de Chile

brennt man im Sauerstoffstrom, so kann man neben Kohlenstoff und Wasserstoff gleichzeitig den Aschenrückstand bestimmen, wenn man nicht vorzieht, die Verbrennung nach dem Dennstedtschen Verfahren auszuführen, und so sämtliche Bestandteile gleichzeitig zu bestimmen.

Erzeugnis

Die Zusammensetzung des Schwarzpulvers schwankt nur innerhalb geringer Grenzen. Sie ist im allgemeinen bei den Militärpulvern 74 bis 75% Kalisalpeter, 10 bis 12,5% Schwefel, 12,5 bis 16% Kohle, neben 1 bis 1,5% Feuchtigkeit. Das gewöhnliche deutsche Pulver (n. Gew. P. 71) besteht z. B. aus 74% Salpeter, 10% Schwefel und 16% Holzkohle. Die Jagdpulver enthalten meist etwas mehr Salpeter (bis zu 78%) und etwas weniger Schwefel (9 bis 10%) und Kohle (12 bis 15%).

Untersuchung: Äußere Beschaffenheit. Das als Schießmittel Verwendung findende Schwarzpulver besteht aus eckigen, unregelmäßigen Körnern mit schwarzer, schieferfarbig glänzender Oberfläche, Jagdpulver auch aus runden Körnern.

Die **Korngröße** ist je nach der Sorte verschieden, sie ist für deutsches „Gew. P. 71“ 0,76 bis 1,6, für Zünderpulver 0,36 bis 0,7, für Zündschnurpulver 0,2 bis 0,6 mm.

Das Pulver muß staubfrei sein, so daß es beim Gleiten über ein weißes Papier keine Spuren hinterläßt. Unter der Lupe darf sich keine ungleichmäßige Mischung wahrnehmen lassen.

Kornfestigkeit. Die Körner sollen beim Zerreiben in der Hand nicht knirschen und nicht in Staub, sondern in kantige Splitter zerfallen.

Spezifisches Gewicht und Raumgewicht. Das Litergewicht soll je nach der Sorte für Schießpulver zwischen 905 und 980, für Zünderpulver mehr als 885, für Zündschnurpulver nicht unter 900 sein. Das wahre spez. Gew. soll für Schießpulver und Zünderpulver nicht unter 1,755, für Zündschnurpulver nicht unter 1,68 betragen. Für Sprengpulver sind keine Grenzen vorgeschrieben.

Feuchtigkeit. Der Feuchtigkeitsgehalt ist in erster Linie von der verwendeten Holzkohlensorte und den Verunreinigungen des Salpeters abhängig.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit geschieht in Deutschland durch Trocknen von 2 g feinzerriebenen Pulvers im Heißwassertrockenschrank bei 90° bis zur Gewichtskonstanz. In anderen Ländern wendet man Temperaturen von 50 bis 70° an. Zweckmäßiger ist es

jedoch, das Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum vorzunehmen. Bei längerem Trocknen tritt nach Taylor bereits bei 70° ein Verlust von Schwefel ein, der bei 100° in 24 Stunden 3,7% beträgt.

Über die Bestimmung der Hygroskopizität vgl. S. 273 u. 340.

Salpeter. Eine genau gewogene Menge (etwa 5 g) zerriebenen Pulvers wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter so lange mit heißem Wasser ausgelaugt, bis im Filtrat mit Diphenylamin-Schwefelsäure keine Salpetersäurereaktion mehr eintritt. Das Filter mit Inhalt (Schwefel und Kohle) wird dann wieder bei 90° oder, besser, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Lösung wird auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand gut getrocknet, bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und gewogen. Beim Trocknen und Schmelzen ist besondere Vorsicht nötig, da durch Verspritzen leicht Verluste eintreten. Im getrockneten Salpeter kann ein etwaiger Chlor-, Perchlorat- und Chloratgehalt nach S. 6–10 festgestellt werden.

Am genauesten ermittelt man den Salpetergehalt durch eine Stickstoffbestimmung.

Schwefel. Man kann den Schwefel direkt durch Auslaugen im Soxhletischen Extraktionsapparat mit Schwefelkohlenstoff und Eindampfen der Lösung entweder als solchen oder, besser, wegen eines etwaigen Schwefelgehaltes des Schwefelkohlenstoffs als Gewichtsverlust bestimmen, doch ist diese Methode wegen etwa vorhandenen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels weniger genau als die Bestimmung in Form von Schwefelsäure. Für diesen Zweck schlugen zuerst Botté und Riffault¹⁾ Oxydation mit Chlor nach dem Lösen in Kalilauge, Hermbstädt²⁾ Schmelzen mit Salpeter vor.

1 bis 2 g fein zerriebenes Pulver werden mit der gleichen Menge Natriumkarbonat, 1 g Kalisalpeter und 6 g reinem, trockenem Natriumchlorid innig gemischt und in einem Platintiegel erhitzt, bis die Schmelze weiß geworden ist. Nach dem Auflösen in Wasser wird mit etwas Bromwasser oxydiert, mit Salzsäure angesäuert und die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid ausgefällt.

Die Methode hat den Fehler, daß das Bariumsulfat aus der konz. Salzlösung schwer ausfällt. Die Oxydation des Schwefels wird deshalb besser mit Königswasser vorgenommen. Man braucht dabei das Pulver nicht vollständig aufzulösen, sondern es genügt, wenn man es etwa dreimal auf dem Wasserbad mit der Säure eindampft. Der Rückstand wird mit Salzsäure befeuchtet, zur Entfernung der

¹⁾ „Traité de l'art de fabriquer la poudre à canon etc.“ Deutsch von J. Wolff, 1816, S. 450.

²⁾ Schweigers J. Chem. Phys. 31, 107 (1821).



Archivo
Nacional
de Chile

Salpetersäure eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird mit Bariumchlorid gefällt.

Statt Königswasser kann auch konz. Salpetersäure verwendet werden, der man in kleinen Portionen Kaliumchlorat zusetzt. Die Salpetersäure wird dabei in gelindem Kochen erhalten und von Zeit zu Zeit ergänzt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist.

Diese Methode, wie auch die von Cloëz und Guignet¹⁾, bei welcher eine konz. Lösung von Kaliumpermanganat zur Oxydation verwendet wird, leiden an dem oben erwähnten Fehler.

Schließlich hat Petersen²⁾ zwei weitere Methoden beschrieben: Die eine Methode beruht auf der Oxydation des in Natronlauge gelösten Schwefels mit Wasserstoffperoxyd, die andere ist eine titrimetrische (s. die Originalarbeit).

Der Schwefel kann auch nach Davis und Foucar³⁾ durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanid in Rhodanid übergeführt werden, das in üblicher Weise nach Volhard mit Silbernitrat und Ferriammoniumsulfat titriert wird.

Öhman⁴⁾ bestimmt den Schwefel im Schwarzpulver nach Auslaugen des Salpeters durch Verbrennen in Sauerstoff in einer zum Teil mit Wasser gefüllten Kalorimeterbombe und Titrieren der gebildeten Schwefelsäure. Die Methode ist jedoch nicht sehr genau.

Kohle. Das nach dem Auslaugen des Salpeters getrocknete und gewogene Filter wird wieder in den Trichter gebracht und sein Inhalt mit Schwefelkohlenstoff oder besser einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol oder auch mit Schwefelammonium so lange ausgezogen, bis auf dem Uhrglase kein Abdampfrückstand mehr hinterbleibt; darauf wird mit Alkohol ausgewaschen und das Filter mit der Kohle bei 100° getrocknet und gewogen.

Man kann die Kohle auch indirekt aus der Differenz nach Ermittlung des Salpeter- und des Schwefelgehaltes bestimmen.

Eine Kontrolle für den Schwefelgehalt bildet die Gewichtsabnahme nach Auslaugen des Schwefels.

Unter Umständen kann, wie oben angegeben, eine Elementaranalyse der Kohle vorgenommen werden. Schließlich wird auch eine Aschenbestimmung im Kohlenrückstand durchgeführt.

Statt die Bestimmung der Bestandteile an verschiedenen Proben vorzunehmen, kann man auch die Analyse in einer von Linck⁵⁾ angegebenen Apparatur mit einer einzigen Probe ausführen.

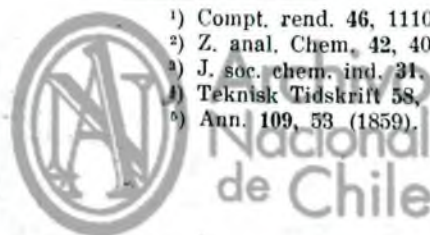
¹⁾ Compt. rend. 46, 1110 (1858).

²⁾ Z. anal. Chem. 42, 406 (1903).

³⁾ J. soc. chem. ind. 31, 100 (1912).

⁴⁾ Teknisk Tidskrift 58, Kemi 49 bis 50 (1928).

⁵⁾ Ann. 109, 53 (1859).



Innigkeit der Mischung. Die Innigkeit der Mischung der Schwarzpulverbestandteile ist in sprengtechnischer Hinsicht von größter Wichtigkeit. Die genaue Prüfung stößt jedoch auf große Schwierigkeiten. Man hat früher auf diese Beschaffenheit aus den beim Abbrennen eines Häufchens Pulver auf weißem Papier hinterbliebenen Spuren einen Schluß zu ziehen gesucht. Schlecht gemischtes Pulver versprüht beim Verbrennen und hinterläßt größere Brandspuren (unverbrannten Salpeter und Schwefel in Form eines schmutzigen Rückstandes) als gut gemischtes. Chabriër¹⁾ hat das weiße Papier durch Jodstärkepapier ersetzt.

In England²⁾ ordnet man das Pulver auf einer Kupferplatte (stets gleichmäßig) derart an, daß man es aus einem kleinen kupfernen Zylinder nach Art eines großen Fingerhuts auf die Abbrennplatte (aus Glas, Porzellan oder Kupfer) ausschüttet.

Am besten führt jedoch die mikroskopische Untersuchung zum Ziele, besonders auch in den Fällen, wo durch Feuchtigkeitseinwirkung ein Auswittern des Salpeters stattgefunden hat.

Verdorbenes Schwarzpulver. Eine etwa eingetretene Zersetzung des Schwarzpulvers durch Säuren, oder infolge einer Reduktion durch Metalle kann man durch den Nachweis von salpetriger Säure führen, wie dies bei Salpeter (S. 11) angegeben wurde.

2. Rauchschwache Schießmittel

(Rauchlose Pulver, Nitropulver)

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der rauchschwachen Treibmittel sind zu nennen: Zellulose, Glycerin, Salpeter- und Schwefelsäure, seltener aromatische Kohlenwasserstoffe, als Grundstoffe die daraus hergestellten Nitrate bzw. Nitroprodukte, wie Nitrozellulose, Nitroglycerin, aromatische Nitroverbindungen, als Hilfsstoffe die Gelatinierungsmittel und Zusätze.

Im besonderen kommen neben den erwähnten Rohstoffen als Gelatinierungsmittel außer dem Nitroglycerin, den Nitroverbindungen und den als Zusätze gebrauchten Stoffen, wie Kampfer, substituierte Harnstoffe und Urethane, in Betracht: Äther-Alkohol, Methylalkohol, Essigsäureäthyl-, seltener -amylester und Azeton; als Zusätze gegen Selbstzersetzung (Stabilisatoren, Zersetzungsverzögerer): schwach basische oder solche Stoffe, die die sauren Zersetzungsprodukte (Stickoxyde) zu binden oder unschädlich zu machen vermögen, ohne selbst zersetzend einzuwirken, wie Natriumkarbonat und -bikarbonat, Schlammkreide,

¹⁾ Compt. rend. 78, 1138 (1874).

²⁾ „Treatise on service explosives“, S. 32. London 1907.



Archivo
Nacional
de Chile

Magnesiumkarbonat, Anilin¹⁾, Diphenylamin, Harnstoff, seine Substitutionsprodukte und Salze, Ester organischer Säuren²⁾, Carbaminsäureester (Urethane), sowie substituierte Anilide organischer Säuren³⁾, Nitroguanidin⁴⁾, Betain⁵⁾, Tannin⁶⁾, Amylalkohol, Vaseline, Seife⁷⁾, Kolophonium u. a.; gegen Mündungsfeuer und Erosion, Herabsetzung der Explosionstemperatur und Brisanz (Offensivität): gleichfalls Vaseline und Paraffin, Fette, Kampfer, Naphthalin, niedere aromatische Nitroverbindungen (Nitronaphthalin u. ä), Dicyandiamid, die erwähnten Harnstoffe, Kohle, Natrium-, Kalium- und Ammoniumoxalat, -tartrat, -bikarbonat, ferner Chloride, Sulfate, Säureester u. a.; als Mittel zur Erhöhung der Brisanz und Entzündlichkeit: Barium- und Kaliumnitrat, Kalium- und Ammoniumbichromat und -pikrat, ferner Farbstoffe zur äußeren Unterscheidung einzelner Jagdpulversorten, sowie zur Erzielung einer gleichmäßigen Färbung bzw. zum Anzeigen von Zersetzungserscheinungen oder indifferenten Stoffe organischer und anorganischer Natur, besonders Graphit, Kohle u. ä. und Bindemittel bei halb und nicht gelatinierten Pulvern wie Kollodium, Gummiarten, Stärke, Harzlacke, Leim (besonders zur Bindung von Chromaten), Agar-Agar usw.

Schließlich werden die fertigen Pulver häufig zur Glättung der Oberfläche zwecks Verminderung der Porosität und Entzündungsgeschwindigkeit, und um ihnen die elektrischen Eigenschaften zu nehmen und bessere Ladefähigkeit zu geben, äußerlich mit Graphitstaub, Kollodium oder Lacken behandelt.

Für das Zelluloid kommen als Rohstoffe außer den normalen Bestandteilen Kollodiumwolle und Kampfer noch Füllstoffe in Betracht, wie anorganische Salze und Oxyde, besonders solche basischer Natur (Zinkoxyd und -karbonat, Bleiweiß usw.) als „Antazide“, d. h. säurebindende Bestandteile, und Stoffe zur Herabsetzung der Verbrennlichkeit, wie Metallchloride und Phosphate, insbesondere solche organischer Natur, wie Triphenylphosphat und Trikresylphosphat; ferner als Gelatinierungs-, Stabilisierungs- und Weichmachungsmittel Kampferersatzstoffe, wie besonders Azetanilid und seine Substitutionsprodukte, Triazetylglycerin (Triazetin), Amidine, Harnstoff und seine bereits oben genannten Derivate, Carbaminsäureester (Ure-

¹⁾ Anilin wurde früher in Italien verwendet.

²⁾ Stevens, Am. Pat. 589 870.

³⁾ D. R. P. 296 591 (1913).

⁴⁾ Flemming, Z. angew. Chem. 1898, 1053; Am. Pat. 899 855 (1905).

⁵⁾ Franz. Pat. 476 931 (1914).

⁶⁾ Zum Beispiel: Abel u. Dewar, Brit. Pat. 8718 (1889).

⁷⁾ D. R. P. 195 486 (1907).

thane), Paratoluolsulfamid und -äthylamid, Paratoluolsulfosäurekresylester („Mittel KP“) und die oben erwähnten aromatischen Phosphorsäureester, Phenole, Terpene und deren Ester, Naphthalin, Kasein usw. Von den viel gebrauchten Estern organischer Säuren kommen besonders solche der Benzoe-, Phthal-, Adipin-, Harn-, Stearin-, Rizinusöl- und Oxyfettsäure in Betracht, die als „Ergol“, „Palatinole“, „Elaol“ usw. im Handel sind.

Keiner der genannten Stoffe ist aber imstande, den Kampfer wirklich zu ersetzen, sei es, daß sie keine oder nur geringe gelatinierende Eigenschaften besitzen, sei es, daß sie trotz ihres meist niedrigeren Schmelzpunktes eine höhere Temperatur zur Plastizierung erfordern, sei es, daß sie schädlich, d. h. zersetzend auf die Nitrozellulose einwirken.

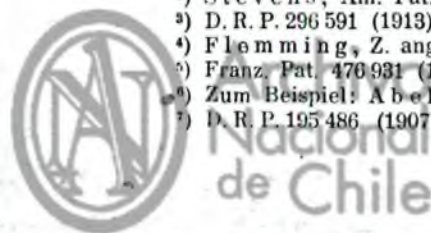
Für die Pyroxylin- (Zelluloid- oder Zapon-) Lacke sind neben den bei Zelluloid genannten Weichmachungsmitteln als Lösungs- oder Verdünnungsmittel für sich und in Gemischen zu nennen: Alkohole, Äther, Ester organischer Säuren, Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, organische Chlorverbindungen, hydrierte Phenole und Ketone, sowie die entsprechenden Homologen, organische Säuren, sowie ihre Anhydride und Nitrile, Terpene, Harze und Öle, Aminobasen, Nitroverbindungen u. v. a.

Andere Mittel werden zum Verdecken des Geruchs und zur Erhöhung des Entzündungspunktes zugesetzt.

Bei der Untersuchung der meisten Ausgangsstoffe genügen die Feststellung der chemischen Reinheit und der Nachweis, daß sie oder ihre Verunreinigungen auf die Hauptbestandteile des Pulvers nicht nachteilig (zersetzend) einwirken. Die Rohstoffe für die teils als Gelatinierungsmittel, teils als Zusätze verwendeten Nitrokohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, Naphthalin, sollen bei den Sprengmitteln besprochen werden.

Der Umstand, daß die Gelatinierungs- und Lösungsmittel sowie ein Teil der Zusätze wieder entfernt werden, macht die genaue analytische Untersuchung der Erzeugnisse zu einer schwierigen Aufgabe. Diese Schwierigkeit wird bei Pulvern noch dadurch vergrößert, daß diese häufig einer nachträglichen Behandlung zum Zwecke chemischer oder physikalischer Änderung der Oberfläche bzw. der einzelnen Schichten unterzogen werden („Progressivpulver“).

Im nachfolgenden sind im einzelnen außer den Ausgangs- und Hilfsstoffen zunächst nur die für die rauchschwachen Pulver gebrauchten Stoffe behandelt, weil es bei diesen auf besondere Reinheit ankommt. Über einzelne wichtigere Weichmachungsmittel und Kampferersatzstoffe s. S. 159 ff.





Archivo
Nacional
de Chile

Ausgangs- und Hilfsstoffe

Zellulose

Allgemeines. Die Art und Reinheit der Zellulose sowie auch ihre Vorbehandlung sind von großem Einfluß auf die Beschaffenheit der daraus hergestellten Nitrozellulose, doch ist dieser Einfluß, obgleich schon sehr frühzeitig erkannt, noch nicht genügend geklärt. Immerhin sind in den letzten Jahren in dieser Hinsicht bemerkenswerte Fortschritte gemacht worden. Da die in der Technik verwendeten Zellulosearten (Baumwolle und Holzzellstoff) nicht aus reiner Zellulose bestehen, ist eine eingehende Untersuchung notwendig. Diese muß sich in der Hauptsache auf konventionelle Methoden beschränken, da die Zellulose als Grundsubstanz des Holzes, in dem sie mit Lignin (neben Hemizellulose) als inkrustierender Substanz vergesellschaftet ist, in ihrer chemischen Beschaffenheit noch nicht völlig erkannt, in ihrer Konstitution noch ungeklärt ist. Erst in neuester Zeit sind bezüglich der Ermittlung der Molekulargröße und -anordnung (Struktur) nennenswerte Fortschritte gemacht worden. Es sei hier nur auf die Arbeiten von Hess, Herzog und Mitarbeitern, von Meyer und Mark u. a. hingewiesen.

Die beiden in der Sprengstoffindustrie verwendeten Zellulosearten, Baumwolle und Holzzellstoff, unterscheiden sich nur durch ihre physikalische Struktur und durch die Menge ihrer Nebenbestandteile, die von ihrer natürlichen Beschaffenheit und der Art und Weise der Vorbehandlung abhängt; im übrigen sind sie chemisch als gleichwertig anzusehen.

Baumwolle

Eigenschaften. In lufttrockenem Zustand hat die Baumwolle nach Wiesner 6,66 % Wasser, in feuchter Luft nimmt sie bis 21 % auf. Im allgemeinen beträgt die hygroskopische Feuchtigkeit nach Cross und Bevan 6 bis 8 %.

Das spez. Gew. der getrockneten Baumwolle beträgt nach de Moseenthal 1,607.

Die getrocknete Rohfaser enthält etwa 5 % fremder Bestandteile, 1,83 % Asche, 0,2 bis 0,5 % Stickstoff und 0,05 bis 0,18 % Phosphor.

In vollständig gereinigtem und entfettetem Zustand enthält die Baumwolle weniger als 0,05 % Asche und weniger als 0,1 % Stickstoff. Sie ist bis auf geringe Reste (Cuticula, Cutin u. ä.) löslich in Kupferoxydammoniak (Schweitzers Reagens), in Schwefelsäure bestimmter Konzentration und rauchender Salzsäure, außerdem in einer starken Lösung von Zinkchlorid und Salzsäure (1:2), in

Rhodansalzlösungen — insbesondere Rhodancalcium —, einer großen Reihe anderer Salze unter bestimmten Bedingungen, z. B. erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, sowie nach Einwirkung von Natronlauge (Alkalizellulose) in Schwefelkohlenstoff (Xanthogenat, -Thiokarbonat, „Viscose“ nach Cross und Bevan).

Bei Zusatz von Wasser scheidet sie sich aus den Lösungen gelatinös in Form von Hydratzellulose ab, die auch beim Denitrieren der Nitrozellulose mit Reduktionsmitteln (Kunstseide) entsteht und sich beim innigen Zermahlen (zu „Zellstoffschleim“) bilden kann.

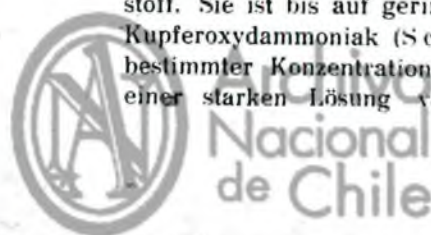
Beschaffenheit. Die Baumwolle wird entweder in gereinigtem oder in ungereinigtem Zustand von den Fabriken bezogen. In letzterem Falle wird sie einem Reinigungsverfahren unterworfen, d. h. mit Alkalien entfettet und mit Chlor gebleicht.

Anforderungen. In gereinigtem Zustand muß die Baumwolle von gleichmäßiger Beschaffenheit und weißer Farbe sein¹⁾. Sie kann entweder aus Rohbaumwollabfällen (Linters) oder aus Baumwollspinnereiabfällen bestehen, soll aber nicht ein Gemenge von beiden sein.

Sand und Staub, Papier, Samen, Samenkapseln und sonstige Verunreinigungen darf die Baumwolle nur in ganz geringen Mengen (in Frankreich 2 %) enthalten, insbesondere soll sie frei von den zum Entfetten und Bleichen verwendeten Stoffen (Soda und Chlorkalkrückständen) sein. Wird sie ungerissen bezogen, so muß sie erst auf besonderen Reißmaschinen zerfasert werden, im anderen Falle darf sie Fäden und Knoten nicht enthalten.

In den früheren deutschen Staats-Pulverfabriken war ein Feuchtigkeitsgehalt von nicht über 9 % und ein Fettgehalt von nicht über 0,5 % vorgeschrieben. Die Baumwolle darf nur Spuren von Chlor und einen 1 % nicht übersteigenden Aschengehalt haben. Sie soll eine gute Tauchfähigkeit besitzen, d. h. 1 g davon soll, leicht zusammengedrückt, innerhalb von 3 Min. in der Nitriersäure unter sinken. Außerdem wird die Baumwolle einem Nitrierversuch mit einer Mischsäure von 20 bis 25 % Salpetersäure, 60 bis 68 % Schwefelsäuremonohydrat und 12 bis 15 % Wasser unterworfen, wobei sie keine breiige Beschaffenheit annehmen und nicht zur Zersetzung neigen darf. Schließlich darf der Holzgummigehalt, d. h. der Gehalt an holzgummiähnlichen, in Natronlauge löslichen Bestandteilen nicht über 2 % hinausgehen. Andere Fabriken gehen mit dem zulässigen Feuchtigkeitsgehalt auf 5 %, mit dem Fettgehalt auf 0,2 %, mit dem Aschengehalt auf 0,1 % herunter.

¹⁾ Die sog. Mako-Baumwolle ist gelblich gefärbt.





Archivo
Nacional
de Chile

In England sind 8% Feuchtigkeit und 1,1% Fett, nach Briggs¹⁾ 7% Feuchtigkeit, 0,6% Fett, 5% Gewichtsverlust bei einstündigem Kochen mit 3%iger Natronlauge und 0,5% Asche gestattet. In Frankreich sind die Anforderungen verschieden, je nachdem es sich um die drei verschiedenen Sorten, Baumwollabfälle Nr. 1 und Nr. 2 und Linters handelt: 1% Fett nach Guinot²⁾, 0,4 und 0,7% (Linters 0,3%) nach Buisson³⁾, 10% (Linters 6%) Feuchtigkeit, 0,4 bis 0,6% (ungebleichte Rohbaumwolle 1%) Asche und 1% in verd. Schwefelsäure (350 cm³ auf 215 cm³ Wasser) unlösliche Stoffe, Spuren von Chlor (0,05% als Natriumchlorid); in den Vereinigten Staaten waren früher 0,7% Fett und 1,25% Asche, jetzt sind nach Wells und Edwards⁴⁾ 0,4% ätherlösliche Stoffe, 0,8% Asche, 7% Wasser, Spuren von Kalk, Chloriden und Sulfaten und nicht mehr als 7% in 10%iger Kalilauge lösliche Bestandteile gestattet. Ferner soll die Zellulose gut absorbieren, gleichmäßig zusammengesetzt, frei von verfilzten Fasern und Staub („fly“), Knoten, anderen Fremdstoffen und Teilchen sein, die einer gleichmäßigen Nitrierung hinderlich sind.

Die Bedingungen in Italien sind den englischen ähnlich.

Für Zelluloid wird mitunter ein Aschengehalt von nicht über 0,2% verlangt. Das gleichfalls für Zelluloid verwendete Baumwollpapier muß rein weiß sein und beim Nitrieren weiß bleiben. Es darf nicht mehr als 1,2% Asche und keine dunkel gefärbten und dicken Fäden enthalten.

Holzzellstoff

Der Holzzellstoff kann nach dem Sulfit- oder Natronverfahren hergestellt sein. Nach de Moenthal hat er ein etwas geringeres spez. Gew. als Baumwolle, nämlich 1,575. Zellstoff ist, namentlich in der Form des Natronzellstoffs, voluminöser als Baumwolle und besitzt daher eine erhöhte Saugfähigkeit. Die lockere Beschaffenheit und das Fehlen von Zellen eigenen Lumens bewirken, daß das Endprodukt der Nitrierung leichter stabilisierbar ist.

Eigenschaften. Der Feuchtigkeitsgehalt beträgt in reinem Zustand 6 bis 8% und ist um so höher, je unreiner und fettärmer die Faser und je höher der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist. Außerdem steigt die Hygroskopizität mit fortschreitender mechanischer Zerkleinerung.

¹⁾ Analyst 40, 118 (1915).

²⁾ Mém. poud. salp. 4, 24 (1891).

³⁾ Buisson, „Le problème des poudres“, S. 17. Paris 1913.

⁴⁾ Paper v. 12. 2. 1919 nach Cellulosechemie 2, 8 (1921), vgl. auch Olson, J. ind. eng. chem. (2), 354 (1929).

Anforderungen. In Deutschland gelten für den Zellstoff folgende Bedingungen: Der Zellstoff (in Papierform) muß zum Zwecke des raschen Aufsaugens der Säure möglichst locker sein.

Flach auf Nitriersäure geworfen, muß sich der Holzzellstoff sofort vollsaugen; lose zusammengeballt, muß 1 g davon in 3 Min. durchtränkt sein. Das Papier darf dabei keine breiige Beschaffenheit annehmen, nicht auseinanderfallen und keine Zersetzung zeigen. Ferner dürfen Asche nur bis zu 0,6%, alkohollösliche Substanzen bis 0,5%, Holzgummi u. ä. bis 1% (auf Trockengewicht bezogen) vorhanden sein. Der sehr schwankende Holzgummigehalt ist jedoch weniger maßgebend für die Brauchbarkeit als eine Probenitrierung.

Untersuchung der Zellulose

Bei der Untersuchung der verschiedenen Zellulosearten empfiehlt es sich nach Cross und Bevan, sowie nach Schwalbe und Robinoff¹⁾ einen Vergleichstyp zu verwenden, der aus chemisch reiner Baumwollzellulose besteht und in derselben Form (als Watte, Papier usw.) wie die zu untersuchende Probe geprüft und nach einer besonderen im wesentlichen bereits von Tammin angegebenen Vorschrift hergestellt wird. (Verbandwatte und Filtrierpapier können nach Schwalbe nicht als reine Stoffe angesehen werden, da sie infolge der starken Bleichung ziemlich große Mengen von Oxy- und Hydrozellulose enthalten. Auch eine verschieden lange Kochdauer hat bereits eine Veränderung der Zellstoffkonstanten zur Folge.)

Nach Corey und Gray²⁾ ist eine reine Baumwollzellulose durch folgende Zahlenwerte gekennzeichnet:

α-Zellulose	99,84 %
Asche	0,26 %
Zellulosezahl	0,28 %
Kupferzahl	0,17 %

Die Untersuchung wird mit lufttrockener Zellulose ausgeführt; die Ergebnisse werden auf Trockensubstanz bezogen.

Feuchtigkeit. Die Zellulose soll nach Hofmann³⁾ schon beim Erhitzen auf 90° Veränderungen erleiden; man bestimmt daher die Feuchtigkeit am besten durch 24 stündiges Trocknen im Vakuum. Nach Schwalbe⁴⁾ trocknet man eine besondere Probe im Toluoltrockenschrank bei 105 bis 107°. Dabei soll die Zellulose in

¹⁾ Robinoff, Dissertation Darmstadt, S. 20 (1912).

²⁾ J. ind. eng. chem. 16, 853 u. 1130 (1924).

³⁾ Hofmann, Dissertation Göttingen, 1906.

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 1348 (1907).



Archivo
Nacional
de Chile

einem großen Wägeglastisch flach ausgebreitet oder besser nach Obermiller¹⁾ unter Überleiten eines Luftstromes erhitzt werden. Die wasserfreie Zellulose ist sehr hygroskopisch; man muß daher die getrocknete Zellulose in dicht schließenden Wägegläschen erkalten lassen und sofort nach dem Erkalten wägen. Beim Trocknen bei höheren Temperaturen ist zu berücksichtigen, daß nach Zweigler²⁾ die technischen Zellulosearten infolge der Oxydation gewisser Verunreinigungen eine Gewichtszunahme erfahren, die um so größer ist, je unreiner die Zellulose ist. In Deutschland werden je 10 g (drei Bestimmungen) der Durchschnittsprobe im Trockenschrank bei 100° bis 105° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Weitere Methoden zur Feuchtigkeitsbestimmung, die schnell durchführbar, aber vielleicht weniger genau sind, beruhen auf der Wasserverdrängung im Pyknometer oder auf Überleiten des bei gewöhnlicher Temperatur verdampften Wassers über Calciumcarbid und Messen des entwickelten Acetylens nach Weber³⁾.

Weniger bewährt hat sich dagegen die von Schwalbe vorgeschlagene (Hydrat-) Wasserbestimmung durch Übertreiben mit Petroleum oder Toluol. Die von Schlumberger⁴⁾ empfohlene Wasserbestimmung durch Destillation mit Tetrachloräthan gibt nach Riësenfeld und Hamburger⁵⁾ sowie Jonas⁶⁾ etwas zu hohe Werte. Jonas bestimmt den Wassergehalt durch Erhitzen im trockenen Luftstrom bei 65° C.

Asche. Nach deutscher Vorschrift werden 5 g lufttrockene Baumwolle im Porzellantiegel über einem Bunsenbrenner vorsichtig verascht. Befeuchten der entstandenen Kohle mit Ammonkarbonat oder Wasserstoffperoxyd erleichtert die Veraschung.

In der Asche kann man nach Geake⁷⁾ den Phosphorsäuregehalt, der in ägyptischer Baumwolle 0,10 bis 0,12 %, in amerikanischer 0,05 % (als P₂O₅) beträgt, derart bestimmen, daß man sie mit 1 cm³ n/10-Schwefelsäure in ein Zentrifugierröhrchen bringt, mit Wasser verdünnt und mit Strychnin-Molybdatlösung fällt.

Chlor. Die Rückstände der Chlorkalkbleiche werden durch Ausschütteln einer Probe mit Wasser nach Ansäufern durch Jodkaliumstärke nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung werden 5 g Baumwolle mehrmals mit Wasser längere Zeit digeriert. In

¹⁾ Z. angew. Chem. 36, 429 (1923); Papierfabr. 23, 233 (1925).

²⁾ Papierfabr. 10, 1364 (1912).

³⁾ Wochenbl. Papierfabr. 56, 357 (1925).

⁴⁾ Papierfabrikant 21, 783 (1926).

⁵⁾ Ebenda 28, 288 (1930).

⁶⁾ Ebenda 28, Festheft, 111 (1930).

⁷⁾ J. textile inst. 15, T. 81 (1925).

einem bestimmten Teil der vereinigten Filtrate wird das Chlor unter Zusatz von verd. Salpetersäure bis zur angenäherten Neutralisation nach Volhard titriert.

Der Chlorgehalt verschwindet beim Lagern sowie auch durch Behandeln mit Thiosulfat. Er ist dann nach Herbig¹⁾ nicht mehr nachweisbar und demnach kein Maß für den Bleichprozeß (siehe S. 35).

Alkalität. Die Baumwolle besitzt häufig infolge der Behandlung mit Soda beim Entfetten oder durch Aufnahme alkalischer Stoffe aus dem Waschwasser eine alkalische Beschaffenheit. Zur Ermittlung der Alkalität werden 10 g Baumwolle mit heißem Wasser digeriert und das Filtrat mit n/5-Salzsäure titriert.

Azidität. Die Bestimmung der Azidität ist bei der Untersuchung der Sulfizellulose von Wert. Sie erfolgt durch Ausschütteln einer zerkleinerten Probe mit Wasser und Titrieren mit n/10-Kalilauge.

Wasserlösliche Bestandteile. Müller²⁾ hat in Zelluloserohstoffen einen Gehalt an wasserlöslichen Bestandteilen bis zu 4 % festgestellt. Es erscheint daher von Wichtigkeit, diese Bestandteile analytisch festzustellen, um so mehr, als das Extrakt sehr hygroskopisch ist. Man zieht zu diesem Zwecke eine gewogene Probe 5- bis 6mal mit kochendem Wasser aus und ermittelt den entstandenen Gewichtsverlust.

Stickstoff. Die amerikanische (und noch mehr die ägyptische) Rohbaumwolle enthält 0,2 bis 0,5 % Stickstoff, der durch das Bleichen auf einen Gehalt von etwa 0,05 % zurückgeht. Danach könnte der Stickstoffgehalt als ein Maßstab für die Wirkung der Bleiche angesehen werden, doch wird dies von Ridge³⁾ bestritten, der den Stickstoffgehalt nach der Kjeldahl-Methode bestimmt. Am besten wendet man dabei die mikrochemische Ausführungsform mit Hilfe von Nessler's Reagens an.

Fett, Harz, Wachs (Cutin). Die Schädlichkeit eines Fettgehaltes der Baumwolle ist schon frühzeitig erkannt worden.

Piest⁴⁾ hat den Einfluß eines Gehalts an Baumwollwachs auf die Konstanten (Holzgummigehalt, Kupferzahl, Viskosität) festgestellt, und es ist nach neueren Untersuchungen von Faragher und Higginbotham⁵⁾ der Wachsgehalt in erster Linie ein Maßstab für die Reinheit einer Zellulose.

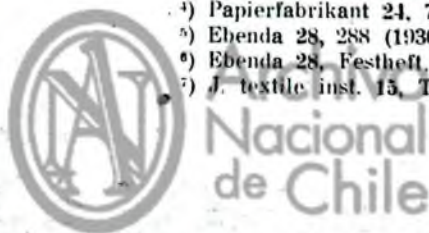
¹⁾ Färberztg. 24, 201 (1913).

²⁾ Hugo Müller, „Die Pflanzenfaser“, Braunschweig 1877.

³⁾ J. textile inst. 15, T. 94 (1925).

⁴⁾ Z. angew. Chem. 25, 397 (1912).

⁵⁾ J. textile inst. 17, T. 233 (1926).





Archivo
Nacional
de Chile

Nach Knecht und Streat¹⁾ ist das Baumwollwachs nicht einheitlicher Natur und von verschieden leichter Löslichkeit in Benzol.

Schließlich ist das in diese Klasse von Körpern gehörende, gegen chemische Reagenzien äußerst widerstandsfähige Cutin von König und Murdfield²⁾ aufgefunden und näher untersucht worden.

Die Untersuchung auf Fett wird so vorgenommen, daß von einer gezupften und 5 Stunden bei 80 bis 100° getrockneten Durchschnittsprobe 15 g mit Äther im Soxhlet-Apparat 4 Stunden lang ausgezogen werden. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand 3 bis 4 Stunden im Trockenschrank bei 80 bis 100° C getrocknet und gewogen.

Zur Extraktion etwa vorhandenen Harzes eignet sich Alkohol als Extraktionsmittel besser. Müller zieht Fett und Harz gleichzeitig zunächst durch eine Mischung von Benzol und Alkohol, dann durch reinen Alkohol aus.

Man kann auch Petroläther, Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform usw. als Extraktionsmittel verwenden.

Nach Schwalbe³⁾ finden sich sowohl Fett als Harz im ätherischen Auszug; letzteres scheidet sich beim Abdampfen des Äthers zuerst aus.

Weiter gibt Schwalbe an, daß das einfache Extrahieren im Soxhlet-Apparat nicht sicher zu quantitativen Ergebnissen führt. Er erhitzt daher die Zellulose mit Alkohol-Benzol in einem Druckgefäß.

Nach einer deutschen Abnahmevorschrift werden die alkohol-löslichen Stoffe (Fett, Harz, Wachs) gemeinsam durch Extraktion im Soxhletschen Apparat mit absolutem Alkohol bestimmt. Der Auszug wird nach dem Filtrieren eingedampft, der Rückstand bis zur Gewichtsbeständigkeit bei 80 bis 100° getrocknet und gewogen.

Knecht und Streat halten es für nötig, die Faser vor dem Extrahieren durch mechanische Mittel oder Säure zu zerstören, da die Lösungsmittel sonst nur einen Teil des Waxes ausziehen.

Mikroskopische Untersuchung. Die „unreife“ und „tote“ (abgestorbene) Baumwollfaser, die man vielfach für gleichartig hält, die aber nach Herzog⁴⁾ als zwei verschiedene morphologische Gebilde angesprochen werden müssen, lösen sich beide in nicht zu starkem Kupferoxydammoniak schwerer als die reife Faser

¹⁾ J. soc. dyers colour. 39, 23 (1923).

²⁾ Murdfield, „Das Lignin und Kutin in chemischer und physiologischer Hinsicht“, Dissertation München, 1906.

³⁾ Wochenbl. Papierfabr. 45, 2286 (1914).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 38, 1089 (1914).

auf. Ferner färbt Jod-Jodkaliumlösung diese Faser dunkler als jene. Die tote Baumwollfaser ist (wie die reife) nach Herzog doppelbrechend, und zwar optisch positiv. Sie ist unter dem Polarisationsmikroskop nach Einschaltung eines Glimmerblättchens leicht zu erkennen.

Verhalten im ultravioletten Licht. Gewisse Unterschiede in der Beschaffenheit der Zellstoffe lassen sich an den im ultravioletten Licht einer Quarzlampe auftretenden Fluoreszenzerscheinungen feststellen. So fluoresziert nach Kirmreuther, Schlumberger und Nippe¹⁾ ungebleichter Sulfitzellstoff mit violetterem Licht, während gebleichter Sulfitzellstoff und Natronzellstoff nur schwach grünlich bzw. braun fluoreszieren. Lewis²⁾ wies darauf hin, daß die Fluoreszenz durch Azetylieren verstärkt und durch Nitrieren vernichtet werden kann, und daß die Herstellungsart der Zellulose von Einfluß ist. Nach Klein³⁾ bewirkt eine Veränderung des Trockengehaltes keine wesentliche Änderung der Fluoreszenz im Gegensatz zu einer beträchtlichen Änderung durch relativ kurze Einwirkung von Licht, Wärme oder von Chemikalien. Weiter haben Gerngross⁴⁾ und Mitarbeiter festgestellt, daß an sich nicht fluoreszierende Zellstoffe und Zelluloseester durch Tränken mit natürlichen Gerbstoffextrakten (Fichtenholz- und Quebrachoextrakt) fluoreszierend werden. Die Ursachen der Fluoreszenz sind noch nicht endgültig aufgeklärt.

Holzgummi. Der Holzgummi (Xylan) ist als Pentosan ein Bestandteil des Holzes, der beim Kochen des Zellstoffs zugleich mit der Hemizellulose (s. unten) und dem Lignin entfernt wird. Er bildet also ebenso wie dieses einen Maßstab für die Reinheit des Zellstoffs, ist nach neueren Forschungen auf die Güte der Nitrozellulose nicht von großem Einfluß, veranlaßt aber einen stärkeren Nitriersäureverbrauch und verursacht nach Rassow und Dörr⁵⁾ bei der Herstellung von Nitrozellulosefilmen Trübungen. Den größten Holzgummigehalt (5 bis 6%) besitzt Natronzellstoff, den geringsten Baumwollzellulose.

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt:

15 g getrocknete Baumwolle werden mit 300 cm³ einer genau 5%igen Natronlauge übergossen. (Der Natriumhydroxydgehalt der Lauge darf um höchstens 0,2% schwanken.) Die Mischung läßt man

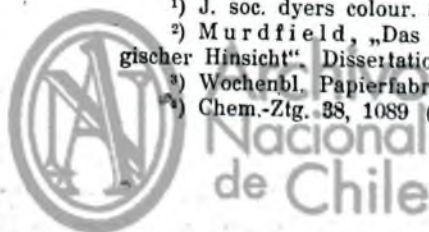
¹⁾ Papierfabrikant 24, 106 (1926).

²⁾ J. soc. dyers and colour. 38, 99 (1922).

³⁾ Papierfabrikant 28, 477 (1930).

⁴⁾ Papierfabrikant 25, 49 (1927); Collegium 1927, 21.

⁵⁾ J. prakt. Chem. (N. F.) 108, 113 (1924).





Archivo
Nacional
de Chile

24 Stunden unter öfterem Schütteln stehen, versetzt 100 cm³ des abgeseugten Filtrats mit 200 cm³ Alkohol (92,5 Gew.-%) und neutralisiert nach Zusatz von Phenolphthalein mit 9,5 cm³ konz. Salzsäure (1,19) und schließlich mit n-Salzsäure. Dann setzt man, um eine vollständige Ausfällung herbeizuführen, noch einen Überschuss von mindestens 5 cm³ n-Salzsäure zu und läßt wiederum 24 Stunden im geschlossenen Gefäß stehen. Den erhaltenen Niederschlag sammelt man auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter oder im Goochtiegel, wäscht mit Alkohol und Äther aus, trocknet bei 100° und wägt im geschlossenen Gläschen. Die Temperatur, bei der die Bestimmung ausgeführt wird, soll 18 bis 20° betragen.

Da diese Bestimmungsmethode, nach der man die „sauere“ Gummizahl, bei Weglassung des Überschusses an Salzsäure die „neutrale“ Gummizahl¹⁾ erhält, viel Zeit und Alkohol erfordert, ist sie für die Kontrolle in Kunstseidefabriken vereinfacht worden:

Der Zellstoff wird mit 17%iger Natronlauge angerieben, filtriert, ausgewaschen, ein Teil des Filtrats mit einem schwachen Überschuss von Salzsäure ausgefällt, wieder ausgewaschen, filtriert und gewogen.

Die von Schwalbe, Robinoff und Schrimppf²⁾ vorgeschlagene Extraktion mit Schwefelnatrium ist wegen technischer Schwierigkeiten bei der Ausführung nicht in Anwendung.

Nach einer Vorschrift der früheren Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg werden zur Bestimmung der Löslichkeit in Natronlauge 25 g der getrockneten Probe in 1500 cm³ siedende 2%ige Natronlauge eingetragen und 6 Stunden am Rückflußkühler mäßig gekocht. Nach dem Erkalten gießt man die Lauge ab, wäscht bis zum Verschwinden der Alkalität, preßt ab und trocknet bei 105 bis 110°.

Durch Kochen mit stärkerer, 17%iger (Mercerisier-) Lauge werden auch die sog. Hemizellulosen, die aus alkalischer Lösung durch Säure fällbaren Anteile, herausgelöst. Diese Lösung dient daher nach Cross und Bevan zur Trennung der (resistenten) α -Zellulose von der löslichen β - (Hemi-) und der γ -Zellulose (s. unten).

Die Bestimmung der α -Zellulose, die jedoch für die Nitrozelluloseindustrie weniger von Bedeutung ist, wird in der Vis-

¹⁾ Vgl. Schulz, „Zur Kenntnis der Cellulosearten“, S. 79. Berlin 1911.

²⁾ Robinoff, Dissertation Darmstadt, 1912; Schrimppf, Z. ges. Schieß- und Sprengstw. 14, 205 (1919).

koseseideindustrie vorgenommen und nach Jentgen³⁾ derart ausgeführt, daß 10 g mit Mercerisierlauge verknetet, 30 Min. stehen gelassen, mit Wasser verrieben und durch Baumwollfilter abgeseugt und gewaschen werden. Aus der alkalischen Lösung kann man die β -Zellulose mit konz. Essigsäure abscheiden. Die γ -Zellulose, als der beim Versetzen mit Säure in Lösung bleibende Teil, enthält noch als wesentlichen Bestandteil Holzgummi, der (als Xylan) neben Oxyzellulose und Mannan einen Bestandteil der Hemizellulosen bildet. Über die Trennung von α -, β - und γ -Zellulose vgl. weiter Schwalbe und Becker⁴⁾, Waentig⁵⁾, Bubeck⁶⁾, Parsons⁷⁾, Wahlberg⁸⁾, Bray und Andrews⁹⁾, Schwalbe⁸⁾, Schwalbe und Wenzl¹⁰⁾ u. a.

Diese Methoden der Ermittlung der Zellulosearten überdecken sich zum Teil mit den später behandelten Methoden der Bestimmung der Reinzellulose und des Lignins (s. S. 47 ff.).

Erkennung und Nachweis der Bestandteile des Holzgummis

Durch die Behandlung mit Natronlauge wird nicht nur das Xylan, sondern auch die beim Bleichen entstandene Oxyzellulose gelöst, so daß gebleichte Zellulose unter Umständen eine höhere Gummizahl ergibt, als ungebleichte. Außerdem besteht die Gefahr, daß die Zellulose selbst angegriffen und gelöst wird. Schließlich enthält der Holzgummieniederschlag ziemliche Mengen von Kochsalz. Man zieht daher besser den bei nachträglichem Veraschen erhaltenen Rückstand von der „Gummizahl“ ab. Auch hat man den Fettgehalt zu berücksichtigen, wenn dieser nicht vorher aus der Zellulose extrahiert worden ist. Freiburger¹⁰⁾, der auf diese Fehlerquellen hinweist, behandelt den Rückstand noch mit heißer Natronlauge; aber auch die so erhaltene Zahl deckt sich nicht vollkommen

¹⁾ Kunststoffe 1, 161 (1911); vgl. auch Waentig, Klemm, Z. angew. Chem. 34, 612 (1925); ferner Schwalbe, Papierfabrikant 23, 232 (1925) [Abänderung].

²⁾ Zellstoff und Papier 1, 100 (1921).

³⁾ Faserst. und Spinnpl. 3, 133 (1921); Zellstoff und Papier 2, 225 (1922). Vgl. auch Hibbert und Parsons, J. soc. chem. ind. 44, 473 (1925); Cellulosechemie 7, 97 (1926).

⁴⁾ Papierfabrikant, Festheft, 24, 66 (1926).

⁵⁾ Paper trade journ. 82, 211 (1926).

⁶⁾ Amer. dystuff reporter 15, 398 (1926).

⁷⁾ J. ind. eng. chem. 15, 377 (1923).

⁸⁾ Papierfabrikant 23, 185 (1925).

⁹⁾ Zellstoff und Papier 2, 75 (1922).

¹⁰⁾ Z. anal. Chem. 56, 299 (1917); Färberztg. 28, 81 (1917).





Archivo
Nacional
de Chile

mit der wirklichen Menge an Xylan, zumal die oben beschriebene Behandlung mit Natronlauge nicht ausreicht, um den Gehalt an Holzgummi zu erschöpfen. Es kommt hinzu, daß der Holzgummi in seinem Ursprung noch nicht völlig geklärt ist. Mit Hilfe gewisser Reagenzien läßt er sich aber in gut charakterisierte Verbindungen zerlegen, deren Menge als Maßstab dienen kann. Hierher gehört u. a. die Bestimmung des Furfurols¹⁾, das sich in der Hauptsache aus dem Xylan, wie überhaupt aus den Bestandteilen der Hemizellulosen und sogar in geringer Menge aus der α -Zellulose bildet. Auch diese Reaktion ist somit nicht ganz eindeutig, auch schon deshalb nicht, weil sie nicht quantitativ verläuft und die meist benutzte Furfurolbestimmung mit Phloroglucin nicht sehr genau ist.

Die weiteren Bestandteile des alkalischen Auszuges (Oxyzellulose, Mannan, Glukuronsäure) liefern gleichfalls Furfurol, ebenso ein Teil des Lignins.

Die Bestimmung des Furfurols einschließlich Methylfurfurols kann nach Allen, Tollens²⁾ und Stone³⁾ durch Destillation mit Salzsäure und Ausfällen im Destillat mit Phloroglucin nach Counciler⁴⁾, mit Barbitursäure nach Jäger und Unger⁵⁾, oder mit Fehlingscher Lösung nach Flohil⁶⁾, weiter durch die unmittelbare Bestimmung des Absorptionsvermögens für Phloroglucin nach Cross, Bevan und Briggs⁷⁾, und schließlich durch die Überführung in Hydrazon nach Stone bzw. Hoffmeister⁸⁾ durch Stehenlassen mit einer Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumazetat, Behandeln der Lösung mit Arsenpentoxyd und Titrieren des gebildeten Arsen-trioxyds mit Jod vorgenommen werden.

Die Furfuroldestillation wird in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt nach einer von Lenze, Pleus und Müller⁹⁾ empfohlenen Vorschrift vorgenommen:

5 g des Zellstoffs, bei furfuroidreichen Stoffen entsprechend weniger, werden in lufttrockenem, fein zerrissenem Zustand in einem Kolben mit

¹⁾ Vgl. Fromherz, Z. physiol. Chem. 50, 209 (1906/07).

²⁾ Ann. 260, 291 (1890); vgl. auch van Haarst u. Olivier, Chem. Weekbl. 11, 918 (1914).

³⁾ Chem. News 63, 207 u. 216 (1891).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 18, 966 (1894); 21, 2 (1897).

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 4440 (1902); 36, 1222 (1903); Gierisch, Cellulosechemie 6, 61 (1925).

⁶⁾ Chem. Weekbl. 7, 1057 (1910).

⁷⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 3119 (1907).

⁸⁾ Flachs u. Leinen 1907, S. 3602; nach Rev. génér. mat. color. 1908, S. 213.

⁹⁾ J. prakt. Chem. (N. F.) 101, 242 (1920).

100 cm³ Salzsäure (spez. Gew. 1,06) übergossen und nach Verbindung mit einem Kühler in ein zum Sieden erhitztes Chlorcalciumbad eingesetzt. Die Temperatur des Bades soll ziemlich genau 140° betragen. Die Mischung muß dauernd im Sieden bleiben, die Temperatur ist eventl. durch Zugabe einiger cm³ Wasser konstant zu halten. Als Apparat benutzt man nach Pleus die aus Abb. 1 ersichtliche Anordnung.

Bei richtig geleiteter Erhitzung destillieren in je 10 Minuten etwa 30 cm³ Salzsäure in die vorgelegten Meßzylinder über. Die abdestillierte Salzsäure wird in den Erhitzungskolben regelmäßig durch 30 cm³ frische Säure ergänzt. Insgesamt werden 300 cm³ abdestilliert, die nach Vereinigung mit 100 cm³ Phloroglucinlösung versetzt¹⁾ werden. Zum Absitzen des sich allmählich bildenden Phloroglucidniederschlags läßt man 16 bis 20 Stunden

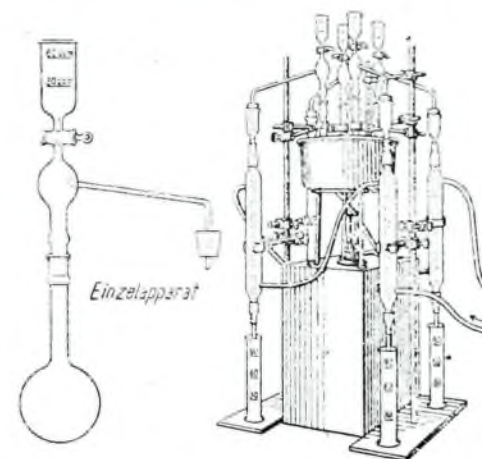


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung des Holzgummigehaltes in Zellulose

stehen. Der Niederschlag wird dann durch einen Goochtiiegel filtriert, mit 100 cm³ Wasser gewaschen, darauf 3 Stunden bei 100° getrocknet, und nach dem Erkalten in einem geschlossenen Wägeglaß gewogen. Zur Feststellung des Trockengewichtes des Zellstoffs werden 10 g in einem flachen Wägeglaß bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wozu meist 5 Stunden ausreichend sind.

Nach Heuser und Boedeker²⁾ nimmt man nur 2 g Substanz und sammelt das beim Erhitzen auf 140° nach 2 Stunden erhaltene Destillat in einem als Vorlage dienenden 500 cm³-Meßzylinder mit 100 cm³ 0,5%iger salzsaurem Phloroglucinlösung (5 g Phloroglucin in 1000 cm³ 12%iger Salzsäure). Nach dem Filtrieren durch einen Goochtiiegel wird mit 150 cm³ Wasser gewaschen und 4 Stunden bei 98° getrocknet.

¹⁾ Über Fällung und Bestimmung des Phloroglucids vgl. Klingstedt, Z. anal. Chem. 66, 129 (1925).

²⁾ Z. angew. Chem. 34, 462 (1921).



Archivo
Nacional
de Chile

Die Berechnung¹⁾ des Furfurols bzw. Xylans geschieht wie folgt:

$$\% \text{ Furfurol} = \frac{(a + 0,0052) \cdot 0,5175 \cdot 100}{g},$$

$$\% \text{ Xylan} = \frac{(a + 0,0052) \cdot 0,8055 \cdot 100}{g},$$

wobei a = gewogene Menge Phloroglucid, g = Trockengewicht des angewandten Zellstoffs bedeuten.

Nach Heuser und Boedeker ist

$$\text{Furfurol} = (\text{Phloroglucid} + 0,001) \cdot 0,571,$$

$$\text{Pentosan} = \text{Furfurol} \cdot 1,375.$$

Das amerikanische „Committee on Standard Cellulose“ benutzt zur Ermittlung des Furfurols das Verfahren von Tollens und Kröber. Das Methylfurfurolphloroglucid wird dabei aus dem Niederschlag durch Ausziehen mit Äthylalkohol nach Ellett²⁾ entfernt. Der Endpunkt der Furfuroldestillation kann mit Anilinazetatpapier oder genauer mit Phloroglucinreagens ermittelt werden.

Aus Glukuron, dem Laktone der Glukuronsäure (s. S. 32), entsteht bei der Salzsäuredestillation neben Furfurol 1 Mol Kohlendioxyd. Nach Hibbert und Parsons (a. a. O.) gilt für die Berechnung:

1. $\% \text{ Glukuron} = (\% \text{ CO}_2) \cdot 4,$
2. $\% \text{ Furfurolphloroglucid (aus Glukuron)} = \frac{\% \text{ Glukuron}}{3},$
3. $\% \text{ Gesamtfurfurol} = (\% \text{ Gesamtfurfurolphloroglucid}) \cdot 0,518,$
4. $\% \text{ Furfurol (aus Glukuron)} = \frac{\% \text{ Glukuron} \cdot 0,518}{3},$
5. $\% \text{ Furfurol (aus Pentosan)} = \% \text{ Gesamtfurfurolwert},$
6. $\% \text{ Pentosan} = [\% \text{ Furfurol (aus Pentosan)}] \cdot 1,72.$

Die oben gegebene Vorschrift von Lenze und Mitarbeitern weicht etwas von der von Böddener und Tollens (a. a. O.) mitgeteilten, von Schwalbe³⁾ und seinen Mitarbeitern angewandten ab.

Schwalbe hält die Methode für zu langwierig, er hat sie gemeinsam mit Johnsen⁴⁾ abgekürzt, und zwar derart, daß nach

¹⁾ Vgl. Tollens, Z. angew. Chem. 1896, S. 194, König, „Handbuch usw.“ S. 288.

²⁾ Vgl. Van der Haar, Monosaccharide u. Aldehydsäuren, S. 68. Berlin 1920.

³⁾ Vgl. Schwalbe, Z. angew. Chem. 31, 51 (1918).

⁴⁾ Johnsen, Zur Charakteristik der Holzzellstoffe. Dissertation Berlin, 1914.

dem Übertreiben der ersten 60 cm³ von dem gut durchgeschüttelten Destillat 1 cm³ abgemessen und mit 1 cm³ Phloroglucinlösung (5 g/l Salzsäure, spez. Gew. 1,06) in ein Reagenzglas gebracht wird. Das Reagenzglas wird in ein mit 80° warmem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Nach Abkühlung unter der Wasserleitung wird Amylalkohol zugefügt, bis sich der Niederschlag gelöst hat und die Lösung eben durchscheinend ist. Dann wird die Schichthöhe der Amylalkohollösung gemessen und die erhaltene Anzahl Millimeter mit derjenigen verglichen, die ein sehr reiner Natronzellstoff oder ein unreiner Sulfitzellstoff von bekanntem Pentosengehalt bei der gleichen Behandlung liefert.

Wegen der zerstörenden Wirkung der starken Salzsäure auf das Furfurol empfehlen Pervier und Görtner¹⁾, während der Destillation einen langsamen Dampfstrom durch die Mischung zu leiten; die Bestimmung des Furfurols wird nach ihrer Ansicht am besten mit saurer Bromid-Bromatlösung vorgenommen.

Kullgren und Tydén²⁾ destillieren mit Salzsäure unter Zusatz von Natriumchlorid und bestimmen das Furfurol im Destillat jodometrisch (s. unten).

Nach Menaul und Dowell³⁾ destilliert man besser mit Schwefelsäure, fällt das Hydrazon (s. oben) mit Kohlendioxyd und bestimmt den Phenylhydrazinüberschuß nitrometrisch in einem bestimmten Teil unter Verwendung von 10 %iger ammoniakalischer Kupfersulfatlösung.

Ling und Nanji⁴⁾ nehmen diese letzte Bestimmung jodometrisch vor, während Powell und Whittaker⁵⁾ die Ermittlung des Furfurols im Destillat durch Behandeln mit n/10 Bromid-Bromatlösung und Titrieren des freien Jods nach Zusatz von Jodkaliumlösung ausführen.

Bleichgrad (Oxyzellulose). Beim Bleichen der Baumwolle mit Chlorkalk entsteht durch Oxydation Oxyzellulose (nach Schwalbe bildet sich dabei auch Hydrozellulose). Die vorhandene Menge an Oxyzellulose ist daher auch ein Maßstab für den Bleichgrad. Sie ist nach den Untersuchungen von Cross, Bevan und Jenks, von Berl und Klaye, Piest, Hibbert und Parsons auf die Eigenschaften, besonders die Viskosität, Löslichkeit und Beständigkeit des Nitrierprodukts von Einfluß. Nach Knecht und Thompson⁶⁾ beeinträchtigt die oxydierte Zellulose den Stickstoffgehalt des Nitrierprodukts.

¹⁾ J. ind. eng. chem. 15, 1167, 1255 (1923).

²⁾ Handlingar Nr. 94 (1929) nach Z. anal. Chem. 82, 333 (1930).

³⁾ J. ind. eng. chem. 11, 1024 (1919).

⁴⁾ Biochem. Journ. 15, 466 (1921).

⁵⁾ J. soc. chem. ind. 43, T. 35 (1924).

⁶⁾ J. soc. dyers and colour. 38, 132 (1922).



Archivo
Nacional
de Chile

Der Gehalt an Oxyzellulose ist schon an einer mehr oder weniger starken Gelbfärbung der alkalischen Lösung und auch der Zellulose selbst bei der Holzgummibestimmung zu erkennen. Eine Gelbfärbung oxyzellulosehaltiger Zellulose tritt auch schon bei einfachem Dämpfen auf. Deutlicher wird sie mit 5 %iger Natronlauge.

Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure spaltet Oxyzellulose im Gegensatz zu Hydrozellulose Kohlendioxyd ab¹⁾.

Ein weiteres, jedoch von mancher Seite (s. S. 41) bestrittenes Mittel zum Nachweis der Oxyzellulose ist die gesteigerte Affinität für basische Farbstoffe nach Witz²⁾, z. B. das Anfärben mit Methyleneblau, oder nach Knaggs³⁾ mit Congorot G R, und nachfolgendes Einlegen in Säure und Auswaschen, wobei sich die Oxyzellulose durch dunkle Flecken kenntlich macht (s. auch Mercerisierungsgrad). Philip⁴⁾ empfiehlt Erhitzen mit Fehlingscher Lösung im kochenden Wasserbad, wobei sich Kupferoxydul auf den oxyzellulosehaltigen Stellen niederschlägt, Ditz⁵⁾ Nessler's Reagens.

Eine Zusammenstellung der Reaktionen auf Oxyzellulose gibt Swal⁶⁾. Es färbt sich Oxyzellulose mit

salzsaurem Phenylhydrazin	gelb
alkalischer Silberlösung,	braun
beim Bügeln	schwarz
Fuchsin-schwefliger Säure	rot
Methyleneblau.	kräftig blau
Alizarin nach Einlegen in Alaunlösung	stark rot
Rutheniumrot (Rutheniumoxychloridammoniak)	stark rot

Ausführlicher werden die Reaktionen von Oxy- (und Hydro-) zellulose von Clifford und Faragher beschrieben.

Harrison⁷⁾ empfiehlt eine Lösung von 1% Silbernitrat, 4% Natriumthiosulfat und 4% Natriumhydroxyd. Man kocht die Zellulose mit diesem Reagens und dämpft; es werden dann die Stellen gefärbt, welche Oxy- (und Hydro-) zellulose enthalten. Durch vorhergehendes Kochen mit 1%iger Phenylhydrazinlösung in Eisessig und Auswaschen mit verd. Essigsäure kann man die Reaktion verstärken.

Zur Bestimmung des Bleichgrades können verschiedene Methoden benutzt werden. Am gebräuchlichsten ist die Bestimmung des Reduktionsvermögens nach der von Schwalbe an-

¹⁾ Vgl. Pringsheim, Z. angew. Chem. 34, 611 (1921).

²⁾ Bull. Soc. Ind. Rouen 10, 416 (1882); 11, 169 (1883).

³⁾ J. soc. dyers and colour. 24, 112 (1908); vgl. auch Ermen, ebenda 28, 132 (1912) (Färbung mit Indanthren-Gelb und Soda).

⁴⁾ Färb.-Ztg. 12, 112 (1901).

⁵⁾ J. prakt. Chem. 78, 348 (1908).

⁶⁾ Chem.-Ztg. 48, 457 (1924).

⁷⁾ J. soc. dyers and colour. 28, 359 (1912).

gegebenen Vorschrift¹⁾ durch Ermittlung der beim Kochen von 100 g Zellulose mit Fehlingscher Lösung durch Reduktion entstandenen und in Kupfer übergeführten Menge Kupferoxyduls.

Zur Bestimmung dieser „Kupferzahl“ werden 2 bis 3 g lufttrockener Baumwolle, von der die Feuchtigkeit, wie oben angegeben wurde, besonders bestimmt worden ist, in möglichst fein verteiltem Zustand²⁾ mit etwa 250 cm³ Wasser zu einem Brei angerührt und zum Kochen erhitzt, dann werden 100 cm³ kochende Fehlingsche Lösung, die man erst kurz vor dem Kochen aus den beiden für sich erhitzten Bestandteilen³⁾ gemischt hat, und zum Nachfüllen 50 cm³ heißes Wasser zugesetzt und damit genau eine Viertelstunde (vom lebhaften Sieden an gerechnet) unter Umrühren mittels Rührwerk am Rückflußkühler gekocht. Es ist dabei so viel Wasser zu verwenden, daß die Zellulose stets unter der Flüssigkeitsoberfläche bleibt, und eine Braunfärbung durch die Fehlingsche Lösung vermieden wird. Als Apparat eignet sich am besten der von Gnehm⁴⁾ beschriebene, in dem man zweckmäßig den Gummi- oder Korkverschluß durch einen in den Kolbenhals eingepaßten Glaskühler (s. Abb. 2) ersetzt. Nach beendetem Kochen wird durch ein Doppelfilter abgesaugt und mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Kupferreaktion (Ferrocyankaliumprobe) im Filtrat ausgewaschen. Um zu vermeiden, daß ausgeschiedenes Kupferoxydul durch das Filter hindurchgeht, setzt man vor dem Filtrieren 1 g in 50 cm³ Wasser suspendierte Kieselgur zu. Das an der Baumwolle und dem Filter haftende noch feuchte Kupferoxydul wird mit 6,5 %iger Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, dann wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat auf etwa 100 cm³ eingedampft. In dieser Lösung wird das Kupfer elektrolytisch bestimmt und die erhaltene Menge auf 100 g trockene Baumwolle berechnet.

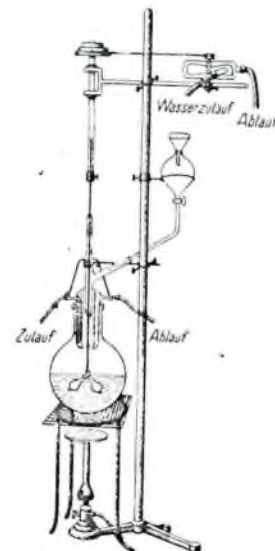


Abb. 2. Apparat zur Bestimmung der Kupferzahl von Zellulose

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 1347, 4523 (1907); Z. angew. Chem. 20, 2169 (1907); 22, 155, 197 (1909); 23, 440, 925 (1910). Über genaue Ausführung vgl. W. Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten, S. 4; Schrimppf, Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 14, 201 (1919); Schwalbe, „Chemie usw.“ S. 625; über Vereinfachung der Methode vgl. Jentgen, Z. angew. Chem. 23, 1542 (1910). Über Vergleich der versch. Abänderungen der Methode vgl. Clibbens und Geake, Textile inst. 15, T. 27 (1924). Über den Wert der Methode vgl. Wenzl, Wochenbl. Papierfabr. 56, 994, 1024 (1925).

²⁾ Nach Jonas und Drössel, Papierfabrikant 27, 109 (1929), empfiehlt es sich, die Zellulose durch Aufschlagen des eingeweichten Materials mit Glaskugeln zu zerkleinern.

³⁾ 34,639 g CuSO₄ · 5 H₂O in 500 cm³ H₂O; 173 kg krist. Seignettesalz + 100 cm³ Natronlauge (500 g NaOH/l) + 400 cm³ H₂O.

⁴⁾ Z. angew. Chem. 1901, S. 1208.



Archivo
Nacional
de Chile

Die zur Bestimmung der Kupferzahl verwendeten Stoffe (Seignettesalz, Wasser usw.) müssen frei von reduzierenden organischen Stoffen (Oxalsäure, Öl usw.) sein. Die Ausführung eines blinden Versuches ist daher ratsam.

H ä g g l u n d ¹⁾ schlägt statt der elektrolytischen Kupferbestimmung eine maßanalytische mit Permanganat nach dem Behandeln des Kupferoxyduls mit Ferrisulfat vor.

S c h a n d r o c h ²⁾ empfiehlt wegen der langen Dauer, die die Methode in der Praxis unbeliebt macht, eine maßanalytische Schnellmethode.

G a u l t u n d M u k e r j i ³⁾ schlagen zur Bestimmung der Kupferzahl eine mikrochemische molybdomanganometrische Methode vor.

B e n e s c h ⁴⁾ hält die Apparatur von S c h w a l b e für zu kompliziert, er empfiehlt daher eine Methode, die der von A d a n t i ⁵⁾ zur quantitativen Zuckerbestimmung angegebenen angepaßt ist.

Von allen diesen Abänderungen ist nach S c h w a l b e ⁶⁾ die Ausführungsform von H ä g g l u n d empfehlenswert und ferner diejenige von B r a i d y ⁷⁾ (Verwendung einer Lösung von Kupfersulfat in Natriumkarbonat und -bikarbonat) zu beachten — nach C l i b b e n s u n d G e a k e ⁸⁾ ist die letztere Ausführungsform besonders empfehlenswert —, doch ist dazu zu bemerken, daß die nach den verschiedenen Abänderungsvorschlägen erhaltenen Zahlenwerte nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind.

Auch die Abänderung nach W e n z l ⁹⁾ (Zitronensäure und Soda statt Seignettesalz) soll sehr genaue Werte geben.

H e s s u n d W e l t z i e n ¹⁰⁾ sind der Ansicht, daß die Kupferzahlmethode von S c h w a l b e nicht immer sichere Werte gibt. Sie haben daher eine Abänderung der Methode ausgearbeitet ¹¹⁾, die jedoch vorläufig nur für alkalilösliche Zellulosepräparate anwendbar ist.

In Frankreich verwendet man nach der Methode des Laboratoire central des poudres zur Bestimmung des Reduktionsvermögens statt der F e h l i n g s c h e n Lösung eine solche von Kupfersulfat und Natriumkarbonat und -bikarbonat.

¹⁾ Papierfabrikant 17, 301 (1919).

²⁾ Ebenda 23, 43 (1925).

³⁾ Compt. rend. 178, 711 (1924).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 48, 861 (1924).

⁵⁾ Boll. chim. farm. 55, 33 (1916).

⁶⁾ Papierfabr. 25, 160 (1927).

⁷⁾ Rev. gén. nat. color. 25, 35 (1921).

⁸⁾ Papierfabr. 25, 401 (1927).

⁹⁾ Technologie u. Chemie d. Pap.- u. Zellst.-Fabr. 26, 109 (1929).

¹⁰⁾ Ann. 435, 52 (1924).

¹¹⁾ Ebenda 440, 290 (1924).

Man verfährt dabei nach Angaben von K o e h l e r u n d M a r q u e y r o l ¹⁾ so, daß man die Baumwolle mit einem Rührer in der Kupferlösung (5 cm³ einer Lösung von 100 g CuSO₄ · 5 H₂O/l + 95 cm³ einer Lösung von 350 g Na₂CO₃ · 10 H₂O, 50 g NaHCO₃/l) verteilt und in einem Dampfbad 3 Stunden beläßt. Dann trennt man Baumwolle und niedergeschlagenes Kupferoxydul von der Lauge, wäscht mit kochendem, etwas Soda enthaltendem Wasser, preßt die Baumwolle ab und fügt 50 cm³ Wasser und eine gemessene Menge einer schwefelsauren Lösung von Ferrisulfat hinzu und titriert das gebildete Ferrosulfat mit einer Permanganatlösung, von der 1 cm³ ungefähr 2,5 mg Kupfer entspricht. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Gut behandelte Baumwollen geben nach dieser Methode eine Kupferzahl unter 0,2 und man könnte somit nach Ansicht von K o e h l e r u n d M a r q u e y r o l einen Höchstwert von 0,3 verlangen, doch muß dazu bemerkt werden, daß noch keine genaue Beziehung zwischen Kupferzahl und Stabilität der nitrierten Baumwolle besteht.

Nach M a r s h a l l ²⁾ wird in England für die zur Herstellung von Cordit bestimmten Baumwollabfälle die Kupferzahlmethode in einer vereinfachten Form ausgeführt:

In einen Kolben, der ein Glasrohr als Luftkühler trägt, werden je 12,5 cm³ Kupfersulfat- und Kalium-Natriumtartratlösung eingebracht. Der Kolben wird 5 Minuten in siedendes Wasser eingetaucht und, wenn die Lösung klar bleibt, mit 50 cm³ kochendem Wasser und 1 g Baumwolle beschickt. Dann wird wiederum 15 Minuten in kochendem Wasser erwärmt, die Baumwolle abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, mit einer Lösung von Seignettesalz angefeuchtet und wieder gewaschen. Die Baumwolle wird verbrannt, der Rückstand geglüht, in Salpetersäure aufgelöst, zur Trockne verdampft, mit verd. Salpetersäure angefeuchtet, mit Natriumkarbonat neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Dann fügt man Jodkaliumlösung zu und titriert mit n 10-Thiosulfatlösung, von der 1 cm³ 0,0071 g Kupferoxydul äquivalent ist.

Nach den neuesten Untersuchungen von H ä g g l u n d ³⁾ ist die Methode der Kupferzahlbestimmung nach K o e h l e r u n d B r a i d y für eine exakte Ermittlung des Reduktionsvermögens wenig geeignet. Die Methode von S c h w a l b e - H ä g g l u n d gibt exaktere Werte, ist aber zu kompliziert und langwierig. H ä g g l u n d empfiehlt daher eine Methode, nach der 1 g gesiebter Zellulose in eine siedende Kupferlösung (aus 20 cm³ einer Lösung von 62,5 g CuSO₄ · 5 H₂O/l und 20 cm³ einer Lösung von 200 g Kaliumnatriumtartrat und 150 g NaOH/l) eingetragen wird. Man kocht genau 3 Minuten ohne Umrühren. Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen

¹⁾ Mém. poudr. 18, 73 (1921).

²⁾ Marshall, Explosives, S. 692. London 1927.

³⁾ Cellulosechemie II, 1 (1930).



Archivo
Nacional
de Chile

Büchnertrichter, wäscht mit warmem Wasser nach, löst das Kupferoxydul durch drei- bis viermalige Behandlung mit je 10 cm³ Ferrisulfatlösung heraus und titriert mit n/10-Permanganat.

Nach Henderson¹⁾ steigt durch Vorbehandlung der Baumwollfasern mit starken Säuren je nach der Konzentration der Säure die Kupferzahl. Schwache Säuren beeinflussen sie kaum. Beim Behandeln mit Alkalien bleibt sie konstant.

Nach Ristenpart²⁾ beweist die Reduktion von Fehling'scher Lösung noch nicht die Gegenwart von Oxyzellulose, sondern nur den Grad der Reduktion. Es ist daher stets ein blinder Versuch mit einem oxyzellulosefreien Muster vorzunehmen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Kupferzahlen einer Reihe von Zellulosearten (nach Schwalbe) enthalten:

	Kupferzahlen	
Verbandwatte	1,64	1,8
Mercerisiertes gebleichtes Makogarn, gemahlen	1,9	1,6
Kunstseide (Glanzstoff)	1,1	—
Hydrozellulose	5,2	5,8
Pergamentpapier, gemahlen	4,2	—
Gebleichter Sulfitholzstoff	3,9	3,9
Pergamyn, Zellstoffschleim	3,5	3,0
Überbleichter Sulfitholzstoff	19,3	—
Oxyzellulose (aus Filtrierpapier mit Chlorkalk)	7,7	7,6
Gebleichter Baumwollhadernhalbstoff	6,5	5,6

• Reine gebleichte Baumwolle hat eine Kupferzahl von nicht über 2, normale und mercerisierte Baumwolle haben dieselbe Kupferzahl.

Sauere oxydierte Zellulose ergibt nach Hibbert und Parsons höhere Werte als nicht oxydierte.

Beim Kochen der Baumwolle mit Wasser nimmt der Kupferzahlwert ab.

In Österreich ist für Baumwolle als Höchstzahl 1,6, für Holzstoff 3,6 vorgeschrieben.

Über weitere Methoden zur Bestimmung der Oxyzellulose sei folgendes mitgeteilt:

Götze³⁾ schlägt an Stelle der Bestimmung der Kupferzahl diejenige der „Silberzahl“ vor, die durch Kochen der Faser mit einer Silbernitrat-Natriumazetatlösung und Titrieren des ausgeschiedenen und in Salpetersäure gelösten Silbers mit Rhodanammoniumlösung

¹⁾ J. ind. eng. chem. 15, 819 (1923).

²⁾ Melliands Textilber. 6, 830 (1925).

³⁾ Z. angew. Chem. 39, 343 (1926).

ermittelt wird. Die Silberzahl soll besonders für die oxydierten Anteile der Zellulose kennzeichnend sein, während die Kupferzahl die hydrolysierten Anteile erfassen soll.

Vieweg¹⁾ benutzt die Bestimmung der sog. „Säurezahl“ zur Ermittlung des Gehalts an Oxyzellulose (s. S. 44).

Nishida²⁾ hat für die Ermittlung der Oxyzellulose in zur Herstellung von Zelluloid bestimmtem Papier die Titantrichlorid-Methode von Knecht und Hibbert³⁾ zur Bestimmung des vom Papier aufgenommenen Methylenblaus in Anwendung gebracht.

Ristenpart⁴⁾ benutzt zur Ermittlung der Stärke der Methylenblaufärbung die Ostwaldsche Farbenlehre (Methylenblauzahl).

Nach Kauffmann⁵⁾ sind die Anfärbemethoden mit Methylenblau usw. unbrauchbar, da die Anfärbbarkeit nicht auf einem Gehalt an Oxyzellulose beruht. Er empfiehlt dagegen die Methode von Kaufmann und Löchner, die darauf beruht, daß mit Natronlauge gekocht und die dabei gelöste organische Substanz mit Permanganat bestimmt wird. Die verbrauchte Anzahl cm³ Permanganat wird als „Permanganatzahl“ bezeichnet.

In einer späteren Arbeit nennt er diese Zahl „Abkochzahl“ und ergänzt sie durch Bestimmung der „Sauerstoffzahl“, indem er feststellt, wieviel cm³ n/10-Permanganat erforderlich sind, um 1 g der „geschädigten“ Baumwolle zu Kohlendioxyd und Wasser zu oxydieren. Aus der theoretischen Sauerstoffzahl der „ungeschädigten“ Baumwollzellulose 1480,7 und der ermittelten Sauerstoffzahl berechnet er den Oxyzellulosegehalt.

In den Vereinigten Staaten ist nach Schwalbe immer noch die „Alkalikochung“ nach Cross und Bevan⁶⁾ im Gebrauch, wobei mit 1%iger Natronlauge 5 bzw. 60 Minuten gekocht und der dabei entstandene Gewichtsverlust bestimmt wird.

Schwalbe und Becker⁷⁾ unterscheiden und bestimmen Oxy- neben Hydrozellulose durch die größere Azidität der Oxyzellulose.

Während alle diese Methoden nur einen Vergleichsmaßstab für den Gehalt an Oxyzellulose bilden, soll ein von Lenze, Pleus

¹⁾ S. Piest, Z. angew. Chem. 22, 1222 (1909).

²⁾ Kunststoffe 4, 266 (1914).

³⁾ J. soc. dyers and colour. 21, 9 (1903).

⁴⁾ Monatsh. f. Textilind. 38, 84, 208, 263 (1923).

⁵⁾ Melliands Textilber. 4, 333 (1923).

⁶⁾ Cross u. Bevan, Textbook of Papermaking, S. 92 ff. London 1907.

⁷⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 545 (1921).



Archivo
Nacional
de Chile

und Müller¹⁾ ausgearbeitetes Verfahren den wirklichen Gehalt angeben²⁾. Das Verfahren beruht auf der Zerstörung aller in dem alkalischen Auszug enthaltenen Stoffe, außer Oxyzellulose. Die Bestimmung wird folgendermaßen vorgenommen:

10 g Zellulose werden einer 1/2 stündigen Behandlung mit 17%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur unterworfen; nach Verdünnen mit Wasser werden von dem klaren alkalischen Auszug 200 cm³, entsprechend 5 g Zellulose, mit verd. Salpetersäure neutralisiert, mit 125 cm³ Salpetersäure von 20% versetzt und mit Wasser auf 500 cm³ aufgefüllt. Das Gemisch wird 3 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt und dann durch ein gewogenes Filter filtriert; der Rückstand wird mit heißem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Wägung muß mehrfach vorgenommen werden, da bei langem Trocknen das Gewicht wieder zunimmt. Das kleinste gefundene Gewicht wird der Berechnung zugrunde gelegt.

Hydrozellulose. Die Hydrozellulose entsteht hauptsächlich als Abbauprodukt bei der Einwirkung starker Mineralsäuren auf Zellulose (namentlich beim Erhitzen unter höherem Druck). Dabei soll nach Birdwell, Clibbens und Geake³⁾ (im Gegensatz zu Oxyzellulose) eine Verminderung der Affinität für basische Farbstoffe eintreten.

Als Maßstab für den Gehalt an Hydrozellulose (s. auch unter Bleichgrad) dient nach Schwalbe die „Hydrolysezahl“, die nach Schrimppf (a. a. O.) folgendermaßen ermittelt wird:

1 bis 2 g geraspelte, lufttrockene Zellulose werden mit 250 cm³ 5%iger Schwefelsäure übergossen und 2 Stunden am Rückflußkühler mit Rührwerk gekocht. Nach dem Kochen wird Phenolphthalein zugesetzt, mit 40%iger Natronlauge neutralisiert, 100 cm³ Fehlingsche Lösung zugefügt und wie bei der Bestimmung der Kupferzahl weiter verfahren. Von den erhaltenen Werten ist der Wert der Kupferzahl abzuziehen. Die so erhaltene Differenz wird „Hydrolysedifferenz“ genannt.

Zellulose von hohem Hydratisationsgrad, wie mercerisierte Baumwolle, wird schneller hydrolysiert und ergibt größere Differenzwerte als gewöhnliche Zellulose, während Hydrozellulose, die bereits einer sauren Hydrolyse unterworfen wurde, kleinere Unterschiede zeigt⁴⁾.

¹⁾ A. a. O., S. 247.

²⁾ Vgl. dazu Heuser u. Dammel, Cellulosechem. 5, 45 (1924).

³⁾ J. textile inst. 17, T. 145 (1926).

⁴⁾ Vgl. Briggs, Analyst 40, 116 (1915).

Nach Justin-Mueller¹⁾ soll sich Hydrozellulose von Zellulose und Oxyzellulose beim Erhitzen auf 130 bis 150° unterscheiden, indem sich Hydrozellulose braungelb färbt, während Zellulose nicht verändert wird und Oxyzellulose höchstens einen gelblichen Farbton annimmt.

Mercerisierungsgrad, Hydratzellulose. Die durch Behandeln der Zellulose mit Alkalien (beim Entfetten und Mercerisieren) entstandenen Veränderungen (Hydratzellulose nach Schwalbe) beeinflussen die Kupferzahl, indem sie einen Teil der Fehlingschen Lösung absorbieren. Das charakteristische Merkmal solcher Zellulose, die durch die Alkalibehandlung, abgesehen von ihrer physikalischen Veränderung, gewisse Bestandteile (Oxy- und Hemizellulosen, s. S. 29) verloren hat, ist ihre größere Aufnahmefähigkeit für Wasser, Jod und Farbstoffe (s. „Bleichgrad“).

Schwalbe bringt daher bei der Kupferzahlbestimmung eine Korrektur durch Ermittlung des „Hydratkupfers“ (nach Ost „Alkalikupferoxyd“, nach Robinoff „Zellulosezahl“), d. h. des aus kalter Fehlingscher Lösung (100 cm³ auf 300 cm³ Wasser) fest gebundenen Kupfers an. Das so innerhalb 3/4 Stunde gebundene Kupfer²⁾ wird von dem beim Kochen gefundenen Gesamtkupfer abgezogen.

Auch Rassow³⁾ hat eine Ergänzung der Kupferzahl durch die Bestimmung der „Kupfersulfatzahl“, der aus Kupfersulfatlösung absorbierten Kupfermenge, empfohlen.

An Stelle der Kupferzahl bestimmt Kollmann⁴⁾ das Reduktionsvermögen von Hydratzellulosen durch Rühren mit kalter schwefelsaurer Permanganatlösung und Zurücktitrieren des unbrauchbaren Permanganats.

Ferner gibt Scholl⁵⁾ einen qualitativen Nachweis des Reduktionsvermögens mittels Farbstoffen an.

Gegenüber dem Bleichgrad tritt der Mercerisierungsgrad der Baumwolle an Bedeutung zurück; man hat sogar vorgeschlagen, die Zellulose vor der Nitrierung zu mercerisieren. Mercerisierte Baumwolle erkennt man nach der von Hübner⁶⁾ verbesserten Reaktion von Lange⁷⁾ durch Eintauchen in eine gesättigte Jod-Jodkalium-

¹⁾ Bull. soc. chim. [4] 29, 987 (1921).

²⁾ Über die Methode vgl. Z. angew. Chem. 23, 927 (1910).

³⁾ Z. angew. Chem. 24, 1127 (1911).

⁴⁾ Färberztg. 22, 42 (1911).

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 1312 (1911).

⁶⁾ J. soc. chem. ind. 27, 105 (1908); Chem.-Ztg. 32, 78 (1908). Vgl. jedoch später Hübner u. Sinha, J. soc. chem. ind. 41, T. 93 (1922); 42, T. 255 (1923).

⁷⁾ V. intern. Kongr. angew. Chem. 2, 909, Berlin 1903.



Archivo
Nacional
de Chile

lösung während einiger Sekunden und Waschen mit kaltem Wasser oder durch Einlegen in eine Zinkchlorid-Jodlösung. Die Baumwolle wird, bevor man sie in die Lösung bringt, mit Wasser benetzt und zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Nur die mercerisierte Baumwolle färbt sich dabei dunkelblau bis schwarz.

Knecht¹⁾ ermittelt den Mercerisierungsgrad aus der Menge aufgenommenen Farbstoffs (Benzopurpurin 4B) im Vergleich zu einer normalen Baumwolle. Der Farbstoff wird mit Titanchlorür bestimmt, oder nach Knaggs²⁾ direkt mit Salzsäure titriert. Beltzer³⁾ verwendet Rutheniumrot.

Vieweg bezeichnet als Mercerisierungsgrad die Aufnahmefähigkeit für Natronlauge.

Zur Ausführung der Bestimmung⁴⁾ werden 3 g Baumwolle mit 200 cm³ einer 2%igen Lauge eine halbe Stunde lang geschüttelt. Oder es wird 1 g trockene Baumwolle eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler mit n/2-Natronlauge oder nach anderer Vorschrift 3,2 g Baumwolle mit 100 cm³ n/4-Lauge eine Viertelstunde lang gekocht. Sodann wird mit Salzsäure möglichst genau zurücktitriert. Die auf 100 g Baumwolle verbrauchten cm³ Natronlauge dienen als Maßstab („Säurezahl“). Im übrigen hat Schwalbe nachgewiesen, daß die Genauigkeit dieser Methode der Kupferzahlmethode nachsteht.

An dieser Stelle sei noch einiges über die Untersuchung und Unterscheidung der künstlichen Seidearten erwähnt, die im wesentlichen aus „Hydratzellulose“ bestehen, sich im übrigen aber weder elementar- noch strukturellchemisch von der ursprünglichen Zellulose unterscheiden.

Besonders kommt hier der Nachweis der Nitrokunstseide in Betracht, die man an dem noch in geringer Menge vorhandenen Nitratstickstoff mit Diphenylamin-Schwefelsäure erkennt⁵⁾. Schwalbe benutzt zur Unterscheidung der verschiedenen Kunstseidetypen die Fehlingsche und Zinkchlorid-Jodlösung, Wagner⁶⁾ Pikrokarmine K-Lösung, die natürliche Seide orange bis braunrot, Azetatseide gelbgrün, Kupferseide blaurot, Viskoseseide sowie Baumwolle rosa färbt.

¹⁾ J. soc. dyers and colour. 21, 3 (1905); 24, 68 (1908).

²⁾ Ebenda 24, 112 (1908).

³⁾ Mon. scient. [5] 1, 633 (1911).

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 3877 (1907); Chem.-Ztg. 32, 329 (1908).

⁵⁾ Trauchot, Rev. intern. falsif. 10, 87 (1897).

⁶⁾ Mellands Textilber. 8, 246 (1927).

Viskosität. Nach der Ansicht von Ost¹⁾ ist die Viskosität der Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak ein viel besserer Maßstab für die Beschaffenheit, die Vorbehandlung und die Brauchbarkeit für Nitrierzwecke als die genannten chemischen Methoden. Es sollen den dünnflüssigen Zelluloselösungen auch leichter und dünner lösliche Zellulosenitrate entsprechen. In dieser Richtung haben weiter Berl²⁾ und später Baker³⁾ nachgewiesen, daß die Nitrate aus mercerisierter Baumwolle eine geringere Viskosität besitzen, als diejenigen aus nicht mercerisierter, und Piest hat gefunden, daß dasselbe mit den Nitraten von stark gebleichter oxyzellulosehaltiger Baumwolle der Fall ist. Denselben Standpunkt vertritt Waentig⁴⁾, der auf den Einfluß der Herkunft der Zellulose (Baumwolle, Natron- und Sulfatzellstoff) sowie auf die Veränderlichkeit der Kupferlösungen hinweist. Auch nach Hall ist die Lösung viskoser, je unreiner und nach Reitstötter⁵⁾ je weniger depolymerisiert die Zellulose ist.

Diese Unterschiede lassen sich aber durch das Nitrierverfahren ausgleichen, und man kann wohl sagen, daß aus der Viskosität der Lösung eines Zellstoffs ein Schluß auf dessen Brauchbarkeit zur Herstellung von Nitrozellulose nicht ohne weiteres gezogen werden kann. Dieser Standpunkt wird auch von Will⁶⁾ auf Grund eingehender Versuche mit einer größeren Anzahl verschiedener Zellstoffe vertreten. Immerhin bildet die Viskosität der Zelluloselösungen einen wichtigen Maßstab für die physikalische Beschaffenheit, die Vorbehandlung und Reinheit, so daß ihre Ermittlung für die Beurteilung dieses Rohstoffs nicht entbehrt werden kann.

Ost bestimmt die Viskosität mit Hilfe eines besonders konstruierten „Kapillarviskosimeters“ nach Ostwald, dessen Abmessungen aus Abb. 3 zu ersehen sind. Er verwendet 1%ige Lösungen von Zellulose in „Normalkupferammoniaklösung“ und stellt diese Lösung folgendermaßen her:

59 g Kupfersulfat (krist.) werden in etwa 3 l heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, so daß kein Kupfer in Lösung bleibt. Ein etwaiger kleiner Überschuß von Ammoniak wird mit Schwefelsäure zurückgenommen. Der hellgrüne Niederschlag wird durch ein Faltenfilter dekantiert, mit heißem Wasser ausgewaschen,

¹⁾ Z. angew. Chem. 24, 1892 (1911).

²⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 4, 81 (1909).

³⁾ J. chem. soc. 103, 1670 (1913).

⁴⁾ Papierfabrikant 20, 359 (1922).

⁵⁾ Kolloid-Z. 4, 362 (1927).

⁶⁾ Z. angew. Chem. 32, 133 (1919).





Archivo
Nacional
de Chile

bis das Filtrat schwefelsäurefrei ist, dann etwas abgetrocknet und mit eisgekühlter Ammoniaklösung vom spez. Gew. 0,900 unter öfterem Schütteln zum Liter gelöst. Die nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur durch Asbest filtrierte Lösung enthält 13 bis 14 g Kupfer und rund 200 g Ammoniak im Liter. Man bestimmt Ammoniak und Kupferoxyd zusammen durch Titrieren mit Normal-Schwefelsäure und Methylorange und das Kupfer allein elektrolytisch.

Von der Zellulose werden Proben von 1 g (wasserfrei berechneter) Substanz in kleinen Stöpselflaschen in 50 cm³ Kupferlösung unter wiederholtem Durchschütteln bei Zimmertemperatur aufgelöst. Die Lösungen werden nach 24 Stunden mit 50 cm³ Wasser verdünnt und derart gemessen, daß man das Viskosimeter mit einem Stopfen bei *e* verschließt und die Flüssigkeit durch *a* bis etwas über die Marke *m* einfüllt. Nach Entfernung des Stopfens läßt man abfließen und notiert das Passieren der Marken *m* und *m*₁ mit Hilfe einer Sekundenuhr.

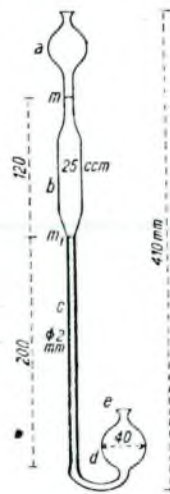


Abb. 3
Kapillarviskosimeter
nach Ostwald

Joyner¹⁾ stellt die Kupferammoniaklösung derart her, daß er Luft durch ein Gemisch von Kupferdrehspänen und starker Ammoniaklösung unter Zusatz von etwas Rohrzucker leitet; diese Methode wird auch von der Amerikanischen Zellulose-Viskositätskommission²⁾ empfohlen.

Man verwendet in Amerika im allgemeinen Lösungen, die 2,5 g Zellulose auf 100 cm³ Kupferlösung enthalten. Das Auflösen erfolgt unter Luftabschluß in einer Wasserstoffatmosphäre. Als Viskosimeter dient ein Kugelfallapparat oder eine besonders konstruierte Pipette.

Nach anderen Angaben³⁾ wird so viel Zellulose, wie man zur Darstellung einer 2%igen Lösung braucht, in eine besonders konstruierte braune Flasche gebracht, die evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt wird. Dann erst wird die nötige Kupferammoniaklösung zugegeben, geschüttelt und nach zweitägigem Stehen eine Probe zur Viskositätsbestimmung entnommen.

Farrow und Neale⁴⁾ verwenden eine Lösung, die durch Elektrolyse von Ammoniak zwischen Kupferelektroden (15 g Kupfer und 240 g Ammoniak in 1 l) hergestellt wird.

¹⁾ J. chem. soc. 121, 1511 (1922).

²⁾ Vgl. Papierfabrikant 28, 8 (1930).

³⁾ Pulp and paper mak. 22, 870 (1924).

⁴⁾ J. textile inst. 15, T. 157 (1924).

Hibbert und Parsons¹⁾ wenden die bei den du Pont de Nemours Werken verwendete Methode der Viskositätsbestimmung²⁾ an und ermitteln dabei die „relative Viskosität“, d. h. das Verhältnis der Ausflußzeit von Wasser in Sekunden zur Ausflußzeit der Lösung in Sekunden. Sie geben dabei an, daß die mit Baumwolllösungen angestellten Bestimmungen im Gegensatz zu oxydierter Zellulose keine in engen Grenzen übereinstimmenden Werte ergeben.

Reinzellulose. Für die Zwecke der Schießwollfabrikation ist eine Bestimmung der Reinzellulose wegen des an und für sich sehr reinen Rohmaterials überflüssig, dagegen ist sie unter Umständen bei unreineren Rohstoffen angebracht.

Man erkennt reine Zellulose an ihrer Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (siehe S. 29) sowie an der Blaufärbung durch Jod-Zinkchlorid und durch Jod und Schwefelsäure, sowie daran, daß die Cross-Bevansche „Jutereaktion“ (Blauschwarzfärbung mit einem Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium), also eine sogenannte Ligninreaktion, nicht eintritt (vgl. jedoch S. 50).

Die Jod-Chlorzinklösung wird so hergestellt, daß man 10 Teile 60%ige Jodkaliumlösung mit 90 Teilen Zinkchloridlösung (spez. Gew. = 2,0) vermischt und mit Jod sättigt. Für die Jod-Schwefelsäurereaktion werden die Proben mit einer 1%igen mit Jod gesättigten Jodkaliumlösung befeuchtet und ausgewaschen. Man setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu und rührt gut durch.

Für die quantitative Bestimmung der Reinzellulose gibt es keine absolut genaue Methode. Es kommt dabei vor allem auf die Entfernung der Pentosane und des Lignins an, deren gesonderte Bestimmung zu genaueren Werten führt (s. diese).

Am besten eignet sich nach Renker³⁾ die Chlorgasmethode von Cross und Bevan⁴⁾ in folgender Abänderung:

Man feuchtet 1 bis 2 g der getrockneten und gewogenen grob zerkleinerten Substanz mit so viel Wasser an, daß sie gerade davon durchdrungen wird und setzt sie in einem durch Eis gekühlten bedeckten Becherglas der Wirkung eines langsamen Chlorstroms aus. Die Dauer der Chloreinwirkung ist verschieden. Am besten ermittelt man sie vorher durch einen Vorversuch. Man übergießt dann

¹⁾ J. soc. chem. ind. 44, T. 473 (1925); Cellulosechem. 7, 107 (1926).

²⁾ Bradshaw, du Pont Company, Wilmington, Delaware.

³⁾ Renker, Bestimmungsmethoden der Cellulose. Berlin 1910; Z. angew. Chem. 23, 193 (1910).

⁴⁾ Cross u. Bevan, „Cellulose“, S. 95, 106; Heuser u. Sieber, Z. angew. Chem. 26, 801 ff. (1913); Sieber, Zellstoff u. Papier 3, 27 (1923)



Archivo
Nacional
de Chile

mit wäßriger schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs und filtriert durch einen gewogenen Goochtiigel, der statt der Asbestschicht ein Scheibchen Filtrierpapier und darüber 3 bis 4 Scheibchen reiner Leinwand, bedeckt mit einem Porzellanfilterplättchen, enthält. Darauf wäscht man ein- bis zweimal mit Wasser, bringt die Zellulose mittels Pinzette in das Becherglas zurück und erwärmt mit 100 cm³ einer 2%igen Natriumsulfidlösung auf dem Wasserbad 1 bis 2 Stunden lang. Darauf filtriert man wieder ab, wäscht mit heißem Wasser und wiederholt, wenn nötig, die Behandlung mit Chlor ein- oder mehrmals, wobei man das Chlor immer kürzere Zeit einwirken läßt. Darauf folgt ein kurzes Bleichen mit 0,1%iger Kaliumpermanganatlösung, Entfärben mit Schwefligsäure, gründliches Auswaschen der erhaltenen reinen Fasern mit kaltem und heißem Wasser, Trocknen und Wägen.

Für weniger verholzte Stoffe ist nach Renker auch die Methode mit Permanganat in essigsaurer Lösung brauchbar, doch geht dabei ein Teil der Zellulose in Oxyzellulose über.

Johnsen und Hovey¹⁾ empfehlen für Holz bei Anwendung der Chlormethode eine Vorbehandlung mit Alkohol zur Entfernung der Harze und mit Glycerin-Essigsäure (92:60) zur Entfernung der Pentosane. Die letztere Mischung ist für Zellstoffe brauchbar, wenn man nachträglich mit salpetriger Säure und mit schwacher Permanganatlösung, nach Sieber und Rosenlund²⁾ unter nachträglichem Auskochen der ausgewaschenen Zellulose mit Barytlösung behandelt.

Von den Chlorierungsmethoden gibt nach den Untersuchungen von Mahood³⁾ diejenige von Cross und Bevan die besten Werte, während die Abänderung dieser Methode nach Sieber und Walter⁴⁾ wohl infolge der höheren Chlorierungstemperatur zu niedrige, diejenige von Johnsen und Hovey unsichere Ergebnisse liefert. Die Unterschiede beruhen darauf, daß zum Teil die Zellulose angegriffen wird, zum Teil das Pentosan nicht ganz entfernt wird.

Heuser und Boedeker bestimmen daher in der abgedehnten „Rohzellulose“ das Pentosan durch Furfurolabspaltung und ziehen den erhaltenen Wert vom Gewicht der Rohzellulose ab um die „Reinzellulose“ zu erhalten.

¹⁾ J. soc. chem. ind. 37, T. 132 (1918).

²⁾ Zellstoff u. Papier 2, 253 (1922).

³⁾ J. ind. eng. chem. 12, 873 (1920).

⁴⁾ Papierfabr. 11, 1179 (1913).

Sieber¹⁾ führt zur Vermeidung eines Zelluloseverlustes den Aufschluß mit Chlor nicht vollständig durch, sondern verfährt folgendermaßen: 3 bis 4 g werden in einem Glasrohr, das in einem Becher mit Wasser steht, unter mäßigem Erwärmen gefeuchtet, abgesaugt, mit gesättigtem Chlorwasser behandelt, wieder abgesaugt und gewaschen, erneut mit Chlorwasser behandelt u. s. f., bis der durch einen Vorversuch annähernd bestimmte Endpunkt erreicht ist. Die fertig chlorierte, kalt und warm gewaschene Masse wird mit 5%iger Natriumsulfidlösung gekocht (zuerst 30, dann 20 Minuten), zweimal mit Wasser zum Sieden erhitzt, durch einen Goochtiigel mit Kalikofilter abgesaugt, getrocknet und gewogen.

Auch nach Ritter und Fleck²⁾ ist es zweckmäßig, wenn man die Chlorierung nur kurze Zeit, aber wiederholt (viertel 3 Minuten, einmal 2 Minuten lang) vornimmt und dann auf dem Wasserbad erhitzt.

Bray³⁾ hat für die Chlorbehandlung eine besondere Anordnung beschrieben.

Nach Counciler⁴⁾ eignet sich für die Untersuchung der reineren Zellulosen besonders gut die Aufschließung mit Bromwasser nach Müller⁵⁾. Sie ist nach seiner Ansicht der Methode von Cross und Bevan in ihrer ursprünglichen Form vorzuziehen.

Ein weiteres brauchbares Verfahren, das aber beträchtlich mehr Zeit als die Chlorierungsmethode erfordert, ist die Aufschließung mit Chromsäure nach Klingstedt⁶⁾.

Weniger gut anwendbar ist von den für Futtermittel gebräuchlichen sog. „Rohfaser-Methoden“ diejenige von Schulze-Henneberg.

Parker⁷⁾ empfiehlt zur Bestimmung der Zellulose in Baumwolle Erhitzen mit Kalilauge am Rückflußkühler bei 130 bis 140°. Forbes und Mensching⁸⁾ treten für die aufeinanderfolgende Erhitzung mit Schwefelsäure (1,25%) und Natronlauge (2,65%) ein.

Ligningehalt. (Erkennung der Zellulosearten. Nachweis von Holzschliff.) Für die Verarbeitung weniger reiner Rohstoffe ist die Erkennung der Zelluloseart von Wichtigkeit. Bei dieser Untersuchung spielen die verschiedenen „Reaktionen auf Lignin“ die Hauptrolle insofern, als die Zellulosefaser um so unreiner (verholzter) ist, je

¹⁾ Zellstoff und Papier 3, 27 (1923).

²⁾ J. ind. eng. chem. 16, 147 u. 947 (1924).

³⁾ Paper trade Journal 87, 59 (1928).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 24, 368 (1900).

⁵⁾ H. Müller, Die Pflanzenfaser usw., S. 27.

⁶⁾ Klingstedt, Dissertation Dresden, 1912.

⁷⁾ J. phys. chem. 17, 219 (1913).

⁸⁾ J. ind. eng. chem. 5, 258 (1913).



A
Nacional
de Chile



Archivo
Nacional
de Chile

mehr Lignin vorhanden ist. Das Lignin wird zum größten Teil beim Kochen des Zellstoffs entfernt.

Zum Ligninnachweis kommen eine ganze Anzahl von Reaktionen in Betracht. So wird die Lignozellulose durch Jod in 1%iger Jodkaliumlösung und ebenso durch Jod und Schwefelsäure tiefbraun gefärbt. Bei der letzten Reaktion werden nach Pontio¹⁾ die Unterschiede zwischen den Pflanzenfasern charakteristischer, wenn man diese vorher mit 2%iger Natronlauge und danach mit verd. Hypochloritlösung kocht. Nach Cross und Bevan werden verholzte Fasern durch starkes Chlorwasser oder besser Chlorgas gelb, und nach dem Auswaschen und Behandeln mit verd. Natriumsulfidlösung himbeer- bis bordeauxrot gefärbt.

Weiterhin sind zum Nachweis von Lignin vorgeschlagen worden: Anilinsalze (Gelbfärbung), Permanganat + Salzsäure + Ammoniak (Rotfärbung, Mäule), gleiche Teile n/10-Ferricyankalium- und n/10-Eisenchloridlösung (Blaufärbung, Cross und Bevan), Phloroglucin-Salzsäure (Wiesner), p-Nitranilin-Salzsäure (Rotfärbung), salzsaures Benzidin (Orangefärbung), ferner p-Phenylendiamin, Phenylhydrazinchlorhydrat, Malachitgrün, Vanadinsäure usw.

Nach einer von Klingstedt angegebenen Reaktion verursacht der Ligningehalt einer mit Kaliumbichromat oxydierten Faser beim Übergießen mit Natronlauge nach mehreren Stunden eine starke Rotfärbung.

Diese Reaktionen sind jedoch nach König und Hühn, Schwalbe²⁾ und Crocker³⁾ u. a. sämtlich unzuverlässig. Die am meisten verbreitete Phloroglucinreaktion tritt überhaupt nur bei Gegenwart von Pentosanen, die Cross-Bevansche Eisenreaktion nur bei Gegenwart anderer Baumwollbestandteile ein. Nach Schwalbe kann man mit Hilfe der ersten auf verholzte Faser nur einen Schluß ziehen, wenn auch die Chlorierung nach Cross und Bevan und die Permanganatprobe nach Mäule positiv ausfallen. Nach Crocker soll die zuletzt genannte Probe nur bei abgestorbenem Koniferenholz positiv ausfallen.

Auch das Reduktionsvermögen (Kupferzahl) nach Schwalbe, und nach Bernheimer⁴⁾ die Kupfersulfatzahl, sowie die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe, das Verhalten gegen Kupfersalze (nach Herzog⁵⁾), und schließlich nach König und Hühn⁶⁾ das

¹⁾ Chem. et ind. 7, 667 (1922).

²⁾ Z. angew. Chem. 31, I, 53 (1918).

³⁾ J. ind. eng. chem. 13, 625 (1921).

⁴⁾ Bernheimer, Dissertation Darmstadt, 1912.

⁵⁾ Z. Textilind. 3, Nr. 35 (1908); Z. Farbenind. 7, 184 u. 216 (1908).

⁶⁾ Z. Farbenindustrie 10, 297 ff. (1911); 11, 4 ff. (1912).

optische Drehungsvermögen in Zinkchloridlösung, das aber erst bei längerer Einwirkungsdauer der Lösung auftritt und bei reiner Zellulose ein Maximum erreicht, kann man zur Unterscheidung verschiedener Zellulosearten benutzen.

Die vorgenannten Methoden dienen meist nur zum Nachweis, nicht zur Bestimmung des Lignins, wenn sich auch einzelne zur quantitativen Schätzung verwerten lassen.

Auch die Methoden zur Bestimmung der Reinzellulose dienen der quantitativen Entfernung des Lignins. So benutzen Waentig und Gierisch¹⁾ die Cross-Bevansche Chlorierungsmethode, König, Rump und Becker²⁾ die Hydrolyse mit Salz- oder Schwefelsäure zur Bestimmung des Verholzungsgrads von Pflanzenfasern.

Am zweckmäßigsten ist es nach Sieber und Rosenlund³⁾, die die Methode von König und Becker der nachstehenden von Willstätter-Krull für gleich erachten, wenn man mit 72%iger Schwefelsäure bei 30 bis 35° behandelt, die die Zellulose sofort löst und das Lignin in Faserform zurückläßt. Die Methode ist von Bray⁴⁾ etwas modifiziert worden.

Willstätter und Zechmeister⁵⁾ wenden dafür die Löslichkeit der Zellulosesubstanz in rauchender Salzsäure, die Krull⁶⁾ durch gasförmige ersetzt hat, Schwalbe⁷⁾ eine Mischung von Salzsäure und 72%iger Schwefelsäure, Schmidt und Graumann⁸⁾ die Löslichkeit in wäßriger Chlordioxydlösung an. Nach späteren Arbeiten⁹⁾ ist es aber, da das Chlordioxyd die Hemizellulosen nicht angreift, nötig, daneben auch die Pentosane und Hexosane zu bestimmen, um zu brauchbaren Werten für das Lignin zu kommen. Wegen der genauen Ausführung dieser für die vorliegenden Zwecke etwas unständlichen Verfahren muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. In vielen Fällen wird es nicht nötig sein, sie ganz durchzuführen, es genügt, die einfacheren Methoden anzuwenden, die zur Bestimmung des „Aufschlußgrads“ oder der „Bleichbarkeit“ dienen.

¹⁾ Z. angew. Chem. 32, 173 (1919); Text. Forschung 1, 105 (1919).

²⁾ Becker, Papierfabrikant 17, 1325 (1919).

³⁾ Zellstoff u. Papier 2, 253 (1922).

⁴⁾ Paper Trade Journal 87, 59 (1928).

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 2401 (1913).

⁶⁾ Krull, Dissertation Danzig, 1916.

⁷⁾ Papierfabr. 23, 174, 406 (1925).

⁸⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 1860 (1921); Schmidt u. Malyoth, ebenda 57, 1834 (1924).

⁹⁾ Heuser u. Merlau, Cellulosechem. 4, 102 (1923); Cleve u. Euler, ebenda 4, 1, 21, 109 (1923); Wenzl, Ver. Zellstoff- u. Papierchem. u. Ing., Beil. z. Papierfabrik. 22, 101 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

Es gehört hierher das eben erwähnte Verfahren von Waentig u. Gierisch und besonders die Bestimmung der „Chlorverbrauchs-zahl“ nach Sieber¹⁾, die auf der Titration des beim Einbringen von Zellstoffen in Chlorkalklösungen verschwindenden aktiven Chlors beruht.

Die besten Werte liefert die Methoxylbestimmung, mit der jedoch gleichzeitig die Methylpentosane ermittelt werden. Da auch ein etwaiger Gehalt von Pektinen²⁾ die Werte beeinflusst und die Konstitution des Lignins unbekannt ist, ist aber auch diese Methode nur als Vergleich brauchbar.

Die Bestimmung geschieht nach Zeisel³⁾ durch Behandeln mit Jodwasserstoff, Auffangen des entstandenen Methyljodids in alkoholischer Lösung und Überführen in Jodsilber auf gravimetrischem Wege.

Klemenc⁴⁾ hat die Methode für technische Zwecke vereinfacht, indem er die Bestimmung des Methyljodids derart vornimmt, daß er das durch Überleiten desselben über glühenden Bimsstein abgespaltene Jod mit Thiosulfat titriert, und ebenso Kirpal⁵⁾, der das Methyljodid in Pyridin auffängt und nach Vertreiben des überschüssigen Pyridins auf dem Wasserbad mit Silberlösung und Natriumchromat als Indikator unmittelbar titriert.

Zuletzt sei noch auf das Verfahren von Cross, Bevan und Briggs⁶⁾ zur Bestimmung des Holzschliffs im Papier durch Behandeln mit salzsaurer Phloroglucinlösung und Titrieren des absorbierten Phloroglucins mit Formaldehyd hingewiesen, das von Korn⁷⁾ nachgeprüft, aber nur bei hohen Holzschliffzahlen (40 bis 70%) als der mikroskopischen Schätzung überlegen erkannt wurde.

Unterscheidung von Natron- und Sulfitzellstoff. Die im vorstehenden beschriebenen Untersuchungsmethoden geben meist auch Anhaltspunkte darüber, ob die untersuchte Zellulose nach dem Natron- oder Sulfitverfahren hergestellt ist. Der Natronzellstoff enthält meist mehr Nebenbestandteile als der Sulfitzellstoff, insbesondere wird der Holzgummi- und Pentosengehalt höher gefunden.

¹⁾ Zellstoffchem. Abh. 1, 53 (1920); Zellstoff u. Papier 1, 181 (1921); 2, 27 (1922).

²⁾ Vgl. Ehrlich, Chem.-Ztg. 41, 197 (1917).

³⁾ Monatsh. f. Chem. 6, 989 (1885); Zeisel u. Fanto, Z. anal. Chem. 42, 549 (1903); Stritar, ebenda S. 579 (Apparatur).

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 34, 901 (1913).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 38, 498 (1914); Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 1084 (1914).

⁶⁾ Chem.-Ztg. 31, 725 (1907).

⁷⁾ Zellstoff u. Papier 7, 315 (1927).

und demgemäß liefert auch die Furfurolbestimmung höhere Werte. Man kann nach Schwalbe annehmen, daß ein Natronzellstoff vorliegt, wenn der aus der Furfurolbestimmung berechnete Pentosengehalt höher als 5% ist.

Brauchbar scheint auch die Methode von Lofton und Meritt¹⁾ zu sein. Sie verwenden eine Mischung von 1 T. 2%iger Malachitgrünlösung und 2 T. 1%iger basischer Fuchsin- oder Magentalösung, womit Sulfatfaser blau oder blaugrün, Sulfitfaser purpur- oder scharlachrot gefärbt wird, aber nur in gebleichtem Zustand.

Wisbar²⁾ hat dieses Verfahren etwas abgeändert.

Nachweis anderer Gespinnstfasern. Über den Nachweis anderer Gespinnstfasern neben Baumwolle und Holzzellstoff, insbesondere über ihr Aussehen unter dem Mikroskop und ihr abweichendes Verhalten gegen chemische Reagenzien und Farbstoffe besteht eine ausgedehnte Literatur. In der Regel kommen Untersuchungen nach dieser Richtung in der Technik der Nitrozellulose nur ausnahmsweise vor. Es soll jedoch hier erwähnt werden, daß zur Unterscheidung der Fasergruppen unter dem Mikroskop besonders die S. 47 genannte Herzbergsche Chlorzinkjod-³⁾ und die Sutermeistersehe⁴⁾ Calciumchloridjodlösung verwendet wird.

Glycerin, Propantriol, $C_3H_7(OH)_2$. Mol.-Gew. 92,06

Das zur Herstellung von Nitroglycerin verwendete Glycerin kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt sein (Saponifikat-, Destillations-, Spaltungs-, Gärungsglycerin). Häufig wird es in Form von Seifenunterlaugen bezogen, die in der Fabrik auf Glycerin verarbeitet werden.

Je nach der Herstellungsart sind daher auch die Rohglycerine von verschiedener Reinheit; so sollen die nach dem Twitchell-Verfahren aus geringwertigen Fetten erhaltenen Sorten noch verhältnismäßig große Mengen von schwer aussalzbaren Seifen enthalten, während das allerdings wenig angewandte Kriebitz-Verfahren reinere Sorten liefert, da der dabei verwandte Ätzkalk reinigend wirkt. Gärungsglycerin kann Milchsäure, Aldehyde und andere Produkte der Gärung, aus Abfallfetten hergestelltes Er-

¹⁾ Paper makers monthly Journ. 59, 55 (1921).

²⁾ Mitt. Materialprüfungsamt 40, 299 (1922).

³⁾ Ebenda 38, 317 (1920).

⁴⁾ Sutermeister, Chemistry of Pulp and Papermaking 1920, S. 390.



Archivo
Nacional
de Chile

zeugnis Trimethylenglykol, mit Bleiglätte gereinigtes Glycerin Bleiverbindungen enthalten.

Nach Kellner¹⁾ sollen die Glycerinsorten je nach ihrer Herstellungsart verschiedene Viskosität besitzen.

A. Rohstoffe

Unterlaugen (Glycerinwässer). Bei der Untersuchung der Glycerinunterlaugen der Seifenfabriken kommt es vor allem auf den Glyceringehalt an, der gewöhnlich 5 bis 8% (spez. Gew. 1,08 bis 1,14) beträgt. Zur Bestimmung wird das Glycerin zunächst aus diesen Laugen abgetrennt. Dies geschieht nach Lewkowitsch derart, daß man die Lauge zum Kochen erhitzt und mit Salzsäure ansäuert, wobei sich Fettsäuren usw. als ölige Schicht abscheiden. Die wässrige Lösung wird durch Filtrieren abgetrennt und mit Bleiazetat versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und die klare Lösung eingedampft, wobei sich Salz ausscheidet, das abgesaugt wird. Die Lösung wird bis auf wenige cm³ eingedampft, dem Salz zugesetzt und dieses darauf mit Äther-Alkohol (1:3) ausgezogen. Die so erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft.

Eine rohe Bestimmung besteht nach Lewkowitsch darin, daß man die eingedampfte ätheralkoholische Lösung rasch auf 150° erhitzt, wägt, das Glycerin verbrennt und wiederum wägt. Die Differenz wird als Glycerin angesehen. Aus den Seifenlaugen werden vor dem Eindampfen die Fettsäuren und andere organische Verunreinigungen entfernt. Die Glycerinwässer aus der Kerzenfabrikation werden vorher neutralisiert.

Protolwürze. Die durch Gärung erhaltene Protol- (= Propantriol-) würze muß auf Aldehyd-, Alkohol- und Glyceringehalt, die von Alkohol befreite Protolschlempe und das Protolrohglycerin auf Glycerin und jedes einzelne Produkt auf Milchsäure untersucht werden. Die Protolwürze wird zu diesem Zwecke der Destillation unterworfen und im Destillat Aldehyd und Alkohol, im Rückstand ebenso wie in der Schlempe Glycerin bestimmt. Die Bestimmung des Aldehyds geschieht durch Überführen in Aldoxim mit Hydroxylaminchlorhydrat und Titrieren der frei werdenden Säure, die Bestimmung des Aldehyds und Alkohols zusammen durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure, ebenso die Bestimmung der Milchsäure, die Bestimmung des Glycerins nach der Bichromat- und Isopropyljodidmethode.

¹⁾ Z. deutsch. Öl- und Fettind. 40, 677 (1920).

B. Rohglyzerin

Anforderungen. a) Saponifikatglyzerin (Kerzenglycerin). Das Saponifikatglyzerin ist verhältnismäßig rein. Es enthält 85 bis 90% Glycerin bei einem spez. Gew. von 1,240 bis 1,242. Die Farbe ist gelb bis dunkelbraun, der Geschmack süß. Es enthält 0,3 bis 0,5% Asche (besonders Calcium- und Magnesiumsulfat) und wenig organische Verunreinigungen. Mit basischem Bleiazetat soll es nur einen geringen Niederschlag, mit starker Salzsäure in mäßig verdünntem Zustand keine Trübung durch Fettsäuren geben.

b) Destillationsglyzerin. Das Destillationsglyzerin enthält sehr viel Asche (Calciumsulfat, 2 bis 3,5%) und organische Verunreinigungen. Die Farbe ist dunkelbraun, es hat einen zusammenziehenden Geschmack und riecht, auf der Hand zerrieben, unangenehm. Es gibt mit Bleiazetat einen voluminösen Niederschlag und auf Zusatz von Salzsäure Trübung. Es enthält 80 bis 85% Glycerin bei 1,240 bis 1,242 spez. Gew.

c) Laugenglycerin. Das Seifenlaugenglycerin ist je nach der Reinigung von verschiedener Beschaffenheit. Es soll mindestens 80% Glycerin enthalten und besitzt wegen des größeren Salzgehaltes (nicht über etwa 10,5%) ein höheres spez. Gew. als die anderen Rohglyzerine. Die Farbe schwankt zwischen hellgelb bis tief dunkelbraun. Der Geschmack ist süß, salzartig, mitunter unangenehm. Es gibt im Gegensatz zu den anderen Rohglyzerinen mit Silbernitrat infolge seines hohen Kochsalzgehaltes einen starken Niederschlag. Es soll wenig Ätznatron, Soda, Sulfide, Thiosulfate und Sulfite enthalten.

Untersuchung. Zum Zwecke der einheitlichen Untersuchung der Rohglyzerine ist im Jahre 1910 eine internationale Vereinbarung getroffen worden¹⁾. Nach dieser Vereinbarung ist die chemische Untersuchung zweckmäßig folgendermaßen auszuführen:

Probeentnahme. Die Probeentnahme hat möglichst bald zu erfolgen, um ein Absetzen suspendierter Bestandteile vor der Entnahme zu verhindern. — Bei der Probeentnahme ist auf die Beschaffenheit des Glycerins (suspendierte Teile, vorhandener Salzgehalt) zu achten.

Bestimmung des freien Alkalis: 20 g Glycerin werden in einem 100 cm³ fassenden Meßkolben abgewogen und mit 50 cm³ frisch

¹⁾ Über den genauen Wortlaut der Vorschrift vgl. Grünwald, Z. angew. Chem. 24, 865 (1911).



Archivo
Nacional
de Chile

ausgekochtem destilliertem Wasser verdünnt. Dann setzt man einen Überschuß von neutraler Bariumchloridlösung und 1 cm³ Phenolphthaleinlösung hinzu, füllt bis zur Marke auf und schüttelt kräftig durch. Vom abgesetzten Niederschlag pipettiert man 50 cm³ der klaren Flüssigkeit ab und titriert mit Normalsäure. Der Alkaligehalt wird auf % Natriumoxyd berechnet.

Bestimmung der Asche¹⁾ und des Gesamtalkalis: 2 bis 3 g Glycerin werden in einer Platinschale vorsichtig abgeraucht. Die Temperatur muß dabei möglichst niedrig gehalten werden, um Bildung von Sulfiden und Verflüchtigung von Alkalien zu vermeiden. Wenn die Masse so weit verkohlt ist, daß keine Wasser färbenden löslichen organischen Substanzen mehr vorhanden sind, wird mit heißem Wasser extrahiert, filtriert und gewaschen. Rückstand und Filter verascht man in der Platinschale. Filtrat und Waschwasser werden dann in dieselbe Schale gegeben, auf dem Wasserbad eingedampft und so vorsichtig gegläht, daß die Masse zum Schmelzen kommt.

Den gewogenen Rückstand löst man in Wasser auf und titriert das Gesamtalkali entweder in der Kälte mit Methylorange oder in der Siedehitze mit Lackmus als Indikator.

Bestimmung des als Karbonat vorhandenen Alkalis: 10 g Glycerin werden mit 50 cm³ Wasser verdünnt und mit genügend Normalsäure versetzt, um das vorher ermittelte Gesamtalkali zu neutralisieren. Dann wird am Rückflußkühler 15 bis 20 Min. gekocht und unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit n-Natronlauge zurücktitriert. Man berechnet den Prozentgehalt an Natriumoxyd und zieht die bei der Bestimmung des freien Alkalis gefundenen Prozente Na₂O ab. Die Differenz entspricht dem Prozentgehalt an Na₂O als Karbonat.

An organische Säuren gebundenes Alkali: Die Summe der Na₂O-Prozente, die bei der Bestimmung des freien Alkalis und des Karbonat-Alkalis gefunden worden sind, wird von den bei der Bestimmung des Gesamtalkalis gefundenen Na₂O-Prozenten abgezogen. Die Differenz entspricht den an organische Säuren gebundenen Alkalien.

Bestimmung der Säure: 10 g Glycerin werden mit 50 cm³ kohlenstoffsaurem Wasser verdünnt und unter Zusatz von Phenolphthalein mit n-Natronlauge titriert.

Als Resultat wird die Menge Na₂O in Gramm angegeben, die erforderlich ist, um 100 g des Glycerins zu neutralisieren.

¹⁾ Vgl. Hehner, J. soc. chem. ind. 8, 4 (1889); Chem.-Ztg. 13, 213 (1889); Vizern, J. Pharm. Chim. [3] 20, 392 (1889) u. [5] 21, 345 (1890); Ferrier, Mon. scient. [4] 14, 808 (1901).

Bestimmung des Gesamtrückstandes bei 160°¹⁾: Um einen Verlust an organischer Säure zu vermeiden, wird das Rohglyzerin mit Soda schwach alkalisch gemacht. Jedoch darf man, um die Bildung von Polyglyzerinen zu verhindern, eine Alkalität von 0,2% Na₂O nicht überschreiten.

10 g der Probe werden in einem 100 cm³-Kolben mit etwas Wasser verdünnt, und die notwendige Menge Normalsalzsäure oder Soda zugefügt, um die richtige Alkalität zu erreichen. Dann wird aufgefüllt und 10 cm³ der Lösung in eine gewogene Schale mit flachem Boden gegeben. (Bei Rohglyzerinen mit abnorm hohem organischen Rückstand ist eine geringere Menge abzukochen, so daß das Gewicht des organischen Rückstandes 30 bis 40 mg nicht wesentlich überschreitet.)

Auf dem Wasserbad wird der größte Teil des Wassers verdunstet, die weitere Verdampfung wird in einem Trockenschrank bei 130 bis 140° vorgenommen. Wenn das Glycerin fast ganz verflüchtigt ist, so daß nur noch schwache Dämpfe abziehen, entfernt man die Schale aus dem Schranke und läßt erkalten. Es wird darauf 0,5 bis 1 cm³ Wasser zugesetzt, und der Rückstand in Lösung gebracht. Man verdunstet das Wasser wieder auf dem Wasserbad, wozu im allgemeinen 2 bis 3 Stunden erforderlich sind. Man läßt nun die Schale genau 1 Stunde im Trockenschrank stehen, dessen Temperatur auf 160° eingestellt ist, läßt darauf abkühlen, behandelt den Rückstand mit Wasser wie vorher und dunstet das Wasser wiederum ab. Der Rückstand wird nochmals 1 Stunde lang einer zweiten Eintrocknung unterworfen, worauf man die Schale im Exsikkator über Schwefelsäure abkühlt und zur Wägung bringt. Die Behandlung mit Wasser usw. wird so lange wiederholt, bis ein konstanter Verlust von 1 bis 1,5 mg pro Stunde eintritt. Bei sauren Glycerinen muß für das zugesetzte Alkali eine Korrektion angebracht werden. 1 cm³ Normalalkali entspricht einer Gewichtszunahme von 0,022 g; bei alkalischen Rohglyzerinen muß eine Korrektion für die zugegebene Säure angebracht werden. Man subtrahiert die Gewichtszunahme, die aus der Umwandlung des NaOH und Na₂CO₃ in NaCl hervorgeht. Das korrigierte Gewicht mit 100 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des Gesamtrückstandes bei 160°. Der Gesamtrückstand ist für die Bestimmung der nichtflüchtigen azetylierbaren Verunreinigungen aufzuheben.

¹⁾ Differenz- oder Krümmeler-Methode der Dynamit-Aktiengesellschaft; vgl. Filsinger, Chem.-Ztg. 14, 1730 (1890); Lewkowitsch, Yearbook of Pharmacy 27, 382 (1890).





Archivo
Nacional
de Chile

Grimwood¹⁾ hält diese Methode für langwierig und unsicher. Er schlägt die Erhitzung in besonders konstruiertem Ofen unter Überleitung von Luft vor.

Benz²⁾ benutzt zur Vermeidung von Verlusten ein Kochkölbchen mit Glaskappe.

Organischer Rückstand: Die Differenz zwischen dem Gesamtrückstand bei 160° und der Asche ist der organische Rückstand. Hierbei ist zu beachten, daß die Alkalisalze der organischen Säuren beim Glühen in Karbonate umgewandelt werden, und daß somit das Kohlendioxyd, das auf diese Weise entsteht, nicht im organischen Rückstand enthalten ist.

Durch Ausziehen mit Äther lassen sich gewisse organische Bestandteile (z. B. Harz) bestimmen.

Feuchtigkeit. 2 bis 3 g reinen voluminösen Asbestos, der mit Säuren gereinigt, gewaschen und im Heißwassertrockenschrank getrocknet wurde, werden in ein Wägeglaß von etwa 15 cm³ Inhalt gebracht. Das Wägeglaß wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure so lange bei einem Druck von 1 bis 2 mm Quecksilber gehalten, bis das Gewicht konstant ist; sodann werden 1 bis 1,5 g der Probe vorsichtig auf den Asbest getropft, so daß sie von diesem vollständig absorbiert werden. Das Gläschen mit Inhalt wird gewogen und darauf so lange im Exsikkator unter 1 bis 2 mm Druck gehalten, bis es gewichtskonstant geworden ist, was bei 15° in etwa 48 Stunden erreicht ist. Die Schwefelsäure im Exsikkator muß öfters erneuert werden.

Nach Berth³⁾ destilliert man zur Wasserbestimmung das Glycerin unter Zusatz von Azetylentetrachlorid und mißt das mit übergegangene Wasser in einer besonderen Meßkapillare. Bei der Destillation gefärbter Glycerine setzt man eine kleine Menge Silbernitrat (2,5 g auf 100 g Glycerin) zu.

Nach Versuchen von Riesener und Kessen⁴⁾ ist diese Methode ausgezeichnet in der Handhabung, führt jedoch nur dann zu einwandfreien Werten, wenn der Silbernitratzusatz bei der Destillation wegbleibt.

Notevarp⁵⁾ bestimmt den Wassergehalt durch Stehenlassen mit Calciumhydrid und Messen des gebildeten Wasserstoffvolumens. Diese Bestimmungsmethode ist zwar genau, aber langwierig.

¹⁾ J. soc. chem. ind. 32, 1039 (1913).

²⁾ Z. anal. Chem. 38, 436 (1899).

³⁾ Chem.-Ztg. 51, 976 (1927).

⁴⁾ Ebenda 52, 243 (1928).

⁵⁾ Z. anal. Chem. 80, 23 (1930).

Bestimmung des Reinglyzerins

a) Azetinverfahren von Benedikt und Cantor¹⁾

Die Bestimmung des Glycerins nach dem Azetinverfahren ist stets dann anzuwenden, wenn der Glyzerin Gehalt nur nach einer Methode ermittelt werden soll. Bei Reinglyzerinen ergibt die Methode Resultate, die mit denen des Bichromatverfahrens identisch sind. Die Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn das Rohglyzerin nicht mehr als 50% Wasser enthält.

1,25 bis 1,5 g Rohglyzerin werden in einem enghalsigen, ungefähr 120 cm³ fassenden, gut gereinigten und getrockneten Kolben mit Glasschliff und rundem Boden abgewogen. Hierzu werden 3 g reines, geglühtes und entwässertes Natriumazetat und dann 7,5 cm³ reines Azetanhydrid gegeben, und nunmehr das Kölbchen mittels des Schliffes mit einem Rückflußkühler verbunden. Gummistopfen sind zu vermeiden²⁾. Der Inhalt des Kolbens wird etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden gehalten, wobei zu beachten ist, daß die Salze nicht an den Wänden eintrocknen. Man gießt dann durch das Kühlrohr 50 cm³ kohlenstoffsaurefreies Wasser von etwa 80°, wobei man zuvor abkühlt, um einen Siedeverzug zu vermeiden. Der Inhalt des Kolbens darf so lange — jedoch nicht über 80° — erwärmt werden, bis Lösung eintritt. Nach dem Erkalten spült man Kühlrohr und Schliff mit Wasser ab, filtriert durch ein mit Säure extrahiertes Filter in einen Kolben von etwa 1 l Inhalt, wäscht mit kaltem kohlenstoffsaurefreiem Wasser nach, fügt 2 cm³ 0,5%iger Phenolphthaleinlösung und so viel karbonatfreie, ungefähr oder genau normale Ätznatronlösung hinzu, bis eine schwach rötlich-gelbliche Färbung auftritt. Die Neutralisation muß sehr vorsichtig vorgenommen werden. Dann gibt man noch 50 cm³ oder einen Überschuß von n-Natronlauge zu und hält bei aufgesetztem Kühlrohr 15 Minuten im schwachen Sieden. Nach raschem Abkühlen titriert man den Überschuß an n-Lauge mit n-Säure, bis die rötlich-gelbliche Färbung wieder erhalten wird. Aus der verbrauchten Menge n-Natronlauge berechnet man den Glyzerin Gehalt unter Berücksichtigung der Korrektur für den unten beschriebenen blinden Versuch. 1 cm³ n-Natronlauge = 0,03069 g Glycerin.

Da das Azetanhydrid und das Natriumazetat Verunreinigungen enthalten können, die das Resultat beeinflussen würden, ist ein blinder Versuch erforderlich, bei dem dieselben Mengen Azetanhydrid und Natriumazetat angewendet werden. Nachdem die

¹⁾ Vgl. Z. angew. Chem. 1888, S. 460; Monatsh. f. Chem. 9, 521 (1888); ferner Lewkowitsch, Chem.-Ztg. 13, 93, 191, 659 (1889); Hehner, J. soc. chem. ind. 8, 6 (1889) usw.

²⁾ Schlenker, Seifensieder-Ztg. 50, 539 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

Essigsäure neutralisiert ist, braucht man indessen nicht mehr als 5 cm³ des n-Alkalis zuzusetzen, da dies dem Überschuß von Alkali entspricht, der meistens nach der Verseifung des Triazetins bei der Glycerinbestimmung übrig bleibt. Über die Fehlerquellen des Blindversuches und seine zweckmäßige Abänderung hat Berth¹⁾ Vorschläge gemacht. Über ein in England herausgegebenes Supplement zur J. S. M. vgl. Prager²⁾.

Bestimmung des Glycerinwertes der azetylierbaren Verunreinigungen

Der durch Erhitzen auf 160° erhaltene Gesamtückstand wird in 1 oder 2 cm³ Wasser gelöst, in einen kleinen Azetylierkolben von 120 cm³ gespült und das Wasser verdunstet. Dann setzt man wasserfreies Natriumazetat hinzu und verfährt genau wie bei der Glycerinbestimmung. Man berechnet das Resultat auf Glycerin.

Analyse des Azetanhydrids

In eine abgewogene Stöpselflasche, die 10 bis 20 cm³ Wasser enthält, gießt man etwa 2 cm³ Anhydrid, wägt und läßt unter gelegentlichem Schütteln einige Stunden stehen, bis das Anhydrid gänzlich hydrolysiert ist. Darauf wird auf 200 cm³ verdünnt, Phenolphthalein zugesetzt und mit n-Natronlauge titriert. Hieraus ergibt sich die Gesamtazidität an freier Essigsäure und Säure, die aus dem Anhydrid entstanden ist. In einem Wägegöläschen mit Stopfen, das eine bekannte Menge frisch destilliertes Anilin (etwa 10 bis 20 cm³) enthält, werden 2 cm³ Azetanhydrid gegeben. Das Ganze wird kräftig durchgeschüttelt, gekühlt und dann gewogen. Der Inhalt wird darauf in etwa 200 cm³ kaltes Wasser gespült und wie oben titriert. Hieraus ergibt sich die Azidität der ursprünglich vorhandenen Essigsäure plus der Hälfte der Säure, die aus dem Anhydrid stammt (die andere Hälfte ist zur Azetanilidbildung verbraucht); das zweite Resultat wird von dem ersten abgezogen (beide auf 100 g berechnet) und dieses Resultat verdoppelt, ergibt die cm³ n-Natronlauge, welche 100 g der Azetanhydridprobe erfordern. 1 cm³ Lauge entspricht 0,051 g Anhydrid.

b) Bichromatverfahren von Hehner³⁾

20 g Glycerin werden auf 250 cm³ verdünnt und von dieser Lösung zur Analyse 25 cm³ entnommen. Man versetzt mit Silberkarbonat

¹⁾ Chem.-Ztg. 52, 597 (1928).

²⁾ Ebenda 52, 903 (1928).

³⁾ Vgl. J. soc. chem. ind. 8, 4 (1889); Chem.-Ztg. 13, 213 (1889); ferner Richardson und Jaffé, J. soc. chem. ind. 17, 330 (1898) und Lewkowitsch, The Analyst 28, 104 (1903); Taurel, Monit. scient. [4] 18, 574 (1904) (Ausfällen mit Bleiazetat) usw.

(durch Ausfällen von Silbersulfatlösung mit Natriumkarbonat hergestellt), läßt unter gelegentlichem Umschütteln etwa 10 Minuten stehen und setzt einen geringen Überschuß (etwa 5 cm³) basischen Bleiazetats hinzu, läßt wiederum einige Minuten stehen, verdünnt mit Wasser auf 100 cm³ und fügt dann noch 0,15 cm³ Wasser hinzu, um das Volumen des Niederschlages zu kompensieren. (Die Bleisubazetatlösung wird durch einstündiges Kochen einer 10%igen Lösung von Bleiazetat mit einem Überschuß von Bleiglätte am Rückflußkühler und Filtrieren in heißem Zustand erhalten.) Nun wird gründlich gemischt und durch ein trockenes Filter in ein geeignetes enghalsiges Gefäß filtriert. Die ersten 10 cm³ des Filtrates werden weggegossen und das spätere Filtrat, wenn nicht ganz klar, zum zweitenmal filtriert. Man prüft einen kleinen Teil des Filtrates mit etwas Bleiazetat, das keine weitere Fällung hervorrufen darf. Zu 25 cm³ des Filtrates werden zum Ausfällen des Bleis 12 Tropfen Schwefelsäure 1 : 4 zugefügt und dann 3,7282 g pulverisiertes reines, bei 110 bis 120° getrocknetes Kaliumbichromat hinzugesetzt. Man gibt nun noch 25 cm³ Wasser zu und läßt unter gelegentlichem Umschütteln stehen, bis alles gelöst ist.

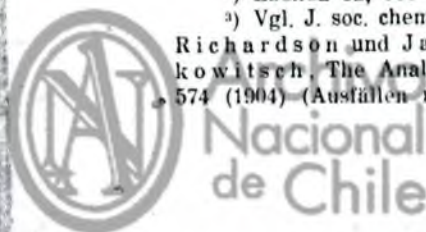
Nun setzt man 50 cm³ 50 vol.-%iger Schwefelsäure hinzu und stellt etwa 2 Stunden in kochendes Wasser. Nach dem Abkühlen fügt man aus einem Wägegöläschen Ferroammonsulfat, das zuvor auf die Bichromatlösung eingestellt wurde, bis zu einem kleinen Überschuß hinzu, indem man durch Tüpfelproben mit 0,1%igem Kaliumferricyanid kontrolliert, und titriert schließlich mit verd. Bichromatlösung (7,4564 g/l) zurück. Aus der Menge reduzierten Bichromats berechnet man den Prozentgehalt an Glycerin (1 g Bichromat entspricht 0,13411 g Glycerin).

Man kann auch zu der mit Bichromat versetzten Lösung Jodkalium hinzusetzen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitrieren¹⁾.

Um nach dem Bichromatverfahren genaue Werte zu erhalten, ist folgendes zu beachten:

1. Die Säurekonzentration in dem Oxydationsgemisch und die Zeitdauer der Oxydation müssen genau eingehalten werden.
2. Bevor das Bichromat der Glycerinlösung zugesetzt wird, muß unbedingt der kleine Bleiüberschuß mit Schwefelsäure gefällt werden.
3. Bei Rohglyzerinen, die nahezu frei von Chloriden sind, kann man die Menge Silberkarbonat auf ein Fünftel und das basische Bleiazetat auf 0,5 cm³ reduzieren.

¹⁾ Deutsche Einheitsmethoden 1930, Wizöfl.





Archivo
Nacional
de Chile

4. Es empfiehlt sich, zuweilen etwas Kaliumsulfat zuzusetzen, um ein klares Filtrat zu erhalten.

Als eine Abänderung des Bichromatverfahrens ist die Methode von Ravenna¹⁾ anzusehen, der an Stelle von Bichromat Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation verwendet.

c) Allgemeines

Vorschriften zur Berechnung des wirklichen Glyzeringehaltes

1. Man bestimmt den scheinbaren Prozentgehalt der Probe an Glyzerin mittels des Azetinverfahrens. Sollte die Glyzerinprobe azetylierbare Verunreinigungen enthalten, so sind diese im Resultat eingeschlossen.

2. Man bestimmt den Gesamtrückstand bei 160°.

3. Man bestimmt den Azetinwert des Rückstandes unter „2“ auf Glyzerin bezogen.

4. Man subtrahiert das unter „3“ erhaltene Resultat von dem unter „1“ erhaltenen Prozentgehalt und gibt diese so korrigierte Zahl als Glyzeringehalt an. Wenn flüchtige azetylierbare Verunreinigungen vorhanden waren, so sind sie in dieser Zahl enthalten.

Erfahrungsgemäß hat sich gezeigt, daß in einem guten Rohglyzerin die Summe von Wasser, Gesamtrückstand bei 160° und korrigiertem Glyzeringehalt innerhalb einer Fehlergrenze von 0,5% gleich 100 ist. Ferner stimmt bei solchen Rohglyzerinen das Bichromatresultat mit dem unkorrigierten Azetinwert bis auf 1% überein.

Sollten größere Differenzen gefunden werden, so sind Verunreinigungen, wie Polyglyzerine oder Trimethylenglykol, vorhanden. Trimethylenglykol ist flüchtiger als Glyzerin, es läßt sich daher durch fraktionierte Destillation isolieren. Eine annähernde Bestimmung der vorhandenen Menge Trimethylenglykol erhält man aus der Differenz der Azetin- und Bichromatuntersuchungsergebnisse solcher Destillate. Trimethylenglykol zeigt nach der ersten Methode 80,69% und nach der zweiten 138,3% auf Glyzerin berechnet an. Sollte der nichtflüchtige organische Rückstand bei 160° bei Unterlaugenglyzerin über 2,5% betragen — d. h. ohne Korrektur für die Kohlensäure in der Asche —, so ist dieser Rückstand nach der Azetinmethode zu untersuchen, und ein etwa gefundener Glyzeringehalt, der 0,5% überschreitet, ist von der Azetinzahl in Abzug zu bringen. Bei Saponifikat-Destillat und ähnlichen Glyzerinen ist der organische Rückstand dann außer acht zu lassen, wenn er 1% nicht überschreitet. Sollte die Probe mehr als 1% enthalten, so muß der organische Rück-

¹⁾ Zymologica Chim. Colloidi 3, 174 (1928).

stand azetyliert und das gefundene Glyzerin (nach Abzug von 0,5%) von der Azetinzahl abgezogen werden.

Die Frage, ob dem Azetin- oder dem Bichromatverfahren der Vorzug zu geben ist, ist noch nicht endgültig entschieden¹⁾. In erster Linie hängt dies von der Beschaffenheit des Glyzerins ab (s. auch S. 65). Während manche Autoren die Bichromatmethode bevorzugen, treten andere für die ausschließliche oder wenigstens in Streitfällen entscheidende Durchführung der Azetinmethode ein. So haben Tortelli und Checcherelli²⁾ in einer umfangreichen Arbeit nachzuweisen versucht, daß die von der Internationalen Kommission vorgeschlagene Azetinmethode fehlerhafte Ergebnisse gibt, weil sie auf falscher Grundlage aufgebaut, und daß nur die Bichromatmethode von H e h n e r zuverlässig, aber in der angegebenen Ausführung zu umständlich sei. Sie schlagen daher vor, die Glyzerinbestimmung derart vorzunehmen, daß zunächst in einer Vorprobe der Glyzeringehalt annähernd (bis auf 0,5 bis 1%) ermittelt wird, um so die Menge der erforderlichen Reagenzien feststellen zu können. Dann wird die endgültige Analyse vorgenommen. Diese unterscheidet sich von der Methode der „Kommission“ vor allem dadurch, daß eine etwa 0,5 g Reinglyzerin enthaltende Menge verwendet wird. Ferner wird der Überschuß des Bleiazetats zuerst mit Natriumsulfatlösung und dann mit wenigen Tropfen verd. Schwefelsäure entfernt und schließlich nach Zusatz von Bichromat und Schwefelsäure über direkter Flamme 15 Minuten (statt 2 Stunden im Wasserbad) erhitzt. Seifenlaugen werden, wenn nötig, vorher mit Essigsäure neutralisiert. Zur Vereinfachung der Berechnungen haben Tortelli und Checcherelli eine Reihe von Tabellen aufgestellt, die ebenso, wie die genaue Ausführung der Methode in der Originalarbeit nachzusehen sind.

Nach Steinfels³⁾ ist jedoch diese Ausführungsart umständlicher und nicht genauer als die von ihm angegebene vereinfachte H e h n e r - Methode.

Kellner⁴⁾ hat die Vorschläge nachgeprüft und kommt zu dem Schluß, daß bei der von Tortelli und Checcherelli angegebenen Ausführungsart die Stärke der Schwefelsäure von Einfluß ist, daß es aber nicht nötig ist, 50%ige Schwefelsäure zu verwenden, sondern daß eine solche vom spez. Gew. 1,230 im Gegensatz zu der

¹⁾ Vgl. z. B. neuerdings Stiel und Schäfer, Seifensiederztg. 53, 672 (1926) (Bichromatmethode), und dagegen Sachs und Riemer, Z. deutsch. Öl- und Fettind. 46, 739 (1926) (Azetinmethode).

²⁾ Chem.-Ztg. 37, 1505 u. 1573 (1913); 38, 3 ff. (1914).

³⁾ Ebenda 38, 359, 688 (1914).

⁴⁾ Z. deutsch. Öl- und Fettind. 41, 751 (1921); 42, 345 (1922).



Archivo
Nacional
de Chile

von Steinfels vorgeschlagenen (1,175) ausreichend ist. Zur Entfernung der Chlor entwickelnden Chloride muß nach Kellner eine gründliche Vorreinigung mit Bleiazetat und Silberoxyd vorgenommen werden.

Bei Kaufabschlüssen wird in der Regel das Azetinverfahren als Schiedsmethode zugrunde gelegt, weshalb Schlenker¹⁾ vorschlägt, die Bichromatmethode auch bei der Betriebskontrolle auszuschließen.

Besondere Methoden

Verunreinigungen. Die Rohglyzerine, namentlich das Laugenglyzerin, enthalten mitunter Sulfide, Sulfite und Thiosulfate sowie auch Arsen als Verunreinigungen, die ihre Verwendung, wenn sie in nennenswerten Mengen vorhanden sind, für Raffinierzwecke ausschließen. Über den Nachweis und die Bestimmung dieser Verunreinigungen ist folgendes zu bemerken:

Sulfide werden mit Hilfe eines mit alkalischer Bleinitratlösung getränkten Papierstreifens oder durch Zusatz von etwas Salz- oder Essigsäure und einer Messerspitze Natriumkarbonat bzw. Marmor, vorsichtiges Erhitzen zum Sieden und Prüfen der Dämpfe mit Bleipapier nachgewiesen.

Thiosulfat und **Sulfit** können nach Versetzen des verd. Rohglyzerins mit Bariumchlorid und Abfiltrieren des Niederschlages nachgewiesen werden. Bei Gegenwart von Thiosulfat tritt im Filtrat durch Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Salzsäure und Permanganat eine Trübung auf. Der Niederschlag kann Sulfit enthalten. Er wird zu dessen Nachweis mit siedendem Wasser ausgewaschen, dann mit etwas Wasser angerührt und mit Stärke- und Jodlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Sulfit verschwindet die blaue Farbe nach kurzer Zeit.

Thiosulfat kann auch nach Pozzi-Escot²⁾ durch Vermischen mit gleichen Teilen 10%iger Ammonmolybdatlösung und Unterschichten dieser Mischung mit konz. Schwefelsäure durch Auftreten einer blauen Zone nachgewiesen werden.

Andere qualitative Methoden zur Bestimmung von Sulfid, Thiosulfat und Sulfit neben Sulfat wurden von Browning und Howe³⁾ und von Alexandrow⁴⁾, solche zur quantitativen Bestimmung von Lunge u. a.⁵⁾ angegeben.

¹⁾ Seifensiederztg. 50, 539 (1923).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 13, 401 (1913).

³⁾ Am. J. Science, Silliman [4] 6, 317 (1898); Z. anorg. Chem. 18, 371 (1898).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 48, 31 (1909).

⁵⁾ Ferrier, a. a. O.; Lunge u. Smith, J. soc. chem. ind. 2, 463 (1883); Richardson u. Akroyd, ebenda 15, 171 (1896); Lunge u.

Zur Bestimmung der **Milchsäure**, die namentlich im Gärungsglyzerin vorkommt, bedient man sich der Oxydationsmethode mit Bichromat und Schwefelsäure, nachdem vorher die Chloride nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausfällen mit Silbersulfat beseitigt und die flüchtigen Bestandteile (Ameisen-, Essigsäure, Aldehyd, Alkohol) durch Überleiten von Wasserdampf ausgetrieben sind. Der Destillationsrückstand wird mit Magnesiumsulfat und Calciumhydroxyd gekocht und im Filtrat die Milchsäure durch Oxydation bestimmt.

Trimethylenglykol. Die aus Abfall- und Rückstandsfetten und die durch Gärung erhaltenen Rohglyzerine können Trimethylenglykol, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, dessen Entstehung auf Gärungsorganismen (Pilze) zurückgeführt wird, enthalten. Die Anwesenheit dieser Verbindung, die ein spez. Gew. von 1,05 bei 18° und einen Siedepunkt von 210 bis 214° hat, macht sich dadurch bemerkbar, daß das Rohglyzerin ein auffallend niedriges spez. Gew. hat und daß bei der Bichromatmethode über 100% gefunden werden. Die Glyzerinbestimmung nach dieser Methode bedarf daher einer Ergänzung, die mit Hilfe des Destillationsverfahrens vorgenommen wird.

Ein Gehalt von mehr als 5% Trimethylenglykol bringt Gefahren bei der Nitrierung mit sich¹⁾, außerdem ist Trimethyldinitrat wesentlich flüchtiger als Nitroglyzerin.

Man ermittelt²⁾ seinen Gehalt aus dem spez. Gew. des Destillats unter Berücksichtigung des Wassergehaltes, den man nach S. 58 bestimmt.

Andere Glyzerinbestimmungsmethoden

Außer den genannten Methoden der Glyzerinbestimmung nach dem Azetinverfahren von Benedikt-Cantor und dem Bichromatverfahren von Hehner, welches letzteres hauptsächlich zur Bestimmung des Glyzerins in dünnen Glyzerinwässern (Unterlaugen) und bei Vorhandensein geringer Glyzerinmengen geeignet ist, gibt es noch eine Reihe anderer, die für die analytische Untersuchung des zur Herstellung von Sprengstoffen dienenden Glyzerins von Wichtigkeit sein können.

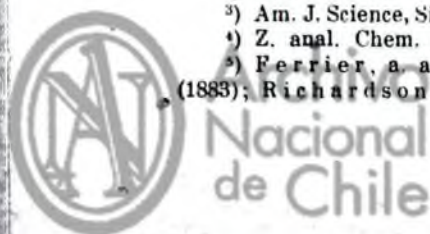
Isopropyljodidverfahren von Zeisel und Fanto³⁾. Wie bereits oben erwähnt wurde, ist bei Gegenwart von Trimethylenglykol

Segaller, ebenda 19, 221 (1900); Kurtenacker, Fritsch u. Bittner, Z. anorg. Chem. 117, 262 (1921); 141, 297 (1924); Kolthoff, Pharm. Weekbl. 61, 841 (1924).

¹⁾ Vgl. auch Blechta, Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 17, 57 (1922).

²⁾ Vgl. Rojahn, Z. anal. Chem. 58, 433 (1919).

³⁾ Z. landwirtsch. Vers. Wes. in Österreich 4, 977 (1901); 5, 729 (1902); Z. angew. Chem. 1903, S. 413; vgl. auch Willstädter u. Madina-veitia, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 2825 (1912).





Archivo
Nacional
de Chile

(und auch von Milchsäure) die Bestimmung des Glycerins nach dem Bichromatverfahren nicht ohne weiteres brauchbar, da dieses zu hohe Werte liefert. Man hat für solche Glycerine das Isopropyljodidverfahren vorgeschlagen. Allerdings gibt Trimethylenglykol nach Versuchen des früheren Preußischen Militärversuchsamts¹⁾ im Gemisch mit Glycerin ein teilweise flüchtiges Dijodpropan, das mit dem Silbernitrat unter Bildung von Jodsilber reagiert, so daß die Isopropylmethode hier nur dann durchführbar ist, wenn man das Trimethylenglykol gleichzeitig für sich bestimmt.



Abb. 4. Apparat zur Bestimmung des Glycerins nach dem Isopropyljodidverfahren

Noch weniger eignet sich die Isopropylmethode für konz. (Dynamit-) Glycerine, weil die hierin vorhandenen Polyglycerine ein flüchtiges Jodid nicht bilden. Trotzdem wird die Methode in manchen Fällen, wie in dem genannten, der Anwesenheit von Milchsäure, gute Dienste leisten.

Das Verfahren beruht auf der Überführung des Glycerins in Isopropyljodid mit Hilfe von Jodwasserstoff und des Isopropyljodids in Jodsilber mit Hilfe von Silbernitrat. Wegen der teureren Reagenzien ist es etwas kostspielig und schon aus diesem Grunde nur in Ausnahmefällen verwendbar. Die Bestimmung wird folgendermaßen vorgenommen:

5 cm³-Glycerinlösung werden unter Verwendung des Apparats von Stritar²⁾ (vgl. Abb. 4) mit 15 cm³ Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,7) und einem Siedesteinchen in den Siedekolben A gebracht. Der Waschapparat B wird etwa zur Hälfte mit der Waschflüssigkeit, aus 20 g in 200 cm³ warmem Wasser gelöstem Natriumarsenit, das mit 20 g mit verd. Natronlauge und Schwefelkohlenstoff gereinigtem rotem Phosphor versetzt wurde, gefüllt, während in die erste Vorlage C 45 cm³, in die zweite D 5 cm³ Silberlösung aus 45 g Silbernitrat in 100 cm³ Wasser, die man mit reinem über Ätznatron destilliertem Alkohol zu 11 auffüllt, gegeben werden. Durch das Seitenrohr a des Siedekolbens wird mit Wasser gewaschene Kohlensäure eingeleitet und das Kölbchen in einem Glycerinbad vorsichtig erhitzt. Bei einer

¹⁾ Vgl. auch Rojahn, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1454 (1919).

²⁾ Staz. speriment. agrar. ital. 56, 231 (1923).

Bädertemperatur von 100° beginnt die Umsetzung des übergetriebenen Propyljodids mit dem Silbernitrat. Man geht mit der Temperatur langsam höher, so daß sie gegen Ende der Bestimmung, nach 3 Stunden, 130° beträgt. Die über dem ausgeschiedenen Jodsilber stehende Flüssigkeit muß dann wasserklar sein.

Der Inhalt der Vorlagen wird auf etwa 450 cm³ verdünnt, mit 10 bis 15 Tropfen verd. Salpetersäure versetzt und eine halbe Stunde auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierbei wird die Doppelverbindung Silberjodid-Silbernitrat zersetzt. Der Niederschlag wird in einem gewogenen Goochtiiegel filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen.

1 Mol. Glycerin entspricht 1 Mol. Isopropyljodid bzw. 1 Mol. Jodsilber.

Destillationsverfahren. In vielen Fällen ist es nötig, das Glycerin vor der Bestimmung des Reingehaltes, der nach den vorstehend beschriebenen Verfahren vorgenommen wird, einer Destillation zu unterwerfen, um es aus Würcen, Unterlaugen usw. abzuscheiden und Salze und andere Verunreinigungen zu entfernen. Es geschieht dies am zweckmäßigsten mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum, weil hierbei keine chemischen Veränderungen eintreten.

Dieses vom früheren Militärversuchsammt zur Abtrennung des Glycerins aus der Protolschlempe angewandte Verfahren ist von Fleischer³⁾ zu einer selbständigen Methode ausgearbeitet worden. Bezüglich ihrer genaueren Ausführung wird auf die betreffende Literaturstelle verwiesen.

Zur direkten Bestimmung des Glycerins, die z. B. in dem bei der Sprengstoffabrikation regenerierten Kalk- und Ammonsalpeter angebracht ist, eignet sich nach Versuchen von Kast neben der indirekten Hehnerschen Bichromatmethode die **Extraktionsmethode**, die von Shukoff und Schestakoff⁴⁾ ausgearbeitet worden ist:

Die gewogene Probe, die etwa 1 g Reinglycerin entsprechen soll, wird zuerst mit Schwefelsäure schwach sauer, dann mit Kaliumkarbonat schwach alkalisch gemacht und, wenn nötig, filtriert. Dann wird bei höchstens 80° bis zur Sirupdicke oder (bei Salzgehalt) bis zur breiigen Konsistenz eingedampft. Der Abdampfrückstand wird mit 20 g geglühtem und gepulvertem Natriumsulfat vermischt und im Soxhlet-Apparat 5 bis 6 Stunden lang mit trockenem Äzeton ausgezogen. Der erhaltene Auszug wird nach dem Verdampfen des Äzeton bei 90 bis 95° im Luftbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

³⁾ Z. anal. Chem. 60, 330 (1921).

⁴⁾ Z. angew. Chem. 18, 294 u. 1656 (1905).



Archivo
Nacional
de Chile

Die Extraktionsmethode ist da angebracht, wo man das Glycerin direkt bestimmen will. In anderen Fällen sind die Azetin- und die Bichromatmethode genauer, jedoch können diese auch auf das extrahierte Glycerin angewendet werden.

Eine andere einfache Methode¹⁾ besteht darin, daß man die Verunreinigungen durch Bleihydroxyd ausfällt und in dem mit Schwefelwasserstoff gereinigten Filtrat nach Vertreiben dieses Gases das spez. Gew. bestimmt.

Weitere Methoden²⁾ sind die von Benedikt und Zsigmondy³⁾ (Überführen in Oxalsäure durch Permanganat in alkalischer Lösung), die jedoch nur bei Abwesenheit anderer organischer Stoffe zu brauchbaren Werten führt, von Legler⁴⁾ und Strauss⁵⁾ bzw. von Cross und Bevan⁶⁾ und von Gantter⁷⁾ (Verbrennung mit Bichromat und Schwefelsäure und gewichtsanalytische oder volumetrische Bestimmung der Kohlensäure), die man als Fabrikationskontrolle auch in Form einer kolorimetrischen Prüfung anwenden kann⁸⁾, von Boulez⁹⁾ (Bildung von Glycerinphosphorsäure mit Phosphorsäureanhydrid), von Effront¹⁰⁾ (Oxydation mit Wasserstoffperoxyd zu Ameisensäure), von Diez¹¹⁾ (Veresterung nach Schotten-Baumann mit Benzoesäure), von Twitchell¹²⁾ (Veresterung mit Naphthalinsulfosäure) u. a.; vgl. auch S. 74 u. 75.

Zur Beurteilung, wie sich das Rohglycerin bei der Destillation verhält, führt man auch die quantitative Destillationsprobe aus. Man kann auf diese Weise einen Gehalt an Trimethylenglykol (siehe S. 65) und polymerisiertem Glycerin feststellen.

Für die Betriebskontrolle eignet sich die Bestimmung des Rein- gehaltes aus dem spez. Gew. nach Smith¹³⁾ nach der Gleichung

$$\text{Glycerin} = \frac{(d - 1,000) - A \cdot 8,8}{2,66}$$

worin d das spez. Gew. bei 15,5°, A den Aschengehalt in % bezeichnet.

¹⁾ Vgl. Fricke, Z. deutsch. Öl- u. Fettind. 41, 665 (1921).

²⁾ Vgl. u. a. Z. anal. Chem. 27, 516 (1888); 28, 356 (1889); 32, 486 (1893).

³⁾ Chem.-Ztg. 9, 975 (1885).

⁴⁾ Repert. anal. Chem. 6, 631 (1886).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 29, 1039 (1905). Vgl. auch die (italienische) Kombination des Bichromat- mit dem Oxydationsverfahren von Fachini, Chem. trade Journ. 73, 127 (1923).

⁶⁾ Chem. News 55, 2 (1887).

⁷⁾ Z. anal. Chem. 34, 421 (1895).

⁸⁾ Vgl. Heidenhain, J. ind. eng. chem. 11, 297 (1919).

⁹⁾ Bull. soc. chim. Nord de France 4, 115 (1892).

¹⁰⁾ Bull. soc. chim. [4] 11, 744 (1912).

¹¹⁾ Z. physiol. Chem. 11, 472 (1887).

¹²⁾ J. am. chem. soc. 29, 566 (1907).

¹³⁾ J. soc. chem. ind. 18, 331 (1899).

C. Dynamitglycerin

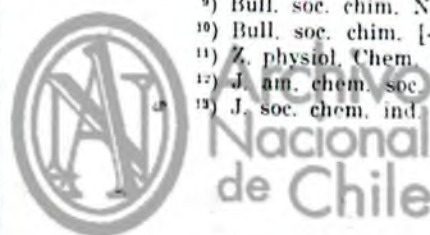
Das reine Glycerin hat in vollständig wasserfreiem Zustand ein spez. Gew. von 1,2604 (20°), einen Siedepunkt von 290°, der je nach dem Wassergehalt zurückgeht und bei 10% Wasser nur noch 224° beträgt, einen Schmelzpunkt von 19° und einen Brechungsindex von $n_D^{15} = 1,4742$. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Glycerin ist mit Wasser und Alkohol mischbar, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Schwefelsäure löst es sich zu Glycerinschwefelsäure. Es ist ein gutes Lösungsmittel für Metallsalze. Vom Rohglycerin läßt sich das reine Glycerin durch seinen geringen Aschengehalt unterscheiden.

Anforderungen. An die Reinheit des „Dynamitglycerins“ werden ganz besonders hohe Anforderungen gestellt. Für die Nitroglycerinfabrikation muß es vor allem möglichst wasserfrei sein. Das spez. Gew. soll, mit dem Pyknometer bestimmt, mindestens 1,262 (15,5°), in Österreich 1,260, entsprechend etwa 1% Wasser, betragen. Bei der direkten Bestimmung der Feuchtigkeit nach der S. 58 beschriebenen Methode für Rohglycerin soll nicht mehr als 1,5% gefunden werden. Es soll ferner klar und nur schwach gefärbt sein, darf nur Spuren von Fettsäuren enthalten und soll gegen Lackmuspapier neutral reagieren. Es soll möglichst frei von Schwefelsäure, Salzsäure (nicht mehr als 0,01, in Österreich 0,04% als Natriumchlorid berechnet), Oxalsäure, Arsen, Calcium-, Magnesium-, Aluminiumoxyd, Zucker und ähnlichen Verunreinigungen sein. Weiter soll es durch Schwefelammonium in der Farbe nicht verändert werden und beim Zerreiben in der Hand nicht unangenehm riechen. Mit Bleiazetat darf es keine Trübung geben. Mit 2 Vol. konz. Schwefelsäure gemischt oder dem gleichen Vol. verd. Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, soll es sich nicht oder nur schwach gelb färben und keinen üblen Geruch entwickeln. Beim Abrauchen (160°) soll es nicht mehr als 0,25% Rückstand hinterlassen. Die Asche des Rückstandes soll nicht mehr als 0,05% betragen. Bei der Prüfung auf Arsen und reduzierende Stoffe mit ammoniakalischer Silberlösung soll keine wahrnehmbare Reduktion eintreten. Der Glyceringehalt soll, nach der Azetinmethode bestimmt, mindestens 98,5, in Österreich 97% ergeben, doch erscheint diese Bestimmung überflüssig, wenn die übrigen Bedingungen (spez. Gew. und Reinheit) erfüllt sind¹⁾. Der Verseifungswert soll nicht mehr als 0,1% Natriumoxyd (Na₂O) entsprechen.

Nach Salway²⁾ ist ein Rohglycerin, das mehr als 0,1% Stickstoff enthält, ohne weitere Reinigung nicht als Dynamitglycerin zu ver-

¹⁾ Vgl. Stiel u. Schäfer, Seifensiederztg. 53, 672 (1926).

²⁾ J. soc. chem. ind. 37, T. 123 (1918).





Archivo
Nacional
de Chile

wenden. Als bestes Kennzeichen gilt, daß es (nach der Destillation) mit Phosphorwolframsäure in Gegenwart von 5% Schwefelsäure keinen Niederschlag gibt.

Untersuchung. Spez. Gewicht. Die Bestimmung des spez. Gew. wird im Pyknometer¹⁾ vorgenommen.

Eine größere Genauigkeit als mit dem Pyknometer wird mit dem Sprengel'schen Rohr erreicht²⁾.

Die Temperaturkorrektur kann nach der Formel von Gerlach³⁾ vorgenommen werden:

$$s_t = s_1 - \frac{t - 15}{5} (s_2 - s_1),$$

worin

s_1 = spez. Gew. bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°

s_2 = " " " 20°, " " " " 20°

s_t = " " " von t° , " " " " t°

ist.

Kailan gibt für die Berechnung zwischen 14 und 20° die Formel $d \frac{t^\circ}{4^\circ} = 1,26413 + (15 - t) 0,000632$. Hehner für die in Frage kommenden Temperaturen eine Korrektur von 0,00058 für jeden Temperaturgrad an. Später haben Comey und Backus⁴⁾ diesen Koeffizienten zu 0,00061 bei 20°, 0,000615 bei 25° und 0,00062 bei 30° berechnet.

Über den Einfluß eines Gehaltes an Trimethylenglykol auf das spez. Gew. vgl. oben.

Nach Kolthoff⁵⁾ läßt sich der Wassergehalt durch Beobachtung der Entmischungstemperatur eines Gemenges von Anilin und Glycerin ermitteln. Der Wassergehalt zwischen 89 und 75% kann aus den von ihm aufgestellten Kurven abgelesen werden.

Neutralität. Nach Barton sollen 50 cm³ der Probe mit 100 cm³ Wasser und einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, nicht mehr als 3 cm³ n/10-Salzsäure oder Natronlauge verbrauchen.

Anorganische Verunreinigungen. Auf Schwefelsäure und Sulfate, Salzsäure und Chloride, Oxalsäure, Calcium, Magnesium usw.

¹⁾ Über verbesserte Pyknometer zur Glycerinbestimmung vgl. Bosart, J. ind. eng. chem. 3, 508 (1911), von Kreybig, Chem.-Ztg. 35, 1120 (1911). Über ein verbessertes Sprengel-Ostwald'sches Rohr: J. prakt. Chem. (N. F.) 18, 328 (1878).

²⁾ Vgl. Hehner, J. soc. chem. ind. 8, 4 (1889) und Chem.-Ztg. 13, 213 (1889).

³⁾ Chem. Ind. 7, 281 (1884).

⁴⁾ J. ind. eng. chem. 2, 11 (1910).

⁵⁾ Chem. Weekblad 14, 1081 (1917).

prüft man in üblicher Weise, nachdem man das Glycerin mit der gleichen bis doppelten Menge Wasser verdünnt hat.

Eine quantitative Bestimmung des Chlors mit Silbernitrat kann nach Sulman und Berry nur in der Asche (z. B. durch Titrieren) vorgenommen werden, da Chlorsilber in Glycerin etwas löslich ist. Die Menge des vorhandenen Chlors soll nach ihnen nicht mehr als 0,005% Natriumchlorid entsprechen.

Der Aschengehalt wird durch Abbrennen im Platintiegel und Glühen des Rückstandes ermittelt. Richmond schlägt vor, den Rückstand zuerst zu verkohlen, dann mit konz. Schwefelsäure abzurauen und nunmehr zu glühen.

Meist wird aber derart verfahren, daß man den noch kohlenhaltigen Rückstand mehrmals mit heißem Wasser auszieht, filtriert, eindampft und das Filter für sich verascht.

Arsen. Man prüft auf Arsen, das nach Zimmermann¹⁾ häufig bis zu 0,1 g/l enthalten sein kann, gewöhnlich derart, daß man mit Ammoniak schwach alkalisch macht und Silbernitratlösung zusetzt. Eine gelbliche Färbung darf dabei nicht auftreten. Ein Überschuß an Ammoniak ist wegen der Löslichkeit des Silberarsenits zu vermeiden. Der Wert dieser Methode wird dadurch beeinträchtigt, daß außer Arsen auch andere reduzierende (organische) Substanzen, wie Aldehyd, Akrolein, Ameisensäure, mit Silbernitrat Braunfärbung geben. Man bestimmt daher das Arsen besser nach Guthzeit. Diese Methode ist aber für den vorliegenden Zweck etwas scharf, so daß man zweckmäßig statt der Silbernitratlösung die von Mayençon und Bergeret²⁾ vorgeschlagene Quecksilberchloridlösung verwendet. Ein Sulfidgehalt wirkt bei der Reaktion störend.

Cowley³⁾ bringt 2 cm³ Glycerin mit 5 cm³ verd. Salzsäure (1:7) und 1 g Zink in ein Reagenzglas, das mit Quecksilberchloridpapier bedeckt ist, und beobachtet eine Viertelstunde lang. Enthält das Zink Schwefel, so ist vorher etwas Stärke- und Jodlösung zuzusetzen, doch ist ein Jodüberschuß zu vermeiden. Nach Tauré⁴⁾ genügt bei Gegenwart von Thiosulfat im Glycerin die Oxydation durch Jod nicht. Man oxydiert besser vorher mit Permanganat, bis Jodpapier blau gefärbt wird, säuert mit Salzsäure an, kocht das Chlor weg und läßt erkalten.

Von anderen Methoden zum Nachweis von Arsen sind zu nennen: die Probe nach Zimmermann (a. a. O.) (Entfärbung von Jodstärke beim Stehenlassen mit arsenhaltigem Glycerin), das Betten-

¹⁾ Apoth.-Ztg. 33, 507 (1918).

²⁾ Compt. rend. 79, 118 (1874).

³⁾ Z. allg. Österr. Apoth.-Ver. 48, 307 (1902).

⁴⁾ Mon. scient. [4] 18, 574 (1904).





Archivo
Nacional
de Chile

dorffsche Reagens (s. S. 14), ferner die Methode von Rupp und Muschiol¹⁾ (Dunkelfärbung einer salzsauren Calciumhypophosphitlösung beim Erwärmen mit arsenhaltigem Glycerin), sowie die Prüfung nach dem Deutschen Arzneibuch VI mit Natriumhypophosphitlösung (3 cm³ auf 1 cm³ Glycerin). Hierbei darf in 1/2 Stunde eine Dunkelfärbung nicht eintreten.

Utz²⁾ scheidet das Arsen nach der von Mai und Hurt für Schwefelsäure angegebenen Methode (s. S. 93) in dem von diesen beschriebenen etwas abgeänderten Apparat ab, leitet den Arsenwasserstoff zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch eine Vorlage mit alkalischer Bleilösung und weiter in n 100-Silbernitratlösung ein und titriert mit n 100-Rhodanammiumlösung zurück.

Auf Blei und Schwermetalle prüft man durch Zusatz von Schwefelwasserstoff, auf Eisen mit Ferro- und Ferricyan- oder Rhodankalium nach dem Verdünnen mit Wasser.

Fettsäuren werden durch Trübung beim Ansäuern mit Salzsäure, Ameisen- und Buttersäure u. a. durch den beim Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auftretenden Estergeruch, höhere Fettsäuren (Öle) durch eine der bekannten Elaidinprobe nachgebildete Reaktion nachgewiesen.

Beim Einleiten von salpetriger Säure (aus Bleinitrat durch Erhitzen) nach dem Verdünnen mit 1 Vol. Wasser und zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad tritt bei Anwesenheit von Ölen ein gelber Niederschlag von Elaidinsäure auf. Ferner soll nach zweistündigem Erhitzen des Glycerins auf dem Wasserbad bei Zusatz von Wasser kein Niederschlag auftreten.

Nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches VI prüft man auf Fettsäureester durch Versetzen von 50 cm³ Glycerin und 50 cm³ Wasser mit 10 cm³ n/10-Kalilauge, 1/4 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad und Titrieren mit n/10-Salzsäure und Phenolphthalein. Es müssen mindestens 4 cm³ Säure (0,28 % Fett entsprechend) verbraucht werden. Nach Heller setzt man besser die n/10-Säure im Überschuß zu, erhitzt, kühlt ab und titriert mit n/10-Kalilauge zurück.

Nach der „Nobel-Spezifikation“ wird der „Verseifungswert“ folgendermaßen festgestellt: 100 g Glycerin werden in einem Fläschchen abgewogen und mit 3 cm³ n-Natronlauge und 200 cm³ kochendem, kohlenstofffreiem Wasser versetzt. Dann wird das Fläschchen dicht verkorkt und 1 Stunde lang auf ein kochendes

¹⁾ Ber. deutsch. pharm. Ges. 33, 62 (1923).

²⁾ Deutsche Parfümerieztg. 7, 105 (1921).

Wasserbad gestellt. Nach dem Abkühlen wird der Überschuß von Alkali mit n-Säure zurücktitriert (Phenolphthalein).

Bonnes¹⁾ weist Ameisen- und Essigsäure durch Destillieren des Glycerins mit Schwefelsäure, Neutralisieren des Destillats mit kohlenstoffsaurem Kalk, Eindampfen, trockene Destillation und Auffangen in 1 bis 2 cm³ Wasser nach. Man kann dann Aldehyd (Ameisensäure) mit Rosanilindisulfit, Azeton (Essigsäure) mit Nitroprussidnatrium erkennen.

Reduzierende Stoffe. Auf Zucker, Aldehyd, Dextrin usw. kann man, wie bereits S. 71 erwähnt, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung prüfen. Nach der „Nobel-Spezifikation“ lautet die Vorschrift folgendermaßen: 10 cm³ einer 10 %igen Lösung von Glycerin werden mit 10 cm³ einer 10 %igen Ammoniaklösung gemischt, mit 10 cm³ einer 10 %igen Silbernitratlösung versetzt und auf 60° erhitzt. Beim Stehen im Dunkeln darf in 10 Minuten keine wahrnehmbare Reduktion zu Silber eintreten.

Ferner geben reduzierende Stoffe bei 12stündigem Stehenlassen einer Mischung des Glycerins mit der gleichen Menge Fehling'scher Lösung unter Ausschluß der Luft im Dunkeln einen Niederschlag von Kupferoxydul.

Nach dem Deutschen Arzneibuch prüft man auf Traubenzucker durch Erhitzen von 1 cm³ Glycerin mit 1 cm³ Natronlauge, wobei keine Gelbfärbung und kein Geruch auftreten darf.

Weiter kann man das Vorhandensein von Zucker und Dextrin durch Kochen des Glycerins mit wäßriger Ammoniummolybdatlösung und Salpetersäure (1,3) nachweisen. Es darf eine blaue Färbung nicht auftreten.

Traubenzucker neben Dextrin kann nach Barfoed²⁾ durch die Reduktion von Kupferazetat (7 %ige Lösung in 1 %iger Essigsäure) nachgewiesen werden.

Größere Mengen von Zucker bestimmt man polarimetrisch.

Aldehyd und Akrolein. Nach Crismer entsteht bei Vorhandensein von Aldehyd auf Zusatz einer stark alkalischen Lösung von Jodkalium und Quecksilberchlorid ein brauner bis schwarzer Niederschlag, während Welmans und Lüttke³⁾ den Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure durch eine auftretende Verfärbung führen (vgl. auch unter Äthyläther, S. 118).

Weiter geben Aldehyd, Akrolein (und Ameisensäure) auch die oben bei Arsen erwähnte Färbung mit Silbernitrat.

¹⁾ Bull. Scienc. Pharm. 20, 99 (1913).

²⁾ Z. anal. Chem. 12, 27 (1873).

³⁾ Pharm. Ztg. 39, 774 (1895); Apoth.-Ztg. 6, 263 (1891).



Archivo
Nacional
de Chile

Nach Bergh¹⁾ bildet Glycerin mit Akrolein eine azetalartige Verbindung, Glycerinakrylal, das Fehlingsche Lösung nicht und ammoniakalische Silberlösung nur schwach reduziert. Die Verbindung soll sich mit fuchsinschwefliger Säure oder — nach Freimachen des Akroleins durch vorsichtiges Erwärmen mit verd. Schwefelsäure — durch Fehlingsche Lösung nachweisen lassen.

Stickstoffverbindungen. die sonst nicht nachweisbar sind, sollen sich nach Harding²⁾ mit Hilfe der Ninhydrinreaktion, die auf der Bildung eines blauen Farbstoffs, entstanden durch Einwirkung von Aminosäuren und Ammoniumsalzen auf Triketohydrindenhydrat (Ninhydrin) beruht, nachweisen lassen. Salway³⁾, der Stickstoffverbindungen (neben freien Fettsäuren) für gefährlich bei der Nitrierung hält, weist sie in der auf S. 70 oben angegebenen Weise nach.

Polyglyzerine. Ein geringer Gehalt an polymerisiertem Glycerin ist, wie bereits oben erwähnt wurde, von günstigem Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit des Nitroglycerins gegen Gefrieren. Ein hoher Gehalt wirkt dagegen ungünstig auf die Ausbeute bei der Nitrierung. Man kann den Gehalt an Polyglyzerin annähernd (unter Berücksichtigung der anderen organischen Verunreinigungen und der Asche) aus der Menge des Gesamtrückstandes (s. S. 57) ersehen. Da sich die Polyglyzerine beim Erhitzen des Glycerins auf höhere Temperaturen bilden, ist beim Abrauchen besondere Sorgfalt angezeigt⁴⁾.

Reingehalt. Der Gehalt an Reinglycerin soll nicht unter 98,5 % betragen. Er kann nach dem Azetin- und Bichromatverfahren ermittelt werden. Die Bestimmung des spez. Gew. bildet eine notwendige Ergänzung.

Im Falle des Vorhandenseins von Trimethylenglykol nimmt man einem im Kriege getroffenen Übereinkommen gemäß 4 g Glycerin, das in verd. Lösung mit basischem Bleiazetat nur eine leichte Trübung geben darf, und verdünnt mit 500 cm³ Wasser. 25 cm³ dieser Lösung (= 0,2 g Glycerin) werden mit 25 cm³ der S. 61 angegebenen Bichromatlösung und 25 cm³ konz. Schwefelsäure 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Das unverbrauchte Bichromat wird mit Ferroammonsulfat (200 g/l) zurücktitriert. Die Schwefelsäure ist durch einen blinden Versuch auf ihren Bichromatverbrauch zu prüfen. Bei Auftreten eines Niederschlages mit basischem Bleiazetat ist vorher eine Reinigung mit diesem und konz. Schwefelsäure vorzunehmen.

¹⁾ Svensk Farm. Tidskrift 15, 385 (1908).

²⁾ J. Biol. Chem. 30, 205 (1917).

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Der öftere Zusatz von Wasser beim Abrauchen ist von besonderer Wichtigkeit.

Auch aus dem mit Hilfe des Abbeschen Refraktometers erhaltenen Brechungsexponenten kann man den Glyzeringehalt berechnen¹⁾. Der Hauptvorteil dieser Methode ist, daß man dazu nur einen Tropfen Glycerin bedarf. Bei größeren Mengen benutzt man besser das Zeiss'sche Eintauchrefraktometer.

Die Berechnungen des Glyzeringehaltes aus dem spez. Gew. und dem Brechungsexponenten führen nur dann zu brauchbaren Werten, wenn das Glycerin sehr rein ist. Dasselbe trifft aber auch auf die chemischen Methoden zu.

Nitrierprobe. Den endgültigen Nachweis, ob eine Glycerinsorte zur Nitroglycerinfabrikation brauchbar ist, liefert der Nitrierversuch. Man führt ihn nach Lewkowitsch²⁾ auf folgende etwas abgeänderte Weise aus:

375 g Mischsäure aus 1 T. Salpetersäure (1,50) und 2 T. Schwefelsäure (1,84) werden in ein Becherglas eingewogen, das in einem größeren Glase steht und mit kaltem Wasser gekühlt wird. Bei 12 bis 15° C werden 50 g Glycerin tropfenweise unter sorgfältigem Umrühren mit einem Thermometer so eingebracht, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Eine Überhitzung ist sehr gefährlich, so daß der Zusatz des Glycerins nur unterhalb 25° erfolgen darf. Ist alles eingetragen, so wird das Gemisch wieder auf 15° abgekühlt und in einen trockenen Scheidetrichter gebracht, wo es sich in 10 Minuten glatt und flockenlos unter Bildung einer scharfen Grenzlinie über dem Säuregemisch abscheiden muß. Ist dies nicht der Fall, so ist das Glycerin unbrauchbar. Zur Feststellung der Ausbeute wird die Säure sorgfältig abgezogen, das Nitroglycerin wiederholt mit warmem Wasser von 40 bis 50°, lauwarmer 2° iger Lösung von wasserfreiem Natriumkarbonat und wieder mit kaltem Wasser so gewaschen, daß im ganzen nicht mehr als 1 l verbraucht wird und in eine 100 cm³-Bürette gebracht. Nach 1/2 stündigem Stehenlassen wird gemessen, und die Zahl der abgelesenen cm³ mit 1,60, dem spez. Gew. des Nitroglycerins, multipliziert. Zur Kontrolle wird das spez. Gew. im Pyknometer bestimmt. Die Ausbeute soll mindestens 207 bis 210 % des Glycerins betragen. Die theoretische Ausbeute beträgt 246,7 %.

An Stelle des Becherglases verwendet man heute meist den in Abb. 5 wiedergegebenen, mit Tropftrichter, Thermometer und Lufrührvorrichtung versehenen Schlegelschen Apparat, der von

¹⁾ Vgl. die Tabellen von Lenz, Z. anal. Chem. 19, 302 (1880); Strohmeyer, Monatsh. f. Chem. 5, 61 (1885); Skalweit, Repert. anal. Chem. 5, 18 (1885); vgl. auch Wolff, Z. angew. Chem. 32, 1, 148 (1919), nach dem nur die Skalweitsche Tabelle brauchbar ist.

²⁾ Chem.-Ztg. 19, 1423 (1895).



Archivo
Nacional
de Chile

einem Kühlwasserbad umgeben ist. Novak¹⁾ hat den Apparat derart abgeändert, daß in ihm zugleich das Waschen des Nitroglycerins vorgenommen werden kann, doch hat der so geänderte Apparat den Übelstand, daß er bei Ausführung mehrerer Nitrierversuche hintereinander jedesmal sorgfältig getrocknet oder mit konz. Schwefelsäure ausgespült werden muß.

Hofwimmer²⁾ hält die Nitrierung im Schlegelschen Apparat für umständlich und ungenau und schlägt zur Nitrierung einen Apparat vor, der aus einer mit dem Nitriergefäß unmittelbar verbundenen Bürette besteht und in dem etwa 10 g genau abgewogenen Glycerins nitriert werden können. Nach der Nitrierung wird das Nitroglycerin in die Bürette abgelassen und gemessen.

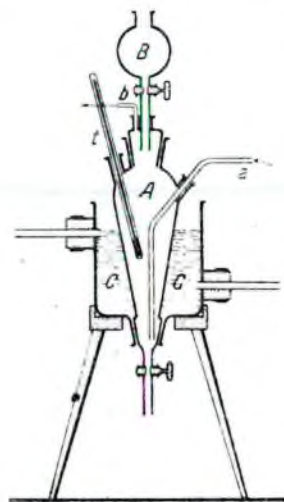


Abb. 5. Nitrierapparat nach Schlegel

Soddy³⁾ nimmt die Nitrierung nach besonderer Vorschrift vor. Das gewaschene Nitroglycerin wird nach dem Trocknen für sich gewogen. Es können hierbei, wenn man damit eine Analyse der im Waschwasser enthaltenen Abfallsäure verbindet, sämtliche bei der Nitrierung entstandenen Produkte annähernd genau bestimmt werden.

Im Fabrikbetrieb nimmt man die Probenitrierung auch mit größeren Mengen (100 kg Glycerin) vor⁴⁾.

Über die Untersuchung des Nitroglycerins auf chemische Beständigkeit und über die Vernichtung der untersuchten Nitroglycerinproben vgl. S. 264 und 267.

Nachweis des Glycerins. Glycerin wird am besten durch Bildung des leicht flüchtigen, an seinem charakteristischen Geruch kenntlichen Akroleins, das beim Erhitzen des Glycerins mit wasserentziehenden Mitteln, wie Kaliumbisulfat, entsteht, nachgewiesen.

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 1, 23 u. 191 (1906). Über einen ähnlichen Apparat von Volpert vgl. Stützer, ebenda 5, 165 (1910). Über einen in Frankreich benutzten Apparat vgl. Chalon, Les explosives modernes, S. 192. Paris 1911.

²⁾ Chem.-Ztg. 36, 41 (1912).

³⁾ Arms and Explos. 20, 34 (1912).

⁴⁾ Vgl. Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 12, 332 (1917).

Außer durch den Geruch kann das Akrolein auch als Aldehyd durch Nessler's Reagens, durch fuchsinschwellige Säure und Umwandlung der entstandenen Rotfärbung in Blaufärbung beim Erhitzen¹⁾ und durch die reduzierende Wirkung seiner Dämpfe auf ammoniakalische Silbernitratlösung nachgewiesen werden.

Bei sehr geringen Mengen von Glycerin wird der Geruch häufig durch die Anwesenheit von schwelliger Säure und anderen brenzlichen Produkten verdeckt. Man treibt daher die entwickelten Gase in ein in Eiswasser gekühltes Reagenzglas über und weist in diesem das Akrolein nach.

de Coninck²⁾ fängt das Akrolein in Wasser auf, leitet einen Sauerstoffstrom durch, behandelt mit Silberoxyd, konzentriert und analysiert das auskristallisierende akrylsäure Silber.

Das Übertreiben ist auch nötig, wenn man das Akrolein mit Hilfe von Farbreaktionen, z. B. nach Lewin³⁾ durch Blaufärbung einer mit Piperidin versetzten Lösung von Nitroprussidnatrium oder mit Proteinsalpetrigsäure sowie durch Rot-Violett-Färbung einer alkoholischen Phenollösung nachweisen will.

Denigès führt den Nachweis des Glycerins durch Überführen mit Bromwasser in Dioxyazeton, das an verschiedenen Farbreaktionen und an der Umwandlung in Glycerosazon mit Phenylhydrazin erkannt wird.

Ferner ist eine brauchbare Reaktion auf Dioxyazeton die Grünfärbung mit Orcin in 1%iger wässriger Lösung und gleicher Menge rauchender Salzsäure nach Neuberger⁴⁾. Diese Reaktion, die sich durch verschiedene Proben ergänzen läßt, ist nach Neuberger und Mandel auch zum Nachweis von Glycerose brauchbar.

Smith schlägt zum Nachweis die Überführung in Tribenzoylglycerin vom Schmelzp. 72 bis 73° vor.

Nach Thomas und Mieser⁵⁾ kann man Glycerin als mehrwertigen Alkohol nach vorausgegangener Oxydation mit Brom durch R-Säure (β -Naphthol-3-6-disulfosäure) (1 T. in 300 T. konz. Schwefelsäure) nachweisen; es entsteht ein grünlichblauer, von einem gelben überlagerter Ring.

Chapman⁶⁾ empfiehlt schließlich u. a. die α -Naphthylurethanprobe, die derart ausgeführt wird, daß 0,5 cm³ des Glycerin enthaltenden Destillats vorsichtig mit dem Fünffachen seines Ge-

¹⁾ Vgl. François u. Boismenu, Ann. fals. 3, 3 (1915).

²⁾ Bull. Acad. roy. Belg., Classe des sciences, S. 52+ (1912).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 3388 (1899).

⁴⁾ Z. Ver. deutsch. Zucker-Ind. 1916, S. 4.

⁵⁾ Bulet. soc. stiinte din Cluj 2, 222 (1924).

⁶⁾ Analyst 51, 382 (1926).



Archivo
Nacional
de Chile

wichts an α -Naphthylisocyanat im trockenen Rohr erwärmt werden, bis eine heftige Reaktion eintritt. Die erkaltete feste Masse schmilzt bei 278 bis 280°.

Über die Untersuchung der dem Glycerin verwandten Stoffe, Glykol und Chlorhydrin, s. unter „Brisante Sprengmittel“ S. 346 ff.

Nitriersäure

Die zur Herstellung von Nitrozellulose und Nitroglycerin verwendete Nitriersäure besteht aus einer Mischung von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure. Das Verhältnis der beiden Säuren zueinander ist je nach dem zu erzielenden Produkt wechselnd. An die Nitriersäure werden bezüglich der Reinheit hohe Anforderungen gestellt. Sie wird häufig in der Form von Mischsäure bezogen und zugleich mit den reinen Säuren und mit Oleum zum Auffrischen der Abgangssäure verwendet. Einzelne Fabriken stellen die Salpetersäure und mitunter auch die Schwefelsäure selbst her, andere beziehen beide Säuren getrennt.

An die Nitriersäure für Nitroverbindungen werden weniger strenge Bedingungen gestellt (s. S. 345).

Von den Ausgangsstoffen für die Salpetersäurefabrikation soll hier nur der Natronsalpeter besprochen werden, da dieser ohnehin als Zusatzstoff zu verschiedenen Sprengstoffen ein größeres Interesse beansprucht. Als Säure zum Zersetzen des Natronsalpeters dient die Abgangssäure (s. diese). Die Ausgangsstoffe für die Schwefelsäurefabrikation können dagegen nicht Gegenstand dieses Werkes sein.

Natriumnitrat, Natronsalpeter (Chilesalpeter), NaNO_3 Mol.-Gew. 85,01

Der Natronsalpeter wird in der Sprengstofffabrikation nicht nur zur Herstellung von Salpetersäure, sondern auch in ausgedehntem Maße als Ersatz des Kalisalpeters verwendet. Er hat vor diesem den Vorzug einer größeren Billigkeit und Ausgiebigkeit als Sauerstoffträger (56,46 % gegenüber 47,47 % O_2 bei Kalisalpeter), aber den Nachteil größerer Hygroskopizität, die durch gewisse Verunreinigungen (Erdalkalichloride usw.), wenn nicht hervorgerufen, so doch verstärkt wird. Die Hygroskopizität schließt die Verwendung des Natriumnitrats als Treibmittelzusatz aus. Da es somit nur als Bestandteil der Sprengmittel in Frage kommt, wird auf eine besondere chemische Reinheit kein großer Wert gelegt. Die Anforderungen sind etwa dieselben, wie bei seiner Verwendung als Rohstoff für die Salpetersäurefabrikation.

Der Natronsalpeter wird nicht nur auf natürlichem Wege (als Chilesalpeter) gewonnen, sondern auch aus synthetischer Salpetersäure unmittelbar oder über den Kalk- („Norge-“)salpeter hergestellt. Er ist in diesem Zustand sehr rein und vor allem frei von Perchlorat. Über einen Nitritgehalt siehe bei Kaliumnitrat, S. 11.

Im nachstehenden ist nur der gereinigte Natronsalpeter behandelt. Über die Untersuchung des Rohsalpeters (Ortsbezeichnung „Caliche“) vgl. die Literatur¹⁾.

Zur Fabrikation der Salpetersäure wird raffinierter Natronsalpeter verwendet.

Eigenschaften. Das spez. Gew. des Natriumnitrats beträgt 2,265, der Schmelzpunkt 312°. 100 g Wasser lösen 72,9 T. bei 0° und 180 T. bei 100°. Das Natriumnitrat löst sich ferner im Gegensatz zu Kalium- und Bariumnitrat in Äthylalkohol (von 90 % zu 1 bis 2 T.), Methylalkohol und Glycerin.

Anforderungen. Für die chemische Untersuchung kommen in Betracht: Mechanische Verunreinigungen, Feuchtigkeit, Alkali- und Erdalkalisalze (Chloride, Sulfate, Carbonate, insbesondere Kaliumnitrat und Natriumchlorid, ferner Natriumjodat und Natriumperchlorat), sowie Salze von Schwermetallen. Der Natronsalpeter soll mindestens 96 % Natriumnitrat (= 61 % N_2O_5), höchstens 0,75 %, in Österreich 1 % Chlornatrium und nicht mehr als 0,3 %, in Österreich 1 % Wasser enthalten. Der in Wasser unlösliche Rückstand soll nicht mehr als 0,8 % betragen. Andere Salze sollen qualitativ nur in Spuren nachweisbar sein.

In Frankreich²⁾ gelten für den Chilesalpeter folgende Bedingungen: Mindestens 94,4 % NaNO_3 , höchstens 2 % Unlösliches, 4 % Feuchtigkeit, 1,0 % Chlor als Natriumchlorid berechnet. Florentin³⁾ gibt als Grenzwerte 94 % Reingehalt und 1 % Unlösliches an.

Chloride werden deshalb als schädlich angesehen, weil sie sich bei der Zersetzung durch Schwefelsäure mit der Salpetersäure zu niederen Stickoxyden umsetzen.

Untersuchung. Die Untersuchung der sorgfältig unter Vermeidung der Feuchtigkeitsaufnahme entnommenen Durchschnittsprobe wird wie beim Kalisalpeter (s. S. 12) vorgenommen.

Außerdem prüft man auf Jod wie bei Salpetersäure (s. diese), nachdem man die wäßrige Lösung vorher mit Salpetersäure angesäuert hat.

¹⁾ U. a. Taylor u. Rinckenbach, Bull. Bur. of mines 219, 9 (1923).

²⁾ Mém. poudr. salp. 7, I, 102, 118 (1894); Buisson, Le problème des Poudres, S. 21. Paris 1913.

³⁾ La technique moderne 5, 3 ff. (1912).





Archivo
Nacional
de Chile

Für die quantitative Ermittlung des Jodatgehaltes, in welcher Form das Jod in der Hauptsache im Salpeter vorhanden ist, wendet Auzenat¹⁾ eine Abänderung der Beckurtschen Methode (s. S. 91) in Form einer kolorimetrischen Vergleichsprüfung an, welche darauf beruht, daß durch Essigsäure aus Jodat Jodsäure frei gemacht wird, die aus zugesetzter Jodkaliumlösung Jod unter mehr oder weniger starker Braunfärbung der Lösung abscheidet.

Virgili²⁾ weist Jodat und daneben auch Nitrit dadurch nach, daß er den Salpeter mit einer Mischung aus Anilin und Eisessig kocht und nach dem Abkühlen etwas Salz- oder Schwefelsäure zusetzt. Bei Anwesenheit von 0,003% Jodat entsteht eine rotviolette, bei Anwesenheit von Nitrit eine orangerote Färbung.

Im übrigen kann man Nitrit, wie bei Kaliumnitrat (s. S. 11) angeben, nachweisen und bestimmen.

Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Nitrit neben Nitrat, die auf der Umsetzung des Nitrits mit Aminosulfonsäure, gemäß der Gleichung:



beruht, haben Baumgarten und Marggraf³⁾ beschrieben. Man kann dabei entweder die dem Nitritgehalt entsprechende entstehende Schwefelsäure als Bariumsulfat oder den entwickelten Stickstoff gasvolumetrisch feststellen.

Jodid findet sich nach Taylor und Rinckenbach nur in sehr geringen Mengen im Chilesalpeter vor. Man bestimmt es durch Ausfällen mit Palladiumchlorür.

Perchlorat kann man nach van Breukeleveen⁴⁾ mikrochemisch mit Hilfe des Rubidiumsalses nachweisen. Ebenso ist nach Monnier⁵⁾ Methylenblau ein scharfes Reagens auf Perchlorate. Man löst 5 g (bei weniger als 0,2% Perchlorat 10 g; bei 0,5 bis 1% 0,5 bis 0,25 g) Salpeter in 100 cm³ Wasser und gibt zu 20 cm³ der filtrierten Lösung 1 cm³ einer 0,3%igen wäßrigen Methylenblaulösung. Es bildet sich dann je nach der vorhandenen Menge in mehr oder weniger kurzer Zeit ein violetter, grün fluoreszierender (explosiver) Niederschlag, auch bleibt die Flüssigkeit um so blauer, je weniger Perchlorat vorhanden war. Die Methode eignet sich auch zur kolorimetrischen Bestimmung des Perchlorats mit Hilfe von Vergleichs-

¹⁾ Mon. scient. [4] 14, 72 (1900).

²⁾ Rev. R. Acad. Cienc. Madrid 8, 329 (1909).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 1019 (1930).

⁴⁾ Rec. trav. chim. Pays Bas 17, 94 (1898).

⁵⁾ Ann. chim. anal. appl. 22, 1 (1917).

lösungen¹⁾. Etwa vorhandenes Jodid muß vorher durch Ausschütteln mit feuchtem Silberoxyd entfernt werden.

Nach den neueren Untersuchungen von Hahn²⁾ erfüllt jedoch keine dieser Methoden die Bedingung einer Schnellmethode, wie sie für die Ermittlung der geringen Mengen von Perchlorat, die im Natronsalpeter vorkommen, erforderlich ist. Hahn, Déguisne und O. Hofmann benutzen daher zur Bestimmung die Farbenänderung, die eine mit Zinksulfat versetzte Methylenblaulösung von Dunkelblau über Grünblau bis Rotviolett durch das Perchlorat erleidet. Nach Fedorowa³⁾ gibt die letztere Methode bei der Bestimmung des Perchlorats neben Chlorat die besten Werte. Da das Chlorat die Intensität der Färbungen merklich ändert, empfiehlt es sich, Standardlösungen mit einem annähernd gleichen Gehalt an Chlorat wie die zu untersuchende Lösung zum Vergleich zu verwenden.

Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Perchlorats vgl. unter „Kaliumnitrat“ S. 7 bis 9.

Auch Chlorat soll nach Grimbert⁴⁾ im Natronsalpeter vorkommen. Man prüft darauf, wie dies bei „Kaliumnitrat“ (s. S. 9 u. 10) angegeben ist.

Nach Scharrer⁵⁾ läßt sich Chlorat von Perchlorat im Natriumnitrat durch Reduktion mit Magnesium in salpetersäurehaltiger Lösung trennen, wobei nur Chlorat zu Chlorid reduziert wird. Die Summe von Chlorat und Perchlorat kann durch Reduktion mit Kupferpulver im Schmelzfluß festgestellt werden.

Auf Phosphat⁶⁾ prüft man in salpetersaurer Lösung mit Ammoniummolybdat.

Besonders wichtig ist die Bestimmung des Kalium- und des Rein- gehaltes.

Kaliumgehalt. Die Bestimmung des Kaliums kann sowohl als Kaliumplatinchlorid als auch als Perchlorat erfolgen, nachdem es auf qualitativem Wege (bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen) mittels

¹⁾ Über nähere Ausführung und Genauigkeit der kolorimetrischen Methode vgl. auch K. A. Hofmann, F. Hartmann und U. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 2748 (1925).

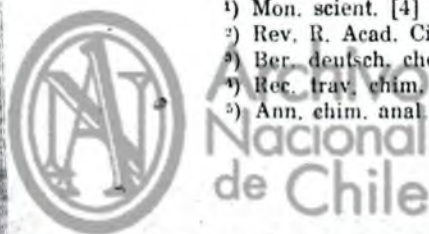
²⁾ Z. angew. Chem. 39, 451 (1926).

³⁾ Z. anal. Chem. 78, 249 (1929).

⁴⁾ J. pharm. chim. [6] 23, 98 (1906).

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 2746 (1926).

⁶⁾ Merck, „Prüfung der chem. Reagenzien auf Reinheit“, S. 259. Darmstadt 1922.





Archivo
Nacional
de Chile

Natriumkobaltinitrit oder, besser, mit Silberkobaltinitrit nach Burgess und Kamm¹⁾ nachgewiesen worden ist.

Nach L. W. Winkler²⁾ gelingt der Nachweis (0,1%) auch durch Schütteln der neutralen 5%igen, mit Natriumazetat versetzten Lösung mit pulverisierter Weinsäure, während Reckleben³⁾ eine gesättigte Lösung von Natriumhydrotartrat vorzieht.

Nach Minovici und Jonescu⁴⁾ gibt eine 20%ige Lösung von Pikrinsäure in Malonester noch mit einem Tropfen 0,1%iger Kaliumsalzlösung unter dem Mikroskop die charakteristischen Nadeln des Kaliumpikrats. Die Reaktion läßt sich noch empfindlicher gestalten, wenn man das Reagens vorher auf dem Objektträger der Einwirkung von Ammoniak aussetzt. Mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in 95%igem Alkohol lassen sich noch 0,01 mg Kaliumsalz nachweisen. Um Störungen durch Natrium- und Ammoniumsalze bei Konzentrationen oberhalb von 1% zu vermeiden, setzt man 5% Glycerin zu.

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliums (s. auch oben) ist es nötig, die Sulfate mit Bariumchlorid auszufällen, und die Nitrate durch mehrmaliges Abdampfen mit konz. Salzsäure in die Chloride überzuführen; dabei ist bei der Platinchloridmethode ein Überschuß von Bariumchlorid zu vermeiden. Zur Überführung in Kaliumplatinchlorid wendet man die sog. abgekürzte Fresenius'sche Methode an. Die Methode ist teuer und etwas umständlich und die Herstellung der Reagenzien erfordert besondere Sorgfalt, es wird deshalb auf die Literatur verwiesen⁵⁾.

Einfacher ist die Bestimmung mittels Perchlorsäure nach Serullas-Schlösing⁶⁾: Man erwärmt die konz. Lösung der Chloride, die man aus 5g Salpeter erhält, auf dem Wasserbad, fügt Perchlorsäure (1,125 spez. Gew.) in 1½-fachem Überschuß zu und dampft so weit ein, bis diese eben zu entweichen beginnt. Der Rückstand wird mit 0,2% Perchlorsäure enthaltendem Alkohol (97%)

¹⁾ J. am. chem. soc. 34, 652 (1912).

²⁾ Z. angew. Chem. 26, 208 (1913).

³⁾ Ebenda 26, 375 (1913).

⁴⁾ Bulet. soc. chim. din România 3, 25 (1921).

⁵⁾ Fresenius, Z. anal. Chem. 16, 63 (1877) u. Fresenius, Anleitung usw. 2, 292, und neuere Literatur.

⁶⁾ Schlösing, Compt. rend. 73, 1269 (1871); ferner neuerdings Crofogino, Kali 8, 332 (1914) (Schnellmethoden mit Natriumpersulfat und -perchlorat); Thin u. Cumming, J. chem. soc. 107, 361 (1915) (Fehlerquellen); Hager u. Kern, Landwirtsch. Vers.-Stat. 87, 365 (1915) (dasselbe); über weitere Literatur vgl. Leitch Morris, Analyst 45, 349 (1920); Vigneron, Am. fertilizer 55, 29 (1921).

wiederholt ausgezogen, auf ein Asbest- oder Glasfilter gebracht, mit reinem Alkohol (höchstens 75 cm³) ausgewaschen, bei 120 bis 130° ½ Stunde getrocknet und gewogen.

Zur Vereinfachung empfehlen Streckler und Jungck¹⁾ die titrimetrische Bestimmung des abfiltrierten Kaliumperchlorats als Chlorid nach Schmeizen mit Kaliumnitrat und Soda oder mit der doppelten Menge Hydrazinsulfat und der vierfachen Menge Soda. Die Trennung des Kaliums vom Natrium gestaltet sich danach folgendermaßen: Nach Überführen in die Chloride wird mit Silbernitrat gefällt und die Menge des Gesamthalogens entweder durch Wägung bestimmt oder nach der Methode von Gay-Lussac ermittelt indem man so lange n/10-Silbernitratlösung zugibt, bis die Fällung eben beendet ist. Die durch Rückfällen mit Salzsäure vom Silbernitratüberschuß befreite Lösung wird dann eingedampft, das Kalium mit Überchlorsäure gefällt, abfiltriert, reduziert und titriert.

Eine weitere neuerdings vielfach empfohlene Methode ist die von Mohr zuerst angewandte Bestimmung des Kaliums als Bitartrat. Am kürzesten ist hier die titrimetrische Ausführung von Przi-bylla²⁾, die auf dem Ausfällen mit Natriumbitartrat und Titrieren des Säurerestes in einem bestimmten Teil des Filtrats mit Natronlauge beruht. Nach Streckler und Jungck (a. a. O.) geschieht die Bestimmung am besten folgendermaßen:

Das Salz wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einem Überschuß einer Lösung von Natriumbitartrat versetzt und 10 Min. gekocht. Nach 24stündigem Stehen wird abfiltriert und zuerst mit 25%igem, dann 50%igem Alkohol so lange gewaschen, bis 5 cm³ der Waschflüssigkeit, mit Phenolphthalein versetzt, schon auf Zusatz von 2 Tropfen n/10-Natronlauge deutliche Violettfärbung zeigen. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird dann in heißem Wasser gelöst und mit Natronlauge titriert.

Klapproth³⁾ empfiehlt die Fällung des Tartrats mit Ameisensäure und Rücktitration.

Dagegen scheint die von verschiedenen Seiten empfohlene, bereits oben zum Nachweis erwähnte Ausfällung als Kaliumnatriumkobaltinitrit nach den Untersuchungen von Streckler und Jungck keine genauen quantitativen Ergebnisse zu liefern. In der Ver-

¹⁾ Z. anal. Chem. 63, 161 (1923).

²⁾ Kali 2, 401 (1908); 6, 473 (1912); Bokemüller, Kali 12, 233 (1918); 18, 271 (1924) usw.; Müller, ebenda 20, 31 (1926); Meurice, Ann. chim. anal. appl. [2] 8, 129 (1926).

³⁾ Z. anal. Chem. 61, 1 (1922); Kali 17, 343 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

einigung mit der Perchloratmethode¹⁾ ist diese Bestimmung zu umständlich.

Zur Bestimmung des Kaliums mit Pikrinsäure läßt man nach Minovici und Jonescu 10 cm³ der 1^oigen Lösung mit 20 cm³ alkoholischer Pikrinsäure 5 Min. stehen, filtriert durch ein gewogenes doppeltes Filter, wäscht mit 5 cm³ alkoholischer Pikrinsäure, dann mit 20 cm³ Äther und trocknet 24 Stunden im Vakuum über Chlorcalcium. Der Niederschlag wird gewogen oder die Pikrinsäure nach dem Lösen des Niederschlages in 100 cm³ Wasser mit einer gegen Pikrinsäure eingestellten Lösung von saurem Chininsulfat titriert. Die Ergebnisse sind im allgemeinen für 100 cm³ Lösung um 0,015 zu niedrig.

Nach Taylor und Rinckenbach²⁾ sollen sich auch Borate im Natronsalpeter vorfinden. Es wird bezüglich der Bestimmung auf die von ihnen angegebene Methode verwiesen.

Reingehalt (Stickstoffbestimmung). Die Bestimmung des Reingehaltes geschah früher aus der Differenz nach Abzug der Verunreinigungen [Refraktions-, Differenz- oder Hamburger Methode]³⁾ und erfolgt jetzt meist in Form des vorhandenen Nitratstickstoffs. Über die gebräuchlichsten Methoden ist unter „Nitrozellulose“ (S. 210 ff.) das Wichtigste beschrieben.

Es sollen hier die Quarz-⁴⁾ und Bichromatmethode⁵⁾ erwähnt werden, die auf der Austreibung des Salpetersäureanhydrids und Bestimmung des Gewichtsverlustes beruhen: Man erhitzt 2 bis 3 g getrockneten Salpeter mit einem Gemisch gleicher Mengen umgeschmolzenen Kaliumchromats und -bichromats bis zum Schmelzen oder mit etwa 15 g geglühten reinen Quarzpulvers 2 bis 4 Stunden lang.

Von Breutel⁶⁾ ist zur Austreibung der Salpetersäure Wolframsäure, von Gooch und Kuzirian⁷⁾ Natriumparawolframat empfohlen worden.

In Frankreich wird der Reingehalt nach Schlösing in besonderem Apparat (vgl. S. 217) derart ermittelt, daß man 10 cm³ einer

¹⁾ Vgl. Martini, Rend. soc. chim. Ital. 1912, S. 113; Leimbäch, Kali 18, 18 (1924).

²⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 18 (1923).

³⁾ Vgl. Gilbert, Z. angew. Chem. 1893, S. 495; Jones, ebenda S. 696.

⁴⁾ Reich, Berg- und Hüttenm. Z. 20, 197 (1861).

⁵⁾ Persoz, Rep. Chim. appl. 3, 253 (1861); s. auch Fresenius, Z. anal. Chem. 1, 180 (1862).

⁶⁾ Ber. österr. Ges. Förd. chem. Ind. 1894, S. 218; vgl. auch Faber u. Stoddard, J. ind. eng. chem. 12, 576 (1920).

⁷⁾ Am. J. Soc. Silliman 31, 497 (1911); Z. anorg. Chem. 71, 323 (1911).

5 %igen Salpeterlösung anwendet, und den erhaltenen Wert mit dem aus derselben Menge reinen Natriumnitrats vergleicht.

Eine weitere praktisch brauchbare gewichtsanalytische Methode ist die Bestimmung mit Nitron [Diphenylendanioldihydrotriazol, C₂N₃H(C₆H₅)₂ = N.(C₆H₅)] nach Busch¹⁾. Die Bestimmung wird nach Gutbier²⁾ folgendermaßen ausgeführt:

Man löst 0,1 bis 0,15 g Salpeter in 80 cm³ Wasser und erhitzt nach Zugabe von 12 bis 15 Tropfen verd. Schwefelsäure (1 : 10) bis zum beginnenden Sieden; dann entfernt man die Flamme und fügt zu der heißen Lösung 12 bis 15 cm³ einer 10^oigen Lösung von Nitron in 5^oiger Essigsäure, rührt um, läßt 1/2 bis 3/4 Stunden abkühlen und stellt das Becherglas in Eiswasser. Nach 1 1/2 Stunden saugt man unter Dekantation mit der Mutterlauge ab und wäscht den Niederschlag mit 10 bis 12 cm³ Wasser von 0^o aus, wobei man stets etwa 1 cm³ verwendet. Schließlich saugt man scharf ab und trocknet bei 105 bis 110^o 3/4 Stunden lang und wägt. Aus der Formel C₂₀H₁₆N₄.HNO₃ läßt sich der Gehalt an Salpeterstickstoff ohne weiteres berechnen.

In Frankreich wird das Reagens in Form einer Mischung von 1 Mol. Nitron und 2 Mol. Ameisensäure angewendet.

Auch die Methoden von Ulsch³⁾ durch Reduktion mit Eisen in schwefelsaurer, und von Devarda⁴⁾ mit Kupfer-Zink-Aluminium in alkalischer Lösung zu Ammoniak und Titrieren des überdestillierten Ammoniaks sind für die Bestimmung des Salpeterstickstoffs geeignet; diese Methoden werden sogar von mancher Seite für genauer als die anderen Verfahren gehalten.

Berger⁵⁾ benutzt an Stelle der Devarda-Legierung amalgamiertes Aluminium, v. Nieuwenburg und de Groot⁶⁾ Aluminiumspäne in Gegenwart von Kupfersulfat, Seyewetz⁷⁾ unfühlbar feines Aluminiumpulver, Arnd⁸⁾ eine Kupfermagnesiumlegierung neben Magnesiumchlorid in neutraler Lösung.

Die wichtigsten dieser Methoden sind zweifellos diejenigen von Devarda und Arnd, insbesondere sind diese sehr zeiter sparend. Sie sind im nachstehenden kurz beschrieben:

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 861 (1905).

²⁾ Z. angew. Chem. 18, 494 (1905).

³⁾ Chem. Zentr. 1890, II, 926; Z. anal. Chem. 30, 175 (1891).

⁴⁾ Vgl. Stoklasa, Z. angew. Chem. 1893, S. 161.

⁵⁾ Rev. génér. Chim. pure et appl. 17, 1 (1914).

⁶⁾ Chem. Weekbl. 24, 202 (1927).

⁷⁾ Bull. soc. chim. [4] 45, 463 (1929).

⁸⁾ Z. angew. Chem. 30, I, 169 (1917); 33, I, 296 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile

10 g Substanz werden in einem 1000-cm³-Meßkolben mit kohlenstoffreiem Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt.

a) Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes nach Devarda. Zu 50 cm³ dieser Lösung werden in einem Destillierkolben etwa 60 bis 80 cm³ Wasser und etwa 4 g gepulverte Devardalegierung (45 Al, 50 Cu, 5 Zn) und 10 cm³ Alkohol zur Vermeidung des Schäumens gegeben. Nachdem der Kolben mit einem Destillierapparat verbunden ist, gibt man etwa 50 cm³ reine, stickstofffreie 35 %ige Natronlauge zu und überläßt das Ganze sich selbst. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendet und die Destillation des Ammoniaks kann beginnen. Das Destillat wird in 45 cm³ n/2-Schwefelsäure, die mit etwa 150 cm³ Wasser verdünnt ist, aufgefangen.

b) Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes nach Arnd. Die Bestimmung wird genau wie bei der unter a) beschriebenen ausgeführt, nur daß statt Devardalegierung 10 g Kupfermagnesiumlegierung und statt Natronlauge 25 cm³ 40 %ige Magnesiumchloridlösung benutzt werden.

Nach Russo und Sensi¹⁾ kann man die Bestimmung der Nitrate nach ihrer Reduktion mit Ferrosulfat und Titrieren des gebildeten Ferrisulfats mit Stannochloridlösung unter Verwendung von Methylenblau als Indikator oder, noch einfacher, nach Bowman und Scott²⁾ durch direktes Titrieren mit Ferrosulfatlösung (aus einer Mischung von 176,5 g FeSO₄ + 7 H₂O in 400 cm³ Wasser, 500 cm³ Schwefelsäure 1:1, die man auf 1000 cm³ auffüllt) vornehmen. Man gibt im letzteren Falle 100 cm³ nitratfreie konz. Schwefelsäure in ein mit Wasser gekühltes Becherglas und läßt unter Umrühren aus einer 10 cm³-Pipette die etwa 0,3 bis 0,6 g Salpetersäure enthaltende Lösung auf den Boden des Glases ausfließen. Man titriert bis zum Auftreten einer schwach braunen Färbung und stellt den Titer gegen Kaliumbichromat ein, von dem 1 g 0,6426 g Salpetersäuremonohydrat entspricht. Chlorate, Jodate, Bromate, Chloride, Bromide und Jodide wirken störend, Nitrite nicht.

Knecht³⁾ bestimmt die Salpetersäure durch 1/2stündiges Kochen von 10 cm³ einer 1 %igen Lösung mit Natronlauge und 20 cm³ Titansulfat oder -chlorid im Kupfergefäß und Zurücktitrieren des gebildeten und übergetriebenen Ammoniaks.

Ein kombiniertes titrimetrisches und gasvolumetrisches Verfahren hat vor kurzer Zeit Rischbeth⁴⁾ angegeben.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 44, I, 9 (1914).

²⁾ J. ind. eng. chem. 7, 766 (1915).

³⁾ J. soc. chem. ind. 34, 126 (1915).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 52, 69 (1928).

Schließlich haben Rabinowitsch und Fokin¹⁾ eine elektrolytische Methode beschrieben, bei welcher die Nitrate in alkalischer Lösung mit naszierendem Wasserstoff — durch Zersetzung von Natriumamalgam — zu Ammoniak reduziert werden, das in Schwefelsäure aufgefangen und mit Natronlauge zurücktitriert wird.

Weiteres über Stickstoffbestimmung siehe unter Nitrozellulose (S. 210 ff).

Salpetersäure, HNO₃. Mol.-Gew. 63,02

Eigenschaften. Die Salpetersäure wird je nach dem Verwendungszweck in verschiedener Stärke bezogen. Sie hat in reinem Zustand ein spez. Gew. von etwa 1,522 (15°/4°) und einen Siedepunkt von 86°. Die reinste Säure des Handels, wie sie auch für Nitrierzwecke meist vorgeschrieben ist, hat ein spez. Gew. von 1,50 entsprechend einem Gehalt von etwa 94 % Monohydrat. Der Siedepunkt steigt mit dem Wassergehalt bis auf 120,5° entsprechend 68 % HNO₃.

Das spez. Gew. und die Farbe der Säure schwanken je nach dem Gehalt an Untersalpetersäure, die sich beim Stehen von selbst bildet.

Anforderungen. In den früheren deutschen Staatspulverfabriken durfte der Gehalt an Untersalpetersäure nicht mehr als 0,4 % N₂O₄, der Aschengehalt nicht mehr als 0,3 % betragen. Chlor durfte nur in Spuren vorhanden sein.

Manche Privatfabriken stellen noch strengere Anforderungen: Die Säure soll klar sein, höchstens 0,2 % Asche, 0,1 % Chlor und Jod und 0,005 % Eisen enthalten sowie frei von Schwefelsäure und Blei sein.

In Österreich sind 0,005 % Asche, 0,75 % Stickoxyde (als Salpetersäuremonohydrat) und Spuren von Schwefelsäure, Chlor, Jod, Schwermetallen und Erden zulässig.

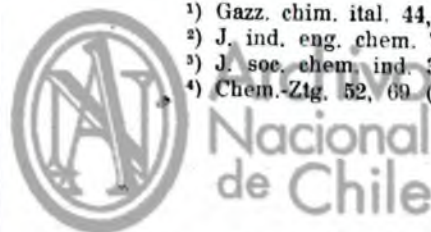
In England ist 1,5 % salpetrige Säure gestattet.

In Frankreich²⁾ wird meist 94 %ige (mitunter 95- und sogar 97 %ige) Säure verlangt, die sehr geringe Mengen nitroser Gase, keine Schwefelsäure und nur Spuren von Chlor enthalten darf.

Untersuchung. Das spez. Gew. wird zum Zwecke der Feststellung der Gewichtsprocente mit Hilfe des Aräometers ermittelt.

¹⁾ Z. Elektrochemie 35, 20 (1929).

²⁾ D. Berthelot, Mém. soc. ing. civ. [7] 65, 421 (1912); Florentin, La technique moderne 5, 3 ff. (1912).





Archivo
Nacional
de Chile

Der **Monohydratgehalt** wird derart bestimmt, daß man etwa 3 bis 4 g Säure, deren Gehalt man vorher annähernd mit dem Aräometer ermittelt hat, vorsichtig in etwa 100 cm³ kaltes Wasser gießt und mit n-Sodalösung oder -Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert. Das Abwägen der Säure geschieht in einem enghalsigen Gläschen mit Stöpsel oder, besser, namentlich wenn es sich um starke rauchende Säure handelt, in der S. 95. beschriebenen Kugelhahnpipette von Lunge-Rey. Man bringt zu diesem Zwecke 5 cm³ Wasser in das äußere Rohr der Pipette und wägt dieses mit der Pipette zusammen, aber beide gesondert ab; dann füllt man in die Pipette die nötige Menge Säure, steckt sie in das Rohr, wobei man dieses abkühlt und wägt wiederum.

Man läßt nun den Inhalt der Pipette vorsichtig in kaltes Wasser eintropfen und spült Pipette und Rohr gleichfalls mit kaltem Wasser aus.

Sehr zweckmäßig für starke rauchende Säure ist die Anwendung der von Berl¹⁾ angegebenen Säurepipette, die leichter als die Kugelhahnpipette ist und Säure nicht abtropfen läßt.

Der in Abb. 6 abgebildete Apparat wiegt 18 g und faßt 8 bis 9 cm³. Zum Füllen wird bei Hahnstellung 1 des Dreiweghahns mittels eines Gummischlauches bei A gesaugt und in der Kugel K Unterdruck erzeugt. Der Hahn wird nun in Stellung 2 gestellt, das angesetzte Glasrohr nach Abnahme der Verschlusskappe V in die Säure getaucht und diese bei Stellung 3 in die Pipette P gezogen. Dann reinigt man das Ablaufröhrchen, nachdem man bei Hahnstellung 5 die im Röhrchen befindliche Säure hat ablaufen

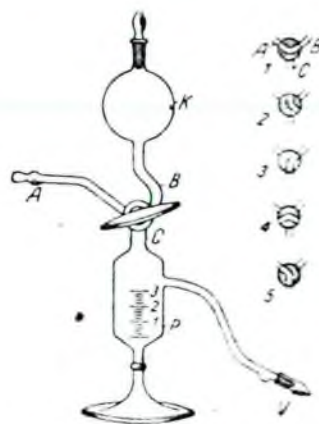


Abb. 6. Säurepipette nach Berl

lassen, setzt die Verschlusskappe V wieder auf, beseitigt den noch vorhandenen Unterdruck in K durch Umdrehen des Glashahns und wägt bei Stellung 4. Bei abgenommener Verschlusskappe V führt man nun, die Spitze des Ablaufrohrs in ein ziemlich weites, rechtwinklig gebogenes, oben trockenes Glasrohr, das mit seinem unteren Ende in ein mit Wasser (oder einer gemessenen Menge titrierter Lauge) beschicktes Becherglas eintaucht, ein, und neigt bei Stellung 5 des Hahns den Apparat so, daß die erforderliche Menge Säure in das Einlaufrohr abfließt. Man steckt dann die Verschlusskappe wieder auf, treibt das durch Kapillarität im Auslauf fest-sitzende Tröpfchen in die kleine Erweiterung und wägt zurück. Man titriert mit Lauge ungefähr aus, spült das Einlaufrohr innen und außen gut ab und titriert bis zum genauen Umschlag.

¹⁾ Chem.-Ztg. 34, 428 (1910); Lunge-Berl, „Chem.-techn. Untersuchungs-meth.“ T. 870 (1921).

Das Titrieren muß nach Lang derart erfolgen, daß man den Indikator erst ganz zuletzt zugeibt, oder zunächst mit der Lauge übersättigt, dann den Indikator zusetzt und mit Säure zurücktitriert.

Nach Webb und Taylor¹⁾ ist neben der titrimetrischen Bestimmung der Salpetersäure auch die Bestimmung des Stickstoffs im Nitrometer genau, wenn man Verluste durch Verdampfung vermeidet und die S. 214 erwähnten Korrekturen anbringt. Die Abweichungen von der Titration sollen bei Verwendung von 91- bis 92-facher Schwefelsäure 0,15 Proz. betragen, wenn man für die Löslichkeit des Stickoxyds in 10 cm³ der Säure 0,2 cm³ rechnet (s. auch S. 214).

Salpetrige Säure und Untersalpetersäure. Lunge und Bebie schreiben auf Grund ihrer Versuche einem Gehalt der Salpetersäure an niederen Stickoxyden keinen schädigenden Einfluß auf die damit hergestellte Nitrozellulose zu, doch gilt in der Technik ein solcher Gehalt, abgesehen von der wirtschaftlichen Minderwertigkeit der Säure, allgemein, und zwar bei Nitrozellulose hinsichtlich der Beständigkeit, bei Nitroglycerin auch bezüglich der Sicherheit der Fabrikation als schädlich. Früher entfernte man einfach die Hauptmenge der Stickoxyde durch einen Luftstrom, während heute für die Stickoxyde in allen Ländern Mindestgehalte vorgeschrieben sind.

Man prüft die Salpetersäure auf Stickoxyde nach Feldhaus²⁾ in der von Lunge und Marchlewski³⁾ angegebenen Ausführung: Zu 5 cm³ n/2-Permanganatlösung, die vorher mit dem 5fachen Volumen warmen Wassers (30 bis 40°) verdünnt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert worden sind, läßt man aus einer Bürette, deren Spitze knapp über der Oberfläche der Permanganatlösung gehalten wird, die Säure unter Umschütteln so lange zufließen, bis die rote Farbe eben verschwunden ist. Das Gewicht der verbrauchten Menge Säure berechnet man aus der Kubikzentimeteranzahl und dem spez. Gew. 1 cm³ n/2-Permanganatlösung entspricht 0,02302 g N₂O₄.

Bisweilen werden die niederen Stickstoffsäuren auch als N₂O₃ oder HNO₂ berechnet. In der starken Salpetersäure sind sie nach Marchlewski und nach Lunge im wesentlichen als N₂O₄ enthalten.

Nach Klemenč⁴⁾ soll die Schärfe der Bestimmung durch Titration in geschlossenem Kolben erhöht werden.

¹⁾ J. soc. chem. ind. 41, T. 362 (1922).

²⁾ Z. anal. Chem. 1, 425 (1862).

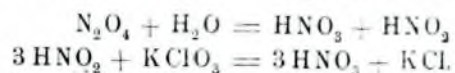
³⁾ Z. angew. Chem. 1892, S. 11; Schrimppf, Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 14, 238 (1919).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 61, 448 (1922).

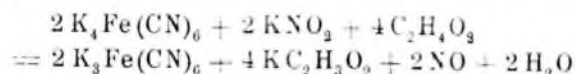


Archivo
Nacional
de Chile

Grützn¹⁾ bestimmt die niederen Stickstoffsäuren durch Einfließenlassen von 5 cm³ der Säure aus einer Pipette in $\frac{3}{4}$ l bewegtes Wasser, dem 50 cm³ n 10-Silbernitratlösung und 1 g Kaliumchlorat zugesetzt worden sind. Man läßt dann stehen, versetzt mit Ferriammoniumsulfat und titriert in bekannter Weise nach Volhard. Für die Berechnung gelten folgende Gleichungen:



Maderna und Coffetti²⁾ empfehlen zur Bestimmung der salpetrigen Säure die Reaktion mit Ferrocyanium und Essigsäure:



in der Ausführung von van Deventer³⁾ unter Zuhilfenahme des Nitrometers (s. S. 105 u. 211) oder — bei genauen Bestimmungen — des Apparats von Schulze-Tiemann (s. S. 218). Die Essigsäure wird zweckmäßig durch die nicht flüchtige Zitronensäure ersetzt. Man verwendet eine kalt gesättigte Lösung von Zitronensäure und reinem Ferrocyanium und rechnet im Nitrometer für einen Teilstrich Quecksilber 12 Teilstriche der wäßrigen Lösung.

Schließlich kann man zur Bestimmung der salpetrigen Säure der Salpetersäure auch Jodkalium zusetzen und das ausgeschiedene Jod mit Thio-sulfat titrieren, wenn man dafür sorgt, daß die Einwirkung von Luft durch Auskochen des Verdünnungswassers und Überleiten von Kohlendioxyd während des Titrierens ausgeschlossen ist.

Der **Glührückstand**, dessen Bestimmung deshalb angezeigt ist, weil die Salpetersäure nach Withrow⁴⁾ Natriumnitrat und -sulfat enthalten kann, die ein zu hohes spez. Gew. und — bei Natriumnitrat — auch einen zu hohen Salpetersäuregehalt vortäuschen, wird durch Verdampfen von etwa 40 g Säure in einer Platinschale auf dem Sandbad, Glühen und Wägen bestimmt.

Auf **Schwefelsäure** prüft man nach dem Abdampfen von 10 g Säure und Verdünnen durch Wasserzusatz mit Bariumchlorid. Nach Collins⁵⁾ dampft man nach Zusatz von sulfatfreiem Natriumkarbonat zur Trockne, setzt etwas Wasser zu, säuert mit Salzsäure an und prüft mit Bariumchloridlösung.

¹⁾ Arch. Pharm. 235, 241 (1897).

²⁾ Gazz. chim. ital. 37, I, 595 (1907).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 589 (1893).

⁴⁾ J. ind. eng. chem. 9, 771 (1917).

⁵⁾ Ebenda 13, 948 (1921).

Auf **Chloridion** prüft man nach dem Verdünnen von 50 cm³ Säure mit der gleichen Menge Wasser mit Silbernitrat; auf **Eisen** mit Rhodankalium. **Jod** gelangt häufig durch den Chilesalpeter in die Salpetersäure und ist als solches, sowie als Jodsäure darin enthalten. Nach White¹⁾ soll mit jodhaltiger Salpetersäure hergestelltes Nitroglycerin beim „Abel-test“ (s. S. 264) kürzere Zeit aushalten, und zwar wird die Prüfung bereits beeinflusst, wenn der Jodgehalt der Säure mehr als 0,005 % beträgt. Das Jod wird nach Stein²⁾ oder Hilger³⁾ durch Zusatz von Zinn (oder Zink) und Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, welche sich durch das Jod gelb bzw. violett färben, nachgewiesen. Stein und später auch Pieszczycki⁴⁾ halten dieses Verfahren für das beste.

An Stelle von Metallen und von Schwefelwasserstoff sind auch unterphosphorigsaures Natrium oder -Calcium sowie Ferrosulfat als Reduktionsmittel vorgeschlagen worden, während Beckurts den Nachweis des Jods nach Entfernung der niederen Oxyde durch Kochen und Verdünnen mit dem fünffachen Volumen ausgekochten Wassers mit luftfreier Jodkaliumstärke führt.

White bestimmt das Jod kolorimetrisch durch Vergleich mit einer 0,1 %igen Lösung in Schwefelkohlenstoff.

Nach Crawford⁵⁾ sollen in der Handelssalpetersäure organische Verunreinigungen vorkommen, die aus Tetranitromethan, Monochlortrinitromethan und Dichlor-dinitromethan, vielleicht auch Chlorpikrin bestehen, und die die Veranlassung sind, daß mit solcher Salpetersäure hergestelltes Nitroglycerin den Anforderungen der Abelschen Wärmeprobe (s. S. 264) nicht genügt. Die Verunreinigungen sollen sich in den ersten Fraktionen bei der Destillation der Mischsäure nachweisen lassen.

Über die Analyse von flüssigem **Stickstoffperoxyd** vgl. die Angaben von Sanfourche⁶⁾.

Schwefelsäure, H₂SO₄, Mol.-Gew. 98,08

Eigenschaften. Reines Schwefelsäuremonohydrat hat ein spez. Gew. von etwa 1,8356 (15°/4°); durch Zusatz von Wasser steigt es auf 1,8415, entsprechend einem Gehalt von 97,25 % Monohydrat, um

¹⁾ J. S. Afr. assoc. anal. Chem. 2, 7 (1919).

²⁾ Polyt. Zentralbl. 1858, S. 146.

³⁾ Arch. Pharm. 206, 391 (1875).

⁴⁾ Apoth.-Ztg. 8, 322 (1893).

⁵⁾ J. soc. chem. ind. 41, T. 321 (1922).

⁶⁾ Bull. soc. chim. [4] 31, 318 (1922).





Archivo
Nacional
de Chile

dann bei weiterem Wasserzusatz zu fallen. Das für Nitrierzwecke vorgeschriebene spez. Gew. von 1,840 entspricht einem Gehalt von 96 oder 98% Monohydrat.

Anforderungen. In den früheren deutschen Staatspulverfabriken wurde von der Schwefelsäure verlangt, daß der Gehalt an Arsen nicht mehr als 0,2%, der Glührückstand nicht mehr als 0,3% betragen durfte, Chlor dürfte nur in Spuren vorhanden sein. In manchen Fabriken sind nur Spuren von Arsen und höchstens 0,05% Glührückstand gestattet.

In Österreich sind nur Spuren von Verunreinigungen und höchstens 0,125% Glührückstand gestattet.

In England sind eine Mindestdichte von 1,842 bei 15,5° und ein Mindestgehalt von 96% Monohydrat vorgeschrieben.

In Frankreich soll die Schwefelsäure frei von Salpetersäure sein; der Gehalt an Monohydrat soll 92,3% (= 1,831 spez. Gew.) betragen; es dürfen ferner nur Spuren von Eisen (0,03%), höchstens 0,1% Arsen und 0,05% Trockenrückstand vorhanden sein.

Untersuchung. Auf Arsen prüft man qualitativ durch Zusatz von Kupfersulfatlösung und metallischem Zink in einem lose verschlossenen Glas und Nachweis des gebildeten Arsenwasserstoffs mit Silbernitratpapier, also nach modifizierter Guthzeitscher Probe (s. S. 13 und 71). Über einen besonderen Apparat vgl. Raichin-stein¹⁾. Auch die Bettendorffsche Arsenprobe ist unter gleichzeitiger Reduktion mit schwefliger Säure für den Arsen-nachweis brauchbar [Donath]²⁾, während Seybel und Wikander³⁾ das Arsen aus der auf ein spez. Gew. von 1,45 verdünnten Säure als schwerlösliches Arsenijodid mit Jodkalium ausfällen. Die letztere Methode haben Blattner und Brasseur⁴⁾ für quantitative Zwecke abgeändert. Die Methode gibt nach Pieters und Mannens⁵⁾ gute Werte.

An Stelle der Bettendorffschen Probe empfehlen Rupp und Muschiol salzsaure Calciumhypophosphitlösung im Verhältnis 2 cm³ Schwefelsäure, 2 cm³ Wasser und 3 cm³ Reagens. Es darf im siedenden Wasserbad innerhalb einer Viertelstunde keine Dunkel-färbung auftreten.

¹⁾ Trans. Scient. Inst. S. T. D. Papers on Chemistry 3, 183 (1929).

²⁾ Z. anal. Chem. 36, 665 (1897).

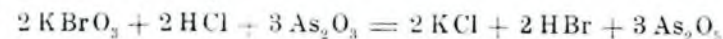
³⁾ Chem.-Ztg. 26, 50 (1902).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 28, 211 (1904); vgl. jedoch über Fehlerquellen Bres-sanin, Boll. chim. Farm. 50, 691 (1911); andererseits Nydegger u. Schaus, Bull. fédér. ind. chim. de Belg. 1923, S. 283.

⁵⁾ Chem. Weekbl. 26, 559 (1929).

Gewöhnlich wird die Bestimmung des Arsens derart vor-genommen, daß man in eine mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnte, genau gewogene Menge Säure, etwa 40 g, bei 70 bis 80° während 6 bis 8 Stunden Schwefelwasserstoff einleitet. Der Nieder-schlag wird abfiltriert und mit Ammoniak wieder in Lösung ge-bracht. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet, mit Schwefelkohlen-stoff gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Nach Mayr¹⁾ löst man das Sulfid in heißem Ammoniak, versetzt mit etwas Perhydrol und verdampft zur Trockne. Nach nochmaligem Lösen in Salzsäure und Destillieren unter Zusatz von Kaliumbromid und Hydrazinsulfat wird dann im Destillat das Arsen mit n 5-Kaliumbromatlösung und Methylorange unter Zugrunde-legung der Gleichung:



titriert.

Stepanow und Miklaschewski fällen das Arsen nach Reduktion in der mit Natriumchloridlösung versetzten Säurelösung durch Natriumbisulfid mit Hilfe von Schwefelwasserstoff. Das Sulfid wird mit Salzsäure und Kaliumchlorat wieder in Lösung gebracht und erneut mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Lunge bestimmt das Arsen titrimetrisch durch Reduktion der verd. Säure mit Schwefeldioxyd, Vertreiben des Gases mit Kohlen-säure, Neutralisieren mit Natriumkarbonat und wenig Bikarbonat und Titrieren mit n 10-Jodlösung und Stärke als Indikator. 1 cm³ Jodlösung entspricht 0,00495 g As₂O₃.

Zur genaueren quantitativen Bestimmung reduziert Kölsch²⁾ 25 cm³ Schwefelsäure nach Verdünnen mit 200 cm³ Wasser mit Kaliumjodid-Natriumsulfid und fällt heiß mit Natriumsulfid. Der Niederschlag wird in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd gelöst und als Magnesiumammoniumarseniat bestimmt.

Tarbell³⁾ führt dagegen das Arsen durch Behandeln mit Zink und Zinnchlorürlösung in Arsenwasserstoff über, leitet ihn durch eine Lösung von Jod in Gasolin, schüttelt mit einer gemessenen Menge Natriumarsenitlösung und titriert mit Jod zurück.

Eine sehr gut brauchbare Methode ist schließlich nach Wegnör⁴⁾ die von Mai und Hurt⁵⁾ angegebene elektrolytische.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 137, 328 (1924).

²⁾ Chem.-Ztg. 38, 5 (1914).

³⁾ J. ind. eng. chem. 6, 400 (1914).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 45, 290 (1921).

⁵⁾ Z. Nahr. Gen. M. 9, 193 (1905).



Archivo
Nacional
de Chile

Der dazu verwendete Apparat besteht aus einer U-Röhre, deren Schenkel durch Gummistopfen verschlossen sind. Die Säure wird mit Wasser zu etwa 12% verdünnt und kalt in die U-Röhre eingefüllt. Durch die Gummistopfen der beiden Schenkel führen Zuleitungsdrähte zu zwei Bleielektroden und ein Absperr- bzw. Ableitungsrohr. Als Stromquelle dient eine Akkumulatorenbatterie von 6 bis 8 Volt und 3 Amp. Der an der Kathode abgeschiedene Wasserstoff verbindet sich mit dem Arsen zu Arsenwasserstoff, der über mit Bleiazetatlösung getränkte Bimssteinstückchen und dann durch 10 cm³ n/100-Silbernitratlösung geleitet wird. Der Arsenwasserstoff scheidet Silber aus, das nach Beendigung des Versuches, der 2 bis 3 Stunden dauert und bei gutem Gang fast gar keiner Wartung bedarf, durch ein Asbestfilterchen filtriert wird. Rohr und Filter werden mit etwas Wasser ausgewaschen, und dann wird die unverbrauchte Silberlösung mit n/100-Rhodanammoniumlösung nach Volhard titriert. Es lassen sich so 0,1 bis 20 mg As₂O₃ bestimmen. Salpetersäure wirkt störend. 1 cm³ n/100-Silbernitratlösung = 0,1655 mg As₂O₃ bzw. 0,125 mg As.

Auf **Blei** prüft man durch Verdünnen mit Wasser und Zusatz des doppelten Volumens Alkohol, wobei das eventuell vorhandene Metall als Sulfat ausfällt.

Auf **Eisen** prüft man nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit Rhodankalium.

Selen erkennt man durch Grünfärbung bei Zusatz von Codeinphosphatlösung.

Der Nachweis von **Stickstoffsäuren** kann mit Diphenylamin geführt werden, und zwar nach der bei Diphenylamin (S. 164) angegebenen Ausführung. Für eine kolorimetrische Vergleichsprobe muß man eine absolut nitrit- und nitratfreie Schwefelsäure verwenden. Gegenwart von Selen wirkt störend, in diesem Falle muß mit Brucin geprüft werden. Die Bestimmung wird wie bei Mischsäure vorgenommen (s. S. 100). Der Nachweis von salpetriger und Untersalpetersäure geschieht mit Jodidstärke.

Schweflige Säure wird mit Jodstärke nachgewiesen und durch Titrieren mit Jod, wie bei rauchender Schwefelsäure (S. 97) bestimmt.

Auf **Gesamtsäure, Glührückstand und Chlor** wird wie bei Salpetersäure geprüft (s. auch Rauchende Schwefelsäure S. 97).

Wenn **Sulfate** (Blei- und Bariumsulfat) in nennenswerter Menge vorhanden sind, so erkennt man diese schon beim Verdünnen der Säure mit Wasser, da dann eine mehr oder weniger starke Trübung auftritt.

Rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum)

Eigenschaften. Der Hauptbestandteil der rauchenden Schwefelsäure ist die Pyroschwefelsäure, H₂S₂O₇, die man als eine Lösung von Schwefeltriöxyd in Schwefelsäuremonohydrat, H₂SO₄, auffassen kann. Die Zusammensetzung wird daher in Prozenten Anhydrid angegeben.

Der Aggregatzustand des Oleums schwankt je nach dem Gehalt an Anhydrid, und zwar sind die 0- bis 30%igen sowie auch die 56- bis 74%igen Säuren bei Zimmertemperatur flüssig; die übrigen sind fest und müssen vor der Untersuchung in lose verschlossenem Gefäß durch Wasser von etwa 30° möglichst vollständig aufgetaut werden. Man verwendet daher meist die flüssigen 20- oder 70%igen Säuren.

Anforderungen. Für den Gehalt und die Reinheit gelten in Deutschland dieselben Bedingungen wie für Schwefelsäure; in Frankreich dürfen (nach Buisson) 0,04% Eisen und 0,07% Verdampfungsrückstand vorhanden sein.

Untersuchung. Vor der **Probeentnahme** ist eine gute Durchmischung vorzunehmen.

Zum **Abwägen** der Säure muß man besondere Apparate anwenden. Am gebräuchlichsten ist die Kugelhahnpipette von Lunge-Rey¹⁾, die in Abb. 7 dargestellt ist und aus der eigentlichen Pipette *a* und der Schutzhülse *b* besteht. Die Pipette wird derartig gefüllt, daß man die Kugel durch Öffnen und Schließen der Hähne luftleer saugt und dann die Säure nach Eintauchen der Spitze und Öffnen des unteren Hahnes in einer Menge von etwa 2 g in die Kugel eintreten läßt. Die äußerlich anhaftende Säure wird durch Fließpapier entfernt und der Apparat nach Aufsetzen der Schutzhülse gewogen. Das Vermischen mit Wasser geschieht derart, daß man die Pipettenspitze in Wasser untertaucht und durch vorsichtiges Öffnen der Hähne die Säure in das Wasser einfließen läßt. Dies ist jedoch ohne Verlust nicht möglich, wenn die Säure über 70% Anhydrid enthält.

In diesem Falle kann man eine von Brewster²⁾ angegebene bajonettartige Glasröhre, die man innen etwas befeuchtet, zum Einbringen der Säure in das Wasser benutzen.



Abb. 7
Kugelhahnpipette
nach
Lunge-Rey

¹⁾ Z. angew. Chem. 1891, S. 165.

²⁾ J. am. chem. soc. 29, 1376 (1907).



Archivo
Nacional
de Chile

Man kann auch die Säure in einem dünnwandigen Kugelhörnchen (etwa 15 mm Durchmesser) mit eng ausgezogener Spitze abwägen. Man füllt das Röhren derart, daß man die Spitze in der Säure untertaucht und nun durch Erwärmen die Luft austreibt; beim Abkühlen tritt die Säure in die Kugel ein. Vor dem Wägen wird die Spitze zugeschmolzen.

Auch beiderseits in Kapillaren ausgezogene Kugelhörnchen können benutzt werden.

Das Vermischen mit Wasser geschieht bei den Kugelhörnchen derart, daß man sie in eine etwa bis zur Hälfte mit Wasser gefüllte Literflasche mit Glasstöpsel bringt und durch kräftiges Schütteln zertrümmert.

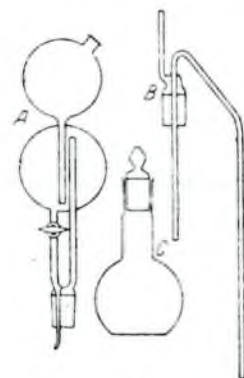


Abb. 8. Apparat zur Ozeumanalyse nach Bosshard

Bosshard¹⁾ verwendet zur Vermeidung von Verlusten einen Apparat, der mit einem mit Wasser gefüllten Kugelhörnchen versehen ist (vgl. Abb. 8).

Festes Anhydrid wägt man in einem verschlossenen Glas²⁾ in größerer Menge (50 g) ab und verdünnt es vor der Untersuchung mit Schwefelsäure von genau bekanntem Gehalt so, daß man etwa 70%iges Oleum erhält.

Als Glasgefäß verwenden Clar und Gailer³⁾ ein 58 mm hohes und 17 mm weites Glasfläschchen mit hohlem Stöpsel, in den angefeuchtete Glaswolle eingebracht wird und dessen obere Öffnung mit einem kleinen Glasstopfen verschlossen werden kann. Man wägt 2 bis 3 g des geschmolzenen Anhydrids ab und läßt das Fläschchen nach Befestigung des Stopfens durch einen dünnen Platindraht in einen 2-l-Kolben mit 500 cm³ Wasser gleiten.

Einfach zu handhaben ist auch die von Winkler angegebene Hahnröhre.

Einen anderen Apparat, in dem das Abwägen und das Mischen bequem und ohne Verluste vorgenommen werden kann, hat Finch⁴⁾ beschrieben. Der Apparat ist von Vernon etwas abgeändert worden.

Über die Anwendung von Säurepipette von Berl vgl. S. 88.

¹⁾ Helv. chim. acta 7, 330 (1924).

²⁾ Über eine zweckmäßige Ausführung vgl. Hoel, J. am. chem. soc. 29, 785 (1907).

³⁾ Chem. Ind. 1, 251 (1881).

⁴⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 5, 167 (1910).

Bei der Bestimmung des **Gesamtsäuregehaltes**, der gewöhnlich durch Titrieren wie bei Salpetersäure, nach Knorr¹⁾ besser gewichtsanalytisch oder nach Vorschlag von Curtis und Miles²⁾ nach dem Verfahren von Howard (s. S. 99) aus der Wärmersteigerung beim Vermischen mit Schwefelsäure ermittelt wird, ist zu berücksichtigen, daß das jetzt ausschließlich nach dem Kontaktverfahren hergestellte Oleum **schweflige Säure** enthält. Man muß daher den Gehalt an dieser durch Titration mit n 10-Jodlösung bestimmen und den der verbrauchten Jodlösung äquivalenten Betrag an Lauge abziehen. Es entspricht dabei 1 cm³ n 10-Jod 0,05 cm³ n-Lauge, wenn man Methylorange verwendet, oder 0,003203 g SO₂. Man zieht die für SO₂ errechneten cm³ n-Lauge von den verbrauchten gesamten cm³ Lauge ab und rechnet die so erhaltenen cm³ durch Multiplikation mit 0,049 045 in Gramme H₂SO₄ um.

Statt die schweflige Säure mit Jod zu bestimmen, kann man auch nach Kedesdy³⁾ mit n 10-Natronlauge und Methylorange bis zur Gelbfärbung titrieren, es befindet sich dann in der Lösung neben Sulfat Bisulfit. Durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd wird dann das Bisulfit in Sulfat und freie Schwefelsäure übergeführt, und nunmehr bis zur erneuten Gelbfärbung mit n 10-Natronlauge weiter titriert. Die zuletzt erforderliche Menge Lauge entspricht dann der Hälfte der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure. Man braucht somit nur eine Normallösung zur Bestimmung der Gesamt- und schwefligen Säure.

Sander⁴⁾ bestätigt diese Art der Analyse als brauchbar, hält aber eine von ihm angegebene Methode für zweckmäßiger, weil dabei der Indikator entbehrlich wird und auch stark gefärbte Säuregemische titriert werden können. Es wird hiernach zuerst in einer Probe die schweflige Säure mit Jodlösung titriert und in einer zweiten die Gesamtsäure unter Zusatz von Jodid-Jodat und Zurücktitrieren mit Thiosulfat.

Bei technischer Säure, die auch selenige Säure und Arsenoxyd enthält, vertreibt man nach Ditz und Kenhäuser⁵⁾, nach Verdünnung auf 100%ige Säure die schweflige Säure mit Kohlendioxyd, was höchstens 6 Stunden in Anspruch nimmt, und fängt das Gas im Lunge'schen Zehnkugelrohr in Jodlösung auf.

Will man den Gehalt der Säure an Anhydrid berechnen, so zieht man zunächst die gefundene Gewichtsmenge SO₂ vom Substanz-

¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 1262 (1912).

²⁾ J. soc. chem. ind. 39, T. 64 (1920).

³⁾ Chem.-Ztg. 38, 601 (1914).

⁴⁾ Ebenda 38, 1057 (1914).

⁵⁾ Z. anal. Chem. 64, 28 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

gewicht ab und erhält so das Gewicht von H_2SO_4 und SO_3 zusammen. Wenn man dann das Gesamtalkali (nach Abzug des für SO_2 verbrauchten) auf SO_3 umrechnet, durch Multiplikation der cm^3 mit 0,04003, und den so erhaltenen Wert von dem gemeinsamen Gewicht von H_2SO_4 und SO_3 abzieht, so entspricht die erhaltene Differenz dem vorhandenen Wasser. Multipliziert man dann die Gewichtsmenge Wasser mit 4,444, so erhält man die Menge SO_3 , die als H_2SO_4 , und somit auch diejenige Menge, die als SO_3 vorhanden ist.

Zur schnellen Feststellung des SO_3 -Gehaltes benutzt man auch die Methode von Setlik¹⁾, die darauf beruht, daß anhydridhaltige Schwefelsäure an der Luft raucht. Man läßt so lange Wasser vorsichtig (unter ständigem Umschütteln) zufließen, bis das Rauchen aufhört, und zwar entsprechen bei einer Einwaage von 100 g Oleum 9 cm^3 Wasser 40 % freiem Anhydrid.

Ist viel (auf dem Sandbad ohne Glühen zu bestimmender) Verdampfungsrückstand vorhanden, so muß man auch diesen berücksichtigen und sein Gewicht (zusammen mit dem Gewicht des SO_2) vom Substanzgewicht abziehen.

Für den Nachweis der Stickstoffsäuren mit Diphenylamin (s. S. 94) ist zu beachten, daß bei einem Gehalt von 20 % Anhydrid an und für sich schon eine Oxydation und damit Blaufärbung hervorgerufen wird. Die Säure muß also bei höherem Anhydridgehalt vorher verdünnt werden. Die Diphenylaminreaktion kann somit auch zur Feststellung des angenäherten Gehaltes an Anhydrid dienen.

Mischsäure

Anforderungen. Die Mischsäure wird von den meisten Fabriken entweder als wasserhaltige oder wasserfreie Säure bezogen. Die Mischsäure muß klar sein²⁾ und darf nur 0,15 % Arsen, 0,5 % N_2O_4 , in England 1,3 % salpetrige Säure, 0,3 % (Österreich 0,5 %) Glührückstand und nur Spuren von Chlor enthalten.

Untersuchung. Den Wassergehalt ermittelt man gewöhnlich indirekt durch Feststellung des Gehaltes an Salpetersäure- und Schwefelsäuremonohydrat, doch ist neuerdings von Berl und von Boltens Stern³⁾ auch eine direkte Methode angegeben worden,

¹⁾ Chem.-Ztg. 13, 1670 (1889). Über eine Abänderung dieser Methode vgl. Rabe, ebenda 25, 345 (1901) (Titrieren mit starker Schwefelsäure).

²⁾ Nach Nathan und Rintoul [J. soc. chem. ind. 27, 193 (1908)] scheidet sich in einer trüben Mischsäure das Nitroglyzerin schwer ab. Man läßt deshalb die Mischsäure in großen Behältern einige Tage vor der Nitrierung stehen.

³⁾ Z. angew. Chem. 34, 19 (1921).

die der Oleumanalyse von Howard nachgebildet ist und folgendermaßen beschrieben wird:

Die Apparatur besteht aus einem zylindrischen Dewargefäß *A* (Abb. 9) von mindestens 40 mm Durchmesser und 400 mm Höhe, das zwecks guter Isolierung in einen Kasten mit Kieselgur, Baumwolle oder dergleichen eingepackt ist. Das Gefäß wird mit einem paraffinierten Kork oder besser mit einem eingeschlifften Glasstopfen verschlossen. Dieser hat vier Bohrungen, eine für das Thermometer *T*, eine zweite für das Einlaufrohr *B* der Mischsäure und zwei für den Rührer *R*. Das Thermometer soll in $1/100^\circ C$ eingeteilt sein, einen Meßbereich von 0 bis 50° besitzen und mindestens bis zur Hälfte in die Flüssigkeit hineinreichen. Die Mischsäure läßt man aus einer Burette mit möglichst feiner Spitze durch das Einlaufrohr in das Gefäß einfließen. Das Einlaufrohr, das oben etwas aus dem Korken herausragt, ist nach unten kapillar ausgezogen und taucht einige Millimeter in das Wasser ein. Der Rührer besteht aus zwei Aluminium- oder Glasplättchen, die für das Thermometer und die Einlaufkapillare Aussparungen haben und durch zwei Glasstäbe miteinander starr verbunden sind. Um jede Reibung innerhalb der Apparatur zu vermeiden, erhält der Rührer durch den Kork hindurch doppelte Führung. Der Antrieb des Rührwerks geschieht durch einen kleinen Motor (Tourenzahl 60 bis 80 min). Es ist darauf zu achten, daß der Rührer die Flüssigkeit rasch und gut durchmischt.

Die Arbeitsweise ist folgende: Man füllt mit einer Pipette 200 cm^3 Wasser von etwa 14 bis 15° in das Dewargefäß *A* ein, setzt die Apparatur zusammen und stellt das Rührwerk an. Nach 3 bis 4 Min. kann der Versuch beginnen. Dieser wird genau durchgeführt wie bei der Heizwertbestimmung mit der Berthelot-Mahler'schen Bombe. Ist der Temperaturgang des Wassers konstant, so gibt man aus der Burette 20 cm^3 der zu bestimmenden Säure, die ungefähr dieselbe Temperatur wie das Wasser haben soll, langsam zu, und zwar so, daß die Einlaufzeit der Säure stets dieselbe ist (z. B. 60 Sek.). Nunmehr wird das Thermometer wieder von Minute zu Minute abgelesen, bis der Temperaturgang konstant ist. Die Berechnung des Temperaturunterschiedes geschieht in der gleichen Weise wie bei der Heizwertbestimmung. Um aus dem erhaltenen Wert den Wassergehalt festzustellen, muß man sich vorher eine

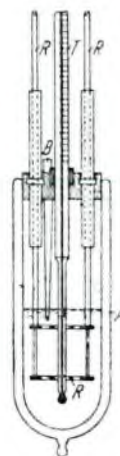


Abb. 9
Apparat zur
Bestimmung
des
Wassergehaltes
in Mischsäure



Archivo
Nacional
de Chile

Eichkurve herstellen. Dies geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man von einer möglichst nitrosfreien Säure, die mehrmals genau analysiert ist, ausgeht. Durch Verdünnen einer genau gewogenen Menge dieser Säure mit bekannten Wassermengen stellt man sich Säuren von verschiedenem Wassergehalt her, bei denen das relative Säureverhältnis konstant bleibt. (Kontrolle einiger Proben durch Analyse.) Nunmehr werden mit diesen einzelnen Proben Messungen in genau derselben Weise, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die ermittelten Temperaturpunkte werden in ein Koordinatensystem, auf dessen Ordinate die Celsiusgrade, auf dessen Abszisse der Wassergehalt in Prozenten aufgetragen ist, eingetragen und durch eine Kurve miteinander verbunden. Aus dieser Eichkurve lassen sich dann die Werte für die Einzelversuche direkt ablesen.

Die Methode liefert nur dann brauchbare Werte, wenn das relative Verhältnis von $H_2SO_4 : HNO_3$ sich nicht stark ändert, was im allgemeinen bei technischen Säuren auch nicht der Fall ist. Man stellt sich zweckmäßig eine Eichkurve für Ausgangssäuren und für Abgangssäuren her. Der Nitroseegehalt der Säuren ist in der Weise zu berücksichtigen, daß für je 1% des gefundenen N_2O_3 von dem gefundenen Wassergehalt 1% in Abzug zu bringen ist. Ein Gehalt an organischer Substanz beeinflusst die Resultate nicht. Es kommt bei der Durchführung der Wasserbestimmung nach dieser Methode darauf an, daß die einmal eingeschlagene Arbeitsweise bei allen Versuchen möglichst genau eingehalten wird, weil sonst erhebliche Fehler auftreten können.

Die **Salpetersäure** wird indirekt durch Titrieren vor und nach wiederholtem Abdampfen einer in der oben genannten Kugelhahnpipette abgewogenen Menge (3 bis 4 g) Mischsäure mit Wasser (zur Zersetzung der vorhandenen Nitrosylschwefelsäure) auf dem Wasserbade aus der Differenz unter Abzug des **Untersalpetersäuregehalts** bestimmt (**Griesheimer** Abbrauchmethode).

Zur raschen Verdampfung der Salpetersäure hat **Wenikow**¹⁾ die Verwendung eines doppelhalsigen Kolbens, durch dessen einen Hals Luft gesaugt wird, empfohlen.

Der nicht verdampfbare titrierte Rest wird auf **Schwefelsäuremonohydrat** berechnet, das in besonderen Fällen zur Kontrolle gravimetrisch (als Bariumsulfat) bestimmt werden kann. Die **Untersalpetersäure** wird hier gleichfalls als N_2O_4 berechnet, trotzdem sie wahrscheinlich zum größten Teil als Nitrosylschwefelsäure $SO_2 \cdot (OH) \cdot (ONO)$ vorhanden ist.

¹⁾ J. chem. ind. russ. 6, 533 (1929).

Manchmal wird auch auf Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) umgerechnet (Österreich) und der gefundene Wert für Gesamtsalpetersäureanhydrid in Abzug gebracht. In England berechnet man die Stickoxyde als HNO_2 .

Bei der Berechnung aus der Gesamtazidität entsprechen einem cm^3 n-Natronlauge 0,04904 g H_2SO_4 und 0,04604 g N_2O_4 . Der Gewichtsunterschied multipliziert mit 0,06305 ergibt die Salpetersäure.

Besondere Methoden. a) **Salpetersäure.** Zur Kontrolle ermittelt man den Salpetersäuregehalt direkt mit dem **Lunge** sehen Nitrometer (S. 105 u. 211 ff.) ebenfalls nach Abzug der **Untersalpetersäure** oder nach **Schlösing**, die Schwefelsäure aus der Gesamtazidität nach Abzug der mit dem Nitrometer gefundenen Stickstoffsäuren. In Amerika wird nach **Pitman** die Untersuchung auf Salpetersäuregehalt gleichfalls im Nitrometer vorgenommen. Auch die Nitronmethode von **Busch** (s. unter Natronsalpeter) läßt sich in bestimmten Fällen mit Vorteil für die Analyse der Mischsäure gebrauchen¹⁾, und weiter empfehlen **Bowman** und **Scott** die S. 86 beschriebene Methode der Titration mit Ferrosulfat.

Eine maÑanalytische, mit einfachen Hilfsmitteln auszuführende direkte Bestimmungsmethode für Salpetersäure ist von **Finch** angegeben worden. Sie beruht auf der Ausfällung der Schwefelsäure mit überschüssigem Bariumkarbonat oder titrierter Barytlauge (wobei man zugleich die Gesamtazidität bestimmt), Umsetzung des (unter Zuhilfenahme eines aus eingeweichem Filtrierpapier hergestellten Zellulosebauschs) abfiltrierten gelösten Bariumnitrats mit titrierter Sodalösung und Zurücktitrieren der Soda nach Filtrierung. Ein Gehalt an **Untersalpetersäure** ist als salpetrige Säure zu berechnen und in Abrechnung zu bringen.

Weiter hat **Finch**²⁾ auch die **Wildensteinsche** Schwefelsäure-Titrationsmethode³⁾ für die direkte Bestimmung der Salpetersäure abgeändert. Er titriert zunächst die Gesamtazidität mit n 10-Bariumhydroxyd und Phenolphthalein, erhitzt, filtriert den Bariumsulfatniederschlag ab, wäscht aus und titriert in siedender Lösung mit n 5-Kaliumchromat. Ein etwa vorhandener Stickoxydgehalt ist durch Titration mit Permanganat zu bestimmen und als salpetrige Säure abzuziehen.

Am besten aber eignet sich nach **Berl** und **von Boltens** zur Bestimmung der Salpetersäure die Stickstoffbestim-

¹⁾ Vgl. **Lunge** u. **Berl**, Z. angew. Chem. 18, 1685 (1905), und **Busch** u. **Schneider**, Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 1, 233 (1906).

²⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 7, 337 (1912).

³⁾ Z. anal. Chem. 1, 323 (1862).



Archivo
Nacional
de Chile

mungsmethode von Arnd (s. S. 86), da die Bestimmung unmittelbar in der bei der Ermittlung der Gesamtazidität übrig bleibenden neutralen Lösung als Ammoniak vorgenommen werden kann. Sie wird folgendermaßen ausgeführt:

Man gibt zu der neutralisierten Lösung (aus 2 g Mischsäure) 50 cm³ einer Lösung von 20 g Magnesiumchlorid in 100 g Wasser und 5 g Kupfermagnesiumlegierung, nachdem man vorher mit Wasser auf 400 bis 500 cm³ aufgefüllt hat. Der Kolbeninhalt wird abdestilliert, bis das Volumen der Flüssigkeit noch etwa 150 bis 200 cm³ beträgt, das Ammoniak in n-Salpeter- oder Schwefelsäure bzw. Borsäure aufgefangen und der Überschuß der Säure mit n-Lauge zurücktitriert, bzw. das Ammoniak mit n-Salpetersäure neutralisiert.

Jones¹⁾, der die Nitrometermethode bei Anwesenheit von Eisenverbindungen für ungenau hält, empfiehlt eine verbesserte Devarda-Methode, die auch Loriette und Jovinet²⁾ verwenden.

b) Schwefelsäure. Neben der bereits genannten gewichtsanalytischen Bestimmung läßt sich die Schwefelsäure auch maßanalytisch in der abgerauchten Säure mit der Wildensteinschen Methode bestimmen: Man nimmt 10 cm³ Säure, erhitzt auf 130° im Ölbad bis zum Auftreten roter Dämpfe, zersetzt die niederen Stickstoffsäuren durch allmählichen Zusatz von 2 cm³ Ammonchloridlösung, verdünnt auf 1 l, fällt aus 25 cm³ der Lösung die Schwefelsäure mit titrierter salzsaurem Bariumchloridlösung und den Überschuß mit schwach alkalischer Kaliumchromatlösung aus und bestimmt das nicht gefällte Chromat auf jodometrischem Wege.

Der von Marquoyrol und Loriette³⁾ ausgearbeitete Analysengang ist folgender:

1. Mit Hilfe einer titrierten Kalilauge bestimmt man die Gesamtazidität der Mischsäure *A*, ausgedrückt in Grammen H₂SO₄ für 100 g Mischsäure, mit Hilfe von Methylrot als Indikator.

2. Die salpetrige Säure ermittelt man mit titrierter Permanganatlösung. Es sei *p* die Grammzahl N₂O₄, die in 100 g Mischsäure enthalten sind.

3. Durch eine Nitrometeranalyse stellt man die Zahl (*n*) cm³ Stickoxyd bei 0° und 760 mm fest, die aus 100 g Mischsäure entwickelt werden.

¹⁾ J. ind. eng. chem. 17, 144 (1925).

²⁾ Mem. poudr. 22, 174 (1926).

³⁾ Mem. poudr. 18, 81 (1921); vgl. auch ebenda 21, 380 (1924).

Aus den so erhaltenen Werten berechnet man die Zusammensetzung der Mischsäure folgendermaßen: Es seien

$$\begin{array}{l} S \text{ die Anzahl Gramme H}_2\text{SO}_4 \text{ in 100 g Mischsäure} \\ N \text{ " " " HNO}_3 \text{ " 100 g " " " } \end{array}$$

[1 Mol HNO₃ (63 g) ist in bezug auf Azidität gleich $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ (49 g), also sind

$$N \text{ g HNO}_3 \text{ gleich } \left(N \cdot \frac{49}{63} \right) \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{].}$$

In Gegenwart von Wasser hat man:



d.h. die Azidität eines Moleküls N₂O₄ ist gleich derjenigen eines Moleküls H₂SO₄. Hinsichtlich der Azidität sind also *p* g N₂O₄ gleich $\left(p \cdot \frac{98}{92} \right)$ g H₂SO₄.

Es gilt also:

$$A = S + N \cdot \frac{49}{63} + p \cdot \frac{98}{92} \quad (1)$$

Ein Molekül HNO₃ (63 g) liefert 22340 cm³ NO (gemessen bei 0° und 760 mm).

Ein Molekül N₂O₄ (92 g) liefert 22340 · 2 cm³ NO (gemessen bei 0° und 760 mm).

Es geben daher *N* g HNO₃ und *p* g N₂O₄

$$\left(\frac{22340 \cdot N}{63} + \frac{22340 \cdot 2 \cdot p}{92} \right) \text{ cm}^3 = 22340 \left(\frac{N}{63} + \frac{2p}{92} \right) \text{ cm}^3 \text{ NO.}$$

und es ist somit

$$n = 22340 \left(\frac{N}{63} + \frac{2p}{92} \right) \quad (2)$$

p ist unmittelbar bestimmt worden. Die Gleichung (2) liefert *N* und die Gleichung (1) gibt *S*. Die Differenz 100 — *S* — *N* — *p* entspricht dem Gehalt an Wasser in 100 g der Mischsäure. Im übrigen siehe auch nachstehend unter „Abgangssäure“.

Corvazier¹⁾ schlägt für die Untersuchung der Mischsäure die Prüfung auf elektrische Leitfähigkeit im Anschluß an die Ermittlung des Gesamt-titers mit Barytlösung vor. Er hat gefunden, daß bei allmählicher Zufügung von eingestellter Sodalösung die Leitfähigkeit erst fällt und dann in dem Augenblick wieder zu steigen beginnt, wenn alles Bariumnitrat in Bariumkarbonat umgewandelt ist.

Zwei weitere elektrometrische Methoden zur Analyse von Nitriersäure haben Müller und Kogert²⁾ beschrieben. Sie bestimmen entweder die Gesamtsäure titrimetrisch mit Natronlauge, und in der neutralisierten Lösung die Schwefelsäure konduktometrisch mit Bleinitratlösung; oder sie ermitteln die Gesamtsäure

¹⁾ Mon. scient. [5] 2, 322 (1912).

²⁾ Z. anorg. Chem. 188, 60 (1930).



Archivo
Nacional
de Chile

(wie oben beschrieben) und bestimmen die Schwefelsäure nach Zusatz einer bestimmten Menge eingestellter Bleinitratlösung und Absetzen des ausgeschiedenen Bleisulfats potentiometrisch mit Hilfe von Kaliumferrocyanidlösung.

Zur Bestimmung des Arsens wendet man dieselbe Methode wie bei Schwefelsäure (s. S. 92 bis 94) an, doch ist die Säure vorher durch mehrmaliges Abdampfen unter Wasserzusatz von Salpetersäure zu befreien und zu filtrieren.

Abgangssäure

Beschaffenheit. Die beim Nitrierprozeß zurückbleibende Abgangs- oder Abfallsäure muß genau untersucht werden, sei es, daß die Säure wie bei der Nitrozellulosefabrikation nach Auffrischen mit neuer Säure wieder verwendet wird, sei es, daß sie zur Zersetzung des Natronsalpeters bei der Salpetersäureherstellung dient oder zur Gewinnung der nitrosen Gase „denitriert“ wird. Auch bei der Nitroglyzerinfabrikation wird die gebrauchte Säure in der Regel denitriert, doch sind neuerdings auch Verfahren zum Wiederauffrischen vorgeschlagen worden.

Die Abgangssäure enthält gegenüber der Ausgangssäure einen Mindergehalt an Salpetersäure und einen Mehrgehalt an Wasser, außerdem geringe Mengen der Nitrierprodukte und anorganische Sulfate. Von den Verunreinigungen sammeln sich die Sulfate im Schlamm an, während die Schießwollteilchen suspendiert und das Nitroglyzerin sowie andere Nitrierprodukte, das nicht nitrierte oder aus dem Nitroglyzerin zurückgebildete Glyzerin (als Sulfosäureester) und organische Säuren je nach der Temperatur und dem Wassergehalt darin gelöst sind oder sich auf der Oberfläche abscheiden. Nach *Marquoyrol*¹⁾ verändert sich der chemische Zustand der in den Abgangssäuren gelösten Nitrozellulose. Es tritt im Laufe der Zeit eine Denitrierung ein, die mit einer Abscheidung der gelösten Teile Hand in Hand geht.

Untersuchung. Die Untersuchung der Abgangssäure macht im Gegensatz zur frischen Mischsäure wegen der vorhandenen organischen Stoffe besondere Schwierigkeit. Diese Stoffe sind, wie aus vorstehenden Ausführungen hervorgeht, verschieden schwer oxydierbar, so daß die Behandlung mit Permanganat unsichere Werte gibt.

Vor der Untersuchung läßt man absitzen und filtriert die suspendierten Teilchen über Glaswolle ab. Die Untersuchung selbst ge-

¹⁾ Mém. poudr. 21, 385 (1924).

schieht wie bei Mischsäure auf **Salpeter-** und **Schwefelsäuremonohydrat** und **Untersalpetersäure**. Bei der Bestimmung der Salpetersäure empfiehlt sich wegen der vorhandenen organischen Bestandteile die Verwendung des Nitrometers.

*Graire*¹⁾ hält bei der Untersuchung stickoxydhaltiger Schwefelsäure die Bestimmung des Stickstoffs nach *Schlösing* oder die Titrierung mit Kaliumpermanganat oder Ferrosulfat für zuverlässiger als mit dem Nitrometer.

In Nitroglyzerinabgangssäuren bestimmt man das bis zu 4% gelöste und zum Teil auf der Oberfläche sich ansammelnde **Nitroglyzerin** nach dem Verdünnen mit Wasser (unter Vermeidung der Erwärmung) und Neutralisieren der Säure mit Soda durch Ausschütteln mit Äther oder Chloroform und vorsichtiges Eindampfen. Ein direktes Ausschütteln der Säure mit Chloroform, wie *Lemaître* dies angibt, ist nicht angängig, da sich während des Ausschüttelns die Gleichgewichtsverhältnisse ändern.

Der Nitroglyzerin Gehalt muß bei der Berechnung der Salpetersäure aus dem im Nitrometer gefundenen Stickstoffgehalt berücksichtigt werden.

Nach *Finch* ist die von ihm für Salpetersäure abgeänderte *Wildensteinsche* Titrationsmethode (s. S. 101) zur direkten Bestimmung der Salpetersäure in der nitroglyzerinhaltigen Abgangssäure gut brauchbar, da die Ergebnisse durch die Anwesenheit des Nitroglyzerins nicht beeinflusst werden. Dagegen liefert die Titrierung des Bariumnitrats mit Soda in diesem Falle ungenaue Werte.

Die Gesamtmenge der organischen Substanz läßt sich nach *Michel*²⁾ durch Messen der bei der Oxydation mit Permanganat [nach *Carrière* und *Guibert*³⁾ mit Chromschwefelsäure] gebildeten Kohlensäure bestimmen.

Michel hat für diese Untersuchung einen einfachen Apparat beschrieben.

Coffetti und *Maderna*⁴⁾ halten es wegen der vorhandenen organischen Substanzen nicht für angängig, die Stickoxyde in der Abgangssäure mit Permanganat zu bestimmen, sie nehmen daher die Bestimmung nach dem Neutralisieren der Säure nach der oben (unter Salpetersäure) angegebenen Methode mit Ferrocyankalium und Zitronensäure vor. Das Neutralisieren muß mit Soda geschehen, da durch Natronlauge ein Teil der salpetrigen Säure in Salpetersäure und flüchtiges Stickoxyd umgewandelt wird.

¹⁾ Compt. rend. 177, 821 (1923).

²⁾ Chem.-Ztg. 33, 1210 (1910).

³⁾ Mém. poudr. 23, 29 (1928).

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 37, II, 13 (1907).



Archivo
Nacional
de Chile

Auch nach Chandelon¹⁾ ist die direkte Titrierung der Stickoxyde mit Permanganat für die Untersuchung der Kollodiumwoll-Abgangssäure nicht anwendbar, da bei der Nitrierung bei 40° ein Teil der Zellulose, wahrscheinlich unter Bildung von Oxalsäure, zerstört wird. Man ist daher gezwungen, eine Korrektur dadurch anzubringen, daß man in einem Teil der Säure die salpetrige Säure durch Überführen in Ammoniumnitrit und Kochen zerstört und die angesäuerte Flüssigkeit bei 40° mit Kaliumpermanganat titriert.

Marqueyrol²⁾ gelang es jedoch nicht, Oxalsäure in derartigen Abgangssäuren in nennenswerter Menge nachzuweisen, wenigstens fand er keinen Unterschied bei der Titration mit Methylorange und Phenolphthalein, von denen nur das letztere auf organische Säuren anspricht.

Raschig³⁾ bestimmt die salpetrige Säure für sich neben organischer Substanz durch Titration des aus Jodkalium in einer Kohlendioxydatmosphäre frei gemachten Jods mit Thiosulfat.

Nach Webb⁴⁾ erstreckt sich die Analyse der Nitroglyzerin-Abfallsäure auf die Bestimmung von Schwefelsäure, Gesamtstickstoff, salpetrige Säure und organischen Stoffen. Zur Bestimmung von Schwefelsäure wird eine Probe bei 125° im Chlorcalciumbad 20 Min. lang unter Durchleiten von Dampf von Salpetersäure befreit, Die zurückbleibende Lösung enthält Schwefelsäure und Oxalsäure. Letztere wird zunächst durch Titrieren mit Kaliumpermanganatlösung bei 60° bestimmt, anschließend wird die Schwefelsäure mit Natriumhydroxydlösung nach Zusatz von 1 cm³ Wasserstoffperoxyd (3%) für je 5 cm³ vorher verbrauchtes Kaliumpermanganat ermittelt. Als Indikator dient Methylrot. Der Zusatz von Wasserstoffperoxyd hat den Zweck, die den Endpunkt der Titration verschleiernenden organischen Stoffe zu zerstören. Die bei der Oxydation der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat verbrauchte Schwefelsäure wird aus der zugegebenen Kaliumpermanganatlösung berechnet und zu der alkalimetrisch bestimmten Schwefelsäure addiert. — Der Gesamtstickstoff wird im Nitrometer bestimmt und als Salpetersäure berechnet. — Salpetrige Säure kann, da in Nitroglyzerinabfallsäuren leicht oxydierbare organische Stoffe meist abwesend sind, durch Titrieren mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt werden. — Die organischen Stoffe (Nitroglyzerin) werden durch Erwärmen mit Kaliumbichromat-

¹⁾ Bull. soc. chim. Belg. 28, 58 (1914).

²⁾ Mém. poudr. 21, 380 (1924).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 3911 (1905); vgl. auch Toussaint, Z. angew. Chem. 34, 102 (1921).

⁴⁾ J. South African chem. Inst. 10, 13 (1927).

lösung oxydiert. Der Überschuß an Kaliumbichromat wird nach Zusatz von Jodkalium mit Thiosulfatlösung festgestellt.

Auf ähnliche Weise analysiert Young¹⁾ Nitroglyzerinabfallsäure.

Für die Bestimmung der organischen Substanz neben salpetriger Säure haben Berl und von Boltenstern folgenden Analysengang mit anschließender Berechnung vorgeschlagen:

1. Bestimmung der organischen Substanz und der salpetrigen Säure gemeinsam

a) Gesámtoxydable organische Substanz und salpetrige Säure:

Man läßt die Säure in verdünnte überschüssige n/2-Permanganatlösung einlaufen, erhitzt kurze Zeit zum Sieden, läßt hierauf vollständig erkalten und titriert den Permanganatüberschuß zweckmäßigerweise nach Zusatz von Kaliumjodid nach Volhard zurück. Der Permanganatverbrauch (c cm³ n/2-KMnO₄ für 1 g Mischsäure) ergibt die gesamte oxydable Substanz, d. h. gesamtorganische Substanz und salpetrige Säure.

b) Leichtoxydable organische Substanz und salpetrige Säure:

Die Mischsäure wird mit Permanganat bei 40 bis 45° titriert (c_1 cm³ n/2-KMnO₄ für 1 g Mischsäure).

2. Bestimmung der organischen Substanz allein

Man versetzt das Säuregemisch (etwa 5 g) nach erfolgter Verdünnung mit 200 cm³ Wasser und etwa 3 bis 5 g chloridfreiem Ammoniumsulfat oder Harnstoff, erhitzt zum Sieden und erhält 10 Min. im Kochen. Wird nunmehr mit überschüssigem n/2-Permanganat 5 Min. gekocht und der Überschuß, wie oben, zurücktitriert, so ergibt der Verbrauch an Permanganat die gesamte organische Substanz allein (d cm³ KMnO₄ für 1 g Mischsäure).

Aus den drei Bestimmungen (1 a, 1 b und 2) ergibt sich der Permanganatverbrauch für salpetrige Säure, leichtoxydable organische Substanz und schweroxydable organische Substanz für 1 g Mischsäure wie folgt:

Salpetrige Säure aus 1 a und 2: zu $c - d$ cm³ n/2-Permanganat,

leicht oxydable organische Substanz aus 1 b, 1 a und 2 zu: $d_1 = c_1 - (c - d)$ cm³ n/2-Permanganat,

schwer oxydable organische Substanz aus 1 und 2 zu: $d_2 = c - c_1$ cm³ n/2-Permanganat.

¹⁾ J. soc. chem. ind. 47, T. 126 (1928).



Archivo
Nacional
de Chile

Die leicht oxydable Substanz wird als Oxalsäure $(\text{COOH})_2$, die schwer oxydable als Zellulosesubstanz $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ (s. S. 106) berechnet.

3. Verschiedene Berechnungsmethoden für Mischsäureanalysen

Sind nun für 1 g Mischsäure gefunden:

Gesamtazidität: a cm³ n-Lauge (s. S. 87),

Gesamtstickstoffsäuren: b_1 cm³ n-Säure nach Arnd (s. S. 102) oder

b cm³ NO (0° und 760 mm) mit dem Nitrometer oder nach Schlösing (s. S. 101), in welchem Fall man b mit 0,04466 multipliziert, um b_1 für die untenstehende Berechnungstabelle zu erhalten.

Gesamtpermanganatverbrauch: c cm³ n/2-KMnO₄ (nach 1 a), davon für leicht oxydable organische Substanz:

$$d_1 \text{ cm}^3 \text{ n/2-KMnO}_4 \text{ (nach 1, 2),}$$

für schwer oxydable organische Substanz:

$$d_2 \text{ cm}^3 \text{ n/2-KMnO}_4 \text{ (nach 1, 2),}$$

für gesamtorganische Substanz:

$$d_1 + d_2 = d \text{ cm}^3 \text{ n/2-KMnO}_4 \text{ (nach 2),}$$

so berechnet man den Gehalt der einzelnen Komponenten nach den in Tabelle 1, S. 109, angegebenen Formeln.

Den Wassergehalt berechnet man aus der Differenz bei Abzug der übrigen Bestandteile.

Auffrischen der Abgangssäure. Aus den gefundenen Analysenwerten berechnet man die zum Auffrischen nötige Säure. Es kann dies durch umständliche algebraische Berechnung¹⁾ oder besser und sicherer, wenn auch etwas weniger genau, auf graphischem Wege²⁾, am besten mit Hilfe des Gibbschen Dreieckskoordinatensystems geschehen.

Wasser

Auch an die Reinheit des Wassers, das zum Waschen der Nitrozellulose und des Nitroglycerins verwendet wird, stellt man gewisse

¹⁾ Vgl. u. a. Selwig in Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. 1, S. 881 (1921); Marshall, Explosives, S. 681. London 1917.

²⁾ Z. B. Schwarz, Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 8, 288, 313 (1913); Loper u. Swanson, Chem. met. eng. 19, 816 (1918); Fowler, J. soc. chem. ind. 38, T. 34 (1919); 40, T. 166 (1921) usw.

Anforderungen, wobei zu bemerken ist, daß der Einfluß der Reinheit auf die Stabilität dieser Stoffe früher stark überschätzt worden ist.

Man prüft in einer Voruntersuchung auf Aussehen, insbesondere Klarheit und Sandgehalt, Verhalten bei ruhigem Stehen an der Luft (Bildung von Trübungen), Verhalten beim Filtrieren (klare Filtrierbarkeit, Rückstand auf dem Filter), Verhalten bei längerem Kochen (Gasentwicklung, Auftreten und Farbe eines Niederschlages).

Bezüglich des Ganges der quantitativen Untersuchung vgl. die einschlägige Literatur¹⁾.

Stark eisenoxydhaltiges Wasser ist zur Fabrikation der „technischen Wollen“ nicht brauchbar.

Lösungs-(Gelatinierungs-)mittel

Neben den Rohstoffen sind die Gelatinierungsmittel als Hilfsstoffe bei der Pulverherstellung von besonderer Wichtigkeit. Während die Rohstoffe und die Art ihrer Verarbeitung die chemischen Eigenschaften der Schießmittel bestimmen, werden durch die Gelatinierungsmittel hauptsächlich die physikalischen Bedingungen für ihre Verwertung geschaffen. Es ist daher eine genaue Kenntnis der

¹⁾ Kubel-Tiemann, Die Untersuchung des Wassers. Braunschweig 1889. Lunge-Berl, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, Bd. 1, S. 465 (1921).

Tabelle 1

Bei Berechnung auf	Prozente				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	N ₂ O ₃	(COOH) ₂	C ₆ H ₁₀ O ₅
a) H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₂ O	4,9045 (a - b ₁)	6,302 · b ₁	—	—	—
b) H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , N ₂ O ₃ , H ₂ O	4,9045 (a - b ₁)	$6,302 \left(b_1 - \frac{c}{4} \right)$	0,9503 · c	—	—
c) H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , N ₂ O ₃ , C ₆ H ₁₀ O ₅ , H ₂ O	4,9045 (a - b ₁)	$6,302 \left(b_1 - \frac{c-d}{4} \right)$	0,9503 · (c - d)	—	0,33767 · d
d) H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , N ₂ O ₃ , C ₆ H ₁₀ O ₅ , (COOH) ₂ , H ₂ O	4,9045 (a - b ₁ - $\frac{d_1}{2}$)	$6,302 \left(b_1 - \frac{c-d}{4} \right)$	0,9503 · (c - d)	2,2505 · d ₁	0,33767 · d ₂



Archivo
Nacional
de Chile

chemischen Eigenschaften der Gelatinierungsmittel durchaus erforderlich, besonders auch, da der Chemiker sich häufig in die Lage versetzt sieht, aus geringen im Pulver (Zelluloid usw.) zurückgebliebenen Resten oder in Lacklösungen das verwendete Lösungs- oder Gelatinierungsmittel feststellen zu müssen. Auf die Reinheit der Gelatinierungsmittel legt man in den Pulverfabriken großen Wert, wenn auch die Unschädlichkeit mancher Beimengungen erwiesen ist.

Unter den Gelatinierungsmitteln unterscheidet man flüchtige und nicht flüchtige Stoffe. Diese verbleiben im Pulver, jene müssen, da ihre wechselnde Menge die ballistischen Eigenschaften beeinflusst, nach der Gelatinierung wieder möglichst vollständig entfernt werden, wodurch nicht nur die Fabrikationsdauer verlängert, sondern auch der Nachteil bedingt wird, daß durch den Verlust von Gelatinierungsmitteln beim Trockenprozeß das Pulver porös und dadurch hygroskopischer wird. Diesen Nachteilen steht aber als Vorteil die große Gelatinierfähigkeit der flüchtigen Gelatinierungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur und die geringere Viskosität sowie die leichtere Verarbeitbarkeit der Gelatinen gegenüber.

Die nicht flüchtigen Gelatinierungsmittel können flüssig oder fest sein. Sofern feste Stoffe verwendet werden, muß zur Gelatinierung ein flüchtiges Lösungsmittel oder höhere Temperatur angewendet werden, die ihrerseits die Gefahr bei der Verarbeitung erhöht und dadurch den Zusatz einer größeren Menge von Stabilisierungsmitteln nötig macht.

Im allgemeinen stellt man an die Gelatinierungsmittel folgende Anforderungen: Sie dürfen nicht hygroskopisch sein und keinen nachteiligen Einfluß auf die Stabilität des Pulvers ausüben. Soweit sie im Pulver verbleiben, dürfen sie bei mäßig erhöhter Temperatur nicht flüchtig, und müssen außerdem genügend schnell verbrennlich sein.

Im nachstehenden sind als Gelatinierungsmittel, zu denen auch das Nitroglycerin und eine Anzahl der S. 20 u. S. 165 unter den „Stabilisatoren“ genannten Stoffe gehören, nur die flüchtigen Stoffe und der Kampfer aufgezählt.

Die wesentlichste Eigenschaft für die Verwendung eines Stoffes bzw. Stoffgemisches als Gelatinierungsmittel ist der Grad des Gelatinierungs- und Lösungsvermögens für Zelluloseester. Es ist nicht leicht, diese Eigenschaften zahlenmäßig zu bestimmen, da der Übergang von der Aufquellung zu kolloidaler und wirklicher Lösung schwer festzustellen ist, wegen des Mangels an Sättigungserscheinungen vielfach eine Grenze zwischen Löslichkeit und Mischbarkeit nicht besteht und außerdem der Grundstoff (Zelluloseester) häufig nicht einheitlicher Natur ist.

Gelatinierungsvermögen. Das Gelatinierungsvermögen bestimmt man nach S. 201, wobei man Nitrozellulose von bekannten Eigenschaften, und zwar in der Form von „löslicher Kollodiumwolle“ und „unlöslicher Schießwolle“ verwendet.

Lösungsvermögen. Das Lösungsvermögen ermittelt man folgendermaßen: Man setzt zu einer gewogenen Menge Nitrozellulose in einer Stöpselflasche das Lösungsmittel unter Umschütteln so lange zu, bis man eine für den bestimmten Zweck brauchbare Lösung erhält und rechnet die gelöste Menge auf 100 g Lösungsmittel um. Bei zähflüssigen oder festen Stoffen, die zwar Gelatinierungsmittel, aber keine eigentlichen Lösungsmittel sind (Kampfer, substituierte Harnstoffe usw., s. oben), muß man dabei, wenn sie leicht schmelzbar sind, erhöhte Temperatur anwenden. Man verfährt dann am besten derart¹⁾, daß man sie in einer bestimmten Menge Alkohol im Verhältnis 2:100 auflöst, die erhaltene Lösung zu 0,2 bis 0,5 g der in einem Becherglas befindlichen Nitrozellulose allmählich hinzugibt, und das Becherglas nun im Wasserbad erwärmt, bis das Lösungsmittel verdampft ist. Man erhitzt dann weiter noch etwa 10 Min. auf konstante Temperatur, die von Einfluß auf die Gelatinierung ist, und prüft nunmehr, inwieweit eine Gelatinierung eingetreten ist. Man wiederholt das Verfahren bei vermehrter Zugabe des Gelatinierungsmittels so lange, bis vollständige Gelatinierung beobachtet wird und kann so die erforderliche Menge des Gelatinierungsmittels feststellen.

Bei dieser Bestimmung stößt man aber häufig aus den oben angegebenen Gründen auf Schwierigkeiten. Man wendet daher besser verschiedene Methoden nebeneinander an. Nach Sproxt²⁾ kommen dabei folgende in Betracht:

1. Viskositätsmessung, wobei angenommen wird, daß die besten Lösungsmittel Lösungen von geringster Viskosität ergeben. Über die Ermittlung der Viskosität s. S. 204 ff.
2. Bestimmung der Übergangstemperatur, d. h. jener Temperatur, bei der eine Flüssigkeit zum Lösungsmittel wird.
3. Bestimmung der Menge eines indifferenten Verdünnungsmittels, dessen Zusatz noch keine Fällung hervorruft.
4. Bestimmung des aus einer Probe von unvollständig löslichem Zelluloseester gelösten Anteils (s. S. 198).

¹⁾ Vgl. auch Marquoyrol u. Florentin, Mém. poudr. 18, 159 (1921); Davis, J. ind. eng. chem. 14, 1140 (1922).

²⁾ Kolloid-Z. 28, 225 (1921).



Archivo
Nacional
de Chile

Äther-Alkohol

Äthyläther wird in Mischungen mit Äthylalkohol als Gelatinierungsmittel in großen Mengen verwendet. Die neueren reinen Nitrozellulosepulver sind ausschließlich mit „Äther-Alkohol“ gelatiniert. Der Vorzug des Äther-Alkohols vor anderen Gelatinierungsmitteln (Essigester, Azeton usw.) besteht darin, daß er sich beim Trocknen des Pulvers infolge der großen Flüchtigkeit des Äthers, der eine alkoholfuchte Masse hinterläßt, leichter entfernen läßt und daß er auch einen besonderen Einfluß auf die ballistische Verwertung des Pulvers hat.

In der fertigen Mischung können die beiden Bestandteile aus dem spez. Gew. annähernd ermittelt werden. Man bedient sich dabei zweckmäßig, da es auf große Genauigkeit nicht ankommt, des von Fleischer und Frank¹⁾ angegebenen Verfahrens der Trennung des Gemisches durch gleichzeitiges Ausschütteln mit gleichen Teilen Benzin und Wasser. Man nimmt 50 cm³ des Gemisches, 25 cm³ Benzin und 25 cm³ Wasser und schüttelt in einem 100 cm³-Meßzylinder mit Glasstopfen. Es gibt dann die Volumenvermehrung des Benzins die Äther-, die Volumenvermehrung des Wassers die Alkoholmenge an. Bei einem wässrigen Gemisch bestimmt man zunächst das spez. Gew. und durch Ausschütteln die Volumprozent Äther; der Gehalt an Alkohol und Wasser ergibt sich dann aus:

$$\delta = \frac{50d - a \cdot 0,713}{50 - a}$$

wo δ das spez. Gew. des wässrigen Alkohols, d das spez. Gew. des Äther-Alkoholgemisches, a die ermittelten cm³ Äther, 0,713 das spez. Gew. des Äthers sind. Aus δ läßt sich der Alkoholgehalt nach Tralles ermitteln.

Busnikoff²⁾ ermittelt aus dem Umstand, daß 1 % Wasser in einem Äther-Alkoholgemisch eine Zunahme des spez. Gew. um 0,002 bewirkt, den Wassergehalt. Er bestimmt dazu das spez. Gew. des Gemisches vor und nach Entfernung des Wassers (durch eintägiges Stehenlassen über geschmolzenem Kaliumkarbonat). Teilt man die Differenz des spez. Gew. beim ersten und zweiten Gemisch durch 0,002, so erhält man die Menge Wasser, die zu 100 T. des Äther-Alkoholgemisches zugesetzt sind.

Mallinckrodt und Alt³⁾ schlagen Absorbieren des Wassers mit Kaliumkarbonat und Wägen nach Auswaschen mit

¹⁾ Chem.-Ztg. 31, 665 (1907).

²⁾ J. russ. phys. chem. Ges. 33, 128 (1901).

³⁾ Analyst 41, 342 (1916); J. ind. eng. chem. 8, 807 (1916).

wasserfreiem Äther, Trocknen bei 50° und Bestimmung des spez. Gew. der Alkohol-Äthermischung mit Hilfe einer empirisch ermittelten Tabelle vor.

Perkins⁴⁾ vereinfacht diese Methode, indem er auch im ursprünglichen Gemisch nach dem abgeänderten Verfahren von Regnaud und Adrian⁵⁾ das spez. Gew. genau bestimmt.

Nach Masson und McEvan⁶⁾ ist die gewöhnlich benutzte Methode von Fleischer und Frank sehr ungenau und kann für Äther bis zu 10% Fehler (für Alkohol noch mehr) ergeben, weil diese annehmen, daß aller Äther durch das Benzin extrahiert wird und keine Volumenveränderung beim Mischen von Alkohol und Wasser eintritt. Sie haben daher das Verfahren modifiziert, indem sie einen genau definierten Petroläther (spez. Gew. 0,68 bei 20°/4°, Siedepunkt 40 bis 75° C) verwenden, und die Schichtzunahme des Petroläthers, wenn genügende Mengen (mindestens 100 g) zur Verfügung stehen, durch Wägen, sonst unter Berücksichtigung etwaiger Temperaturveränderungen durch Abmessen bestimmen. Der erhaltene Wert ist mit einem bestimmten, in einer Tabelle festgelegten Faktor für den wirklich extrahierten Anteil des Äthers zu multiplizieren. Man nimmt auf 1 Vol. der Probe je 2 Vol. Petroläther und 2%ige Schwefelsäure zum Ausschütteln. Zur Bestimmung des Alkohols wird das spez. Gew. bei 20°/4° ermittelt und der Gehalt aus einer empirisch aufgestellten Tabelle abgelesen.

Richter⁷⁾ empfiehlt die Alkoholbestimmungsmethode für Tinkturen von Thorpe und Holmes⁸⁾ in etwas abgeänderter Form. Danach wird mit Petroläther und 15%iger Chlornatriumlösung ausgeschüttelt, der Alkohol aus dem wässrigen Extrakt abdestilliert und im Destillat mit Hilfe des spez. Gew. bestimmt (s. auch S. 135).

Marquoyrol und Goutal⁹⁾ benutzen zur Feststellung des Äther-, Alkohol- und Wassergehaltes das Dreikoordinatensystem, in dem die Kurven gleichen spez. Gew. der Mischungen bei 15°/15° und die Grenzkurve der homogenen, d. h. durch Zusatz von Wasser oder Äther nicht trennbaren Gemische eingetragen sind.

Das Wasser kann man nach Newman⁷⁾ durch Übertreiben der Dämpfe eines bekannten Volumens der Flüssigkeit über Calcium-

¹⁾ J. ind. eng. chem. 9, 521 (1917).

²⁾ J. pharm. chim. [3] 45, 193 (1864).

³⁾ J. soc. chem. ind. 40, T. 29 (1921).

⁴⁾ Pharm. Ztg. 59, 430 (1914).

⁵⁾ Proc. Chem. Soc. 19, 13 (1903).

⁶⁾ Mém. poudr. 19, 368 (1922).

⁷⁾ J. soc. chem. ind. 43, T. 285 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

karbid und Auffangen des gebildeten Azetylens über Kalilauge bestimmen.

Nach anderen Angaben¹⁾ läßt sich die Trennung auch durch Ausschütteln mit Glycerin, wobei der Alkohol gelöst wird, vornehmen.

Auf chemischem Wege kann Alkohol neben Äther nach der Methode von Adam²⁾ durch Azetylieren in Chloroform mit Azetylchlorid und Titrieren der gebildeten Salzsäure³⁾, oder nach Verley und Bölsing⁴⁾ gleichfalls durch Azetylieren unter Zusatz von Pyridin ermittelt werden. Die letztere Methode soll sich jedoch besonders für die Bestimmung höherer Alkohole eignen.

In gasförmigen Gemischen, wie sie bei der Wiedergewinnung des Lösungsmittels bei der Pulverfabrikation vorkommen, absorbiert man entweder in konz. Schwefelsäure und schüttelt nach Feststellung der Gewichtszunahme der Säure und Verdünnen mit Petroläther aus, oder man leitet das Gemisch über Aluminiumoxyd, das durch Erhitzen von mit Ammoniak aus Aluminiumnitratlösung ausgefällt, gewaschenem und bis zur Rotglut erhitztem Aluminiumoxydhydrat hergestellt ist und das das Wasser aufnimmt, und absorbiert den Alkohol und Äther mit Schwefelsäure.

Auf demselben Gedanken beruht eine von Chenev⁵⁾ angegebene Methode zur Analyse eines Gemisches von Wasser, Alkohol und Äther. Er leitet die Dämpfe mit Hilfe eines trockenen, kohlendioxidfreien Luftstromes über getrocknetes Kaliumkarbonat zur Absorption des Wassers, über mit Mangan-2-chlorid getränkte Bimssteinstückchen zur Absorption des Alkohols und schließlich über mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstückchen zur Absorption des Äthers. Die Reagenzien befinden sich in U-Röhren, die vor und nach der Absorption gewogen werden.

Ätherdämpfe neben Alkoholdämpfen bestimmt Somogyi⁶⁾ durch Einleiten in verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. H₂SO₄ von 1,835 spez. Gew. und 3 Vol. Wasser), die den Alkohol quantitativ absorbiert, den Äther aber durchgehen läßt. Dieser wird in eine Lösung von n-Kaliumbichromat und konz. Schwefelsäure (1:1) geleitet und zu Essigsäure oxydiert. Ebenso wird der Alkohol in der Absorptionsflüssigkeit mit saurem n/10-Bichromat oxydiert. 1 cm³ n/10-Bichromat entspricht 0,001 126 g Alkohol und 0,000 9256 g Äther.

¹⁾ Mitt. aus den Labor. d. Westf. Anh. Sprengstoff-A.-G.

²⁾ Österr. Chem.-Ztg. 2, 241 (1899).

³⁾ Vgl. Freyer, Z. Landw. Vers. Wes. Österr. 4, 955 (1901).

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 3354 (1901).

⁵⁾ Mém. poudr. 22, 145 (1926).

⁶⁾ Z. angew. Chem. 39, 280 (1926).

Äthyläther (Äther). Äthanoxyäthan (C₂H₅)₂O

Mol.-Gew. 50,09

Eigenschaften! Der Äthyläther hat im reinsten Zustand ein spez. Gew. von 0,713 (15°), einen Siedepunkt von 34,2 bis 34,4° (760 mm) und einen Brechungsindex $n_D^{15} = 1,3555$. Beim Stehen am Licht und an der Luft verändert er sich, wobei sich Äthylperoxyd, Wasserstoffperoxyd, Aldehyd und Vinylalkohol bilden. Die erstgenannten Verbindungen sind die Ursache der manchmal vorkommenden Selbstentzündungen und Explosionen von Ätherrückständen.

Beim Stehen an der Luft, öfterem Umfüllen und beim Abdampfen nimmt der Äther infolge von Verdunstungskälte Wasser auf.

Anforderungen. In Deutschland und auch in Belgien muß der Äther folgenden Bedingungen genügen: Er soll wasserhell und klar sein, ein spez. Gew. von nicht über 0,722 (15°) und einen Siedepunkt von 34 bis 36° haben. Er soll von neutraler Reaktion sein, so daß Wasser, das mit dem 3- bis 4-fachen Volumen Äther geschüttelt worden ist, Lackmuspapier nicht rot färbt. Der Äther soll ferner frei sein von den oben genannten, durch Oxydation entstehenden Verbindungen, die die Ursache einer Fleckenbildung bei Nitrozellulosepulver sein können.

In Privatfabriken wird mitunter ein spez. Gew. von 0,730 verlangt, auch soll 1 l, im Fraktionierkolben verdampft, nicht mehr als 20 mg Rückstand hinterlassen.

In Amerika soll der Äther ein spez. Gew. von 0,717 bis 0,723 bei 20°, nur geringe Mengen von Äthylalkohol und Wasser, weniger als 0,006% Azidität (als Essigsäure berechnet) und weniger als 0,002% bei 100° getrockneten Rückstand aufweisen.

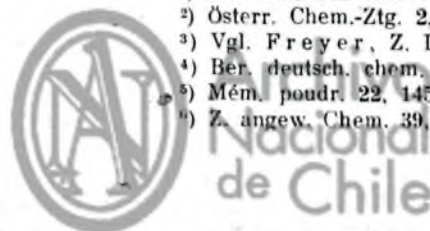
In England¹⁾ ist 0,720 spez. Gew., Abwesenheit von Rückständen (ebenso in Frankreich), von Wasserstoffperoxyd und jodoformbildenden Stoffen vorgeschrieben.

Spez. Gew. Die Bestimmung des spez. Gew. ist nur in Verbindung mit fraktionierter Destillation wertvoll.

Siedeprobe²⁾. Aus einem etwa 200 cm³ haltenden, starkwandigen Kupferkolben, der mit einem Aufsatzrohr aus Glas versehen ist, werden 100 cm³ Äther unter kräftiger Wasserkühlung in einen als Vorlage dienenden 100 cm³ haltenden und in ganze cm³ geteilten Glaszylinder mit engem Hals überdestilliert. Während der

¹⁾ Vgl. Robertson, J. soc. chem. ind. 21, 825 (1902).

²⁾ Vgl. auch über Fehlerquellen und Apparatur Paul u. Schanz, Arch. Pharm. 257, 87 (1919).





Archivo
Nacional
de Chile

Destillation beobachtet man die Temperatur mit einem in halbe Grade geteilten Thermometer, dessen Quecksilbersäule sich vollständig im Ätherdampf befinden muß. Es dürfen bis 34° nur wenige Tropfen eines Destillats — höchstens 1 cm³ — infolge der oberflächlichen Verdunstung sich in der Vorlage verdichten, während bis 35,5° die ganze Äthermenge bis auf die durch Verdunstung entstehenden Verluste übergegangen sein muß.

Der Kupferkolben hat Kugelform und wird unmittelbar durch einen Mikrogasbrenner mit Glimmerzylinder erwärmt. Er steht auf einer Asbestplatte von etwa 16 × 16 cm Größe mit kreisrunder Öffnung von 33 mm. Die (leuchtende) Flamme wird so geregelt, daß sie oben mit dem Schornstein gerade abschneidet und von dem Boden des Kolbens ungefähr 1 cm entfernt bleibt.

Bei allen Siedepunktbestimmungen ist der Barometerstand zu berücksichtigen.

Frerichs verwendet zur Bestimmung des Siedepunktes einen besonderen Glasapparat und gibt an, daß 1% Alkohol den Siedepunkt um 0,2° erhöht, und daß Anwesenheit von Methyl-Äthyläther, der bei der Darstellung aus methylalkoholhaltigem Branntwein erhalten wird, den Siedepunkt erniedrigt.

Auf Rückstand prüft man durch Verdunsten. Der Rückstand soll neutral sein und keinen besonderen (stechenden) Geruch haben.

Auf Wasser untersucht man mit entwässertem Kupfersulfat, das sich beim Schütteln mit dem Äther nicht grün oder blau färben darf.

Sehr scharf ist nach Henle¹⁾ der Nachweis des Wassers mit dem in Xylol gelösten Umwandlungsprodukt, das man durch Erhitzen von Aluminiumäthylat erhält. Beim Versetzen des Äthers mit einigen Tropfen des Reagens erhält man je nach der Menge des Wassers mehr oder weniger rasch einen gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd.

Alkohol und Wasser werden durch Rotfärbung von bei 100° getrocknetem Rosanilinazetat²⁾ oder nach Mosnier³⁾ durch Zerlegung des Doppelsalzes Bleijodid-Ammoniumjodid, wobei sich das Jodammonium auflöst, während reiner Äther keine Wirkung zeigt. Alkohol allein auch durch die Jodoformreaktion nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung des Alkohols als Jodoform, die nach Klever und Glaser⁴⁾ nur in nicht zu verdünnten Lösungen

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 719 (1920).

²⁾ Squibb, Chem. News 51, 76 (1885).

³⁾ Ann. chim. phys. [7] 12, 382 (1897).

⁴⁾ Mitt. d. Chem. techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe, Heft 1, S. 11 (1923).

quantitativ vor sich geht, trennt man vorher den Alkohol vom Äther durch Ausschütteln mit Wasser. Die Jodoformbildung ist jedoch nicht auf Alkohol allein zurückzuführen, sie tritt auch mit anderen Verunreinigungen des Äthers (Aldehyd), und zwar mit diesen noch leichter¹⁾ ein. Es ist überhaupt eine eindeutige, sichere und leicht ausführbare Reaktion auf Alkohol als solchen nicht bekannt. Man behilft sich daher durch Überführen in den reaktionsfähigeren Aldehyd nach vorausgegangener Oxydation. So führt Lassarcohn²⁾ den Nachweis von Alkohol im Äther dadurch, daß er den Alkohol aus dem Äther mit Wasser ausschüttelt, den Äther aus dem Wasser vorsichtig abdestilliert, den im Wasser zurückgebliebenen Alkohol mit Mangandioxyd und Schwefelsäure oxydiert und nunmehr den gebildeten Aldehyd abdestilliert. Das Destillat wird mit Nessler's Reagens auf Aldehyd geprüft.

Hierher gehört auch die von Szeberényi³⁾ vorgeschlagene Methode, nach der beim Behandeln mit mäßig saurer siedender Bichromatlösung nur der Alkohol zu Essigsäure oxydiert wird.

Nach Vitali⁴⁾ kann man Alkohol (und Azeton) durch Bildung von rotem Molybdänxanthogenat nachweisen.

Fuselöl ist am Geruch nach Verdunsten des Äthers zu erkennen (vgl. auch Äthylalkohol).

Auf Vinylalkohol prüft man nach Poleck und Thümmel⁵⁾ durch Schütteln mit einer Mischung aus einer gesättigten Lösung von Bikarbonat und Quecksilberchlorid (4,5:1), wobei ein weißer Niederschlag, der durch Kochen oder durch Kalilauge in ein dunkelgrünes oder schwarzes (explosives) Pulver (Azetylenquecksilber) übergeführt werden kann, nicht entstehen darf. Richard⁶⁾ empfiehlt dafür 20 cm³ Äther mit 20 cm³ Quecksilberbisulfat (10 g HgO in 40 cm³ H₂SO₄) zu schütteln. Innerhalb 1 Stunde darf kein Niederschlag und keine Opaleszenz eintreten.

Aldehyd. Nach Wobbe⁷⁾ lassen sich Aldehyd und Vinylalkohol durch einfache Reaktionen nicht voneinander unterscheiden; am bequemsten für den Nachweis beider ist Nessler's Reagens, oder nach Feder⁸⁾ eine alkalische Lösung von Natriumsulfid und Sublimat (Bildung eines grauen Niederschlages von Quecksilber).

¹⁾ Vgl. Albertoni, Ann. Chim. Farm. 1887, S. 250.

²⁾ Ann. 284, 226 (1895).

³⁾ Z. anal. Chem. 54, 409 (1915).

⁴⁾ Boll. chim. Farm. 38, 377 (1899); Albertoni, a. a. O.

⁵⁾ Arch. Pharm. 227, 961 (1889); Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2863 (1889).

⁶⁾ Pharm. Weekbl. 61, 726 (1924).

⁷⁾ Pharm. Zentralh. 44, 657 (1903).

⁸⁾ Arch. Pharm. 245, 25 (1907).



Archivo
Nacional
de Chile

Die Prüfung auf Aldehyd mit fuchsinschwefliger Säure (Schiff'schem Reagens) oder auch dem Nessler'schen Reagens, der Blaufärbung mit einer wässrigen Lösung von Trimethylamin und sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung, oder durch irgendeines der zahlreichen Aldehyd- oder Ketonreagenzien (s. Methyl- und Äthylalkohol) ist daher nicht eindeutig; alle diese Reaktionen zeigen vielmehr nur eine allgemeine Verunreinigung des Äthers an¹⁾.

Nach Maue²⁾ prüft man auf Formaldehyd durch Unterschichten von 1 cm³ Äther, der mit 0,02 g Guajakolcarbonat, 1 cm³ Wasser und 1 Tr. Eisenchloridlösung versetzt worden ist, mit 2 cm³ Schwefelsäure. Es tritt bei positivem Ausfall der Reaktion ein himbeerroter Ring auf.

In Deutschland prüft man auf Aldehyd und Vinylalkohol durch Stehenlassen von 30 cm³ Äther mit 5 g festem Kaliumhydroxyd in einem Glase mit eingeschlifftem Stopfen unter Umschütteln im Dunkeln. Es darf sich dann in einer Stunde nur eine wasserhelle flüssige, jedoch keine gelb oder braun gefärbte feste Abscheidung zeigen. Korkbestandteile veranlassen Gelbfärbung, die beim Stehen verschwindet.

Die von Böttger für Alkohol und später von Boerrigter³⁾ für Wasserstoffperoxyd angegebene Reaktion rührt demnach von einem Gehalt an Aldehyd bzw. Vinylalkohol her.

Über die Prüfung auf Azeton, die man nach Frerichs durch Ausschütteln des Äthers mit Wasser und Untersuchung des Wasser- auszuges verschärfen kann, s. bei „Methylalkohol“.

Nach Merck⁴⁾ schüttelt man 6 cm³ Barytwasser und 6 Tr. Quecksilberchloridlösung (1 : 20) mit 20 cm³ Äther eine Minute lang, filtriert nach Trennung der beiden Schichten die wässrige Flüssigkeit und versetzt das klare Filtrat mit Schwefelammoniumlösung. Es darf dann innerhalb von 10 Min. keine dunkle Farbe auftreten.

Auf Wasserstoffperoxyd prüft man in Deutschland durch Schütteln von Äther mit Jodkaliumlösung (1 : 10) in einem ganz gefüllten verschlossenen Stöpselglas und Stehenlassen im zerstreuten Tageslicht; es darf innerhalb von einer Stunde eine Färbung nicht auftreten⁵⁾.

¹⁾ Vgl. u. a. Feist, Apoth.-Ztg. 25, 105 (1910).

²⁾ Pharm. Ztg. 63, 255 (1918).

³⁾ Arch. Pharm. [3] 23, 532 (1885).

⁴⁾ Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, S. 6. Darmstadt 1922.

⁵⁾ Über andere Reaktionen auf Wasserstoffsperoxyd vgl. Leuchter, Chem.-Ztg. 35, 1111 (1911).

Außer nach dieser Probe lassen sich Wasserstoffperoxyd und ähnliche Verbindungen, wie Äthylperoxyd, durch Jodkalium und Stärke oder mit Kaliumchromat und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure nachweisen; im ersten Falle tritt Blaufärbung durch Jod, im zweiten durch Perchromsäure auf.

Ferner tritt nach Jorissen¹⁾ beim Schütteln von Äther mit verd. Vanadinschwefelsäurelösung Braunfärbung ein, wenn Peroxyde zugegen sind.

Von den vielen Methoden zum Nachweis der Peroxyde seien nur die folgenden erwähnt:

Nach Middleton²⁾ eignet sich zur Prüfung auf Peroxyd am besten Ferrorhodanid. Man kocht 30 cm³ 10%ige Schwefelsäure und 100 cm³ Wasser unter Durchleiten von Kohlendioxyd einige Minuten, löst darin 5 g Ferrosulfat, kühlt auf 40° ab und setzt 30 cm³ 10%ige Rhodankaliumlösung sowie tropfenweise n/300-Titanchloridlösung bis zum Verschwinden der Braunfärbung zu. Zur Prüfung des Äthers gibt man 5 cm³ Reagens in Flaschen von 35 cm³, füllt mit Äther bis zum Halse und läßt 5 Min. unter bisweiligem Umschütteln stehen. Bei etwaiger Braunfärbung kann man den Peroxydgehalt mit n/300-Titanchlorid hinreichend genau bestimmen.

Rowe und Phelps³⁾ schlagen als beste Methode folgende vor: 10 cm³ Äther werden mit 15 cm³ einer 5%igen Cadmium-Kaliumjodidlösung, 15 cm³ Schwefelsäure (1 T. von 1,84 zu 3 T. Wasser), 25 cm³ gereinigtem Alkohol versetzt und das frei gewordene Jod durch Titration bestimmt.

Als Reagens zum Nachweis eignet sich nach Stamm⁴⁾ mit überschüssigem Alkali und Zinkstaub entfärbte Phenolphthaleinlösung. Zur Ausführung der Probe bringt man 2 cm³ Wasser mit 1 Tropfen des Reagens, 1 bis 2 Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 2000) zusammen, schüttelt durch und überschichtet mit 0,5 bis 1 cm³ Äther. Enthält dieser Peroxyde, so bildet sich nach 1 bis 2 Min. ein rosa bis intensiv rot gefärbter Ring.

Die Unterscheidung von Wasserstoffperoxyd vom Äthylperoxyd soll nach Wobbe mit einer frischbereiteten, verd. Lösung von Ferricyankalium und Ferrichlorid möglich sein, indem Wasserstoffperoxyd dabei die Berlinerblaureaktion gibt.

Auch Schwefelverbindungen sollen sich im Äther vorfinden und sich nach de Koninck⁵⁾ mit Quecksilber nachweisen lassen.

¹⁾ J. Pharm. Liège 10, Nr. 2 (1903) nach Chem.-Ztg. Rep. 1903, S. 128.

²⁾ Pharm. Journ. 113, 98 (1924).

³⁾ J. am. chem. soc. 46, 2078 (1924).

⁴⁾ Pharmacia 1924 nach Chem. Zentr. 1925, I, S. 996.

⁵⁾ Z. angew. Chem. 1889, S. 4.



Archivo
Nacional
de Chile

Methylalkohol, Methanol (Holzgeist), CH₃OH

Mol.-Gew. 32,04

Eigenschaften. Der reine Methylalkohol hat ein spez. Gew. von 0,7915 (20°), einen Siedepunkt von 64,7° und einen Brechungs-exponenten $n_D^{20} = 1,3301$. Er ist ein ausgezeichnetes Gelatinierungsmittel und wird daher auch vielfach als Lösungsmittel für Nitro-zellulose, z. B. bei der Herstellung der Zaponlacke und in der Kunstseideindustrie, verwendet. Wegen seiner leichten Zersetzlich-keit (Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure), der er schon beim Stehen am Licht unterworfen ist, dient er jedoch bei der Pulverfabrikation nur in beschränktem Maße zur Gelatinierung. Er enthält meist Azeton, Azetal, Methylazetat und höhere Alkohole (Propyl- und Allylalkohol).

Anforderungen. Allgemeine Verunreinigungen. Beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Wasser oder Natron-lauge vom spez. Gew. 1,3 soll sich Methylalkohol ohne Trübung lösen. Er soll ferner mit Lackmuspapier keine saure Reaktion zeigen. 5 cm³ sollen mit 1 cm³ Permanganatlösung (1 : 1000) nicht sofortige Entfärbung herbeiführen und mit Jod-Jodkalium keine Abscheidung von Jodoform geben. Das spez. Gew. soll nicht unter 0,800 (15°) betragen.

Bei der Siedeprobe, die wie bei Äther vorgenommen wird, sollen zwischen 65,5° und 66,5° 95% übergehen.

Für die Nitrokunstseide-Fabrikation und für photographische Zwecke soll der Methylalkohol möglichst frei von Azeton¹⁾, für die Lackfabrikation frei von saueren, Metalle angreifenden Bestand-teilen sein. Für die letztgenannte Fabrikation wird meist ein tech-nischer, azetonhaltiger Methylalkohol verwendet.

Untersuchung. Auf Azeton prüft man (siehe „Azeton“) nach Lieben durch Zusatz von Natronlauge und Jodlösung, oder nach Denigès durch Erwärmen mit dem gleichen Volumen Merkurisulfatlösung (5 g Quecksilberoxyd und 120 cm³ 16%iger Schwefel-säure) oder schließlich mit großem Überschuß von Nessler's Reagens. Eine Trübung darf in keinem Falle eintreten.

Wie bereits bei „Äther“ erwähnt wurde, tritt die Jodoform-reaktion auch mit Alkohol, wenn auch nicht so rasch, ein. Man wendet daher, wenn dieser zugegen ist, die Gunningsche²⁾ Modifikation der Lieben'schen Probe an, nach der bei Zusatz von

¹⁾ Vgl. Mitscherling, *Kunststoffe* 2, 264 (1912).

²⁾ *Z. anal. Chem.* 24, 147 (1885).

Ammoniak und Jodtinktur oder Jod-Jodammoniumlösung nur durch Azeton eine milchige Trübung und Jodoformniederschlag an Stelle des sich sonst bildenden schwarzen Niederschlages (Jodstickstoff) zeigt.

Malerba¹⁾ schlägt zum Nachweis von Azeton die mit Dime-thyl-p-phenylendiamin, Frommer²⁾ die mit Salicylaldehyd bei Gegenwart von Alkalihydroxyd eintretende Rotfärbung vor.

Man kann auch nach Denigès³⁾ den Nachweis durch Über-führen mit Brom in Bromazeton und weiter mit Natriumkarbonat in Azetylkarbinol führen, das mit alkoholischer Salicylsäurelösung violette, mit Guajakol blaue Färbung gibt, oder nach Ssolonina⁴⁾ durch eine Rotfärbung mit Vanillin und konz. Schwefelsäure.

Über weitere Prüfmethode n s. auch unter Äthylalkohol.

Quantitativ bestimmt man das Azeton gleichfalls mit Hilfe der Jodoformreaktion.

Nach Söderlund⁵⁾, sowie nach Bates, Mullaly und Hartley⁶⁾ ist die Bestimmung des Azetons im Methylalkohol nicht genau, da der Methylalkohol gleichfalls reagiert und man daher zu hohe Werte erhält. Söderlund empfiehlt folgende Art der Aus-führung:

10 cm³ Methylalkohol werden mit Wasser zu 100 cm³ verdünnt, dann werden 10 cm³ hiervon in einer Flasche mit eingeschlif-fenem Stopfen mit 25 cm³ n-Natronlauge versetzt und schnell mit n/10-Jod-lösung in 100%igem Überschuß versetzt. Die Probe bleibt im Dunkeln 10 Min. stehen und wird danach mit 26 cm³ n-Schwefel-säure vermischt. Der Überschuß an Jod wird mit n/10-Thiosulfat titriert.

Nach Pittarelli⁶⁾ kann man Azeton (neben Formaldehyd und Azetaldehyd) dadurch nachweisen, daß man zwei Proben der Lösung mit Methylorange versetzt und genau neutralisiert. Zu der einen Probe gibt man eine gegen Methylorange neutrale Lösung von Phenylhydrazin, zu der anderen eine neutrale Hydroxylaminlösung. Der in den Lösungen vorhandene Indikator färbt sich infolge Frei-werdens von Säure. Beim Zurücktitrieren läßt sich aus der Differenz zwischen Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf die Menge des vor-handenen Azetons schließen.

¹⁾ *Ann. chim. farm.* 21, 14 (1895).

²⁾ *Berl. klin. Wochenschr.* 42, 1008 (1905); Käding, *Biochem. Z.* 130, 448 (1922).

³⁾ *Bull. trav. Soc. Pharm. Bordeaux* 49, 465, (1909).

⁴⁾ *J. russ. phys. chem. Ges.* 36, 1209 (1904).

⁵⁾ *Svensk. kem. Tidskr.* 34, 152 (1922).

⁶⁾ *Arch. farm. sperim.* 29, 70 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile

Nach Field¹⁾ soll für die Bestimmung des Azetons im Methylalkohol das Verfahren von Robineau und Rollin (s. S. 150) die besten Werte geben.

Eine ausführliche Arbeit über die Bestimmung von Methylalkohol neben Azeton und Furfurol, einem Gemisch, das sowohl als Lösungs- und Gelatinierungsmittel für Nitrozellulose in Frage kommen kann und das bei der Holzspiritusfabrikation entsteht, liegt von Pringsheim und Kuhn²⁾ vor. Danach wird das Furfurol als Hydrazone (s. S. 32), das Azeton nach der Jodtitrationmethode (s. S. 149) und der Methylalkohol in der verd. wässrigen Lösung (wobei das Azeton nicht angegriffen wird) durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach dem Verfahren von Nicloux (s. S. 137) ermittelt.

Azetal ist zugegen, wenn die Jodoformreaktion erst nach Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure auftritt³⁾.

Auch mit fuchsin-schwefliger Säure läßt sich Azetal nachweisen, indem es durch die schweflige Säure in Aldehyd und Äthylalkohol gespalten wird.

Äthylalkohol wird bei Abwesenheit von Azeton durch die Jodoformreaktion (s. oben) nachgewiesen. Auch bei der Jacquemartschen⁴⁾ Reaktion wirkt Azeton störend (s. auch S. 120). Sie beruht darauf, daß Merkurinitrat durch Äthylalkohol, nicht durch Methylalkohol zu Merkuronitrat reduziert wird, was man an dem durch Ammoniak in der Reaktionsflüssigkeit erzeugten schwarzen Niederschlag erkennt.

Nach Riche und Bardy⁵⁾ geschieht der Nachweis durch kurzes Erhitzen mit Schwefelsäure, Zusatz von Wasser, Abdestillieren, Versetzen des Destillats mit Schwefelsäure und Permanganat, Entfärben mit Natriumthiosulfat und Zusatz verd. Fuchsinlösung. Ist Äthylalkohol vorhanden, so tritt Violettfärbung ein. Denigès⁶⁾ benutzt zur Oxydation Bromwasser und weist in dem Aldehydgemisch den gebildeten Azetaldehyd mit Fuchsinbisulfid (s. unter Äther) nach. Dies wird dadurch ermöglicht, daß der Azetaldehyd mit der Fuchsinbisulfidlösung sofort reagiert, während der in geringer Menge gebildete Formaldehyd erst nach etwa 10 Min. einwirkt. Wenn demnach nach mindestens 5 und höchstens 8 Min. Rötung eintritt, so ist Azetaldehyd vorhanden.

¹⁾ J. ind. eng. chem. 10, 552 (1918).

²⁾ Z. angew. Chem. 32, I, 286 (1919).

³⁾ Vgl. Grodzki, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 512 (1883).

⁴⁾ Z. österr. Apoth.-Ver. 16, 414 (1879); Z. anal. Chem. 18, 291 (1879).

⁵⁾ Compt. rend. 82, 768 (1876).

⁶⁾ Bull. soc. chim. [4] 7, 951 (1910).

Aldehyd. Mit den eben genannten Reaktionen kann man bereits im Methylalkohol vorhandenen Form- und Azetaldehyd unmittelbar nachweisen.

Nach Esvallella¹⁾ kann Aldehyd nach dem Versetzen mit Natriumsulfit und Phenolphthalein an einer auftretenden Rotfärbung erkannt werden. Der Alkohol muß vorher neutralisiert werden.

Auf einfache Weise lassen sich beide Aldehyde nach Ripper²⁾ durch Einwirkung von Alkalibisulfid, und Formaldehyd nach Lemme³⁾ durch Einwirkung von Natriumsulfit und Titrieren des frei gemachten Alkalis bestimmen.

Nach Bougault und Gros⁴⁾ eignet sich für die Bestimmung des Aldehyds im Methylalkohol gut das Nesslerische Reagens, bei dem Ketone nicht stören.

Wegen der Bestimmung von Formaldehyd neben Methylalkohol aus dem bei der Oxydation verbrauchten Kaliumbichromat einerseits und dem gebildeten Kohlendioxyd andererseits vgl. die Angaben von Nicloux⁵⁾, sowie diejenigen von Lockemann und Croner⁶⁾, die die Methode von Smith in Verbindung mit derjenigen von Brochet und Cambier (s. S. 129) empfehlen.

Auch die Oxydationsmethode von Romijn⁷⁾ mit Jod neben Natronlauge unter Zurücktitrieren mit Thiosulfat läßt sich für die Bestimmung des Formaldehyds (bei Abwesenheit von Azeton und Äthylalkohol) anwenden.

Nach Friedrichs⁸⁾ kommt auch Chloroform im Methylalkohol vor, es wird mittels der Isonitrilreaktion nachgewiesen.

Auf Wasser prüft man nach Henle (s. S. 116) oder besser nach Bjerrum und Zechmeister⁹⁾ mit Hilfe von Magnesium. Es wird dazu 0,5 g blank geschmirgeltes Magnesiumband mit 10 cm³ Methylalkohol übergossen und die zur Entwicklung von 5, 10 und 20 cm³ Wasserstoff nötige Zeit bestimmt. Bei einem völlig trockenen Methylalkohol beträgt die Zeit etwa 4, 5 und 6 Min. und steigt bei einem Gehalt von 0,4 Vol.-% Wasser auf 14, 18, 23 Min., von 1 Vol.-% auf über 180 Min. Die Bestimmung ist ohne Berücksichtigung von

¹⁾ Ann. soc. espanola fis. quim. 20, 265, 271 (1922).

²⁾ Monatsh. f. Chem. 21, 1079 (1900).

³⁾ Chem.-Ztg. 27, 896 (1903).

⁴⁾ Bull. soc. chim. [4] 31, 1348 (1922).

⁵⁾ Ebenda [3] 17, 839 (1897); [4] 13, 935 (1913).

⁶⁾ Z. anal. Chem. 54, 11 (1915).

⁷⁾ Ebenda 36, 18 (1897).

⁸⁾ Chem.-Ztg. 32, 890 (1908).

⁹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 894, 1247 (1923).





Archivo
Nacional
de Chile

Druck und Temperatur auf 1‰ genau. Der Methylalkohol darf nicht sauer reagieren, da sonst die Gasentwicklung katalytisch beschleunigt wird. Dagegen sind die meist vorhandenen geringen Mengen von Ammoniak belanglos.

Rising und Hicks¹⁾ prüfen auf Wassergehalt dadurch, daß sie die Lösungstemperatur der Systeme Methylalkohol—Wasser—Ligroin (Siedep. 50 bis 55°) und Methylalkohol—Wasser—n-Hexan (Siedep. 68,6 bis 69,0°) bestimmen. Es werden 2 Volumenteile Ligroin oder n-Hexan mit einem Teil des zu prüfenden Methylalkohols im Reagenzglas gemischt und bis zum Auftreten einer Trübung abgekühlt. Dann wird erwärmt und die Temperatur bestimmt, bei der die zweite Phase wieder verschwindet. Aus einer Tabelle und einer Kurve wird der Wassergehalt abgelesen.

Nach Hartley und Raikes²⁾ bestimmt man das Wasser am besten durch Dichte- und Leitfähigkeitsbestimmungen.

Die Bestimmung des Methylalkohols geschieht nach Krell³⁾ durch Überführen mit Jod und Phosphor in Jodmethyl. Die Methode ist von verschiedener Seite, insbesondere von Grodzki und Krämer⁴⁾ u. a. nachgeprüft und verbessert worden.

Eine andere von Blankma⁵⁾ angegebene Methode beruht auf der Überführung von Natriummethylat mit 1·2·4-Chlordinitrobenzol in Dinitroanisol: Die Probe wird mit Magnesiumoxyd oder Calciumkarbonat neutralisiert und mit wenig p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Dann werden 25 cm³ abdestilliert und die Dichte des Destillats bestimmt. Aus der Dichte berechnet man die Gesamtmenge des Alkohols, um zu wissen, wieviel Chlordinitrobenzol genommen werden muß. Man destilliert dann wiederholt, bis die Konzentration 90 bis 95% beträgt. Nach Zusatz von 12 mg Natrium und 100 mg gepulvertem Chlordinitrobenzol erwärmt man kurze Zeit, verdünnt mit Wasser und trocknet das erhaltene Dinitroanisol (Schmelzp. 86,9°). Den Nachweis führt man durch Vermischen mit reinem Dinitrophenetol aus dem erhaltenen Schmelzpunkt.

Für die Bestimmung des Methylalkohols im Holzgeist gibt ferner Oldekop⁶⁾ eine Methode an, die auf Veresterung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin und Titrieren der verbrauchten Essigsäure mit Normallauge und Phenolphthalein beruht.

¹⁾ J. am. chem. soc. 48, 1929 (1926); siehe auch Jones u. Amstell, J. chem. soc. 1930, S. 1316 (Cyklohexan statt n-Hexan).

²⁾ J. chem. soc. 127, 524 (1925).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1310 (1873).

⁴⁾ Ebenda 7, 1492 (1874); 9, 1928 (1876).

⁵⁾ Chem. Weekbl. 11, 26 (1914).

⁶⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. M. 26, 129 (1913).

Auch auf dem Wege über den Formaldehyd läßt sich der Methylalkohol bestimmen (vgl. S. 134), so ist nach v. Fellenberg¹⁾ die Methode von Denigès (S. 131) für die kolorimetrische Bestimmung geeignet.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Methylalkohols auch neben Benzin, Benzol, Äther, Methyläthylketon, Glycerin u. a., aber nicht neben Äthylalkohol (s. S. 137), beruht nach Fischer und Schmidt²⁾ auf der Bildung und Verseifungsgeschwindigkeit des Nitrits, das durch Zusatz von Natriumnitrit und Ansäuern entsteht, wegen seiner Flüchtigkeit (Siedep. = -12°) entweicht und in mit Salzsäure angesauerter Jodkaliumlösung eine äquivalente Menge Jod frei macht. Das gleichzeitig entweichende Salpetrigsäureanhydrid kann durch Vorschalten eines U-Rohrs mit trockenem Natriumnitrit und eines zweiten mit Natriumbikarbonat entfernt werden.

Zum Nachweis des Methylalkohols kann nach Raikow³⁾ die Reaktion mit Nitroprussidnatrium in ammoniakalischer Lösung nach Überführen in Nitromethan dienen. Man erhält dabei Blaufärbung (bei Nitroäthan Rotfärbung).

Nach Autenrieth⁴⁾ ist die Überführung in p-Brombenzoesäuremethylester (Schmelzp. 77 bis 78°) mit p-Brombenzoylchlorid und weiterhin in p-Brombenzoesäureamid (Schmelzp. 188°) ein gutes Mittel zum Nachweis des Methylalkohols.

Eine einfache Methode zur Identifizierung ist nach Pieszczyk⁵⁾ die intensive Grünfärbung der Flamme durch Zusatz von Borsäure oder Borax, wodurch die blaue Flamme des Äthylalkohols kaum verändert wird.

Auch die anderen bei „Äthylalkohol“ S. 131 ff. angegebenen Reaktionen eignen sich für den Nachweis.

Äthylalkohol, Äthanol (Alkohol), C₂H₅OH

Mol.-Gew. 46,06

Auf die Ermittlung der Verunreinigungen des Äthylalkohols legt man bei der Untersuchung schon deshalb besonderen Wert, weil diese meist gelatinierend wirken und sich bei der Verarbeitung der Nitrozellulose dort, wo der Alkohol als Verdrängungsmittel des Wassers benutzt wird, störend bemerkbar machen.

Eigenschaften. Der Alkohol hat bei einem Gehalt von 99,6 Gew.-% ein spez. Gew. von 0,796 (15,5°). Das spez. Gew. des

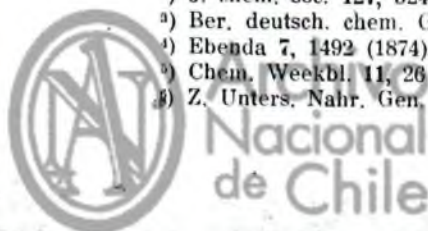
¹⁾ Mitt. Lebensm.-Unters. u. Hyg. Schweiz. Gesundh. A. 6, 1 (1915).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 693 (1924).

³⁾ VIII. intern. Kongreß angew. Chem. 25, 417. New York 1912.

⁴⁾ Arch. Pharm. 258, 1 (1920).

⁵⁾ Pharm. Ztg. 58, 850 (1913).





Archivo
Nacional
de Chile

absoluten Alkohols ist 0,7893 (20°/4°). Der Siedep. ist 78,32°, der Brechungsexponent ist $n_D^{20} = 1,36175$.

Anforderungen. An den Äthylalkohol werden in Deutschland folgende Anforderungen gestellt: Er muß mindestens 95 Volum-% oder 92,5 Gew.-% haben, klar, ohne fremdartigen Geruch und farblos sein und sich mit Wasser ohne Trübung mischen (Fuselöl). Der Abdampfrückstand darf höchstens 0,01 % betragen. Der Alkohol soll möglichst säurefrei sein, so daß 200 cm³ mit Phenolphthalein als Indikator nicht mehr als 0,8 cm³ n/5-Natronlauge verbrauchen. Er soll frei von Fuselöl, Azetaldehyd, Furfurol und ähnlichen Verbindungen sein.

In Österreich soll der Alkohol 96 Vol.-% oder 93,9 Gew.-% haben, nicht mehr als 0,05 % Fuselöl und Aldehyd enthalten, sowie frei von Azeton und Methylalkohol sein. Die Stärke wird durch das spez. Gew. im Pyknometer oder mit einem geeichten Alkoholometer ermittelt und soll nicht höher als 0,8125 (15°) sein.

In Frankreich wird 94 %iger Alkohol verlangt, auch sollen dort ¹⁾ beim Titrieren einer Mischung von 50 cm³ Alkohol und 50 cm³ kohlenstofffreiem Wasser mit Hilfe von 5 bis 6 Tropfen einer nach besonderer Vorschrift bereiteten Lackmuslösung nicht mehr als 4 cm³ Schwefelsäure (0,4 g SO₃ i./l) oder 4 cm³ Natronlauge (0,4 g NaOH i./l) verbraucht werden. Der Abdampfrückstand aus 100 cm³ Alkohol soll bei 110° getrocknet nicht mehr als 5 mg, der Gehalt an höheren Homologen nicht mehr als 0,3 % betragen.

In Amerika soll der Alkohol 92,3 %ig sein; der Rückstand darf nicht mehr als 0,006 % betragen. Mit ammoniakalischer Silberlösung darf sich kein Aldehyd nachweisen lassen.

In einigen Privatfabriken ist ein spez. Gew. von höchstens 0,815 (15°) gestattet und es soll ein Liter, im Fraktionierkolben verdampft, nicht mehr als 20 mg Rückstand hinterlassen.

Untersuchung: Allgemeine Verunreinigungen. Beim vorsichtigen Überschichten gleicher Teile konz. Schwefelsäure und Alkohol darf nach Dumas eine rosenrote Zone nicht entstehen (Melassespiritus). Diese Reaktion beruht auf der gleichzeitigen Anwesenheit von Amylalkohol und Furfurol (s. Amylalkohol). Charakteristisch ist jedoch für diese Bestandteile, daß der rote Farbenring, der auch durch andere Verunreinigungen entsteht, allmählich in Violett übergeht. Durch Entfärben einer Kaliumpermanganatlösung 1:1000 machen sich Gehalte von Aldehyd, Furfurol, Methylalkohol usw. bemerkbar.

¹⁾ Mém. poudr. salp. 12, II, 120 (1903); Florentin, La techn. mod. 5, 3 (1912).

Auf Fuselöl prüft man durch Verreiben einiger Tropfen zwischen den Händen, wobei ein unangenehm fremdartiger Geruch nicht auftreten soll, ferner durch Verdunsten von 50 cm³ Alkohol mit 1 cm³ Kalilauge oder mit Glycerin bis auf 5 cm³ oder durch Ausschütteln mit Chloroform nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdunsten des Chloroforms. Der Rückstand darf, mit verd. Schwefelsäure übersättigt, Geruch nach Fuselöl nicht entwickeln.

Nach Jorissen ¹⁾ prüft man mit 4 bis 5 Tropfen konz. Salzsäure (1:1) (oder Essigsäure) und 10 Tropfen farblosem Anilin, wobei nur schwache Gelb-, keine Rotfärbung auftreten darf. Die Ursache dieser Färbung ist ein Gehalt an Furfurol, ein Begleiter des Amylalkohols im Fuselöl.

V. Udransky ²⁾ gibt für denselben Zweck eine Lösung von α -Naphthol in Schwefelsäure an. Bei Anwesenheit von Furfurol zeigt sich ein violetter Farbenring. Auch die weniger empfindliche Reaktion mit Phenylhydrazin und Salzsäure sowie die Reaktion von Komarowsky (Rotfärbung mit Salicylaldehyd und reiner Schwefelsäure) beruhen auf derselben Erscheinung. Auch mit ammoniakalischer Silbernitratlösung kann der Nachweis des Furfurols geführt werden.

Zum sicheren Nachweis der höheren Alkohole (Butyl-, Amylalkohol usw.) entfernt man am besten vorher die störenden Bestandteile (Aldehyde, Furfurol u. a.) nach Girard und Roques ³⁾ durch vollständiges Abdestillieren über m-Phenyldiaminchlorhydrat oder Anilinphosphat. Man kann dann diese Alkohole durch Gelbfärbung beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure kolorimetrisch unmittelbar oder nach Zusatz von Furfurollösung nach der Methode von Savalle-Sagliier ⁴⁾, die vor dem Abdestillieren mit Kalilauge erhitzen, nachweisen. Man kann auch den Amylalkohol mit Chloroform ausziehen und mit dem Auszug die Reaktionen vornehmen.

Für die quantitative Bestimmung des Fuselöls ist von Röse ⁵⁾ eine Methode angegeben worden, die auf der Volumenvermehrung von Chloroform beim Schütteln mit dem zu untersuchenden Alkohol beruht und die von Glasenapp ⁶⁾ abgeändert worden ist. Da es sich hierbei um eine verhältnismäßig

¹⁾ Bull. acad. Belg. [2] 50, 108 (1880).

²⁾ Z. physiol. Chem. 12, 377 (1888).

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 1, 85 (1889).

⁴⁾ Vgl. Komarowsky, Chem.-Ztg. 27, 807 (1903).

⁵⁾ Repert. anal. Chem. 6, 61 (1883); Lunge, Meyer u. Schulze, C. B. 15, 857 (1884).

⁶⁾ Z. Spir. Ind. 17, 169 (1894); Z. angew. Chem. 1895, S. 657.



Archivo
Nacional
de Chile

rohe Methode handelt, kann sie auf besondere Genauigkeit keinen Anspruch machen. Die Methode ist daher neuerdings von den chemischen Methoden nach Beckmann¹⁾ durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff, Überführen in Nitrit und Bestimmung des Nitrils nach Schulze-Tiemann oder durch Titrieren mit Permanganat, und nach Marquardt²⁾ durch Oxydation zu Valeriansäure mehr und mehr verdrängt worden. Über deren Ausführung vgl. die Literatur. Die Methode von Röse ist in Deutschland eingeführt; die von Marquardt wird hauptsächlich in England benutzt; in Frankreich wird die kolorimetrische Methode nach Savalle angewendet. v. Fellenberg³⁾ hat gleichfalls eine kolorimetrische Methode mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure nach vorausgehendem Erhitzen in schwach alkalischer Lösung mit Silbernitrat und Abdestillieren vorgeschlagen, die aber weniger genau sein soll als die später von v. Fellenberg und Schuppli⁴⁾ angegebene gravimetrische Methode durch Wägen des mit Vanillin-Schwefelsäure erhaltenen Niederschlages.

Nach Ferrer sollen sich die höheren Alkohole mit Kalium-xanthogenat ausfällen und auf mikrochemischem Wege nachweisen lassen.

Auf Aldehyd (s. auch Furfurol), der nach verschiedenen Ansichten als schädlich anzusehen ist, aber nach Hawkins⁵⁾ auch bei einer Menge von 5% im Alkohol ohne Einfluß auf die Stabilität des Pulvers sein soll, prüft man mit ammoniakalischer Silberlösung. Es soll dabei weder Färbung noch Trübung auftreten. Man soll die Lösung jedoch nicht zu lange einwirken lassen, da auch andere Verunreinigungen (Ketone, Ester usw.) eine Reduktion herbeiführen. Dasselbe trifft auch auf die anderen Reagenzien für Aldehyd zu.

v. Bitto⁶⁾ empfiehlt zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen aromatische m-Dinitroverbindungen; Nickel⁷⁾ die freien Aminbasen (Anilin usw.); Istrati u. a. Antipyrin, Vanillin, Alkaloide usw.; Angeli und Angelico⁸⁾ Überführen in Hydroxamsäure mittels des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure und Nachweis der Hydroxamsäure mit Eisenchlorid oder Kupferazetat, die unlösliche grün oder blau gefärbte Salze geben.

¹⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. M. 2, 709 (1899); 4, 1059 (1901); 10, 143 (1905).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1370 u. 1661 (1882).

³⁾ Mitt. Lebensm. Hyg. 3, 231 (1912).

⁴⁾ Mitt. Lebensm. Unters. u. Hyg. d. Schweiz. Gesundh. A. 9, 141 (1918).

⁵⁾ J. U. S. artil. 38, 151 (1912).

⁶⁾ Ann. 269, 377 (1892).

⁷⁾ Chem.-Ztg. 17, 1413 (1893).

⁸⁾ Gazz. chim. ital. 34, I, 50 (1904).

Nach Windisch¹⁾ kann Aldehyd durch eine frisch bereitete wässrige 10%ige Lösung von reinem m-Phenylendiaminchlorhydrat (1 cm³ auf 10 cm³ Alkohol nebst 0,5 cm³ Wasser) nachgewiesen werden. Es darf innerhalb einer Stunde nur schwache Färbung eintreten. Diese Methode ist sehr genau.

Geeignet für den Nachweis ist auch Nessler's Reagens (s. S. 117). Es darf sich damit nur ein ganz schwacher Niederschlag zeigen.

Medicus und Paul²⁾ verwenden das Schiffsche Reagens. Man mischt 2 Vol. des auf 30 Vol.-% verd. Alkohols mit 1 Vol. Fuchsinbisulfidlösung und beobachtet die in einem verschlossenen Glaszylinder auftretende Färbung. Wegen der Anwesenheit nicht flüchtiger reduzierender Substanzen destilliert man am besten einen Teil des Alkohols ab und nimmt im Destillat die Reaktion vor.

Quantitative (kolorimetrische) Methoden mit Schiff'schem Reagens sind von Mohler und von Paul³⁾ angegeben worden, während Sobolewa und Zaleski⁴⁾ den Aldehydgehalt durch Vergleichsprüfung vermittelt der mit Pyrrol und Salzsäure erhaltenen Trübung bestimmen.

Sieber⁵⁾ empfiehlt für die Bestimmung des Aldehyds im Sulfit'sprit die Überführung in Aldoxim mit salzsaurem Hydroxylamin und Titration der Salzsäure mit n/10-Natronlauge⁶⁾. Smith⁷⁾ verwendet eine Benzidinchlorhydratlösung. Mit Formaldehyd tritt die Gelb- und Braunfärbung bei 0,1%iger Lösung erst nach einigen Stunden, bei Azetaldehyd schon nach 10 Min. auf. Durch kolorimetrischen Vergleich kann man die Bestimmung vornehmen.

Nach Dietrich⁸⁾ kann Aldehyd schließlich kolorimetrisch an der Farbvertiefung erkannt werden, die beim Schütteln des zu untersuchenden Alkohols mit Benzol und konz. Schwefelsäure entsteht. Schon 0,001% Aldehyd geben deutliche Färbung.

Die Aldehydbestimmung im Sulfit'sprit kann nach Owe durch die Anwesenheit von Azetal beeinflusst sein, das nach Grodzki (s. S. 122) nachgewiesen wird.

Azeton, das wegen seiner gelatinierenden Eigenschaft im Verdrängungsalkohol nicht vorhanden sein darf, kann man mit Nitroprussidnatrium, das aber auch mit Aldehyd reagiert, nach-

¹⁾ Z. Spiritusind. 9, 519 (1886).

²⁾ Forsch. Ber. ü. Lebensm. usw. 2, 299 (1895).

³⁾ Ann. chim. phys. [6] 23, 121 (1891).

⁴⁾ Z. physiol. Chem. 69, 441 (1910).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 45, 349 (1921).

⁶⁾ Brochet u. Cambier, Compt. rend. 120, 449 (1895).

⁷⁾ Chem. trade journ. 70, 480 (1922).

⁸⁾ Apoth.-Ztg. 41, 249 (1926).



Archivo
Nacional
de Chile

weisen. Man verdünnt 1 cm³ Destillat mit 1 cm³ Wasser und setzt je 2 Tropfen 5%ige Nitroprussidnatriumlösung und Natronlauge und 5 bis 6 Tropfen Essigsäure zu. Bei Anwesenheit von Azeton zeigt sich dann eine rote Färbung, die beim Erwärmen in Violett übergeht.

Schärfer wird die Reaktion, wenn man die Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Nitroprussidnatriumlösung (0,065 g + 5 cm³ frisch dest. Wasser) mit einigen Tropfen 10%iger Äthylendiaminlösung überschichtet.

Eine blaugrüne Farbe zeigt sich dagegen nach Wester¹⁾, wenn man 3 cm³ mit 5%iger Hydroxylaminchlorhydratlösung und dann mit genau 4 cm³ Natriumhypochloritlösung schüttelt.

Ferner kann man zum Nachweis die bei Äther angegebene Methode mit Barytwasser und Quecksilberchlorid unter Anwendung von 2 cm³ Alkohol benutzen.

Der Nachweis von Azeton neben anderen Ketonen gelingt nach Kutschero²⁾ durch die Vanillinreaktion (s. auch S. 121), die Kolthoff³⁾ neben der Salicylaldehydreaktion (s. S. 121) für besonders empfindlich hält. 2 cm³ einer Lösung von 15 g Vanillin in 100 cm³ Alkohol werden mit 3 cm³ der Flüssigkeit und 1 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Die mit Azeton eintretende carminrote Farbe geht auf Zusatz von Wasser in Zitronengelb über und wird mit Alkalilauge intensiv orangerot, während die durch die anderen Ketone auftretende blaue Farbe nur gegen Wasser, nicht aber gegen Alkalilauge beständig ist.

In Mischungen mit Äthylalkohol bestimmt Rakshit⁴⁾ das Azeton durch Titrieren mit Jod und Thiosulfat nach vorausgehendem Erwärmen mit Kalkwasser auf 35°. Bei 1 T. Azeton auf 10 T. Alkohol erhält man zuverlässige Werte, nicht aber bei 1 zu 100 T.

Eine Analysenmethode zur Bestimmung von Azeton neben Alkohol und Wasser gibt Benesch⁵⁾ an. Das Azeton wird unter Einhaltung einer bestimmten Vorschrift mit Jod und Alkali und nachfolgende Titration mit Thiosulfat bestimmt. Hierbei übt Alkohol nur einen sehr geringen Einfluß aus. Da die spez. Gew. von Azeton und Alkohol nicht sehr verschieden sind, so kann der Wassergehalt aus dem spez. Gew. ermittelt werden.

Nach Busse⁶⁾ soll man noch 1% Azeton im Alkohol im ultravioletten Licht nachweisen können.

¹⁾ Pharm. Zentralh. 48, 620 (1907); Arb. Reichsgesundh. A. 53, 108.

²⁾ Z. anal. Chem. 44, 622 (1905).

³⁾ Pharm. Weekbl. 55, 1021 (1918).

⁴⁾ The Analyst 41, 245 (1916).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 50, 98 (1926).

⁶⁾ Busse, Ultraviolette Strahlung und ihre Eigenart. Hanau 1926.

Methylalkohol. Der Nachweis (und die Bestimmung) des Methylalkohols, der zur Vergällung dient und auch als Verfälschungsmittel zugesetzt wird, geschieht am sichersten nach der Methode von Riche und Bardy¹⁾ durch Überführen mit Jod, Phosphor und Anilin in Methylanilin und Oxydation (mit Zinnchlorid) zu Methylviolett. Diese Methode ist etwas umständlich, weshalb Lam²⁾ das Verhältnis von Methyl- zu Äthylalkohol aus dem spez. Gew. der durch Jodieren gewonnenen Alkyljodidmischung ermittelt, während Raikow³⁾ die Jodide mit Silbernitrit in Nitromethan und -äthan überführt und das erstere an der Blaufärbung mit Ammoniak und Nitroprussidnatrium nachweist.

Die Jodidmethode wird neuerdings mehr und mehr durch andere ersetzt, die meist auf der Überführung in Formaldehyd und dessen Nachweis vermittelt verschiedener Farb- und anderer Reaktionen beruhen. Für diese Untersuchungen benutzt Romijn⁴⁾ die Überführung des Formaldehyds mit Ammoniak in Hexamethylen-tetramin und den Nachweis dieser Verbindung durch seine (reguläre) Kristallform und durch eine Reihe von Reaktionen; Trillat⁵⁾ die beim Erhitzen beständige Blaufärbung mit Essigsäure und Bleidioxid nach Umwandlung in Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit Dimethylanilin. Zum Nachweis des gebildeten Formaldehyds sind weiterhin Resorcin und Natronlauge, Phloroglucin, Phenol, Carbazol, alkoholische Orcin-Eisenchloridlösung; Albumin mit Eisenchlorid, Phosphor- und Schwefelsäure; Phenylhydrazinchlorhydrat, sowie von Fendler und Mannich⁶⁾ Morphinchlorhydrat oder, besser, -sulfat nach Kentmann⁷⁾, und von Denigès⁸⁾ Bisulfittuchsin empfohlen worden. Als besonders geeignet haben sich die beiden letzten Reaktionen, besonders diejenige mit Morphinsulfat erwiesen. Nach v. Buchka ist jedoch nur die letztere (s. unten) wirklich einwandfrei⁹⁾. Sie ist auch in Deutschland für die Untersuchung der Trinkbranntweine vorgeschrieben.

¹⁾ Compt. rend. 80, 1076 (1875) u. Windisch, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 8, 286 (1893).

²⁾ Z. angew. Chem. 1898, S. 125.

³⁾ VIII. intern. Kongr. angew. Chem. 25, 417. New York 1912.

⁴⁾ Nederl. Tijdschrift voor Pharm., Chem. en Toxicol. 1895 nach Z. anal. Chem. 36, 44 (1897).

⁵⁾ Compt. rend. 116, 891 (1893).

⁶⁾ Arb. Pharm. Inst. Univ. Berlin 3, 243 (1906). Über Empfindlichkeit vgl. Mayer, J. am. pharm. assoc. 12, 698 (1923).

⁷⁾ Pharm. Generalanz. 8, 356 (1896); Rabe, Pharm. Ztg. 66, 72, 135 (1921).

⁸⁾ Bull. soc. chim. [4] 7, 951 (1910); Compt. rend. 150, 832 (1910).

⁹⁾ Vgl. jedoch Kling u. Lassieur, Compt. rend. 178, 1006 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

Chapin¹⁾ hat eine ausführliche Beschreibung der Methode von Denigès gegeben. Es muß jedoch auf die Literatur verwiesen werden.

Als Ersatz des Morphins ist von Pfyl, Reif und Hanner²⁾ in neuerer Zeit Guajakol, das mit Formaldehyd eine Rotfärbung gibt, vorgeschlagen worden. Der Alkohol wird mit verd. Schwefelsäure versetzt, nach Fendler und Mannich destilliert und — gegebenenfalls unter Zusatz von Kieselgur — filtriert. Diese Flüssigkeit ist nach der Oxydation mit Permanganat und nach Abfiltrieren des Braunsteins am besten zur Ausführung der Phenolreaktion geeignet. Man löst dazu 0,02 g Guajakol in 10 cm³ konz. Schwefelsäure und setzt zu 0,5 cm³ dieser auf ein Uhrglas gebrachten Lösung 0,1 cm³ der zu prüfenden Flüssigkeit zu.

In gleicher Weise soll sich nach Pfyl, Reif und Hanner das Hydrochlorid des Apomorphins für den Nachweis des Methylalkohols eignen.

Weiter soll sich nach Pittarelli³⁾ Formaldehyd eindeutig mit Hydrazin und Quecksilberjodid nachweisen lassen.

Ferner wurde Überführung in Oxalsäuredimethylester und in Salicylsäuremethylester usw. empfohlen.

Die Reaktionen können durch fraktionierte Destillation und Nachweis des Methylalkohols im Destillat verschärft werden.

Nach der deutschen „Alkoholermittlungsordnung“ wird die Prüfung auf Methylalkohol nach Entfernen vorhandener Ester durch Aussalzen und Destillieren nach besonderer Vorschrift, Oxydation der zunächst übergehenden Anteile mit 20%iger Schwefelsäure und Kaliumpermanganat und kurzem Erwärmen bis zur farblosen Lösung, wie folgt vorgenommen: Von dieser Flüssigkeit wird 1 cm³ vorsichtig und unter Kühlung mit Eiswasser mit 5 cm³ konz. Schwefelsäure vermischt. Zu dem Gemenge werden 2,5 cm³ einer frisch bereiteten Lösung von 0,2 g Morphinhydrochlorid — nach neuer Verordnung besser Morphinsulfat — in 10 cm³ konz. Schwefelsäure hinzugefügt, worauf die Flüssigkeit vorsichtig durchgerührt wird. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit Methylalkohol, so tritt bald, spätestens innerhalb von 20 Min., eine violette bis dunkelviolette Färbung ein, sonst erhält man nur eine schmutzige Trübung. Tritt die Reaktion fast sofort und sehr stark ein, so kann ohne weiteres angenommen werden, daß verhältnismäßig viel Methylalkohol vorhanden ist. Tritt die Reaktion dagegen nur ganz schwach

¹⁾ J. ind. eng. chem. 13, 543 (1921).

²⁾ Chem.-Ztg. 45, 1220 (1921); Z. Unters. Nahr. Gen. M. 42, 218 (1922).

³⁾ Arch. farm. speriment. 29, 70 (1920).

und erst nach 20 Min. auf, so ist die Gegenwart von Methylalkohol nicht erwiesen. Durch kolorimetrischen Vergleich mit Lösungen von bekanntem Gehalt ist auch eine angenäherte quantitative Ermittlung möglich.

Über die Art der Ausführung der anderen Methoden vgl. die Literatur.

[Die Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd kann durch mehrmaliges Eintauchen einer glühenden Kupferspirale oder durch Überleiten der Dämpfe über eine glühende Kupferspirale, ferner mit Permanganat in alkalischer Lösung und schließlich mit Chromsäure oder Natrium- oder Ammonpersulfat und Schwefelsäure in entsprechender Verdünnung bewirkt werden.]

Der bei der Oxydation entstehende Azetaldehyd kann nach Hasse¹⁾ durch entsprechende Verdünnung unschädlich gemacht werden.]

Nach Meurice²⁾ soll bei Vorhandensein von mehr als 3% Methylalkohol in 95%igem Alkohol beim Schütteln mit dem gleichen Volumen 22%iger Ammonsulfatlösung eine Trübung und Abscheidung von festem Salz auftreten.

Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols eignet sich die Methode von Krell oder die von Riche und Bardy (S. 131), denen sich diejenige von Reif³⁾ anschließt, der die Überführung in Jodmethyl und weiterhin in Trimethylsulfinjodid, (CH₃)₃SJ, empfiehlt, das sich wie ein Jodid unmittelbar titrimetrisch mit Silbernitrat oder mit Rhodanammonium und Eisenammonsulfat bestimmen läßt.

Leach und Lythgoe⁴⁾ benutzen das Zeiss'sche Eintauchrefraktometer, ein Verfahren, das bei Anwesenheit von mehr als 1% Methyl- im Äthylalkohol auch von Lange und Reif⁵⁾ angewandt wird.

Von anderen Bestimmungsmethoden des Methylalkohols sind noch zu erwähnen diejenigen von Juckenack⁶⁾, Berechnung aus dem spez. Gew. des entwässerten Alkoholgemisches und dem durch Elementaranalyse ermittelten Kohlenstoffgehalt und die Methoden von Dupré⁷⁾, Oxydieren mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und Titrieren der übergetriebenen Essigsäure, die aus dem Äthyl-

¹⁾ Pharm. Zentralh. 61, 177 (1920).

²⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 5, 204 (1923).

³⁾ Arb. Kaiserl. Gesundh.-A. 50, 50 (1915).

⁴⁾ J. am. chem. soc. 27, 965 (1905).

⁵⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. M. 41, 216 (1921).

⁶⁾ Ebenda 24, 7 (1912).

⁷⁾ Analyst 1, 1 (1876).



Archivo
Nacional
de Chile

alkohol entstanden ist, während Methylalkohol dabei in Kohlensäure und Wasser zerfällt, oder mit Chromsäure und Zurücktitrieren dieser nach *H e h n e r*¹⁾ *T h o r p e* und *H o l m e s*²⁾ oder nach *H e t p e r*³⁾ mit heißer alkalischer oder phosphorsäurehaltiger Permanganatlösung bei Abwesenheit von Äthyläther und Furfurol zu Essigsäure (aus dem Äthylalkohol) und Kohlendioxyd (aus dem Methylalkohol) und Bestimmen der Kohlensäure. Statt die Kohlensäure zu bestimmen, kann man auch in einfacher Weise nach *M e y e r f e l d*⁴⁾ das spez. Gew. der Alkoholmischung ermitteln und aus diesem und der durch Titration des Bichromats nach *H e h n e r* gefundenen und bei der Oxydation verbrauchten Sauerstoffmenge den Methylalkoholgehalt berechnen. Wasser ist bei dieser Methode wegen der dadurch verursachten verschiedenen Kontraktion des Methyl- und Äthylalkohols störend.

Ebenfalls auf Oxydation, und zwar mit Wasserstoffperoxyd zu Ameisensäure und Titration dieser, beruht die Methode von *B l a n k* und *F i n k e n b e i n e r*⁵⁾.

Ferner bestimmt *T e s t o n i*⁶⁾ den Methylalkohol unmittelbar nach dem Abdestillieren durch die Änderung des Drehungsvermögens einer 40%igen Rohrzuckerlösung.

Unter gewissen Bedingungen kann auch die Bestimmung der Methoxylgruppe nach *Z e i s e l* (s. S. 52) zum Ziele führen⁷⁾.

Schließlich empfiehlt *T o p l i s*⁸⁾ die Feststellung der Menge des mit Natrium entwickelten Wasserstoffs.

Weniger geeignet zur Bestimmung sind die Methoden für Formaldehyd in den technischen Formalinlösungen, weil sie für den vorliegenden Zweck unsicher oder zu umständlich sind.

Benzol läßt sich nach *S a a r e* und *H a n o w*⁹⁾ durch Schütteln mit der dreifachen Menge von 50%iger Calciumchloridlösung, nach *H o l d e* und *W i n t e r f e l d*¹⁰⁾ durch Überdestillieren eines Teiles des auf 24,7 Gew.-% verd. Alkohols abtrennen.

Für sehr kleine Mengen ist nach *B a b i n g t o n* und *T i n g l e*¹¹⁾ diese Methode ungenau. Man verdünnt daher besser 100 cm³ mit

¹⁾ Analyst 12, 25 (1887).

²⁾ J. chem. soc. 85, 1 (1904).

³⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. M. 24, 731 (1912); 26, 342 (1913).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 37, 650 (1913).

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 2979 (1898).

⁶⁾ Rend. soc. ital. 1912.

⁷⁾ Vgl. *S t r i t a r* u. *Z e i d l e r*, Z. anal. Chem. 43, 387 (1904).

⁸⁾ Am. Journ. Pharm. 90, 636 (1918).

⁹⁾ Z. Spirit. Ind. 25, 68 (1902).

¹⁰⁾ Mitt. Kgl. Mat. Prüf. A. 26, 154 (1908); Chem.-Ztg. 32, 313 (1908).

¹¹⁾ J. ind. eng. chem. II, 555 (1919).

200 cm³ Wasser, destilliert 20 cm³ ab, setzt 15 cm³ $\frac{1}{6}$ -gesättigte Kaliumbichromatlösung mit 2 cm³ Salzsäure (spez. Gew. 1,2) zu, schüttelt nach einer Viertelstunde die olivgrüne Lösung mit 10 cm³ Petroläther und liest die Zunahme der Petrolätherschicht ab.

Nach einer Methode der früheren Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen kann man ferner kleinere Mengen von Benzol im Alkohol durch die Trübung ermitteln, welche die Mischung (2 cm³) beim Eingießen in Wasser (20 cm³) und Rühren mit dem Glasstab erfährt. Bei 1,6% Benzolgehalt findet eine kaum wahrnehmbare Trübung statt, bei 1,7% dagegen eine kräftige Trübung, die aber beim Rühren verschwindet, was bei 1,8% nur durch langes Rühren, bei höherem Gehalt überhaupt nicht mehr der Fall ist.

*H a l e y*¹⁾ empfiehlt zum Nachweis von Benzol Mischen des Alkohols mit einer Mischung aus gleichen Teilen Wasserstoffperoxyd und Natriumnitritlösung, Zugeben von etwas 2 n-Schwefelsäure, Schütteln und 2 Min. langes Kochen. Nach Zugeben von Natriumhydroxydlösung entsteht bei Anwesenheit von Benzol eine orange-rote Färbung.

*W o l f f*²⁾ ermittelt einen Äthergehalt durch Schütteln des Destillats mit Kochsalzlösung und Messen der abgeschiedenen Schicht. *F i s c h e r*³⁾ verwendete vorher in gleicher Weise eine 33%ige Kaliumazetatlösung; es soll dann die obere Schicht aus gleichen Teilen Äther und Alkohol bestehen und der Äther sich so mit einer Genauigkeit bis zu 3 Vol.-% bestimmen lassen.

Nach *C o x*⁴⁾ lassen sich kleine Mengen von Äther durch Bestimmung des spez. Gew. vor und nach der Destillation ermitteln.

Ester bestimmt man durch Verseifen mit Alkalilauge in der Wärme am Rückflußkühler und Zurücktitrieren mit Phenolphthalein.

Im besonderen weist *H a l e y* (a. a. O.) Diäthylphthalat dadurch nach, daß er mit etwas 10%iger Natronlauge zur Trockne verdampft, 5%ige Resorcinlösung zugibt, abermals abdampft, nach dem Erkalten mit konz. Schwefelsäure versetzt, mischt, abkühlt und Wasser zugibt. Dann wird mit 10%iger Natronlauge versetzt. Gelblichgrüne Fluoreszenz zeigt Diäthylphthalat an.

Auf **Metalle** und **Gerbstoff** prüft man mit Ammoniak oder mit Schwefelwasserstoffwasser.

¹⁾ J. ind. eng. chem. 18, 1312 (1926).

²⁾ Chem.-Ztg. 34, 1193 (1910).

³⁾ Pharm. Zentralh. 44, 363 (1903).

⁴⁾ Analyst 44, 26 (1919).



Archivo
Nacional
de Chile

Wasser soll sich im Alkohol beim Schütteln mit festem Kaliumpermanganat durch Rotfärbung kenntlich machen und sich durch Azetylenentwicklung mit Calciumcarbid, nach Claus¹⁾ durch Zusatz von Anthrachinon und Natriumamalgam, wobei bei Anwesenheit von Wasser rote, sonst grüne Färbung auftritt, nachweisen lassen.

Auch mit dem Aluminiumreagens von Henle (s. S. 116) kann man Wasser nachweisen.

Curtis²⁾ hat ferner eine Bestimmungsmethode des Wassers im Alkohol auf Grund der bei Zusatz einer bestimmten Menge Toluol auftretenden Trübung angegeben. Für denselben Zweck wurde auch α -Bromnaphthalin empfohlen.

Am besten bestimmt man bei diesen Verfahren nach dem Vorschlag von Crismer³⁾ die kritische Lösungstemperatur und kann so auch unter Verwendung eines Gemisches von Petroleum und Mineralöl nach Rodt⁴⁾ sehr kleine Mengen von Wasser mit großer Genauigkeit bestimmen.

Smith⁵⁾ gibt eine Methode zur Bestimmung kleiner Wassermengen an, die auf der Tatsache beruht, daß Alkaliäthylat mit dem Wasser Alkalihydroxyd bildet und dieses zugesetzten Essigester verseift.

Schütz und Klauditz⁶⁾ verwenden die Azetylenentwicklung mit Calciumcarbid zur Wasserbestimmung.

Zur Entwässerung des Alkohols destilliert man über Kaliumkarbonat oder Glycerin.

Über andere ständige und zufällige Verunreinigungen des Alkohols, wie Akrolein, Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelverbindungen, hat Bauer⁷⁾ einige Angaben gemacht.

Die **Gehaltsbestimmung des Alkohols** wird mit dem Thermo-Alkoholometer vorgenommen. Genauer ermittelt man den Gehalt aus dem im Pyknometer gefundenen spez. Gew. nach der Tabelle von Windisch⁸⁾. Der Gehalt wird in Deutschland in Gewichtsprozenten, in anderen Ländern auch in Volumprozenten angegeben.

Über die Bestimmung von Äthylalkohol mit dem Zeisschen Eintauchrefraktometer haben insbesondere Wagner und

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 927 (1877).

²⁾ J. physical. Chem. 2, 371 (1898).

³⁾ S. Beilstein, Organische Chemie. 4. Aufl. Bd. 1, S. 308.

⁴⁾ Mitt. Mat. Prüfungsamt 33, 426 (1915).

⁵⁾ J. chem. soc. 1927, S. 1284.

⁶⁾ Z. angew. Chem. 44, 42 (1931).

⁷⁾ VII. Intern. Kongr. angew. Chem. London 1909, Sekt. VI b, S. 77 (1910).

⁸⁾ K. Windisch, Alkoholtafeln. Berlin 1893.

Schultze¹⁾, mit Hilfe von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit Kolthoff²⁾ Untersuchungen ausgeführt.

Über Gehaltsbestimmung nach dem Siedepunkt vgl. die Angaben von Evans³⁾.

In wässriger Lösung kann nach Nag und Lal⁴⁾ der Alkohol durch Schütteln mit wasserfreiem Kaliumkarbonat (unter Zusatz von 5 bis 10% Wasser bei mehr als 90%) und Absitzenlassen ermittelt werden.

Eine schnelle volumetrische Methode zur Bestimmung von Alkohol in Alkohol-Wassergemischen gibt Lachmann⁵⁾ an, indem er 25 g Anilin zu 50 cm³ der Mischung zusetzt. Tritt dabei keine klare Lösung ein, so versetzt man mit hochprozentigem Alkohol bekannter Stärke bis zur Klärung und titriert mit Wasser bis zur Trübung.

Die Bestimmung kleiner Mengen von Alkohol kann man mit Chromschwefelsäure, und zwar titrimetrisch, und nach Argenson⁶⁾ mit Fuchsinreagens indirekt kolorimetrisch vornehmen. Sehr verdünnte Lösungen können auf dem Wege der Destillation angereichert werden. Über die Bedingungen vgl. die Angaben von Nicloux und Baudner⁷⁾ sowie Joseph und Rae⁸⁾.

Villedieu und Hébert⁹⁾ bestimmen den Alkohol bei Abwesenheit von Aldehyden und Ketonen (und wohl auch Methylalkohol) durch Überführen in Jodoform und dieses mit alkoholischer Kalilauge in Jodkalium. Ansäuern mit Salpetersäure, Ausfällen des Jods mit überschüssiger Silbernitratlösung und Zurücktitrieren mit Rhodanidlösung und Ferrisulfat.

Auch die S. 125 für Methylalkohol von Fischer und Schmidt¹⁰⁾ angegebene Methode durch Überführen in leicht flüchtiges Alkylnitrit kann zur Bestimmung des Äthylalkohols benutzt werden.

Der **Nachweis des Äthylalkohols** selbst kann in wässriger Lösung geschehen nach Schotten-Baumann durch Überführen in den

¹⁾ Z. anal. Chem. 46, 508 (1907); vgl. auch Frank-Kamenetzky, Chem.-Ztg. 32, 569 (1908).

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] 39, 126 (1920).

³⁾ J. ind. eng. chem. 8, 260 (1916).

⁴⁾ J. soc. chem. ind. 37, T. 290 (1918).

⁵⁾ J. ind. eng. chem. 13, 230 (1921).

⁶⁾ Bull. soc. chim. [3] 27, 1000 (1902).

⁷⁾ Ebenda [3] 17, 424 (1897).

⁸⁾ J. soc. chem. ind. 32, 856 (1913).

⁹⁾ J. pharm. chim. [7] 15, 41 (1917).

¹⁰⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 679 (1926).



Archivo
Nacional
de Chile

Benzoyl-ester (Siedepunkt 212°) mit Benzoylchlorid und Erwärmen mit Kalilauge oder nach Bacon¹⁾ in den p-Nitrobenzoesäureäthyl-ester (Schmelzpunkt 57°) durch Schütteln mit einem kleinen Überschuß gleicher Teile p-Nitrobenzoylchlorid und Natriumhydroxyd usw.

Außerdem kann man die Prüfung durch Grünfärbung bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure, durch Abdestillieren nach der Oxydation und Nachweis des Aldehyds im Destillat, nach de Stöcklin²⁾ mit Wasserstoffperoxyd und organischen Eisenverbindungen oder schließlich nach den bei Methylalkohol erwähnten Methoden vornehmen.

Auch die von Rosenthaler³⁾ empfohlene Reaktion zum Nachweis alkoholischer Hydroxylgruppen durch Rotviolett- färbung beim Erhitzen mit Diazobenzolsulfosäure kann für den vorliegenden Zweck benutzt werden.

Über den Wert dieser Methoden vgl. bei Äthyläther.

Ferner schlägt Bacon (a. a. O.) vor, das zu untersuchende Gemisch zu neutralisieren und nach Versetzen mit großen Mengen Calciumchlorid und Kochsalz zu destillieren. Im Filtrat bestimmt man das spez. Gew. und die Refraktionszahl und identifiziert nach Schotten-Baumann.

Denaturierter Alkohol. Den Nachweis der Bestandteile des denaturierten Alkohols, von denen namentlich die Vergällungsmittel basischer Natur (Pyridin usw.) schädlich auf die Beständigkeit des damit hergestellten Pulvers einwirken können, und zu denen je nach dem Verwendungszweck Benzol, Methylalkohol, Benzin, Azeton (s. auch S. 129) und andere Bestandteile der Holzdestillationsprodukte, Tieröl und Pyridin, für Sprengstoffe insbesondere Terpentingöl, Kolophonium, Pyridin, für rauchschwaches Pulver die üblichen Stabilisatoren, wie Diphenylamin und substituierte Harnstoffe, für Zelluloid auch Kampfer, für kosmetische und Heilmittel auch Phthalsäurediäthylester und Thymol gehören, kann man nach einer Reihe der vorstehend beschriebenen Methoden führen.

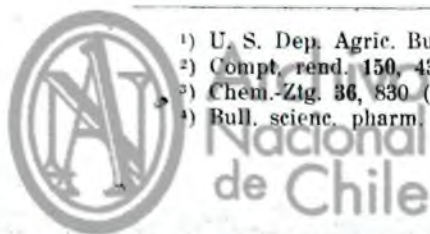
Pyridin ermittelt man schon durch den Geruch nach Verdunsten auf Fließpapier, auf chemischem Wege durch den Niederschlag mit Kupfersulfat, nach Goris und Larsonneau⁴⁾ mit Anilin und Bromcyan durch Rotfärbung.

¹⁾ U. S. Dep. Agric. Bur. of Chem., Circ. 74 (1911).

²⁾ Compt. rend. 150, 43 (1910).

³⁾ Chem.-Ztg. 36, 830 (1912).

⁴⁾ Bull. scienc. pharm. 28, 497 (1921).



Amylalkohol, C₅H₁₁OH. Mol.-Gew. 88,12

Amylalkohol wird als Lösungsmittel neben Amylazetat zur Herstellung von Kollodium- (Zapon-) Lacken verwendet. Außerdem wurde er in Frankreich als Mittel zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit dem Nitrozellulosepulver (Poudre „B-A M“) bis zu 8 % zugesetzt. Die Wirkung beruht hierbei auf einer Reaktion des Amylalkohols (wie überhaupt aller Alkohole) mit den abgespaltenen Stickoxyden, wodurch diese unschädlich gemacht werden. Der Amylalkohol hat in dieser Hinsicht vor seinen niederen Homologen den Vorzug, daß er in Wasser schwer löslich und außerdem sehr wenig flüchtig ist und infolgedessen bei der Verarbeitung und Lagerung im Pulver zurückbleibt. Die Verwendung von Amylalkohol als Stabilisator ist aber, abgesehen von der geringen Wirkung, deshalb unzweckmäßig, weil die sich bildenden Salpetersäureester leicht flüchtig sind und die Verflüchtigung solcher Bestandteile eine Änderung der ballistischen Beständigkeit des Pulvers (s. S. 327) zur Folge hat. Es ist auch anzunehmen, daß die Nitrite der Alkohole nicht stabiler sind als die Nitrozellulose, und daß eine Bindung der Stickoxyde nur erfolgt, solange der Alkohol in großem Überschuß vorhanden ist. Die Einwirkung der Stickstoffsäuren beschränkt sich übrigens nicht auf die Bildung der Ester, sondern es findet auch Oxydation zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren statt, die jedenfalls eine schädigende Wirkung haben.

Eigenschaften. Der Amylalkohol wird in Form des Gärungsamylalkohols (Isoamylalkohols, Fuselöls) vom Siedepunkt 132 bis 135° verwendet. Der Handelsamylalkohol besteht zu Dreiviertel aus Isopropyläthylalkohol (Isobutylcarbinol), der Rest ist optisch aktiver Methylbutylalkohol (Sekundärbutylcarbinol). Das Fuselöl wird nach seinem Gehalt an Amylalkohol, d. h. der bei 127 bis 131° siedenden Bestandteile bewertet. Die Bestimmung geschieht durch fraktionierte Destillation in besonderem Apparat.

In reinem Zustand hat der Amylalkohol einen Siedepunkt von 131,6° (765 mm) und ein spez. Gew. von 0,8104 (20°/4°). In Wasser ist er schwer löslich (etwa 3:100). Der Geruch ist etwas stechend. Die allgemeine Reinheit muß dieselbe wie bei den bereits genannten Alkoholen sein, insbesondere ist auch neben Säure auf basische Stoffe, wie Pyridin u. ä., zu prüfen.

Anforderungen. In Frankreich waren für den Amylalkohol ein spez. Gew. von 0,8184 (15°) und ein Siedepunkt von 132° vorgeschrieben (Buisson). Im allgemeinen genügt ein solcher von 128 bis 132°; reiner Amylalkohol soll außerdem nicht mehr als



Archivo
Nacional
de Chile

0,003 % nichtflüchtige Stoffe und nicht mehr als 0,06 % Säuren und Ester (als Amylazetat) enthalten.

Im übrigen soll der Amylalkohol gegen Lackmus neutral reagieren und sich mit Alkohol, Äther, Benzin, Petroleum (Gehalt an Wasser) klar mischen.

Bei der Destillation sollen mindestens 90 Vol.-% innerhalb eines Grades übergehen. Ferner darf beim Schütteln mit gleichem Teil konz. Schwefelsäure nur eine gelbliche oder schwach rötliche Färbung auftreten (Furfurolprobe) und eine fettartige Schicht sich nicht abscheiden. Für Zelluloid und Lacke sollen bezüglich der Siedegrenzen unter 100° nichts, unter 110° nicht über 10 %, unter 120° nicht über 30 %, unter 130° mindestens 90 % und über 145° nichts übergehen. Der Amylalkohol soll wasserfrei sein, so daß er sich mit Gasolin in allen Verhältnissen ohne Trübung mischt.

Über die **Untersuchung** des Fuselöls haben Fausten und Bengs Angaben gemacht. Nach ihnen bestimmt man annähernd **Wasser** und **Äthylalkohol** durch Ausschütteln mit Kochsalzlösung¹⁾ und Bestimmung des Alkohols auf übliche Weise im Destillat dieser Lösung, den **Amylalkohol** durch Behandeln mit gleichen Teilen Benzin und Wasser. Nach Peters²⁾ verfährt man besser auf folgende Weise: Man versetzt 100 g des Fuselöls mit 50 cm³ Petroläther und schüttelt dreimal mit je 100 cm³ Wasser aus. Dann werden 150 cm³ des Wasserauszugs über Kohle abdestilliert, das Destillat wiederum mit 50 cm³ Petroläther versetzt, zweimal mit 100 cm³ Chlorcalciumlösung (1,4) ausgeschüttelt, von den alkoholischen Chlorcalciumlösungen genau 100 cm³ abdestilliert und schließlich im Destillat der Alkohol durch das spez. Gew. bestimmt.

Auch diese Methode ist wegen der Löslichkeit der Bestandteile des Fuselöls in Chlorcalciumlösung nicht genau³⁾.

Ein **Pyridingehalt** kann nach v. Asbóth⁴⁾ durch Ausfällen mit Pikrinsäure bestimmt werden.

Nichtflüchtige Stoffe bestimmt man durch Abdampfen auf dem Wasserbad und Trocknen bei 105 bis 110°.

Aldehyd ermittelt man nach Collins durch 5 Min. langes Schütteln von 5 cm³ mit 5 cm³ 30 %iger Kalilauge und Absitzenlassen. Es darf keine Färbung beider Schichten eintreten.

Unterlagen für die refraktometrische Bestimmung von Äthylalkohol und Petroleum in Amylalkohol hat Utz⁵⁾ ausgearbeitet.

¹⁾ Vgl. Fabre usw., Compt. rend. 119, 747 (1894).

²⁾ Pharm. Zentralh. 46, 563 (1905).

³⁾ Vgl. Jahr.-Ber. Chem.-Techn. Reichsanstalt 2, 28 (1921/22).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 13, 871 (1889).

⁵⁾ Allgem. Chem.-Ztg. 6, 106 (1906).

Eine Reaktion zum **Nachweis von Amylalkohol** geben v. W y s s, Herzfeld und Rewidzow¹⁾ an. Sie beruht auf einer Blauviolett-färbung mit alkoholischer α -Naphthol-, p-Phenylendiamin- und Sodalösung.

Nach Tsalapatani²⁾ soll Amylalkohol beim Erwärmen mit Tetrachlorchinon einen orangeroten Farbstoff geben, während nach Takahashi³⁾ mit vierfachem Volumen Vanillin-Schwefelsäure (1 g Vanillin + 200 cm³ Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew.) und tropfenweise zugesetztem Wasser erst rote, dann purpurblaue Färbung eintritt.

Essigsäureester

Die Essigsäureester der primären aliphatischen Alkohole haben sämtlich eine große Lösungsfähigkeit für alle Sorten von Nitrozellulose. Sie sind daher als Hilfsstoffe in der Nitrozelluloseindustrie von hoher Bedeutung. In den Anfängen der Fabrikation von rauchschwachem Nitrozellulosepulver wurde in Deutschland besonders der Äthylester als Gelatinierungsmittel verwendet, während das Amyl- und Butylazetat als beste Lacklösungsmittel heute von hervorragender Bedeutung sind. Das Methylazetat wird schließlich neuerdings in der Zelluloid-, Film- und Lackfabrikation nicht nur für Nitro-, sondern auch für Azetylzellulose benutzt.

Essigsäuremethylester (Methylazetat), CH₃COOCH₃

Eigenschaften. Das Methylazetat, ein Nebenprodukt der Holzgeistdestillation, ist eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9338 (20°/4°). Es hat einen Siedep. von 56,95°, löst sich bei 22° in 3 T. Wasser und löst selbst viele Metallsalze. Es wird durch Wasser, Säuren und Alkalien verseift. Die zu stellenden **Anforderungen** sind unter Berücksichtigung der abweichenden physikalischen Eigenschaften denen für Äthylazetat (s. dieses) entsprechend.

Auch die **Untersuchung** wird wie bei diesem vorgenommen.

Essigsäureäthylester, Äthylazetat (Essigester, Essigäther), CH₃COOC₂H₅. Mol.-Gew. 88,07

Der Essigsäureäthylester ist ein sehr gutes Gelatinierungsmittel für Nitrozellulose und gibt ein chemisch gut beständiges Pulver. Da

¹⁾ Z. physiol. Chem. 64, 479 (1910).

²⁾ Bull. Soc. Chim. Bukarest 1907, S. 62.

³⁾ J. Coll. Agr. Imp. Univ. Tokio 5, 167 (1913).



Archivo
Nacional
de Chile

jedoch die letzten Reste sich nur schwer entfernen lassen und infolgedessen die ballistische Beständigkeit durch nachträgliche langsame Verdunstung sich ändert, wird der Essigester als Gelatinierungsmittel kaum noch verwendet.

Auf der anderen Seite wirkt aber der zurückbleibende Ester in geringem Grade als Stabilisator, da er offenbar die aus der Nitrozellulose sich abspaltenden Zersetzungsbeschleuniger durch Reduktion unschädlich macht.

Eigenschaften. Der Essigester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9005 (20°/4°) und Siedep. 77,15°. Je nach der Temperatur ist er in Wasser mehr oder weniger löslich (10,08 % bei 0° und 6,63 % bei 40°), nimmt selbst etwas Wasser auf (2,34 % bei 0° und 4,08 % bei 40°) und löst wie das Methylazetat viele anorganische Salze. Es wird durch Wasser beim Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur verseift. Licht, Luft, starke Säuren, Basen und auch Salze wirken bei diesem Spaltungsvorgang beschleunigend.

Anforderungen. Der Essigester muß klar und farblos, frei von Säure (für Zelluloid und Lacke nicht mehr als 0,01 %), möglichst frei von Wasser, Alkohol, Essigsäureestern höherer Alkohole und Äthylestern höherer Fettsäuren sein.

Auf Säuren prüft man mit Lackmusbildung; auf Wasser durch Versetzen mit dem halben Volumen Schwefelkohlenstoff, wobei klare Lösung erfolgen muß; auf Alkohol durch Schütteln von 50 cm³ mit dem gleichen Volumen dest. Wassers in einem Meßzylinder, wobei das Wasservolumen bei 17,5° um höchstens 3,5 cm³ zunehmen darf. Zur Untersuchung auf höhere Ester werden 200 cm³ Essigester der fraktionierten Destillation in einem 300 cm³-Kolben, der mit einem Siederohraufsatz mit drei Kugeln und Kühler versehen ist, unterworfen (s. auch unter „Äther“). Bis 78° (760 mm) müssen mindestens 195 cm³ übergehen, die Siedepunktdifferenz darf für je 10 mm Barometerstand 0,45° betragen. Der Rest wird weiter verdampft und darf nur Spuren festen Rückstandes hinterlassen. Das spez. Gew. soll, mit dem Aräometer gemessen, zwischen 0,900 und 0,904 (17,5°) liegen.

Der Essigester darf beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure nicht gelb gefärbt werden (Anwesenheit von Furfurol). Die Probe ist schärfer, wenn man die Schwefelsäure mit dem Essigester überschichtet¹⁾.

Untersuchung. Zur Prüfung auf Alkohol (und Wasser) schüttelt man besser mit gleichen Teilen einer gesättigten Chlorcalciumlösung,

¹⁾ Vgl. Werner, Apoth.-Ztg. 2, 79 (1887).

da beim Schütteln mit reinem Wasser der Essigester Wasser, und andererseits das Wasser Essigester aufnimmt.

In Gemischen von Essigester und Alkohol bestimmt man den Ester nach Mohr¹⁾ durch Verseifen von 5 bis 10 cm³ des Gemisches mit Natronlauge und Zurücktitrieren, den Alkohol gleichfalls durch Verseifen einer größeren Menge (100 bis 200 cm³), Überdestillieren und Ermitteln des Alkohols im Destillat mit Hilfe des spez. Gew. unter Abzug der bei der Verseifung des Essigesters entstehenden Menge. Aus den erhaltenen Werten kann man auch den Wassergehalt berechnen.

Barbet und Jandrier²⁾ haben zum Verseifen der Ester in Alkoholen Zuckerkalk vorgeschlagen.

Auf Wasser kann man auch mit Benzol oder Paraffinöl nach dem für Alkohol angegebenen Verfahren von Crismer³⁾ prüfen.

Nach Szabery⁴⁾ bestimmt man den Gesamtalkohol durch Oxydation mit schwefelsaurer Bichromatlösung: Man versetzt dazu 10 cm³ einer 2- bis 3%igen wäßrigen Lösung des Essigesters mit 50 cm³ verd. Schwefelsäure (1:1) und 40 bis 50 cm³ n/2-Kaliumbichromatlösung, kocht 20 Min., kühlt ab und verdünnt mit Wasser auf 400 bis 500 cm³. Dann setzt man einige cm³ 10%ige Jodkaliumlösung zu und titriert mit Thiosulfat. 1 cm³ n/2-Kaliumbichromatlösung entspricht 5,7625 mg Gesamtalkohol.

Essigsäureamylester [(Iso-)amylazetat], CH₃COOC₅H₁₁ Mol.-Gew. 130,15

Das Amylazetat ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Kollodiumwolle, es wird daher zum Teil zum Gelatinieren, z. B. für Jagdpulver in den Vereinigten Staaten, in Belgien früher auch für andere Pulver, zum größten Teil aber zur Herstellung von Kollodiumlösungen (Zaponlack) verwendet. Für letzteren Zweck wird es in neuester Zeit indessen durch das Butylazetat mehr und mehr ersetzt. Der Vorzug des Amylazetats liegt darin, daß es infolge seines hohen Siedepunktes nicht nur die Anwendung höherer Temperatur zur Beförderung des Lösungsvorganges ermöglicht, sondern auch, wie Marshall⁵⁾ ausführt, bei der Verdampfung nicht, wie andere Mittel, durch die dabei eintretende Abkühlung an der Oberfläche

¹⁾ Mohr-Beckurts, Methoden der Maßanalyse. 8. Aufl. S. 204. Braunschweig 1913.

²⁾ Ann. chim. anal. appl. 1, 367 (1896).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 649 (1884).

⁴⁾ Vegyészeti Lapok 1913, S. 193; Z. anal. Chem. 53, 683 (1914).

⁵⁾ Marshall, Explosives, Bd. 1, S. 336. London 1917.



Archivo
Nacional
de Chile

Wasser aus der Luft kondensiert. Im Gegenteil verdampft aus einer Mischung von Amylacetat und Wasser dieses schneller und es setzt sich gemäß der Verdampfung des Esters ein klarer fester Film ab.

In der Filmfabrikation werden heute vielfach an Stelle des Amylacetats die Azetate der niederen Fuselölfractionen (Butyl- und Propylacetate) im Gemisch mit Methylalkohol verwendet, da sie ein hohes Lösungsvermögen besitzen und beim Verdampfen wenig Wasser aufnehmen, wodurch die Wolkenbildung auf den Filmen vermindert wird.

Eigenschaften. Das Amylacetat ist eine farblose, nach Fruchtäther riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,8762 (15°) und vom Siedepunkt 138,5 bis 139° (758,6mm). Die reineren Handelssorten haben ein etwas niedrigeres spez. Gew. (0,867 bis 0,869), das bei unreineren Sorten bis 0,850 herabgehen kann, und einen Siedepunkt, der zwischen 135 und 142° schwankt. Es löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln und in Eisessig und ist fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform und Amylalkohol. Es absorbiert größere Mengen (bis 20%) von Stickoxyden.

Anforderungen. Das Amylacetat muß möglichst enge Siedegrenzen und einen möglichst hohen Veresterungsgrad haben. Dieser soll 85 bis 88% Reinheit ergeben, bezüglich jener sollen unter 110° nicht mehr als 15%, unter 120° nicht über 30%, unter 130° nicht über 55%, unter 140° mindestens 90%, über 148° 0% übergehen. Es soll wasserhell und wasserfrei sein, so daß es sich mit Gasolin ohne Trübung in allen Verhältnissen vermischen läßt.

Untersuchung. Das Amylacetat enthält stets geringe Mengen Essigsäure und reagiert daher sauer, man muß infolgedessen im Wasserauszug auf freie Säure prüfen.

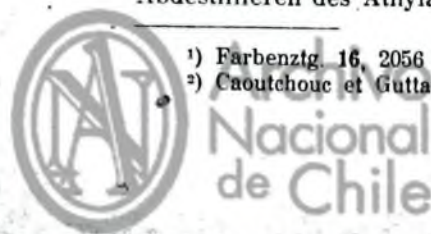
Auf Alkohol und Wasser, Verseifungszahl usw. prüft man wie bei Essigester angegeben.

Wolff¹⁾ schüttelt Alkohol und Azeton mit 20%iger Kochsalzlösung aus, destilliert die gelösten Anteile ab und weist Azeton nach den S. 130 angegebenen Methoden nach.

Nach Chercheffsky²⁾ enthält die Handelsware stets Amylalkohol und die Verunreinigungen des Fuselöls (Äthyl-, normalen Propyl-, Isobutylalkohol) als solche und in Form ihrer Essigester, ferner Azeton und Kohlenwasserstoffe. Äthylacetat weist man durch Verseifen in amyalkoholischer Lösung und Abdestillieren des Äthylalkohols als Jodoform im Destillat nach und

¹⁾ Farbztg. 16, 2056 (1911).

²⁾ Caoutchouc et Guttapercha 10, 7375 (1913).



Nacional
de Chile

bestimmt es nach aufeinanderfolgendem Ausschütteln des Destillats mit Chlorcalciumlösung (spez. Gew. 1,25) und Cymol und Destillation der vereinigten wäßrigen Schichten aus dem spez. Gew. Azeton wird aus der Temperaturerhöhung ermittelt, die bei genauem Neutralisieren von 10 cm³ mit verdünnter Natriumhydroxydlösung und Zusatz von 5 cm³ Natriumbisulfidlösung vom spez. Gew. 1,320 in einem Dewarschen Kolben eintritt. Kohlenwasserstoffe werden aus dem spez. Gew., der Refraktions- und Verseifungszahl ermittelt. Bei Gegenwart von 10% Benzol entsteht beim Schütteln von 2 bis 3 cm³ mit gleichem Vol. Schwefelsäure (1,842) nach 5 bis 10 Min. eine Trübung, während bei Toluol und Xylol die Lösung klar bleibt. Bei 10% und mehr Fettkohlenwasserstoffen bildet sich eine obere Schicht, deren Volumen gemessen werden kann.

Essigsäurebutylester (Butylacetat), CH₃COO·C₄H₉ Mol.-Gew. 116,14

Das Butylacetat ist ein sehr wichtiger Rohstoff für die Lackindustrie. Es wird daher neuerdings auf seine Qualität und Gleichmäßigkeit großer Wert gelegt.

Es soll wasserhell sein und nur einen schwachen Geruch besitzen, ferner wasserfrei sein, so daß es sich mit Gasolin in allen Verhältnissen ohne Trübung vermischen läßt. Es soll nicht über 0,03% freie Essigsäure enthalten und bei der Veresterung einen Reingehalt von 85 bis 88% ergeben. Bei der Destillation soll unter 110° nichts, unter 120° nicht über 15%, unter 125° mindestens 80% und über 140° nichts übergehen.

Azeton (Dimethylketon), CH₃·CO·CH₃. Mol.-Gew. 58,06

Eigenschaften. Das Azeton, neben Äther-Alkohol und Nitroglycerin das wichtigste Gelatinierungsmittel (s. S. 112), ist eine obstartig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,7920 (20°/4°), einem Brechungsexponenten $n_D^{20} = 1,3593$ und Siedep. 56,1°. Es mischt sich mit Wasser und verändert sich beim Stehen am Licht und an der Luft unter Gelbfärbung und Bildung von Essigsäure. Als weitere Verunreinigungen des Azetons kommen Methyläthylketon, Essigsäureester und Methylalkohol sowie nach Marshall Amine in Frage.

Von diesen sollen die primären und sekundären Amine (Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Amyl-, Dimethyl- und Diäthylamin) besonders schädlich für die Haltbarkeit des Azetons sein, während Ammoniak und tertiäre Amine, wie Trimethylamin, ohne wesentlichen Einfluß



Archivo
Nacional
de Chile

sind. Auch gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die die Permanganatprobe beeinflussen, können nach Marshall vorhanden sein.

An Stelle des Azetons hat man auch Ersatzstoffe, namentlich im Kriege, als Gelatinierungsmittel angewandt. So wurde aus Butylalkohol, der bei der Gewinnung von Azeton aus Maismehl nach dem bakteriologischen Verfahren als Nebenprodukt in Kanada gewonnen wurde, Methyläthylketon hergestellt, das nach Marshall an Stelle von Azeton ohne schädlichen Einfluß benutzt werden kann und im Azetonnachlauf enthalten ist.

Anforderungen. Das Azeton muß in Deutschland und Österreich folgendermaßen beschaffen sein: Es muß wasserhell und klar sein und darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Es soll völlig neutral sein, so daß 10 cm³ durch Phenolphthalein nicht gerötet werden, daß aber bei Zusatz von 1 cm³ n/10-Alkali Rötung eintritt. Nach anderen Vorschriften soll der Säuregehalt mit n/100-Natronlauge (als Essigsäure berechnet) nicht mehr als 0,005 % betragen. Eine Sublimatlösung darf keine Trübung verursachen. Das Azeton muß sich mit Wasser in jedem Verhältnis ohne Trübung oder Bildung eines Niederschlages (auch nach längerem Stehen) mischen lassen. Das spez. Gew. soll bei 15° zwischen 0,796 und 0,802 betragen. Bei der Destillation müssen bis 58° mindestens 95 % übergegangen sein. Bei der jodometrischen Bestimmung nach Messinger müssen mindestens 98 % Azeton gefunden werden. Es darf höchstens 0,1 % Aldehyd enthalten.

In privaten Fabriken wird ein spez. Gew. von 0,795 bis 0,800 (15°) verlangt, ferner sollen bei 56 bis 57° 95 % überdestillieren und 30 g, auf einem Uhrglas verdampft, keinen Rückstand geben.

In Österreich soll die Prüfling mit dem Thermoalkoholometer von Schulze bei 15° mindestens 98 % ergeben, auch soll der Abdampfdruckstand nur 0,02 % betragen.

In England ist für Azeton ein spez. Gew. von höchstens 0,800 (15,5°) gestattet. Bei 59° müssen $\frac{1}{3}$ des Volumens überdestillieren, der Destillationsrückstand darf keine fremden Verunreinigungen enthalten. Ferner soll 1 cm³ einer 0,1 %igen Lösung von Kaliumpermanganat zu 100 cm³ Azeton bei 15° unter Lichtabschluß zugefügt, innerhalb von 30 Min. die violette Farbe nicht verlieren (Abwesenheit oxydierbarer Stoffe, Aldehyd u. a.). Das Azeton soll beim Mischen mit Wasser in jedem Verhältnis klar bleiben. Die Prüfung auf starke Säuren geschieht nach Marshall am besten durch Titration mit p-Nitrophenol und Alkali, auf schwache Säuren mit Phenolphthalein und Natronlauge nach 5 bis 10 Min. langem Kochen,

auf Kohlensäure direkt (ohne Erwärmen) mit Phenolphthalein. Das Azeton wird vor der Titration mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt.

Ähnliche Bedingungen gelten in Belgien und Frankreich. Der Azetongehalt soll dort mindestens 98 % betragen. Bei der Destillation sollen bis 59° 95 % übergehen.

Untersuchung. Wasser erkennt man an einer Trübung beim Vermischen mit Petroleum. Nach Squibb¹⁾ soll 1 % an der Erhöhung des spez. Gew. um 0,0029 erkennbar sein. Man prüft ferner mit entwässertem Kupfersulfat (Blaufärbung) oder mit dem Aluminiumreagens von Henle (s. S. 116), nach Schweitzer und Lungwitz²⁾ durch Schütteln von 50 cm³ Azeton mit dem gleichen Volumen Petroläther vom Siedep. 40 bis 60°, wobei eine Scheidung der Flüssigkeiten nicht eintreten darf. Zu einer quantitativen Bestimmung des Wassers ist die Methode nicht ohne weiteres brauchbar, da ein Teil des Azetons in der sich abscheidenden Wasserschicht gelöst ist.

In der Pulverfabrik Düneberg wurde zur Bestimmung des Wassergehaltes 1 Vol. Azeton mit 1 Vol. einer Lösung von Paraffinöl in Petroläther (Siedep. 40 bis 90°, spez. Gew. bei 15° 0,67) gemischt und unter Zugrundelegung von Vergleichsproben geprüft. Das Verhalten der verschiedenen stark wasserhaltigen Azetonproben des Handels ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Tabelle 2

Azeton mit einem Wasser- gehalt von	Mit Mischungen von Paraffinöl und Petroläther			
	30 : 70	35 : 65	40 : 60	45 : 55
1 %	Opaleszenz Klare Lösung	}	Abscheidung	
$\frac{1}{2}$ %			Abscheidung	
$\frac{1}{4}$ %			Opaleszenz	Abscheidung

Ester lassen sich durch eine Trübung beim Vermischen mit Wasser erkennen.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes verdünnt man 50 cm³ Azeton mit 50 cm³ Wasser, dessen Neutralität man vorher geprüft hat und titriert mit n/100-Natronlauge und Phenolphthalein. 1 cm³ entspricht 0,0006 g Essigsäure.

Zur Destillationsprobe, die wie bei „Äther“ angegeben ausgeführt wird, ist zu bemerken, daß der Siedepunkt zwischen 56,2 bis 56,4° liegen soll.

¹⁾ J. am. chem. soc. 17, 200 (1895).

²⁾ Chem.-Ztg. 19, 1384 (1895).



Archivo
Nacional
de Chile

Methylalkohol kann man nach dem Jodidverfahren von Krämer und Grodzki (s. unter Methylalkohol) bestimmen.

Äthylalkohol, mehrwertige Alkohole und Aldehyd können mit Bichromat und Salpetersäure (0,5 : 100) durch grüne bis bläuliche Färbung oder nach den bei „Methyl“- und „Äthylalkohol“ angegebenen Methoden ermittelt werden.

Die Untersuchung auf Aldehyd (Azetaldehyd) erfolgt in Deutschland mit Hilfe der Permanganatprobe. Dabei soll 1 cm³ einer 0,1 %igen wäßrigen Permanganatlösung in 100 cm³ Azeton in 2 Min. bei Zimmertemperatur nicht entfärbt werden.

Ferner dient zu dieser Untersuchung eine Silberlösung, die aus 3 g Silbernitrat, 3 g Ätznatron, 20 g Ammoniak (0,9 spez. Gew.) besteht und mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt ist. 2 cm³ dieser Silberlösung dürfen durch 10 cm³ mit dem gleichen Volumen Wasser versetzten Azeton innerhalb einer Viertelstunde im Dunkeln nicht völlig reduziert werden; es muß also noch unzersetztes Silber vorhanden sein, das sich bei Zusatz einer verd. Lösung von möglichst hellem Schwefelammonium zu der Azetonlösung durch eine braune Färbung kenntlich macht. Tritt diese Färbung nicht ein, so ist mehr als 0,1 % Aldehyd vorhanden. Die Reaktion tritt aber nicht nur mit Aldehyd, sondern auch mit anderen Verunreinigungen ein (s. unten).

Auch mit Fuchsinbisulfit (s. Äther und Äthylalkohol) läßt sich Aldehyd nachweisen.

Eine quantitative Methode zur Bestimmung des Azetaldehyds mit ammoniakalischer Silberlösung ist von Hägglund¹⁾, eine solche zur Ermittlung von Äthylalkohol, Aldehyd und Azeton durch Oxydation der beiden ersteren mit Chromsäure und Überführen der beiden letzten in Aldoxim und Ketoxim mit Hydroxylaminchlorhydrat und Titrieren der abgespaltenen Salzsäure von Hoepner²⁾ angegeben worden (s. auch S. 120).

Stapp und Engelhardt³⁾ empfehlen zur Bestimmung von Azeton und Aldehyd nebeneinander die Methode von Ripper-Jolles (s. S. 123 u. 151).

Leichtflüchtige „Öle“, die in Wasser unlöslich sind und die Reaktion mit ammoniakalischem Silbernitrat (s. oben) geben, bestimmt man nach Marshall (a. a. O.) auf folgende Weise: Man vermischt 100 cm³ Azeton mit 200 cm³ Wasser in einer Retorte und destilliert schnell. Die ersten 10 cm³ des Destillats sammelt man in einem gra-

¹⁾ Z. anal. Chem. 53, 433 (1914).

²⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. M. 34, 453 (1917).

³⁾ Biochem. Z. 111, 8 (1920).

duierten Zylinder, fügt 20 cm³ Wasser zu und verstopft, wenn die Flüssigkeit trübe wird, den Zylinder. Nach längerem Stehenlassen liest man das Volumen des auf der Flüssigkeit abgeschiedenen Öls ab. Ist dies nicht möglich, so zeigt eine Trübung an, daß die Menge der Verunreinigung mindestens 0,02 % beträgt.

Geeigneter ist nach Marshall die Bestimmung mit n/10-Jodlösung (12,69 g Jod und 14,60 g Jodkalium in 1 l Wasser): Man läßt zu 100 cm³ Wasser von 15° 10 cm³ Azeton und nach dem Mischen 2 cm³ der Jodlösung zufließen. Genau 1 Min. später fügt man dieselbe Menge n/10-Thiosulfatlösung zu und titriert mit n/100-Jodlösung zurück. 1 cm³ davon entspricht dann 0,02 % der Verunreinigung. Bei mehr als 10 cm³ muß die Prüfung unter Verwendung größerer Mengen Jod- und Thiosulfatlösung wiederholt werden. Die Temperatur muß sorgfältig eingehalten werden.

Zur Prüfung auf Ester (Azetonersatz) erhitzt man¹⁾ eine Mischung von 20 cm³ Azeton, 30 cm³ Wasser und 10 cm³ n-Kalilauge eine Stunde lang im Wasserbad am Rückflußkühler und titriert hierauf mit n-Salzsäure und Phenolphthalein. Es soll dabei die erforderliche Säuremenge der angewandten Laugenmenge entsprechen.

Reingehalt. Das gebräuchlichste Verfahren zur Azetonbestimmung ist die Jodoformmethode von Messinger²⁾. Zur Ausführung dieser Bestimmung werden 2 g Azeton mit 500 cm³ Wasser verdünnt. Von dieser Lösung werden 10 cm³ mit 25 cm³ n-Alkali und unter Umschütteln mit 50 cm³ n/10-Jodlösung versetzt. Nach 15 bis 20 Min. langem Stehen, wobei ebenfalls öfter geschüttelt wird, wird ein Überschuß von n-Schwefelsäure zugesetzt (26 cm³) und das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfatlösung, zuletzt unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator titriert; erforderlichenfalls titriert man mit n/10-Jodlösung zurück. 1 Mol. in Jodoform übergeführtes Azeton entspricht 6 Atomen Jod, es müssen also mindestens 40,5 cm³ n/10-Jodlösung verbraucht werden.

Mitunter wird die Azetonbestimmung nach der ursprünglichen Methode von Krämer³⁾ vorgenommen, die ebenso wie die Methode von Messinger auf der Jodoformreaktion beruht, nur wird in diesem Falle das Jodoform nicht indirekt titrimetrisch, sondern direkt gewichtsanalytisch durch Ausschütteln mit Äther und Eindampfen bestimmt, doch ist diese Art der Ausführung infolge der geringen Löslichkeit des Jodoforms in Wasser und seiner schwachen Flüchtigkeit beim Trocknen nicht ganz genau.

¹⁾ Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, S. 2. Darmstadt 1922.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 3366 (1888).

³⁾ Ebenda 13, 1000 (1880).



Archivo
Nacional
de Chile

Bei der jodometrischen Prüfung dürfen Alkohol und Aldehyd (s. S. 120), Isopropylalkohol u. a., die gleichfalls Jodoform liefern, nicht in nennenswerter Menge vorhanden sein (s. unten).

Gleichfalls nach der Jodoformmethode auf titrimetrischem Wege mit Natriumhypochlorit bestimmen Robineau und Rollin¹⁾ das Azeton, und zwar wird diese Methode durch Anwesenheit von Äthyl-, Methylalkohol und Aldehyd nicht beeinflusst. Die Methode ist von Squibb²⁾ verbessert worden und nach Field³⁾ und Kebler⁴⁾ in dieser Form der Methode von Messinger vorzuziehen.

Eine weitere wichtige Methode ist die bereits bei Untersuchung des Methylalkohols erwähnte von Denigès mit Hilfe von Merkurisulfat in schwefelsaurer Lösung. Diese Methode wird in Verbindung mit der Titration des Quecksilbers durch Chlornatrium nach Votoček und Kašparek⁵⁾ von Jonesco, Spirescu und Matiu⁶⁾ folgendermaßen ausgeführt: 1 bis 10 cm³ Azetonlösung werden am Rückflußkühler 20 Min. mit 10 cm³ 50%iger Schwefelsäure, 10 cm³ Quecksilberlösung (50 g Quecksilberoxyd und 500 g Schwefelsäure zu 1 l) und 100 cm³ Wasser gekocht. Der ausgewaschene Niederschlag wird ohne Filter in 25 cm³ Salpeterschwefelsäure (1 : 2) gelöst, bis zur bleibenden Rötung mit Permanganat, dann mit 12 Tropfen 10%iger Nitroprussidnatriumlösung versetzt und mit n 10-Natriumchlorid bis zum Verschwinden der Trübung titriert. 1 cm³ Natriumchlorid entspricht 2,8 mg Azeton.

Nach Pittarelli⁷⁾ ist zur Bestimmung des Azetons in organischen Flüssigkeiten die Hydroxylaminmethode (s. auch S. 121), die sich nach der Gleichung:

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl} = \text{CH}_3\text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CH}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$$

vollzieht, dem Jodoformverfahren vorzuziehen. Man versetzt mit Dimethylgelb und einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat, erwärmt auf dem Wasserbad 15 bis 20 Min. auf 50 bis 60°, läßt erkalten und titriert die frei gewordene Säure mit einer etwa 1%igen Sodalösung, die empirisch auf eine 1%ige Azetonlösung eingestellt ist.

Andere Methoden zur Bestimmung des Azetons beruhen auf der (azotometrischen) Ermittlung unter Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumazetat und Oxy-

¹⁾ Mon. scient. [4] 7, 272 (1893).

²⁾ J. am. chem. soc. 18, 1068 (1896).

³⁾ Ebenda 19, 316 (1897).

⁴⁾ J. ind. eng. chem. 10, 552 (1917).

⁵⁾ Bull. soc. chim. [4] 33, 110 (1923).

⁶⁾ Vgl. Z. anal. Chem. 72, 439 (1927).

⁷⁾ Arch. farm. sperim. 29, 81 (1920).

ation des nicht verbrauchten Phenylhydrazinchlorhydrats mit Fehlingscher Lösung nach Strache¹⁾, mit Brom nach Auld²⁾ und mit Natriumbisulfid und Zurücktitrieren mit Jod nach Jolles³⁾. Weiterhin kann man es nach Scott-Wilson⁴⁾ durch Fällung als Ketomercuricyanid und Titration des Quecksilbers mit Rhodanlösung oder als Azeton-2,4-dinitrophenylhydrazon nach Bülow⁵⁾ bestimmen (s. auch unter Methylalkohol). Bei geringen Mengen von Azeton destilliert man nach Marriott⁶⁾ in eine Vorlage über, was schon in 10 Min. vollständig und ohne Verlust geschehen kann, wenn man das Kühlrohr unter das Niveau des Destillats bringt. Wenn man das Azeton in eine Silber-Quecksilbercyanidlösung überdestilliert, so kann man es mit Hilfe des Richardschen Nephelometers⁷⁾ durch Vergleich mit einer Standardlösung aus dem gebildeten nebelartigen Niederschlag ermitteln.

Zum Nachweis des Azetons können die unter Methyl- und Äthylalkohol (S. 120 u. 129 ff.) angegebenen Reaktionen, z. B. mit Nitroprussidnatrium, dienen. Besonders charakteristisch ist der mit Nessler's Reagens auftretende weiße und nach Pittarelli (a. a. O.) der mit m-Nitrobenzaldehyd und Alkalihydroxyd bei Abwesenheit von Ammoniak entstehende flockige Niederschlag. Ferner schlägt gleichfalls Pittarelli⁸⁾ die Überführung in Chloroform, Bromoform, Jodoform mit stark alkalischen Lösungen von Chlor, Brom, Jod vor.

Kampfer, C₁₀H₁₆O. Mol.-Gew. 152,13

Der Kampfer wird sowohl in Form des natürlichen Japan- oder Laurineenkampfers als auch des in großen Mengen hergestellten, synthetischen Produktes verwendet. Er dient zur Herabsetzung der Explosionstemperatur und zur Regelung der Verbrennungsgeschwindigkeit des rauchschwachen Pulvers, sowie in großen Mengen zur Herstellung des Zelluloids. Der Kampfer gelatiniert Kollodiumwolle beim Erwärmen in hervorragendem Maße, sowie auch in alkoholischer Lösung. Er wird dabei von der Kollodiumwolle

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 12, 524 (1891); 13, 299 (1892).

²⁾ J. soc. chem. ind. 25, 100 (1906).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 1306 (1906).

⁴⁾ J. Physiol. 42, 444 (1911); vgl. auch Marriott, a. a. O.

⁵⁾ Pharm. Ber. der I. G. 1926, Nr. 1; Loetze, Pharm. Ztg. 71, 1490 (1926).

⁶⁾ J. Biol. Chem. 16, 281 (1913).

⁷⁾ Z. anorg. Chem. 8, 269 (1895); vgl. auch Folin u. Denis, J. Biol. Chem. 18, 263 (1914).

⁸⁾ Policlinico sez. prat. 27, 1047 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile

energisch festgehalten; beim Erhitzen auf höhere Temperatur verflüchtigt er sich aus der Mischung nur wenig, weil die äußeren kampferfreien Schichten die Verdunstung verhindern.

Kampfer bildet mit der Nitrozellulose eine feste Lösung, die im Gegensatz zu Gemischen mit Ersatzstoffen einen verhältnismäßig niedrigen Erweichungspunkt (80°) hat.

Nach A t s u k i soll synthetischer Kampfer weniger Zellulose-nitrat lösen als Japankampfer, die alkoholische Lösung soll viskoser als bei diesem sein; auch sollen die mit synthetischem Kampfer hergestellten Filme geringere Stabilität und ungünstigere mechanische Eigenschaften besitzen.

Da der Kampfer mit Salpeter- und salpetriger Säure unter Bildung beständiger Stoffe leicht reagiert, übt er, namentlich im Zelluloid, auch eine stabilisierende oder wenigstens zersetzungsverzögernde Wirkung aus.

Der Kampfer kommt in weißen, durchscheinenden, kristallinen, beim Zerreiben zusammenbackenden Brocken, der chinesische Rohkampfer mit etwa 10% Kampferöl und Wasser in den Handel. Öl und Wasser setzen sich bei längerem Stehen zu Boden, worauf bei der Probeentnahme zu achten ist.

Eigenschaften. Der Kampfer besitzt einen charakteristischen Geruch. In kleinen Stücken auf Wasser geworfen, gerät er infolge seiner Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in lebhaft rotierende Bewegung, die auf Zusatz eines Tropfens Öl aufhört. Kampfer ist in Wasser schwer (1:1000), in organischen Lösungsmitteln, Essigsäure, in fetten und ätherischen Ölen leicht löslich. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet er hexagonale Kristalle. Nach dem Befuchten mit Äther oder Alkohol läßt er sich pulvern. Beim Zerreiben mit Chloralhydrat, Phenol, Thymol usw. erhält man flüssige Gemenge. Nach C i a m i c i a n und S i l b e r¹⁾ verändert sich Kampfer am Licht unter Bildung von Aldehyd und Keton.

Das spez. Gew. beträgt 0,963 (20°/4°), der Schmelzpunkt liegt bei 180 bis 181°, der Erstarrungspunkt bei 178,7° und der Siedepunkt bei 209,1°.

Der natürliche Japankampfer dreht die Polarisationssebene nach rechts. Nach L a n d o l t²⁾ ist das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +55,4^\circ - \alpha \cdot c$, wobei c die Konzentration, d. h. die in 100 Tln. Lösungsmittel enthaltene Menge, α der spez. Koeffizient des Lösungs-

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 1340 (1910).

²⁾ Ann. 189, 332 (1877); Landolt, Das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen, Braunschweig 1898; Peacock, J. chem. soc. 107, 1547 (1915).

mittels ist, und zwar ist α für Essigsäure 0,1372, für Essigsäure-äthylester 0,04383, für Benzol 0,1630. Für absoluten Alkohol ist $[\alpha]_D = 54,38^\circ - 0,1614 \cdot c + 0,000369 \cdot c^2$; bei 90%igem Alkohol ist $[\alpha]_D^{20} = 38,7 + 0,1532 \cdot c$ [wobei c das Gewicht in 100 cm³ ist (M a l o s s e¹⁾].

Im Gegensatz zum natürlichen Kampfer weist das reine synthetische Produkt kein Drehungsvermögen auf. Es stellt eine Mischung von r- und l-Kampfer, d. h. die racemische Form dar. Technischer synthetischer Kampfer dreht infolge seiner Verunreinigungen die Polarisationssebene schwach nach links.

Mit starker Nitriersäure bildet sich in der Kälte Nitrokampfer, der in kaltem Alkohol und Äther leicht löslich ist (s. S. 290).

Anforderungen. In Deutschland gelten für den Kampfer folgende Bedingungen: Der Kampfer muß sich leicht und farblos in Äther und Alkohol lösen; dabei darf nicht mehr als 0,1% Rückstand hinterbleiben. Im Reagenzglas erwärmt, muß er eine farblose klare Schmelze bilden und bei weiterem Erhitzen sich ohne wesentlichen Rückstand verflüchtigen. Beim Veraschen von 10 g dürfen nur Spuren anorganischer Bestandteile hinterbleiben (bis 0,1%).

Der Schmelzpunkt soll in ungetrocknetem Zustand nicht unter 173 bis 175° liegen, d. h. der Kampfer soll nicht unter 173° zu sintern beginnen und nicht unter 175° vollständig geschmolzen sein. Für Zelluloid soll der Kampfer nicht weniger als 95% Reingehalt haben. Eine 20%ige Lösung in absolutem Alkohol darf bei 20° einen Wert für $[\alpha]_D$ geben, der zwischen -2 und +5° schwankt. Die alkoholische Lösung (1+9) darf durch Silbernitrat nicht verändert werden.

Untersuchung. Schmelzpunkt. Über die Art der Bestimmung des Schmelzpunkts vgl. S. 386.

Erstarrungspunkt. An Stelle des Schmelzpunkts bestimmt man besser den Erstarrungspunkt, der sich bis auf Zehntelgrade und um so schärfer festlegen läßt, je reiner das Produkt ist. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes geschieht folgendermaßen: In einem 25 mm weiten Reagenzglas²⁾, das sich in einem Glycerinbad befindet, wird so viel Kampfer (etwa 30 g) geschmolzen, daß die Schmelze das Quecksilbergefäß eines eingetauchten Thermometers um etwa 2 cm überragt. Man läßt dann unter stetem Umrühren mit dem Thermometer erkalten. Die Temperatur fällt anfangs, steigt dann — wenigstens bei reineren Produkten —, sobald die Masse zu

¹⁾ J. pharm. chim. [7] 8, 505 (1913).

²⁾ Über einen geeigneten Apparat unter Verwendung eines Heizmantels vgl. T a y l o r und R i n k e n b a c h, J. ind. eng. chem. 15, 73 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

erstarren beginnt, etwas und bleibt längere Zeit auf demselben Punkte konstant. Dieser Temperaturgrad ist der Erstarrungspunkt. Bei genauen Bestimmungen kann man ein in Zehntelgrade eingeteiltes Thermometer benutzen und die Fadenkorrektur anbringen; für gewöhnliche Zwecke genügt aber ein in halbe Grade geteiltes Thermometer, bei dem man die Zehntelgrade mit hinreichender Genauigkeit abschätzen kann.

Mechanische Verunreinigungen. Neben der Bestimmung des Sublimationsrückstandes und des Lösungsrückstandes in Äther und Alkohol ist nach Lenz die Menge des in 10 T. 38 %iger Salzsäure Unlöslichen ein guter Maßstab zur Schätzung der Verunreinigungen eines käuflichen Kampfers.

Die Bestimmung des **Abdampfrückstandes** nimmt man am besten bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen vor.

Auf **Säure** prüft man durch Eintragen der alkoholischen Lösung in Wasser und Titrieren.

Wasser kann durch Lösen in Petroläther an einer auftretenden Trübung erkannt und auf diese Weise abgeschieden werden. Die Bestimmung kann volumetrisch, auch mit wassergesättigtem Benzol im Meßzylinder, bei Rohkampfer auf gleiche Weise, nach Lané und Lubatti¹⁾ unter Abzentrifugieren oder gravimetrisch durch Absorption mit Chlorcalcium vorgenommen werden.

Bei Gegenwart fremder Beimengungen ist die Abscheidung mit Benzol usw. nicht anwendbar. Man destilliert dann nach einem Verfahren der Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin einen Teil des Kampfers so lange in eine gut gekühlte Vorlage über, bis an dem ruhigen Sieden zu erkennen ist, daß alles Wasser übergegangen ist, löst nunmehr in Benzol und liest das Volumen im Meßzylinder ab.

Aldehyd kann nach Ciamician und Silber mit Hilfe der Reaktion von Angeli (s. Äthylalkohol) nachgewiesen werden.

Organische Beimengungen. Der Gehalt an Öl im Rohkampfer wird durch Abpressen von 100 g der Probe und Wägen des Rückstandes bestimmt. Außerdem kann man solche Verunreinigungen an ihrem Verhalten gegen konz. Schwefelsäure erkennen.

Reinere Kampfersorten geben dabei eine gelbe, unreinere eine braune Lösung. Zugleich tritt je nach der Reinheit eine mehr oder weniger starke Erwärmung ein. Die auftretende Färbung kann man mit verdünnten Jodlösungen vergleichen. Sie soll nicht stärker sein als die einer n/800-Jodlösung.

¹⁾ J. soc. chem. ind. 39, T. 50 (1920).

Der Nachweis des früher als „künstlicher Kampfer“ bezeichneten **Terpenchlorhydrats** (Pinenhydrochlorids, Bornylchlorids, Schmelzpunkt 131 bis 132°), eines Zwischenproduktes bei der Fabrikation des synthetischen Kampfers und des nach Hesse damit stereoisomeren Champhenhydrochlorids (Schmelzpunkt 157 bis 158°), entstanden durch Einwirkung von Salzsäure auf Terpentinöl, geschieht nach Stephan¹⁾ am besten mittels der Beilstein'schen Kupferprobe. Es darf sich dadurch im Kampfer kein Chlor nachweisen lassen. Der Chlorgehalt kann durch Eintragen von etwa 0,5 g Kampfer in eine geschmolzene Mischung von Kaliumhydroxyd und Salpeter, schwaches Glühen oder durch Erhitzen mit chlorfreiem Ätzkalk, Lösen in Wasser, Neutralisieren mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat bestimmt werden. Bei der Verwendung des Kampfers zur Zelluloidherstellung soll nicht mehr als 0,5 % Chlor vorhanden sein.

Nach Hahn²⁾ ist die Kupferprobe nicht eindeutig, sie muß durch die Kalkprobe oder Verbrennungprobe (Verbrennen eines getränkten Filters unter einem Trichter und Nachweis von Salzsäure an der berußten Innenseite des Trichters) nachgeprüft werden.

Nach Zelger³⁾ geben Beimengungen von Terpen mit Eisessig einen kristallinischen Niederschlag.

Ein Gehalt an **Camphen, Borneol und Isoborneol**, gleichfalls Zwischenprodukte des synthetischen Kampfers, kann nach Lohmann durch fraktionierte Sublimation und Bestimmung des Schmelzpunktes der einzelnen Fraktionen, wobei sich Pinen in der ersten, Borneol und Isoborneol in den letzten Fraktionen finden, oder nach den Angaben von Schimmel & Co.⁴⁾ durch Azetylierung nach dem Lösen in Terpentinöl oder nach Haller⁵⁾ durch Verestern des Borneols mit Phthalsäureanhydrid und Ausschütteln aus der alkalischen Lösung mit Petroläther vorgenommen werden.

Die Bestimmung des Camphengehaltes wird nach Angaben der Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering durch Titrieren der alkoholischen Kampferlösung mit in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Brom vorgenommen. Die verbrauchten cm³ Bromlösung werden mit einem Faktor, den man mit reinem Champhen ermittelt hat, multipliziert.

Baselli⁶⁾ überzeugt sich von der Abwesenheit organischer Verunreinigungen durch Überführen des Kampfers in das Oxim

¹⁾ Ber. pharm. Ges. 19, 222 (1909); Z. angew. Chem. 22, 1375 (1909).

²⁾ Deutsche Parfümerieztg. 2, 229 (1916).

³⁾ Chim. et ind. 1924, Mai-Sondernummer, S. 575.

⁴⁾ Vgl. Gildemeister, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. 1910, I, S. 594.

⁵⁾ Compt. rend. 108, 456 (1889).

⁶⁾ Giorn. farm. Trieste 1907, S. 2.



Archivo
Nacional
de Chile

(s. S. 158) dadurch, daß er 5 g Kampfer in 50 cm³ 90%igem Alkohol löst, eine wäßrige Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat, 8 g Natriumhydroxyd und Alkohol bis zur Lösung hinzufügt und 90 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Bei Zusatz von Wasser soll dann die Lösung nicht trübe werden, und der Niederschlag soll beim Neutralisieren mit Salzsäure im Überschuß und in Natronlauge löslich sein.

Richardson und Walton¹⁾ ermitteln die Verunreinigungen des Kampfers (Kampferöl, Terpinol) mit Hilfe des spez. Gew. und der Jodzahl (bei Kampferöl 130, bei sublimiertem Kampfer 1,4 nach Wijs) vor und nach dem Polymerisieren mit konz. Schwefelsäure und der Wasserdampfdestillation in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Für die Unterscheidung des Natur- und synthetischen Kampfers geben die Anwesenheit der oben genannten Fabrikationszwischenprodukte und damit die Höhe des Schmelzpunktes einen gewissen Anhalt, indem der Schmelzpunkt des Naturproduktes ziemlich konstant, derjenige des synthetischen Produktes, infolge der Beimengungen schwankend ist. Diese Unterschiede reichen aber nach Lohmann für die Erkennung der beiden Sorten nicht aus. Infolge der organischen Verunreinigungen zeigt der synthetische Kampfer, im Wasserbad bei steigender Temperatur (30 bis 100°) erhitzt, nach Bohrisch²⁾ gegenüber der Vanillinsalzsäurereaktion (1 T. Vanillin + 100 T. 25%ige Salzsäure) ein anderes Verhalten als der natürliche; es tritt bei diesem im Gegensatz zum synthetischen eine blaugrüne Färbung auf. Nach Lenz gibt jedoch reine 38%ige Salzsäure eine deutlichere Reaktion unter Rotfärbung, was aber von Bohrisch bestritten wird.

Deussen³⁾ weist beide Kampfersorten dadurch nach, daß er sie mit Salpetersäure in Kampfersäure überführt und den Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren mit Hilfe des Natriumsalzes bestimmt. Die aus dem natürlichen Kampfer entstandene rechtsdrehende Säure hat einen Schmelzpunkt von 186 bis 187°, die inaktive Säure aus künstlichem Kampfer einen solchen von 204 bis 205°.

Crane und Joyce⁴⁾ geben zur Untersuchung des Kampfers folgenden Analysengang an:

1. Bestimmung des Sublimationsrückstandes und des Sublimats zwischen Uhrgläsern unter Anbringung einer Korrektur wegen des dabei auftretenden Verlustes.

¹⁾ Analyst 33, 463 (1908).

²⁾ Pharm. Zentralh. 48, 527 u. 777 (1907); 55, 1003 (1914); Tunmann, Schweiz. Woch. Schrift 47, 517 (1909).

³⁾ Arch. Pharm. 247, 307 (1909).

⁴⁾ J. soc. chem. ind. 26, 386 (1907).

2. Bestimmung des spez. Gew. bei 20°/15,5° in benzolischer Lösung (10 g/100 cm³) nach Aufstellung einer Tabelle.

3. Polarisation nach Landolt und Förster.

Der natürliche Kampfer enthält nun gewöhnlich etwa 3 bis 7% Wasser, wenig Kampferöl und 0,1 bis 0,4% Nichtflüchtiges. Wendet man daher diesen Analysengang an, so geht das Wasser bei der Sublimation weg und das Sublimat wird wegen des vorhandenen Kampferöls zu hoch gefunden. Das spez. Gew. der Benzollösung wird wegen vorhandenen Kampferöls und Wassers gleichfalls zu hoch, was man dadurch korrigiert, daß man die zum Vergleich dienende reine Kampferlösung vorher mit Wasser sättigt (Tabelle). Die Polarisation gibt wegen des Kampferöls gleichfalls unrichtige Werte. Beim synthetischen Kampfer geben 1. und 2. zu hohe Werte, während 3. überhaupt nicht anwendbar ist.

Der Kampfergehalt des technischen natürlichen Produktes kann mit Hilfe des Polarimeters nach dem Lösen in Benzol, dessen Drehungsvermögen man vorher besonders bestimmt hat, ermittelt werden. Zur Wertbestimmung des Rohkampfers ist jedoch diese Methode nicht geeignet, da die Verunreinigungen gleichfalls und zum Teil stärker drehen. Auch die von Utz (s. S. 329) vorgeschlagene refraktometrische Prüfung des Kampfers ist nach Stephan nicht ausführbar.

Für den künstlichen Kampfer bleibt vorläufig die Bestimmung des Schmelzpunktes die einzige Gewähr für die chemische Reinheit.

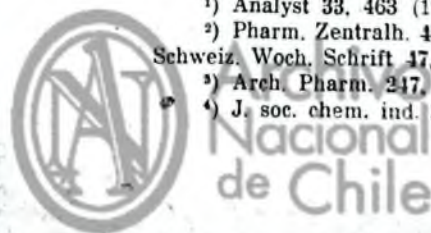
Für die sehr wichtige gewichtsanalytische Bestimmung des Kampfers auf chemischem Wege gibt es noch keine vollkommen brauchbare Methode. Die Umwandlung in unlösliches Kampfer-Semicarbazon vom Schmelzpunkt 236 bis 238° nach Tiemann¹⁾ gibt keine quantitativen Ergebnisse, sie ist aber für den Nachweis des Kampfers brauchbar, da die Verbindung sich leicht in Kampfer zurückverwandeln läßt.

Nach Zelger²⁾ wird der Kampfer mit Eisessig und einer Lösung von 7,5 g Carbazidchlorhydrat, 1,5 g kristallisiertem Natriumazetat, 3 cm³ Wasser und noch 2 cm³ Eisessig versetzt. Nach 48 Stunden gießt man noch 25 cm³ einer von einer früheren Bestimmung herührenden Lösung von Kampfersemicarbazid hinzu, filtriert und trocknet bei 40°. Als Berechnungsformel gibt Zelger an:

$$\frac{\text{Niederschlag} \times 72,7}{\text{Substanz}} + 4,5\% \text{ der gefundenen Zahl} = \% \text{ Kampfer.}$$

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 2192 (1895).

²⁾ A. a. O.





Archivo
Nacional
de Chile

Die Überführung in Oxim (Schmelzpunkt 115°) nach A u w e r s¹⁾ ist gleichfalls für eine quantitative Bestimmung zu ungenau, trotzdem die Methode von L e n z verbessert worden ist. Lenz nimmt an, daß die Ausbeute an Oxim, die etwa 93% des vorhandenen Kampfers beträgt, dem Gehalt an reinem Kampfer proportional ist. Man verfährt bei der Darstellung des Oxims folgendermaßen: 5 g Kampfer werden in einem Kolben mit aufgeschliffenem Steigrohr in 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst, eine Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 cm³ Wasser und dann eine erkaltete Lösung von 8 g mit Alkohol gereinigtem Natriumhydroxyd in 20 cm³ Wasser zugefügt und das Ganze eine Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Am anderen Tage werden 75 cm³ Wasser zugesetzt, die Mischung erhitzt und mit Salzsäure angesäuert. Die saure Flüssigkeit wird mit 20%iger Sodalösung genau neutralisiert, erkalten gelassen und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Das abgeschiedene Oxim wird dann filtriert, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, im Exsikkator getrocknet und gewogen. Die Mutterlauge wird mit 30 cm³ Petroläther ausgeschüttelt, die Lösung verdunstet und der Rückstand über Schwefelsäure gleichfalls getrocknet und gewogen.

Fuller²⁾ nimmt die Bestimmung auf titrimetrischem Wege folgendermaßen vor: 25 cm³ Kampferlösung werden mit 2 g Natriumbikarbonat und 35 cm³ Hydroxylaminlösung (20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 30 cm³ Wasser und 125 cm³ aldehydfreiem absolutem Alkohol) 2 Stunden lang langsam gekocht. Nach dem Abkühlen auf 25° setzt man 6 cm³ Salzsäure (spez. Gew. 1,12 + 6 cm³ Wasser) zu und füllt auf 500 cm³ auf. Von der Lösung werden 50 cm³ abfiltriert und mit n-Natronlauge und Methylorange neutralisiert; dann wird mit Phenolphthalein und n/10-Alkali das Hydroxylaminhydrochlorid titriert. 1 cm³ n/10-Alkali entspricht 0,015 09 g Kampfer.

Zur Bestimmung des **Kampfergehaltes alkoholischer Lösungen** bedient man sich, soweit es sich um natürlichen Kampfer handelt, des Drehungsvermögens (s. S. 152 u. 286). Von Rosset³⁾ sind nach der Methode von Louise Mischkurven aufgestellt worden. Für den Kampfer gilt Terpentol, für den Alkohol Nitrobenzol als Vergleichssubstanz. Denselben Zwecke dient eine von Laurén und Idman⁴⁾ angefertigte Tabelle, aus der mit Hilfe des spez. Gew. und der Wassermenge, die bis zur ersten bleibenden Trübung erforderlich ist, der Kampfergehalt abgelesen werden kann.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 605 (1889).

²⁾ J. ind. eng. chem. 3, 791 (1911).

³⁾ Ann. chim. anal. appl. 18, 49 (1913).

⁴⁾ Pharm. Ztg. 57, 676 (1912).

Scheringa¹⁾ ermittelt den Gehalt mit Hilfe des Gibbsschen Dreiecks, dessen drei Ecken mit Wasser, Alkohol und Kampfer bezeichnet sind und in dem das Verhalten des Systems für die Temperatur 0, 15, 25 und 40° graphisch dargestellt ist.

Angenähert soll man nach Jumeau²⁾ den Kampfergehalt in alkoholischen Lösungen durch Ausfällen mit Bleiessig, Abfiltrieren, Lösen in Äther, Eindampfen, Trocknen und Wägen bestimmen können. Auch Kochsalz- bzw. Calciumchloridlösung können zur Fällung benutzt werden.

Das Trocknen verursacht wegen der Flüchtigkeit des Kampfers Verluste, für die eine Korrektur anzubringen ist, auch ist bei der Bestimmung des spez. Gew. der wechselnde Wassergehalt des Alkohols zu berücksichtigen. Wratschko³⁾ benutzt daher folgende Formel:

$$D = \frac{0,95p + (100 - p)d}{100},$$

worin p das Gewicht des Kampfers, d das spez. Gew. des Alkohols ist.

Schließlich schlägt Deussen⁴⁾ zur Bestimmung des Kampfers in alkoholischer Lösung Ausfällen mit Ammonsulfatlösung in der Kälte und Trocknen des Kampfers auf einer Tonplatte vor. Die erhaltenen Werte schwanken jedoch um 4 bis 6%. Siehe auch unter „Zelluloid“, S. 329.

Kampferersatzstoffe

Als Kampferersatzstoffe, die ausschließlich für Zelluloid u. ä. Verwendung finden, kommen außer den S. 165 ff. behandelten substituierten Harnstoffen (Centralite) nur die im folgenden genannten Verbindungen in Betracht. Besondere Anforderungen werden, abgesehen von genügender chemischer Reinheit, nicht an sie gestellt, es sind daher im wesentlichen zur Charakterisierung nur ihre chemischen Eigenschaften angegeben.

Azetanilid, C₆H₅NH·CH₃CO, bildet farb- und geruchlose glänzende Schuppen, die bei 115 bis 116° schmelzen und bei 303,8° sieden. Es kann dem Kampfer bis zu 15% ohne besonderen Nachteil für das Zelluloid zugesetzt werden, kann also diesen nur teilweise ersetzen. Ein Zusatz bis zu 5% zum Zelluloid wirkt nach A t s u k i⁵⁾

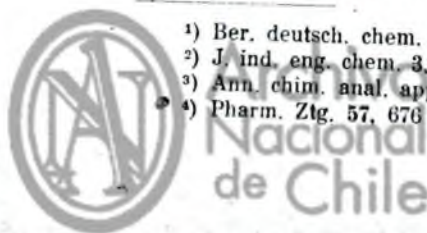
¹⁾ Pharm. Weekbl. 59, 389 (1922).

²⁾ Bull. Scienc. Pharmacol. 20, 607 (1913); vgl. auch Kollo, Bulet. di chim. din România 18, 44 (1916).

³⁾ Z. Allgem. Österr. Apoth. Ver. 52, 285 (1914); Apoth.-Ztg. 31, 107 (1916); U t z, Pharm. Zentralh. 60, 373 (1919).

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ J. faculty eng. Tokyo, Imp. Univ. 15, 291 (1925).



Nacional
de Chile



Archivo
Nacional
de Chile

stabilisierend. Es ist z. T. löslich in heißem Wasser, in Alkohol (etwa 1 : 3 bei 25°) und Äther. In 100 T. Wasser lösen sich bei 20 bis 25° 0,55 T. In Ligroin ist es verhältnismäßig schwer löslich (0,022 g in 100 cm³). Mit Wasserdämpfen ist es schwer flüchtig. Aus sauren wäßrigen Lösungen läßt es sich mit Äther ausschütteln.

Gegen konz. Schwefelsäure ist es bei 90° beständig; mit Nitriersäure entsteht in der Kälte Nitrozetanilid.

Außer den allgemeinen Anforderungen auf chemische Reinheit gemäß den vorerwähnten Eigenschaften muß das Azetanilid mit Alkohol eine klare Lösung geben und darf nach Ausschütteln mit Wasser nicht sauer reagieren.

Auf Essigsäure prüft man nach dem D. A. B. VI mit Eisenchlorid.

Nachweis: Nach Tunmann¹⁾ läßt sich Azetanilid auf folgende Weise nachweisen: Bringt man auf etwas sublimiertes Azetanilid einen Tropfen Jodwasserstoff, so bilden sich sofort rotbraune Tropfen und innerhalb einiger Minuten mehrere Millimeter lange Kristalle von Azetjodanilid. Sie sind löslich in Glycerin und stark dichroitisch. Zur Darstellung von Azetbromanilid kocht man ein Sublimat unter Deckglas mit Wasser auf und fügt Brombromkaliumlösung hinzu, wobei meist eine gelbliche Lösung entsteht. Setzt man dieser etwas Wasser zu, so fallen sofort zahlreiche farblose Kristalle in großer Menge aus, feine Nadeln, die zum Teil in prismatische Gebilde, zum Teil in kleine, monokline Kriställchen übergehen. Ausführbar sind ferner die Isonitrilreaktion, der Anilinnachweis durch Verseifung und verschiedene Farbreaktionen.

Über weitere Methoden zum Nachweis und über die Bestimmung vgl. S. 328 u. 329.

Äthylazetanilid („Mannol“), $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} < C_2H_5 \\ < CH_3 \cdot CO \end{matrix}$, kann den Kampfer fast ganz ersetzen. Es bildet weiße bis schwach rötlich gefärbte Kristalle, schmilzt bei 54,5° (technisch bei 47 bis 50°) und siedet bei 258° (technisch bei 246 bis 248°). Es hat einen süßlichen, unangenehmen Geruch und verhält sich, in kleinen Stücken auf Wasser geworfen, wie Kampfer. Es ist etwas schwerer sublimierbar als dieser, jedoch leichter als Centralit (s. S. 165). In Alkohol löst es sich leichter als Azetanilid (etwa 3 : 1). Von Nachteil ist seine Eigenschaft, sich auch in kaltem Wasser zu lösen.

Es gelatiniert Kollodiumwolle bei 100° gut, ebenso in Form einer 20%igen alkoholischen Lösung bei 55°.

¹⁾ Apoth.-Ztg. 32, 289 (1917).

Gegen konz. Säuren und wäßrige alkalische Lösungen ist es ziemlich beständig und nur bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge verseifbar.

Mit Nitriersäuren unter Kühlung entsteht Nitromannol, das dieselben Eigenschaften wie Nitrozetanilid hat.

p-Toluolsulfosäureäthylester. $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3 \\ < SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ („Mittel AEP“)

bildet farblose derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 31 bis 32°. Er ist von neutraler Reaktion, angenehmem Geruch, aber giftig. In organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich. Esterzahl 280. Das Lösungs- und Quellvermögen für Nitrozellulose sind sehr gut.

Gute Plastifikatoren sind nach Noll¹⁾ auch die Phthalsäureester $C_6H_4(COO \cdot C_nH_{2n+1})_2$, die als „Palatinole“ im Handel sind und zwar:

o-Phthalsäurediäthylester als „Palatinol A“.

o-Phthalsäuredimethylester als „Palatinol M“.

o-Phthalsäuredibutylester als „Palatinol C“ oder „Elaol“.

o-Phthalsäurediisobutylester als „Palatinol J C“.

Es sind farblose, dickflüssige, wasserfreie, fast geruchlose, wasserunlösliche, neutrale Flüssigkeiten. Palatinol C hat einen Siedepunkt von 310 bis 320°, ein spez. Gew. von 1,0543, Palatinol J C einen Siedepunkt von 305 bis 315° und ein spez. Gew. von 1,0490.

Sie haben vor dem Rizinusöl den Vorzug, daß sie nicht ranzig werden und daher den Fertigfabrikaten (Kunstleder usw.) keinen üblen Geruch erteilen. Gegenüber dem Kampfer sind sie praktisch nicht flüchtig.

p-Toluolsulfosäurekresylester. $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3 \\ < SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ („Mittel KP“) ist eine braune, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Es gelatiniert Nitrozellulose gut. Das spez. Gew. bei 15° beträgt 1,207, die Esterzahl* 214.

p-Toluolsulfamid. $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3 \\ < SO_2 \cdot NH_2 \end{matrix}$ („Celludol“, „Plastol“, „Celludin“, „Camphrosal“) ein Nebenprodukt der Saccharinfabrikation, besteht aus weißen Schuppen, schmilzt bei 137° und siedet bei 307°. Es ist geruchlos und hat einen etwas bitteren Geschmack. Es ist nicht sublimierbar, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und löst sich in heißem Wasser, und in kaltem Alkohol. In Azeton und anderen organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht. Bei längerem Erhitzen über dem Schmelzpunkt zersetzt es sich unter Entwicklung weißer Dämpfe und Ammoniak. Es kann wie das Azetanilid den Kampfer bis zu 15% ersetzen. In größeren Mengen

¹⁾ Papierfabr. 25, 68 (1927).



Archivo
Nacional
de Chile

angewendet, hinterläßt es auf dem Zelluloid ein weißes Häutchen. Es gelatiniert Kollodiumwolle in Form einer 20 %igen alkoholischen Lösung bei 55° vollständig.

m - Toluolsulfamid. („Metacellulol“) $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, ist in seinen Eigenschaften dem Cellulol ähnlich, löst sich aber leichter in Alkohol und Azeton. Es schmilzt bei etwa 107° und zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen.

Das **Triphenylphosphat**¹⁾, $(C_6H_5)_3PO_4$, dient besonders zur Herabsetzung der Entflammbarkeit von Zellulose-, namentlich Nitrozelluloseestern. Es kristallisiert in weißen Nadeln, schmilzt bei 49 bis 49,5° und siedet (technisch) bei 235 bis 245°. Die Esterzahl ist 515. In Mengen von 20 bis 40 % ist es ein gutes Plastizierungsmittel und hat vor dem Kampfer den Vorzug, daß es nicht flüchtig ist. In organischen Lösungsmitteln ist es wie dieser leicht löslich.

Ähnliche Eigenschaften hat das **Trikresylphosphat**, $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3PO_4$, das ein Gemisch der Phosphorsäureester der drei Kresole darstellt und eine Esterzahl von 456 hat.

Stabilisatoren

Als Stabilisatoren (Zersetzungsverzögerer) werden hauptsächlich solche Stoffe verwendet, welche die bei der Zersetzung der Nitrozellulose entstehenden Stickoxyde zu binden vermögen, ohne selbst schädigend auf die Nitrozellulose einzuwirken, in erster Linie schwach basische Körper, wie z. B. Harnstoff und seine aromatischen Substitutionsprodukte. Auch oxydierbare Stoffe, wie Alkohole, Kampfer, Kohlenwasserstoffe (Vaseline), werden verwendet. Für die Wirksamkeit dieser Stoffe ist es wichtig, daß sie zugleich die Eigenschaft besitzen, sich leicht und gleichmäßig in der Pulvermasse verteilen zu lassen, daß sie nicht leicht flüchtig sind und durch Wasser nicht ausgelaugt werden. Von den ursprünglich verwendeten Stoffen sind verschiedene bereits wieder verlassen worden, z. B. das wenig wirksame Tannin, der wasserlösliche Harnstoff, das bereits zu stark alkalische Anilin, der bis kurz vor dem Kriege in Frankreich verwendete Amylalkohol und andere der auf S. 20 bereits genannten Stoffe. Im nachstehenden sollen daher nur die wichtigsten Stabilisatoren besprochen werden. Der sehr wenig wirksame Kampfer ist, da er als Gelatinierungsmittel eine unverhältnismäßig größere Rolle spielt, bereits oben behandelt worden.

¹⁾ Über Herstellung, Eigenschaften und (unvollständige) Gelatinierfähigkeit vgl. Marquoyrol u. Florentin, Mém. poudr. 18, 163 ff. (1921).

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$. Mol.-Gew. 169,098

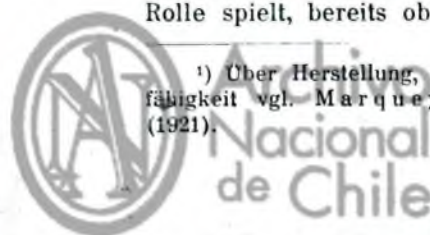
Das Diphenylamin ist ein vorzügliches Stabilisierungsmittel, das große Mengen der bei der Zersetzung der Salpetersäureester gebildeten Stickoxyde infolge Bildung von Nitroso- und Nitroverbindungen zu binden vermag, ohne (als schwache Base) auf den Ester selbst zersetzungsbeschleunigend einzuwirken. Als organischer, in den üblichen Gelatinierungsmitteln (Äther-Alkohol, Azeton usw.) löslicher Körper, läßt es sich viel gleichmäßiger und feiner im Pulver verteilen als die zu demselben Zwecke verwendeten anorganischen Salze. Seine schwere Löslichkeit in Wasser ist gleichfalls ein Vorzug, so daß es beim Wässern des Pulvers zur Entfernung der Gelatinierungsmittel nicht mitausgelaugt wird. Man hat dem Diphenylamin auch besondere Bedeutung als „Stabilitätsanzeiger“ zugeschrieben, da die durch Einwirkung der Stickstoffsäuren entstehenden Umwandlungsprodukte intensiv gefärbt sind, doch ist sein Wert als solcher sehr beschränkt und die Beurteilung der Verfärbung, die von Gelb durch schmutzig Grün bis Orangerot geht, erfordert einige Erfahrung. Die letztgenannte Färbung kennzeichnet die Zeit des vollständigen Verbrauchs des Diphenylamins.

Als Stabilisator wird Diphenylamin heute in den meisten Ländern namentlich den Nitrozellulosepulvern zugesetzt und es haben sich alle Versuche, ihm seine Bedeutung nach dieser Richtung abzusprechen, als unbegründet erwiesen. Bei Nitroglycerinpulvern zeigt es, wenn es in zu großer Menge (über 1 bis 1,5 %) zugesetzt wird, den Übelstand, daß es mit der Zeit zusammen mit dem Nitroglycerin ausschwitzt.

Eigenschaften. Das Diphenylamin ist eine schwache Base und bildet mit starken Säuren Salze, die jedoch wenig stabil sind. Es löst sich in Wasser bei 20 bis 25° zu 0,03 %, in Pyridin zu 302,06 %, in fetten Ölen, wie Ricinusöl, bis zu 46 %, in Vaseline bei 50° zu 22,5 %. Es löst sich ferner leicht in Äther und Alkohol und als Base in konz. Schwefelsäure.

Im reinen Zustand bildet Diphenylamin weiße Kristalle vom Schmelzpt. 54° und Siedep. 302° und vom spez. Gew. 1,159, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Anforderungen. Als Pulverzusatz soll es weiß oder höchstens schwach gelb gefärbt, in Äther und Alkohol leicht und ohne wesentlichen Rückstand (höchstens 0,02 %) löslich sein, zwischen 52 und 54° schmelzen und keinen unangenehmen Geruch besitzen. Beim Schütteln von 0,2 g mit 2 cm³ verdünnter (1 : 5) und 20 cm³ reiner konz. Schwefelsäure soll eine klare, farblose oder höchstens schwach





Archivo
Nacional
de Chile

grün schillernde Lösung entstehen (Abwesenheit von Salpetersäure). Mit Chlorkalk darf sich kein Anilin oder Toluidin (in den Vereinigten Staaten nicht mehr als 0,001 %) nachweisen lassen.

Nach Florentin¹⁾ und Buisson soll in Frankreich das Diphenylamin kein Chlor und nur Spuren (0,001 %, als Anilin ausgedrückt) primärer Amine enthalten; sein Schmelzpunkt soll dem theoretischen nahe liegen. Es soll neutral reagieren.

Als Handelsprodukt kommt es in schwach gelblich gefärbten Kristallkuchen vor. Unreines Diphenylamin enthält primäre Amine (Anilin, Toluidin und ihre Chlorhydrate), Ditoluidine, Ammonium- und Natriumchlorid und -karbonat.

Das beste Kennzeichen für die Reinheit bildet der Erstarrungspunkt, der wie bei Kampfer (S. 153) bestimmt wird.

Der Stickstoffgehalt (8,285 %) wird nach Dumas bestimmt, doch hat er für die Prüfung auf Reinheit nur wenig Wert. Zur Reinheitsfeststellung kann auch eine Verbrennung auf nassem Wege mit 20 cm³ 2-n-Kaliumbichromat und 20 cm³ konz. Schwefelsäure (auf 0,1 g Diphenylamin) nach Friedemann²⁾ vorgenommen werden. Das unverbrauchte Bichromat wird dabei jodometrisch mit Thiosulfat zurücktitriert (1 g Bichromat = 61,5 mg Diphenylamin).

Zum Nachweis des Diphenylamins dient die Reaktion mit Salpetersäure. Man führt sie am besten derart aus, daß man 5 cm³ einer sehr verd. wäßrigen Salpeterlösung und einige Tropfen einer 1 °igen Diphenylaminlösung vermischt und zu dieser Mischung rasch 20 cm³ konz. Schwefelsäure gießt. Es tritt dann die bekannte dunkelblaue Färbung ein. Die Reaktion, die durch Zusatz von Salzsäure verschärft wird³⁾, tritt auch mit Diphenylbenzidin und Carbazol ein, von denen jenes durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Diphenylamin entstehen soll.

Außer Salpeter- und salpetriger Säure geben die Blaufärbung auch eine Reihe anderer Oxydationsmittel, wie Chlor, Chromsäure, Permanganat- und Salzsäure, Wasserstoffperoxyd, Eisenchlorid usw. Wendet man die Beissenhirtzsche Reaktion für Anilin auf Diphenylamin an und versetzt eine Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure mit etwas gepulvertem Kaliumbichromat, so erhält man in der Kälte zunächst eine braungelbe Färbung, die beim Stehen oder beim Erwärmen erst grün, dann dunkelblau wird. Nimmt man Bleidioxyd statt Bichromat, so erhält man in der Kälte grüne, in der Wärme blaue Färbung.

¹⁾ La technique moderne 5, 3 ff. (1912).

²⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 24, 208 (1929).

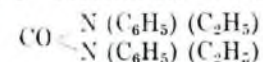
³⁾ Vgl. Cimmino, Z. anal. Chem. 38, 429 (1899).

Lauth¹⁾ gibt als Reaktion für Amine der aromatischen Reihe die in essigsaurer Lösung mit Bleidioxyd auftretende Färbung an. Man wendet die Essigsäure einmal neben Wasser, das andere Mal neben Alkohol an und erhält mit Diphenylamin dort eine schwach grauviolette, hier eine lebhaft grünolive Färbung.

Substituierte Harnstoffe (Carbamine)

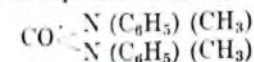
Die substituierten Harnstoffe dienen als Stabilisierungsmittel und, wie der Kampfer, zur Regelung der Verbrennungsgeschwindigkeit und Herabsetzung der Verbrennungstemperatur zum Zwecke der Beseitigung des Mündungsfeuers sowie als Kampferersatzstoffe im Zelluloid. Der wirksame Bestandteil ist neben den leicht nitrierbaren Phenylgruppen der Harnstoff, der durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Stickstoff und durch Salpetersäure in Kohlensäure und Ammonnitrat zerfällt. Die große Wasserlöslichkeit des Harnstoffs selbst ist jedoch seiner Anwendung als Pulverzusatz (weniger als Zusatz zum Zelluloid, dem er z. T. bis zu 7 % beigemischt wird) hinderlich. Je nach der Konstitution und der Art und Anzahl der Substituenten sind die substituierten Harnstoffe auch mehr oder weniger gute Gelatinierungsmittel. Die Harnstoffderivate sind besonders für Nitroglycerinpulver, bei denen man Diphenylamin nicht anwenden kann, wichtig. Man nimmt gewöhnlich etwa 1 % als Zusatz, bei den „lösemittelfreien“, d. h. ohne Zuhilfenahme von Azeton gelatinierten Nitroglycerinpulvern mit niedrigem Nitroglyceringehalt, die bei der Fabrikation stark beansprucht werden, setzt man bis zu 8 % zu.

Der sym. Diäthylidiphenylharnstoff (Centralit I, in der Zelluloidindustrie auch „Mollit I“ bezeichnet) von der Formel



kristallisiert in großen derben Kristallen von schwachem blumenartigem Geruch. Er besitzt einen Schmelzpt. von 79°, einen Siedep. von 326°, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich, sublimiert leicht oberhalb des Schmelzpunktes (aber wesentlich schwerer als Kampfer) und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Er ist außerdem sowohl in geschmolzenem Zustand als auch in alkoholischer Lösung ein sehr gutes Gelatinierungsmittel für Nitrozellulose.

Ähnlich verhält sich der Dimethyldiphenylharnstoff (Centralit II) vom Schmelzpt. 121,5°, Siedep. 350° und der Formel



¹⁾ Compt. rend. 111, 976 (1890).

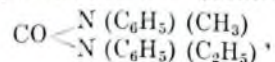


Archivo
Nacional
de Chile

Er ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. In 100 cm³ Alkohol (96 Proz.) lösen sich 7 g.

Der Centralit wird durch Erhitzen von Diäthyl- oder Dimethylanilin mit Phosgen dargestellt.

Der **Methyläthylidiphenylharnstoff (Centralit III)**, Formel



mit einem Schmelzpt. von 57 bis 59° wird weniger benutzt.

Dagegen stabilisiert der **asym. Diphenylharnstoff (Akardit, Stabilit)**, Formel $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$, noch besser als Centralit I und II.

Er stellt ein weißes kristallinisches Pulver vom Schmelzpt. 189° dar. Durch Kochen mit Natronlauge läßt er sich in Diphenylamin überführen und dann mit Wasserdampf übertreiben, während er sonst nicht sublimierbar und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Er ist in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich, leichter (etwa 10,6%) in heißem Alkohol. Kollodiumwolle wird durch ihn nicht gelatiniert.

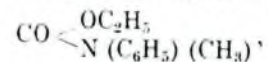
Ähnliche Eigenschaften besitzt der **sym. Diphenylharnstoff**.

Formel $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} (\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{NH} (\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$, ein weißes kristallinisches Pulver vom Schmelzpt. 235°. Er ist in den genannten organischen Lösungsmitteln, auch Azeton, Chloroform und Methylalkohol sehr schwer, in heißem Alkohol zu etwa 2,5%, in Wasser bei 20 bis 25° zu 0,015% und in Pyridin zu 6,85% löslich. Er ist schwer sublimierbar und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

An Stelle der phenylierten hat man auch **Tolylharnstoffe** vorgeschlagen.

Von den **Urethanen**¹⁾ (Carbaminsäureäthylestern) sind zu nennen:

Das **Diphenylurethan**, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{N} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$, mit einem Schmelzpt. von 70 bis 71°, und das flüssige **Methylphenylurethan**,



mit einem Siedep. von 248 bis 249°.

Bezüglich der Reinheit wird vom sym. Diäthylidiphenylharnstoff ein Erstarrungspunkt von mindestens 70°, vom Dimethyldiphenylharnstoff ein solcher von 120° und vom asymmetrischen Diphenylharnstoff von 186° verlangt. Im übrigen sollen die Stoffe möglichst

¹⁾ Über die Gelatinierfähigkeit von Urethanen vgl. Davis, J. ind. eng. chem., 14, 1140 (1922).

farblos und frei von flüchtigen Bestandteilen (nicht mehr als 0,05%), von mechanischen Verunreinigungen, Alkali, Anilin, und von in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat fällbaren Chloriden sein. In Äther und Alkohol sollen sie sich ohne Rückstand lösen und beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Die flüchtigen Bestandteile bestimmt man durch 24stündiges Stehenlassen im Vakuum über Chlorcalcium.

Nachweis der Harnstoffderivate. Im Gegensatz zu Diphenylamin ist der Diphenylharnstoff in Ricinusöl und Vaseline fast unlöslich. Nach Herzog¹⁾ gibt er in Pyridin mit Phenolen eine rote Kristallmasse von Phenolurethan.

Nach Tafel²⁾ geben die Säureanilide, zu denen die substituierten Harnstoffe gehören, bei Anwendung der Bülow'schen Reaktion bezeichnende Färbungen. Man führt die Reaktion derartig aus, daß man einige Milligramme des Anilids in konz. Schwefelsäure löst, am besten 1 : 100, und dann etwas gepulvertes Kaliumbichromat zusetzt.

Symmetrischer Diphenylharnstoff gibt dabei nach Versuchen von Kast in der Kälte eine blauviolette, beim Erwärmen braun werdende und verblassende, **asymmetrischer Diphenylharnstoff** in der Kälte erst hellbraune, dann olivfarbene, schließlich blaugrüne, in der Wärme sofort blaugrüne Färbung, während die **symmetrischen tetrasubstituierten Harnstoffe**, und zwar sowohl der Diäthylidiphenylharnstoff als auch der Dimethyldiphenylharnstoff und der Methyläthylidiphenylharnstoff eine rote, beim Erhitzen bräunlich werdende und verblassende Färbung geben. Die Reaktion ist offenbar mit der Beisenhartz'schen Reaktion für Anilin identisch, welches erst grüne, dann grünblaue, bei Anwesenheit von Wasser auch rein blaue Färbung gibt (s. auch unter Diphenylamin).

Nimmt man an Stelle von Bichromat Bleidioxid, so erhält man bei den symmetrischen tetrasubstituierten Harnstoffen dieselbe Färbung, beim symmetrischen Diphenylharnstoff dagegen braunrote statt violette, beim unsymmetrischen Diphenylharnstoff gelbe, beim Erwärmen olivartige Farbe.

Mit Salpeterlösung und konz. Schwefelsäure erhält man bei den Centraliten Rotfärbung, bei Akardit Blaufärbung. Mit Nitritlösung geben Anilin und die tetrasubstituierten Harnstoffe nach dem Ansäuern eine hellrote Färbung, die bei Diäthylidiphenylharnstoff nach Desvergnés³⁾ eine Empfindlichkeit von 1 : 250 000 hat, und auch mit

¹⁾ Pharm Ztg. 52, 578 (1907).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 412 (1892).

³⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 6, 102 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

Chloraten und Chromaten eintritt. Der symmetrische und unsymmetrische Diphenylharnstoff zeigt keine Reaktion, Diphenylamin wird, wie bekannt, blau.

Diphenylurethan verhält sich bei den Farbreaktionen wie Akardit und Diphenylamin, **Methylphenylurethan** wie Methylanilin, gegen Salpeterschwefelsäure wie Centralit I (Rotfärbung). **Diphenylurethan** läßt sich außerdem nach kurzem Erwärmen mit konz. Salpetersäure durch die beim Versetzen mit Natronlauge und Alkohol auftretende Rotfärbung erkennen. Methylphenylurethan gibt diese Reaktion nicht.

Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° spalten die Centralite Kohlendioxyd ab unter Bildung von Monoäthyl- oder -methylanilin, welche Reaktion zum Nachweis und zur Bestimmung in Pulver und Zelluloid (s. S. 272, 290, 292 ff.) benutzt wird.

Vaselin

Vaselin, ein Bestandteil der Rohnaphtha, wird besonders in England als Zusatz zu Nitroglycerinpulvern (Cordit), und zwar in Form des Rohproduktes (mineral jelly, in Amerika „petrolatum“ oder petroleum jelly), ursprünglich zur Verhinderung metallischer Ablagerungen im Lauf, dann aber auch zur Herabsetzung der Explosionstemperatur, zur Vermeidung von Mündungsfeuer, Erosion im Laufinnern und als Stabilisator gebraucht. In letzterer Hinsicht hat es sich besonders bei Nitroglycerinpulvern bewährt, weshalb es auch in Deutschland zusammen mit Natriumbikarbonat für diese Zwecke verwendet wird. Seine Wirkungsweise als Stabilisator ist noch nicht völlig geklärt, es ist indessen anzunehmen, daß es die nitrosen Gase durch Reduktion und Anlagerung unschädlich macht, zumal es in der Hauptsache aus zum Teil ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht.

Eigenschaften. Das Vaselin ist von salbenartiger Beschaffenheit, durchscheinend, weißer bis gelblichgrüner Farbe und besteht hauptsächlich aus den über 200° siedenden Destillationsprodukten des Petroleums. Der Schmelzpunkt schwankt im allgemeinen zwischen 36 und 42°, doch gelten Sorten, die bei 36 bis 37° schmelzen, als wertvoller. Es ist in Wasser und Glycerin unlöslich, wenig löslich in heißem Alkohol, dagegen leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, flüchtigen und nicht flüchtigen Ölen. Nach Marshall¹⁾ ist es praktisch unlöslich in 4 T. Methylalkohol und 1 T. Wasser und ebenso in Essigsäure.

Das sogenannte Kunstvaselin ist Mineralöl, das durch Zusatz von Paraffin, Ceresin, auch Seifen gewisser Fettsäuren, ferner durch

¹⁾ Marshall, Explosives, S. 712. London 1917.

Talkum und ähnliche feste Stoffe zu salbenartiger Beschaffenheit verdickt ist. Es ist minderwertig und bei Anwesenheit fester Stoffe für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar.

Anforderungen. Das Vaselin soll frei von Säuren, fremden mineralischen Bestandteilen (in Österreich nicht über 0,2%) und Asche sein, unterhalb 30° nicht vollständig schmelzen, einen Flammpunkt über 204,5° und bei 38° ein spez. Gew. von mindestens 0,87 haben. Es soll, auf dem Wasserbad oder im Trockenschrank bei 94 bis 96° erhitzt, in 12 Stunden nicht mehr als 0,2% an Gewicht verlieren. Es darf verseifbare Fette, Teer und Harzsubstanzen, Schuppen und festere Körner nicht enthalten und muß sich ohne Rückstand verflüchtigen lassen.

In Österreich soll sich das Vaselin vollkommen in Benzol lösen, die Viskosität bei 70° mindestens 200 Sekunden betragen. Der Erstarrungspunkt soll nicht unter 30° liegen, auch darf bei 70° keine Entmischung eintreten.

In England gilt nach Marshall als Schmelzpunkt 30°. Weiter sollen bei der Titration nicht mehr als 0,03% KOH gebraucht werden. Der Entflammungspunkt nach dem „close test“ soll nicht unter 204° liegen und das spez. Gew. bei 37,8° nicht unter 0,87 betragen. Es soll frei von Schuppen sein und Lackmus nicht blau färben. Beim Abbrennen soll es praktisch keinen Rückstand hinterlassen.

Untersuchung. Das spez. Gew. bestimmt man nach Pyhäälä¹⁾ nach der Alkoholschwimmethode. Man läßt zu diesem Zwecke geschmolzenes Vaselin in etwas vorgewärmten absoluten oder 96%igen Alkohol mittels eines Glasstabes eintropfen. Von den Tropfen, die ihre Form einige Minuten behalten, wählt man nach dem Erkalten die blasenfreien zur Bestimmung der Dichte im Alkohol-Wassergemisch aus. Man kann das geschmolzene Vaselin auch in ein Pyknometer einfüllen und das spez. Gew. in üblicher Weise ermitteln.

Organische Verunreinigungen. Nach dem D. A. B. VI soll sich Vaselin, mit konz. Schwefelsäure zusammengerieben, innerhalb 1/2 Stunde nicht schwärzen; eine eintretende Bräunung ist ohne Belang. Unter dem Mikroskop soll es namentlich beim Schmelzen keine körnigen oder kristallinen Ausscheidungen zeigen.

Die **Aschenbestimmung** führt man am besten unter den von Hviid und Severin²⁾ angegebenen Vorsichtsmaßregeln, d. h. unter Anbringung eines Nickeldrahtnetzes im Tiegel über dem geschmolzenen Vaselin und eines Trichters über dem Tiegel beim Abbrennen aus.

¹⁾ Petroleum 18, 1164 (1922).

²⁾ Ebenda 5, 1454 (1910).



Archivo
Nacional
de Chile

Auf **Neutralität** prüft man entweder durch Ausschütteln einer Lösung des Vaselins in Chloroform mit Wasser oder durch ¼stündiges Erwärmen mit gleichen Teilen Wasser auf dem Wasserbad und Titrieren des Wassers (Phenolphthalein). Dabei ist bei manchen Fabriken als Höchstgrenze 0,005% Säure (als Essigsäure berechnet) vorgeschrieben. Das Wasser soll außerdem mit Bariumchlorid keine Trübung und beim Verdampfen keinen Rückstand geben.

Nach Höhnel soll beim Schütteln mit der gleichen Menge Permanganatlösung (1:1000) gelbes Vaselin innerhalb von 6 Min., weißes innerhalb von 15 Min. die Lösung nicht entfärben.

In England bestimmt man die **Fettsäuren** nach Marshall auf folgende Weise: 10 g Vaselin werden in 100 cm³ reinem Äther gelöst und dann durch Zufügen von 100 cm³ absolutem Alkohol ausgefällt. Nach dem Stehen über Nacht im Dunkeln nimmt man 50 cm³ ab und titriert mit n/10-Natronlauge und Phenolphthalein. Als Endpunkt gilt das erste Auftreten der Rotfärbung im Meniskus.

Qualitativ zeigt Fett sich durch Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd auf etwa 260° durch Seifenbildung (Aufreten von Schaum an der Oberfläche) an. Quantitativ kann man es auf übliche Weise durch Verseifen und Titrieren bestimmen.

Ferraro¹⁾ schlägt zum Nachweis von Fetten in Vaselin ein Reagens vor, das aus einer gesättigten wäßrigen Lösung von saurem Fuchsin besteht, dem man tropfenweise wäßriges Ammoniak bis zur Entfärbung zugesetzt hat. 20 g Vaselin sollen, mit 4 bis 5 g dieses Reagens in einer Porzellanschale zerrieben, nicht rot gefärbt werden. La Réole und Dupin²⁾ empfehlen für denselben Zweck Zerreiben mit einigen Tropfen Permanganatlösung, die nicht braun gefärbt werden darf.

Auch die Bestimmung der Viskosität, die in Österreich mit dem Engler-Viskosimeter vorgenommen wird, sowie die Jod- und Verseifungszahl geben Anhaltspunkte für die Prüfung auf Reinheit.

Auf **Harz** prüft man durch Behandeln mit 70%igem Alkohol in der Wärme, Eindampfen der alkoholischen Lösung, Lösen des Rückstandes in Essigsäureanhydrid und Zugabe eines Tropfens Schwefelsäure (1,5 spez. Gew.). Es darf dann keine Violettfärbung auftreten.

Höhnel hält die Bestimmung des **Erstarrungspunktes** für sicherer als die Bestimmung des Schmelzpunktes, und zwar soll

¹⁾ Boll. chim. farm. 48, 439 (1909).

²⁾ Pharm. Zentralh. 35, 549 (1894).

der Erstarrungspunkt zwischen 37 und 50° liegen. Geeigneter erscheint jedoch die Bestimmung des **Tropfpunktes** nach Ubbelohde [s. S. 387]¹⁾, der in der Nähe von 40° liegt. Abel²⁾ hält den Tropfpunkt neben dem Fließpunkt und die aus diesen ermittelte Differenz für kennzeichnend. Die Differenz ist um so größer, je gleichartiger die Zusammensetzung ist.

Für den **Fließpunkt** ist in manchen Fabriken als Mindestgrenze 48° vorgeschrieben.

In England bestimmt man nach Marshall (a. a. O.) den **Schmelzpunkt** auf folgende Weise: Einen mit einer Platinöse versehenen Glasstab, wie er beim Wärmetest (s. S. 229) benutzt wird, führt man zusammen mit einem Thermometer in eine in einem Wasserbad befindliche Proberöhre ein, nachdem man die Öse am oberen Ende mit einer dünnen Schicht des Vaselins belegt hat. Dann erhöht man die Temperatur allmählich und liest das Thermometer in dem Augenblick ab, wenn das Vaselin in den unteren Teil der Öse herabfließt. Nach einer anderen Methode wird das Quecksilbergemäß des Thermometers mit einer dünnen Schicht Vaselin überzogen, in die man mit dem Messer einen Schlitz anbringt. Dann verfährt man wie oben angegeben und liest ab, wenn der Schlitz sich öffnet.

Zur **Unterscheidung** von künstlichem (Vaselinöl + Ceresin) und natürlichem Vaselin empfiehlt Kantorowicz³⁾ Bestimmung der bei -20° in Propylazetat unlöslichen Bestandteile und mehrmaliges Auskochen dieser mit Alkohol. Der Rückstand des künstlichen Vaselins ist dann hart und farblos, während derjenige des natürlichen eine niedrig schmelzende, unter 0° feste, schmierige Masse bildet.

Nach Armanni und Rodano⁴⁾ prüft man auf **Paraffin** durch Stehenlassen einer Lösung des Vaselins in Benzol—absolutem Alkohol. Wenn Kunstvaselin in einer Menge von 20% vorhanden ist, so zeigt es sich durch einen flockig-kristallinen Niederschlag an.

Auch auf **Farbstoffe** ist das Vaselin nach Dietrich⁵⁾ zu prüfen, da es zur Herbeiführung einer gleichmäßigen Färbung öfters gefärbt wird.

Mitunter wird auch nach dem Jodtest (s. S. 227) geprüft, wobei in 1 Stunde auch nach längerem Lagern keine Färbung eintreten darf.

¹⁾ Vgl. auch Pyhäälä, a. a. O.

²⁾ Veröff. Mil. Sanit. Wes., Heft 55, S. 143 (1913).

³⁾ Chem.-Ztg. 37, 1565 (1913).

⁴⁾ Ann. chim. appl. 12, 50 (1919).

⁵⁾ Helffenberger Ann. 1903, S. 171 nach Z. anal. Chem. 47, 658 (1908).



Archivo
Nacional
de Chile

Ungesättigte Verbindungen lassen sich nach Poggi¹⁾ am besten mit Hilfe der Brommethode von Rosenmund bestimmen.

Paraffin und Naphthalin werden mitunter als Ersatz für Vaseline und Kampfer verwendet. Über ihre Untersuchung siehe unter „Sprengmittel“.

Natriumkarbonat, Soda, Na_2CO_3 . Mol.-Gew. 106,01

Das Natriumkarbonat wird mitunter noch als Zersetzungsverzögerer der für Sprengzwecke bestimmten Schießwolle (s. diese) und auch gewissen Pulversorten²⁾ zugesetzt. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser sowie der wechselnde Kristallwassergehalt sind jedoch bei der Verwendung als Pulverzusatz störend. Bei gewöhnlicher Temperatur ist ein Zusatz von Natriumkarbonat zweifellos von günstigem Einfluß, weil dadurch die von einer unbeständigen Schießwolle abgespaltenen Stickstoffsäuren gebunden werden. Bei höherer Temperatur übt es jedoch, namentlich in Gegenwart von Wasser, eine verseifende Wirkung aus. Bei über 100° C wirkt Natriumkarbonat auf Nitrozellulose heftig ein und kann, in einer Menge von 2% und mehr zugesetzt, bis zur Entzündung führen.

Anforderungen. In Deutschland sind als Grenzen für den Wassergehalt 1%, für den Reingehalt 98% vorgeschrieben. Es soll wenig (1%) Natriumchlorid, wenig (0,3%) in Wasser unlösliche, in Salzsäure lösliche Erdalkalikarbonate und wenig (0,1%) in Salzsäure unlösliche Bestandteile enthalten.

In Österreich sind 99% Reingehalt vorgeschrieben. Außerdem sollen die Verunreinigungen an Natriumsulfit nicht mehr als 0,1%, Natriumsulfat 0,2, Natriumchlorid 0,25, Eisenoxyd 0,1, unlöslichem Rückstand 0,1% betragen. Bei sehr geringen Mengen dieser Verunreinigungen genügt die Bestimmung des alkalimetrischen Wertes des unlöslichen Rückstandes in geglühtem Zustand.

In den Vereinigten Staaten soll das Salz möglichst rein und frei von Sulfiden sein und mindestens 96% reines wasserfreies Natriumkarbonat enthalten.

Untersuchung. Die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wird durch Lösen von 50 g geglühter Soda in warmem Wasser vorgenommen. Das Filtrat füllt man auf 11 auf, das Filter mit dem Rückstand wird bei 100° getrocknet. 100 cm³ des Filtrats werden zur Bestimmung des Ätznatrons mit überschüssiger 10%iger Barium-

¹⁾ Giorn. chim. ind. appl. 10, 601 (1928).

²⁾ In Frankreich, Poudre BN.

chloridlösung versetzt, verdünnt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit n-Salzsäure titriert (Natriumsulfide werden hierbei mitbestimmt).

Schweflige Säure wird durch Titration mit n/10-Jodlösung nach Anäußern mit Essigsäure, Schwefelsäure durch Fällung mit Bariumchlorid in salzsaurer Lösung, Salzsäure durch Titration mit n/10-Silbernitratlösung in einer mit Salpetersäure neutralisierten Lösung, Eisen durch Titration mit n/20-Kaliumpermanganatlösung in schwefelsaurer Lösung nach Reduktion mit Zink bestimmt.

Auf Feuchtigkeit prüft man durch schwaches Erhitzen im Tiegel.

Bikarbonat, das sich beim Stehen an der Luft nach Dubowitz bilden soll, läßt sich nach Haslam¹⁾ durch Lösen in kohlenstoffsaurem Wasser, Ausfällen des Karbonats mit Calciumchlorid und Versetzen des Filtrats mit Ammoniak an einer Trübung nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung erhitzt Dubowitz²⁾ die Soda in einem Kölbchen im Ölbad auf 150° unter Durchleiten trockener, kohlenstoffsaurefreier Luft; das entweichende Kristallwasser und die aus dem Bikarbonat entweichende Kohlensäure werden in je zwei Chlorcalcium- und Natronkalkröhrchen absorbiert. Durch Titration mit Methylorange wird die Summe von Karbonat und Bikarbonat bestimmt. Das Verfahren kann vereinfacht werden, wenn der Wassergehalt aus dem Glühverlust (nach Abzug der Kohlensäure) bestimmt wird.

Auf Ammoniak prüft man mit Natronlauge. Den Reingehalt bestimmt man durch Titrieren von 1 g Soda in der Kälte mit Methylorange unter Abzug des alkalimetrischen Wertes des geglühten unlöslichen Rückstandes.

Natriumbikarbonat, NaHCO_3 . Mol.-Gew. 84,02

Der Zusatz des Natriumbikarbonats zum Pulver erfolgt, wie der des Natriumoxalats, in erster Linie zum Zwecke einer Herabsetzung des Mündungsfeuers. Außerdem wirkt Bikarbonat, da es die abgespaltenen Stickstoffsäuren zu binden vermag, als Stabilisator. Es hat in dieser Hinsicht vor dem Karbonat den Vorzug, daß es nicht unmittelbar verseifend wirkt. Allerdings enthält es selbst immer etwas Karbonat und wandelt sich auch bei der Verarbeitung des Pulvers (Trocknen) zum Teil in dieses um, da es schon beim Lagern bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure abgibt. Die verseifende Wirkung scheint bei Nitroglyzerinpulvern weniger in Erscheinung zu treten als bei Nitrozellulosepulvern, weshalb es auch besonders für jene (neben Vaseline) verwendet wird.

¹⁾ J. am. chem. soc. 34, 822 (1912).

²⁾ Chem.-Ztg. 45, 890 (1921); Seife 44, 351 (1921).



Archivo
Nacional
de Chile

Eigenschaften. Der Gehalt an Karbonat beträgt auch in reinstem Zustand nicht weniger als 0,2%. In verd. Lösung ist das Bikarbonat teilweise hydrolysiert; die Lösung rötet daher Phenolphthalein schwach, eine stärkere Rötung zeigt den Gehalt größerer Mengen Karbonat an.

Anforderungen. Für die Pulverfabrikation soll die Korngröße des Salzes unter 0,1 mm liegen. Es soll möglichst frei von Karbonat sein, etwa 99% Bikarbonat enthalten und mit Wasser eine klare Lösung geben. Beim Erhitzen soll eine Ammoniakentwicklung nicht nachweisbar sein. Karbonate von Schwermetallen (Eisen, Mangan, Calcium, Barium) und Sulfate sollen nur in Spuren, Chloride (als NaCl berechnet) nicht mehr als 0,5% vorhanden sein.

Untersuchung. Nach Leys¹⁾ soll man Karbonat mit gesättigter Calciumsulfatlösung durch sofort auftretenden Niederschlag, nach Kubli²⁾ in geringen Mengen (unter 2%) durch Chininchlorhydratlösung, von der man 10 cm³ der 6%igen, bei 5 bis 6° hergestellten Bikarbonatlösung zusetzt, nach Kolthoff (a. a. O.) kolorimetrisch mit einer genau bestimmten Phenolphthaleinmenge nachweisen können. Sicherer ist jedenfalls die quantitative Prüfung durch Bestimmung des Kohlensäuregehaltes, am besten unter gleichzeitiger Bestimmung des Gesamtalkalis, woraus dann aus dem Alkaliüberschuß der Gehalt an Soda berechnet werden kann. Weniger genau (wegen der Anwesenheit von Verunreinigungen und der leichten Zersetzlichkeit) ist die Bestimmung durch Titrieren mit n-Natronlauge nach dem Erwärmen des über Schwefelsäure getrockneten Salzes mit n-Schwefelsäure nach Knobloch³⁾, mit n/2-Ammoniak und n/2-Säure nach Zusatz von Bariumchlorid nach Lunge⁴⁾ oder auf ähnliche Weise mit alkoholischem Ätzkali nach Vizern⁵⁾ oder schließlich mit Ätznatron und Silbernitrat nach Sundstrom⁶⁾. Nach Tillmans und Heublein⁷⁾ ist die Titration mit Säure und Phenolphthalein genau, wenn man durch Anwendung eines geschlossenen Kölbchens das Entweichen von Kohlensäure verhindert, nach Mestrezat⁸⁾, wenn man sehr verdünnte Lösungen (0,07% Natriumkarbonat) verwendet.

¹⁾ J. pharm. chim. [6] 6, 440 (1897).

²⁾ Arch. Pharm. 236, 321 (1898); Kolthoff, Pharm. Weekbl. 54, 1046 (1917).

³⁾ Pharm. Ztg. 42, 439 u. 457 (1897).

⁴⁾ Chem. Ind. 4, 369 (1881).

⁵⁾ J. pharm. chim. [5] 26, 385 (1892).

⁶⁾ Vgl. Lunge, Z. angew. Chem. 1897, S. 169.

⁷⁾ Ebenda 24, 374 (1911).

⁸⁾ Bull. soc. chim. [4] 23, 250 (1918).

Nach Isnard¹⁾, kann man auch aus dem Wassergehalt und dem mittels Methylorange titrierten Gesamtalkali den Sodagehalt berechnen unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die beim Lagern aus dem Bikarbonat gebildete Soda 3 H₂O enthält.

Simpson²⁾ verwendet zur Karbonat-Bikarbonattitration einen Mischindikator. Er titriert zunächst das Karbonat bis zum Umschlagen in Rot mit Thymolblau-Kresolrot (0,03 g Thymolblau + 1,42 cm³ n/20-Natronlauge, verdünnt auf 25 cm³, gemischt mit 0,01 g Kresolrot + 0,58 cm³ n/20-Natronlauge, verdünnt auf 25 cm³), gibt dann einige Tropfen Bromphenolblau (0,02 g + 0,66 cm³ n/20-Natronlauge, verdünnt auf 25 cm³) hinzu und titriert Bikarbonat bis zum Umschlag Blau in Rot.

Der Reingehalt soll nach Hartmann³⁾ durch Erhitzen in 70%igem Glyzerin auf 115 bis 118° und Übertreiben des entwickelten Kohlendioxyds bestimmt werden können.

Hat man ein unreines feuchtes Salz, so muß man neben dem Gesamttiter auch die Gesamtkohlensäure und Wasser bestimmen und aus den gefundenen Werten den Gehalt an Karbonat und Verunreinigungen berechnen.

Ammoniak macht sich beim Erhitzen im Reagenzglas durch Geruch und an einer Braunfärbung feuchten Curcumapapiers kenntlich.

Der Glührückstand des über Schwefelsäure getrockneten Salzes soll nach dem D. A. B. VI höchstens 63,8% betragen, was einem Gehalt an 98% Bikarbonat entspricht.

Auf Schwefelsäure und Schwermetalle prüft man in essigsaurer Lösung mit Bariumchlorid und Schwefelwasserstoff, auf Chlor, Thiosulfat und Arsen, die häufig vorhanden sind, durch Silbernitrat in essigsaurer Lösung, wobei bei Chlor eine weißliche, bei Thiosulfat eine braune bis schwarze, bei Arsen eine gelbliche bis rötliche Trübung eintritt. Nach dem D. A. B. VI prüft man auf Thiosulfat durch Übersättigen mit Salpetersäure, auf Rhodanverbindungen mit Eisenchlorid in der so erhaltenen Lösung. Im ersteren Falle darf keine Trübung, im letzteren keine Rotfärbung eintreten.

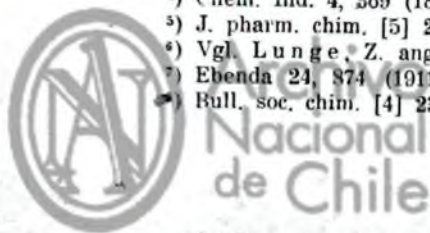
Calciumkarbonat, Schlammkreide

Die Schlammkreide, die der Nitrozellulose häufig zur Erhöhung der Haltbarkeit zugesetzt wird, hat den Vorzug vor der Soda, daß sie

¹⁾ Ann. fals. 18, 595 (1925).

²⁾ J. ind. eng. chem. 16, 709 (1924).

³⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. M. 39, 301 (1920).





Archivo
Nacional
de Chile

keine unmittelbar verseifende Wirkung auf die Nitrozellulose ausübt.

Anforderungen. Sie soll aus möglichst reinem kohlensaurem Kalk bestehen und trocken (höchstens 1 % Wasser) sein. In Deutschland soll sie von weißer Farbe sein, auch darf sie nicht mehr als 3 % in Salzsäure unlöslicher Beimengungen (Sand usw.) enthalten; bei der Titration mit Salzsäure (Methylorange als Indikator) soll sie, auf kohlensauren Kalk berechnet, mindestens 95 % ergeben.

Untersuchung. Lösliche Salze bestimmt man durch Auskochen mit Wasser und Eindampfen der Lösung, freien Ätzkalk titrimetrisch im wässrigen Auszug, Chloride, Sulfate, Eisen und andere Metalle auf übliche Weise.

Feuchtigkeit wird durch Trocknen bei 120° Kohlensäure durch Ausglühen bzw. Austreiben mit Säure und Absorbieren mit Natronkalk ermittelt.

Nach dem D. A. B. VI prüft man die mit verd. Essigsäure hergestellte und erhitzte Lösung auf Schwefelsäure, Chlor und auf mit Ammoniak (Aluminiumsalze, Calciumphosphat) und Kalkwasser (Magnesiumsalze) fällbare Bestandteile.

Zusätze

Bariumnitrat, Barytsalpeter, $Ba(NO_3)_2$. Mol.-Gew. 261,39

Barytsalpeter dient als Zusatz zu Plastomenit und ähnlichen Schießmitteln, insbesondere den Jagdpulvern.

Eigenschaften. Das Bariumnitrat zeichnet sich vor den anderen Salpeterarten dadurch aus, daß es nicht hygroskopisch ist und ein hohes spez. Gew. (3,23) besitzt. Der Schmelzpunkt ist 593°. Es ist in Wasser verhältnismäßig schwer löslich (5,2 g in 100 g bei 0°; 8,13 g bei 15° und 32,2 g bei 100°), unlöslich in Alkohol und wittert bei Einwirkung von Feuchtigkeit aus Mischungen nicht so leicht aus wie Kali- oder Natronsalpeter. Infolge seines hohen Molekulargewichts enthält es weniger Stickstoff als die anderen Salpeterarten und macht daher die Pulver weniger offensiv.

Anforderungen. Der Barytsalpeter muß rein weiß und in Wasser vollständig löslich sein; die Lösung muß klar sein und neutral reagieren. Der Reingehalt soll mindestens 98 % (entsprechend 40,49 % N_2O_5) betragen. Auf Feuchtigkeit, Chloride und Chlorate prüft man, wie bei Kaliumnitrat angegeben (s. S. 6 ff.).

Der in Frankreich verwendete Barytsalpeter enthält 0,1 bis 0,2 % Natriumchlorid, 0,3 % Unlösliches (insbesondere Bariumkarbonat) und 0,2 % Feuchtigkeit.

Untersuchung. Zur Untersuchung auf Kalk, Alkalien und sonstige Metallverbindungen, besonders Eisen und Blei, stellt man sich eine Lösung her, aus der man das Barium mit Schwefelsäure ausfällt. Das Filtrat muß bei Zusatz von Alkohol klar bleiben, es darf mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keinen Niederschlag geben und beim Eindampfen nur geringe Spuren eines Glührückstandes hinterlassen.

Barium wird entweder gewichtsanalytisch durch Ausfällen mit Schwefelsäure oder titrimetrisch mit Natriumkarbonatlösung ermittelt.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung darf das Barium nicht unmittelbar gefällt werden, da dabei stark nitrathaltiges Sulfat ausfällt, sondern es muß zuerst mit Salzsäure abgeraucht und das Barium aus sehr verdünnter (0,5 %iger) salzsaurer Lösung ausgefällt werden.

Salpetersäure bestimmt man wie bei Natronsalpeter am besten nach Devarda. Die Nitrometerbestimmung bereitet wegen der Bildung von Bariumsulfat Schwierigkeiten.

Oxalate

Von den Oxalaten dienen das neutrale Natrium- und Ammoniumoxalat und auch das Doppelsalz Natriumammoniumoxalat als Mittel zur Beseitigung des Mündungsfeuers.

Natriumoxalat, oxalsaures Natrium, $Na_2C_2O_4$

Mol.-Gew. 134,01

Anforderungen. Das Natriumoxalat soll von rein weißer Farbe, frei von mechanischen Verunreinigungen, sauren Verbindungen, Chloriden, Sulfaten und Metallverbindungen sein.

Nach Massatsch und Vogtherr¹⁾ soll Natriumoxalat sich in Wasser mit alkalischer Reaktion oft trübe lösen und manchmal ammoniakhaltig sein.

Untersuchung. Auf mechanische Verunreinigungen prüft man durch Lösen in Wasser und Abfiltrieren. Der unlösliche Rückstand soll 0,25 % nicht überschreiten.

In einem aliquoten Teil des Filtrats titriert man, je nachdem die Flüssigkeit sauer oder alkalisch reagiert, mit Natronlauge und Phenolphthalein eventuell vorhandene Säure (saures Oxalat), oder mit Salzsäure Natriumkarbonat.

¹⁾ Chem.-Ztg. 47, 434 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

Feuchtigkeit wird durch Erwärmen auf 240 bis 250° bestimmt, **Organische Verunreinigungen** durch Erhitzen von 1 g mit 10 g konz. Schwefelsäure,

Chlor mit Silbernitrat und reichlich Salpetersäure, wobei nur Trübung, aber kein Niederschlag auftreten darf,

Schwefelsäure mit Bariumchlorid,

Schwermetalle mit Ammoniak und Schwefelammonium, wobei der nach 24 Stunden abgeschiedene Niederschlag, durch einen Goochtiegel filtriert, nicht mehr als 0,15% betragen darf.

Den **Reingehalt** bestimmt man durch Titrieren mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung¹⁾ oder nach Ott²⁾ bzw. Krause³⁾ gasvolumetrisch durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Zersetzung in Kohlenoxyd und -dioxid) und Auffangen des Kohlenoxyds über Kalilauge. Da das bei der Reaktion gebildete essigsäure Salz das Oxalat vor weiterer Einwirkung des Essigsäureanhydrids schützt, löst man die Substanz vorher in überschüssiger 15%iger Salzsäure und dampft in kochendem Wasserbad ein.

Ammoniumoxalat, oxalsaures Ammonium, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Mol.-Gew. 142,10

Daß Ammoniumoxalat hat vor dem Natriumoxalat den Vorzug, daß es sich als Bestandteil der Nitropulver rauchlos verflüchtigt, aber den Nachteil, daß es Kristallwasser enthält.

Eigenschaften. Beim Erhitzen verliert das Salz etwas Ammoniak, was auf die Wärmeprobe (s. S. 307 ff.) nicht ohne Einfluß ist. Eine saure Reaktion tritt mit Lackmuspapier nicht sofort, sondern erst beim Trocknen des getränkten Streifens ein⁴⁾.

Das spez. Gew. des Salzes ist 1,50. 100 g Wasser lösen 4,2 g bei 15°.

Untersuchung. Den Wassergehalt kann man nach Dupré⁵⁾ durch Acetylenentwicklung mit Calciumcarbid bestimmen.

Auf **Glührückstand**, der nicht vorhanden sein darf, untersucht man durch Erhitzen im Tiegel.

Die übrige Prüfung wird wie bei Natriumoxalat vorgenommen. Zur Untersuchung auf Reinheit kann man neben der Permanganat-titration eine Ammoniakbestimmung vornehmen.

¹⁾ Vgl. z. B. Kolthoff, Z. anal. Chem. 64, 185 (1924); Schröder, ebenda 64, 393 (1924).

²⁾ Ann. 401, 177 (1913).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 426 (1919).

⁴⁾ Vgl. Reichard, Chem.-Ztg. 27, 1105 (1903).

⁵⁾ Vgl. Analyst 31, 213 (1906).

Der in dem Kristallwassergehalt des Ammoniumoxalats begründete Nachteil bei der Verwendung als Pulverzusatzstoff wird durch Anwendung des Natriumammoniumoxalats vermieden. Dieses Salz soll gegen Lackmuspapier alkalisch reagieren und etwa 13,2% NH_4 enthalten.

Den **Nachweis (und Bestimmung) der Oxalate** kann man durch ihre Fällbarkeit mit löslichen Calciumsalzen aus essigsaurer Lösung, sowie durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, wobei Kohlenoxyd und -dioxid zu gleichen Teilen entweichen, führen.

Nach Das¹⁾ kocht man zum Nachweis neben Karbonaten und Sulfiten mit Salpetersäure, bis die entweichenden Gase Kalkwasser nicht mehr trüben, setzt dann Kaliumchlorat zu, kocht wiederum und prüft wieder auf Kohlensäureentwicklung, die nur bei Anwesenheit von Oxalat auftritt.

Eine empfindliche Reaktion auf Oxalsäure bildet das Verhalten gegen Mangansalze. Nach Macri²⁾ sowie Caron und Raquet³⁾ soll man die zu prüfende Lösung mit 1 bis 2 Tropfen 10%iger Mangansulfatlösung, 1 cm³ Eisessig und 1 Tropfen Kaliumbichromatlösung versetzen und erhält dann eine intensiv rote Färbung. Ähnlicher Art ist das Verfahren von Sacher⁴⁾, der eine frisch bereitete alkalische Aufschlammung von Manganoxhydroxyd (bei Abwesenheit reduzierender Stoffe) verwendet. Man kann so Oxalsäure neben anderen Mineralsäuren, die man zweckmäßig mit Natriumazetat abschwächt, und organischen Säuren nachweisen.

Kalium- und Ammoniumbichromat

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Mol.-Gew. 294,20 (spez. Gew. 2,69); $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Mol.-Gew. 252,08 (spez. Gew. 2,15)

Für die als Sauerstoffträger zur Erhöhung der Entzündlichkeit verwendeten Bichromate. Kalium- und Ammoniumbichromat, gelten ähnliche Bedingungen. Das in Frankreich verwendete Ammoniumbichromat („Poudre J“) enthält gewöhnlich etwas (0,25%) Natriumchlorid und ebensoviel unlösliche Bestandteile.

Eigenschaften. Ammoniumbichromat ist im Gegensatz zum Kaliumbichromat in Alkohol löslich. 100 g Wasser lösen bei 16° 31,41 g, von Kaliumbichromat lösen 100 g bei 0° 4,9 g, bei 100° 107 g. Die Lösung der Salze greift Metalle stark an. Die wäßrige Lösung

¹⁾ Chem. News 99, 302 (1909).

²⁾ Boll. chim. farm. 56, 377 (1917).

³⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 1, 174 u. 205 (1919).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 39, 319 (1915).



Archivo
Nacional
de Chile

von Kaliumbichromat rötet blaues Lackmuspapier. Ammoniumbichromat zersetzt sich beim Erhitzen auf 220 bis 225° exotherm im wesentlichen nach der Gleichung: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$, wobei aber auch Ammoniak und salpetrige Säure entstehen und schwarzes hygroskopisches Chrom-4-oxyd gebildet wird. Die Zersetzung pflanzt sich durch die ganze Masse mit lebhafter Feuererscheinung fort. Nach Richmond und Abel¹⁾ ist das Salz bei 100° noch beständig.

Untersuchung. Bei der Prüfung auf Schwefelsäure, die als Kaliumsulfat meist vorhanden ist, mit Bariumchlorid, ist mit Salpeter- oder besser Salzsäure reichlich anzusäuern. Bei der Prüfung auf Chlor darf man nur wenige Tropfen Silbernitrat zusetzen; Kalksalze dürfen sich mit Ammoniak und Ammonoxalatlösung nicht nachweisen lassen.

Die Bestimmung des Reingehaltes der Bichromate kann nach Richter durch Titrieren mit Ätzkali und Phenolphthalein²⁾ oder nach Zulkowsky durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Jodkalium und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat oder nach Versetzen mit Schwefelsäure und Zusatz von Ferroammonsulfat durch Zurücktitrieren mit Kaliumpermanganat vorgenommen werden. Das Kaliumbichromat enthält etwa 67,3 bis 67,6 % CrO_3 (Theorie = 67,98 %). Chromate neben Bichromaten können nach Wilson³⁾ durch Titrieren mit n/10-Schwefelsäure und Lackmoidpapier als Indikator bestimmt werden.

Den qualitativen Nachweis der Bichromate kann man durch die beim Schütteln mit Jodkalium und Schwefelkohlenstoff eintretende Violettfärbung, nach Barreswil durch die Blaufärbung mit Wasserstoffperoxyd und Äther — bei Gegenwart von Schwefelsäure —, nach Cazeuve⁴⁾ in salzsaurer Lösung mit Diphenylcarbazid durch Violettfärbung, nach Meyerfeld⁵⁾ mit Pyrogalloldimethyläther durch rotgelbe Färbung, nach Koenig⁶⁾ durch die mit dem Dinatriumsalz der 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure in saurer, wässriger Lösung eintretende Rot- bis Violettfärbung oder schließlich nach van Eck⁷⁾ mit einer Lösung von 50 g Weinsäure und 0,5 g α -Naphthylamin in 100 cm³ Wasser durch Blaufärbung führen (s. auch Diphenylamin und Harnstoffe S. 164 bzw. 167).

¹⁾ Chem. soc. quart. J. 3, 199 (1850); J. B. Chem. 1850, S. 312.

²⁾ Z. anal. Chem. 21, 205 (1882); Sacher, Farben-Ztg. 22, 213 (1916).

³⁾ Chem. Trade J. 1890, S. 92, nach Z. angew. Chem. 1890, S. 187.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 23, 701 (1900).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 34, 948 (1910).

⁶⁾ Ebenda 35, 277 (1911).

⁷⁾ Chem. Weckbl. 12, 6 (1915).

Graphit

Der Graphit dient zum Glätten und Leitendmachen der Oberfläche der durch Reibung sich elektrisch aufladenden Pulverkörner, wodurch eine langsamere Entzündung und eine bessere Ladefähigkeit erzielt wird. Er muß dem Pulver einen leicht, aber dauernd haftenden gleichmäßigen Überzug und eine gleichmäßig dunkle Färbung erteilen. Zu diesem Zwecke muß der Graphit äußerst fein gemahlen, gleichmäßig dunkelgrau und säurefrei sein und beim Zerreiben einer geringen Menge zwischen den Fingern sich fettig anfühlen. Beim Zerreiben zwischen zwei Glasplatten darf er kaum merklich knirschen.

Das spez. Gew. des reinen Graphits beträgt 2,255 (15°/4°).

Der Graphit wird häufig durch Koks, Ruß und verschiedene Mineralkohlensorten verfälscht. Nach Lang ist im Graphit stets Wasserstoff (0,05 bis 0,13 %) enthalten. Schmelzendes Alkali greift Graphit unter Oxydation an.

Untersuchung. Der Aschengehalt, der im Platintiegel auf dem Gebläse unter reichlicher Luftzuführung (Schieflegen des Tiegels) bestimmt wird, soll 15 bis 25 % nicht übersteigen. Browne¹⁾ mischt zur besseren Verbrennung dem Graphit vorher im bedeckten Tiegel ausgeglühtes Eisenoxyd bei. Bei sehr unreinem Graphit sind für die Berechnung auf Graphit das Hydratwasser der Gangart, gefunden durch schwaches Glühen unter Luftabschluß, und der Sulfidschwefel abzuziehen.

Der Graphit soll außerdem möglichst frei von Silikaten, Schwefel und Säuren sein.

Die Silikate (Sand) bestimmt man durch Abrauchen der Asche mit Flußsäure.

Den Schwefel ermittelt man nach Eschka durch Erhitzen erst mit gebrannter Magnesia und Natriumkarbonat, dann (zur Überführung des etwa gebildeten Natriumsulfits in Sulfat) mit Ammonnitrat oder nach Musgrawe²⁾ mit Natrium-, nach Bahr und Heide³⁾ mit Bariumperoxyd (6 T.) und Aluminiumgrieß (0,6 T.), nach Komarowski und Kogon⁴⁾ mit Natriumkarbonat und Kaliumpermanganat oder schneller nach Cibulka⁵⁾ durch Erhitzen in Sauerstoff, Oxydation der gebildeten schwefligen Säure mit Wasserstoffperoxyd und Titrieren der entstehenden Schwefelsäure unter Berücksichtigung der Säure des Wasserstoffperoxyds.

¹⁾ Chem. News. 98, 51 (1908).

²⁾ J. soc. chem. ind. 39, T. 80 (1920).

³⁾ Z. angew. Chem. 37, 849 (1924).

⁴⁾ J. Lehrkanz. wiss. Forschung, Odessa 1922, Nr. 4.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 34, 757 (1910).



Archivo
Nacional
de Chile

Flüchtige Substanzen bestimmt man nach Shinn¹⁾ durch 30 Min. langes Erhitzen in einer reinen Stickstoffatmosphäre. Zu brauchbaren Vergleichswerten kommt man auch, wenn man 1 g Graphit bei 700 bis 750° genau 30 Sekunden in der Luft erhitzt.

Zur Wertbestimmung des Graphits empfiehlt sich jedoch eine direkte Bestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom nach Art der Kohlenstoffbestimmung im Stahl, mit Chromschwefelsäure nach dem Vorgang von Rogers, nach Simon²⁾ besser mit Silberbichromat-Schwefelsäure, die auch eine Unterscheidung von anderen Kohlenstoffarten (s. unten), die nicht oder nur wenig angegriffen werden, zuläßt, oder Bestimmung der Verbrennungswärme nach Mayer³⁾ in der Berthelotschen Bombe unter Beimischung von Benzoesäure⁴⁾.

Über die Bestimmung des Graphits neben anderen Kohlenstoffarten und über den qualitativen Nachweis dieser haben Donath und Lang ausführliche Untersuchungen angestellt, auf die verwiesen werden muß. Eine scharfe Unterscheidung oder Trennung von den verschiedenen Kohlenstoffsorten auf chemischem Wege ist jedoch nach Asahara⁵⁾ nicht möglich.

Nach Brodie wird durch Behandeln mit Salpetersäure und Kaliumchlorat Kohle verbrannt und Graphit in Graphitsäure übergeführt.

Als sicherstes Kennzeichen für die Unterscheidung von künstlichem und natürlichem Graphit kann nach Donath und Lang⁶⁾ nur der mangelnde Schwefelgehalt von jenem dienen.

Den Flinzgehalt (blättriger Graphit) bestimmt man durch vorsichtiges Zermahlen und Sieben durch ein Sieb von 400 Maschen/cm².

Schließlich stellt man auch einen Vergleichsgraphitversuch mit rauchschwachem Pulver an.

Der Nachweis und die Unterscheidung von ähnlichen Mineralien gelingt nach Hacke⁷⁾ durch Kochen mit verd. Salzsäure, Waschen, Trocknen, Schmelzen mit der 10fachen Menge Salpeter und Extrahieren mit Wasser durch die Kohlendioxydentwicklung nach Versetzen mit Salzsäure.

¹⁾ J. ind. eng. chem. 13, 633 (1921).

²⁾ Compt. rend. 177, 122 (1923).

³⁾ Chem.-Ztg. 35, 1024 (1911); vgl. auch dort über andere Methoden.

⁴⁾ Vgl. auch über die Bestimmung des Graphitkohlenstoffs Selvig und Ratliff, Trans. am. electr. soc. 37, 121 (1920).

⁵⁾ Japan Journ. of chem. 1, 35 (1922).

⁶⁾ Stahl u. Eisen 35, 870 (1915).

⁷⁾ Verh. geol. Reichsanst. Wien, S. 261 (1918).

Grundstoffe

Die wichtigsten Zwischenfabrikate für die Herstellung der rauchschwachen Treibmittel, die Nitrate der Zellulose und des Glycerins („Nitrozellulose“ und „Nitroglycerin“), müssen eingehend auf Reinheit geprüft werden.

Über die allgemeinen Eigenschaften der beiden Stoffe vgl. Kast, Spreng- und Zündstoffe, S. 143 ff., 222 u. 162.

Zellulosenitrate (Nitrozellulose)

Anforderungen. Abgesehen von den bei den einzelnen Untersuchungsmethoden angegebenen Grenzwerten darf die Nitrozellulose keine organischen und anorganischen Fremdkörper enthalten. Sie muß in Azeton bis auf absichtlich zugesetzte Stoffe (Schlammkreide usw.) vollständig löslich sein.

Analytische Untersuchung

Die verschiedenen Nitrozellulosearten sind einerseits durch ihre Löslichkeit, andererseits durch ihren Stickstoffgehalt gekennzeichnet. Als Verunreinigungen kommen der natürliche Aschegehalt des Rohstoffs und die nicht nitrierte Zellulose in Betracht, als besondere, vor der Verarbeitung zu Pulver zum Zwecke der Erhöhung der chemischen Beständigkeit gemachte Zusätze vor allem Schlammkreide, Diphenylamin, mitunter auch etwas Sublimat (gegen Pilzwucherungen) und andere, S. 20 genannte Stoffe.

A. Qualitative Untersuchung

Die Anwesenheit von Zusätzen anorganischer Natur (ausschließlich Sublimat) erkennt man an dem erhöhten Aschegehalt, diejenige von Sublimat an dem immer daneben vorhandenen Quecksilber und schließlich diejenige von organischen Zusätzen meist an der beim Erhitzen oder beim Stehen am Licht eintretenden Verfärbung.

Die Nitrozellulose hat noch vollständig die Struktur des verwendeten Rohmaterials, so daß sich die aus Baumwolle hergestellte Nitrozellulose leicht, namentlich unter dem Mikroskop, von der aus Holzstoff gefertigten unterscheiden läßt.

Auf chemischem Wege gelingt nach Rasso¹⁾ und Dörr¹⁾ der Nachweis des verwendeten Rohstoffs durch Bestimmung der Pento-

¹⁾ J. prakt. Chem. [N. F.] 108, 113 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

sane (s. S. 31) nach dem Denitrieren der Nitrozellulose mit Ammoniumsulfhydrat. Wenn eine Nitrozellulose unter 1% Pentosane (bezogen auf denitriertes Produkt) enthält, so ist sie aus Baumwolle, bei über 1% aus Holzzellstoff hergestellt. Die Methode hat sich nach Versuchen von Metz¹⁾ auch bei der Prüfung zerkleinerter rauchschwacher Nitrozellulosepulver als brauchbar erwiesen (vgl. S. 270).

Aus der Kupferzahl der durch Digerieren mit Ammoniumsulfhydratlösung regenerierten und danach mit verd. Chlorkalk-, Natriumsulfid- und Wasser gewaschenen Zellulose kann man nach A t s u k i²⁾ Schlüsse auf die beim Nitrieren erfolgten Veränderungen (Übergang in Hydro- und Oxyzellulose) ziehen. — Enthält eine Nitrozellulose einen dem „Mononitrat“ entsprechenden oder höheren Stickstoffgehalt, so löst sie sich in F e h l i n g s c h e r Lösung und gibt die durchschnittliche Kupferzahl 30; sinkt der Stickstoffgehalt unter den genannten, so bleibt etwas unlösliche, nicht nitrierte Zellulose zurück, die Kupferzahl der Nitrozellulose fällt. Die aus verschiedenen Nitrozellulosen regenerierte Zellulose zeigt im Vergleich zur ursprünglichen Zellulose eine höhere Kupferzahl, und zwar ist der Unterschied um so größer, je größer der Wassergehalt im Nitriergemisch und der Schwefelsäuregehalt (s. S. 195), je höher die Nitriertemperatur oder Dauer und je höher die Kupferzahl der Ausgangszellulose ist. Nitrozellulose aus mercerisierter Baumwolle gibt beim Regenerieren der Zellulose ein Produkt niedrigerer Viskosität, höherer Löslichkeit und höherer Kupferzahl als normale Zellulose, obwohl diese und die mercerisierte Baumwolle dieselbe Kupferzahl besitzen.

In chemischer Beziehung läßt sich Nitrozellulose von Zellulose durch ihren mit Diphenylamin und Brucin nachweisbaren Stickstoffgehalt, durch ihre Zersetzlichkeit mit Alkalien und ihr Verhalten gegenüber einer Lösung von Jod in Jodkalium nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure unterscheiden, indem Zellulose dadurch blau, Nitrozellulose gelb bis braun gefärbt wird. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal bildet die verschiedene Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. Diese Eigenschaft ist bei nitrierter Baumwolle viel geringer als bei nicht nitrierter, jedoch bei schwach nitrierter oder teilweise denitrierter Nitrozellulose am größten. Man kann die Prüfung nach L u n g e und B e b i e³⁾ durch Stehenlassen einer Nitrozelluloseprobe von 0,5 g mit einer 0,5%igen Methylenblaulösung vornehmen und dann die teilweise entfärbte Lösung mit einer Normallösung kolorimetrisch vergleichen. Aus der Färbung kann man die

¹⁾ J. B. Chem. Techn. Reichsanstalt IV, S. 101 (1924/25).

²⁾ J. faculty engin. Tokyo Imp. Univ. 15, 55 (1924).

³⁾ Z. angew. Chem. 1901, S. 510.

Menge des absorbierten Farbstoffs ermitteln. Reine Baumwolle absorbiert nach den Versuchen von B e r l und K l a y e über 3,5 mg/g Substanz, während die Absorptionsfähigkeit von Nitrozellulose aus reiner Baumwolle unter 1 liegt. Ist die Baumwolle vor der Nitrierung durch Bleich- oder Oxydationsmittel zum Teil in Oxy- oder Hydrozellulose verwandelt worden, so ist die Absorptionsfähigkeit der Nitrozellulose für Farbstoffe größer, bleibt jedoch meist immer noch hinter derjenigen der normalen Baumwolle zurück. Das Verfahren gibt somit auch ein Mittel an die Hand, um einen Schluß auf die Vorbehandlung der Baumwolle zu ziehen.

Nitrierte Hydro- und Oxyzellulose läßt sich nach V i g n o n¹⁾ außer mit Kalilauge, mit F e h l i n g s c h e r Lösung und an der Bildung von Furfurol beim Destillieren mit Salzsäure erkennen.

Die Anwesenheit von Spuren unangegriffener Zellulose läßt sich mit dem Polarisationsmikroskop feststellen, und zwar wird die unveränderte Zellulose im polarisierten Licht an ihrem hellgelben bis rötlichen, sehr intensiven Aufleuchten, die hochnitrierte an ihrem wenig intensiven blauen Aufleuchten erkannt; die niedriger nitrierten Zellulosen zeigen dabei keine ausgesprochene Farbe (L u n g e u. a.).

Nach d e C h a r d o n n e t lassen sich mit Hilfe des polarisierten Lichtes die einzelnen Nitrierungsstufen deutlich unterscheiden. Bei der Untersuchung, die man mit Alkohol oder mit Glycerin durchtränkter Nitrozellulose ausführt, ist zu beachten, daß beim Trocknen ungenügend gereinigter Nitrozellulose leicht Denitrierung eintritt, die bei der Prüfung, ebenso wie ein etwa noch vorhandener Wassergehalt, störend ist. d e M o s e n t h a l gibt dagegen die Möglichkeit der Erkennung der Nitrierungsstufen nur in vereinzelt Fällen zu. Sie hängt nach ihm von der Art der Nitrierung ab.

Besonders eingehend hat A m b r o n n²⁾ das Verhalten der Nitrozellulose, insbesondere der nitrierten Ramiefaser, im polarisierten Licht studiert. Durch diese Untersuchungen wurden nicht nur die Angaben von d e C h a r d o n n e t bestätigt, sondern es wurde auch nachgewiesen, daß nicht alle Fasern gleichmäßig nitriert sind.

T i s s o t³⁾ hat das optische Verhalten der Nitrozellulosen im polarisierten Licht genau verfolgt. Er bestätigte die Untersuchungsergebnisse von L u n g e u. a. und d e C h a r d o n n e t und gibt an, daß bei hochnitrierter Nitrozellulose eine rein hellblaue Farbe auftritt, die mit fallendem Stickoxydgehalt über Dunkelblau, Violettrot in Gelb übergeht. Es läßt sich also mit Hilfe einer Farbenskala der

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 857 (1898); Compt. rend. 126, 1658 (1898).

²⁾ Kolloid-Z. 13, 200 (1913); Ambronn, Über die Änderung des optischen Verhaltens der Zellulose usw. Langensalza 1914.

³⁾ Mém. poudr. 22, 31 (1926).



Archivo
Nacional
de Chile

Stickstoffgehalt ziemlich genau feststellen. Die Methode ist besonders dazu geeignet, die Gegenwart nicht nitrierter Fasern und, da die optische Einheitlichkeit einer Probe stets einer homogenen Nitrierung entspricht, damit die Homogenität der Nitrozellulose festzustellen. Über Einzelheiten in der Ausführung muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

Fluoreszenz: Nach Lewis¹⁾ ist die Fluoreszenz der nitrierten Zellulose im ultravioletten Licht im Gegensatz zur nicht nitrierten verschwindend.

Behandelt man jedoch nach Gerngroß²⁾ Nitrozellulose mit Quebrachoextrakt, so fluoresziert sie mit gelber Farbe, und zwar um so weniger, je höher sie nitriert ist; beim Behandeln mit Fichtenholzextrakt fluoresziert sie nicht.

Nach Moncada³⁾ erweist sich Nitrozellulose im monochromatischen Röntgenlicht als amorph im Gegensatz zu Zellulose und denitrierter Nitrozellulose, die mikrokristallinische Struktur zeigen.

Auch andere physikalische Eigenschaften, wie spez. Gew., Refraktion, Osmose u. a., über die de Mosenhals⁴⁾ Untersuchungen angestellt hat, können mitunter zur Beurteilung der Zellulosenitrate in Frage kommen.

Farbe: Die Nitrozellulose besitzt in der Regel eine schwach graue Farbe. Die für Kunstseide, Zelluloid, photographische Films u. ä. bestimmten sogenannten „technischen Wollen“ müssen völlig weiß sein. Eine manchmal auftretende gelbliche bis rötliche Farbe rührt von Eisenoxyd her, das aus dem Waschwasser und den Apparaten stammen kann.

Man kann den Eisengehalt durch Auslaugen mit Oxalsäurelösung entfernen und bestimmen.

Nach Marshall⁵⁾ soll Nitrozellulose manchmal an der Oberflächenschicht als Folge von Bakterieneinwirkung schwarz werden. Solche Nitrozellulose soll mitunter einen niedrigeren Wärmetest ergeben.

B. Quantitative Untersuchung

Für die quantitative Untersuchung ist ein bestimmter Analysengang vorgeschrieben; die darauf bezüglichen Vorschriften weichen in den verschiedenen Ländern nur wenig voneinander ab. Die erhaltenen Werte werden stets auf Trockengewicht berechnet.

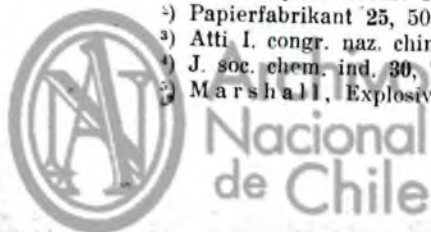
¹⁾ J. soc. dyers colour. 34, 167 (1918).

²⁾ Papierfabrikant 25, 50 (1927).

³⁾ Atti I. Congr. naz. chim. pur. ed applic. 1923, S. 300.

⁴⁾ J. soc. chem. ind. 30, 782 (1911).

⁵⁾ Marshall, Explosives, S. 726. London 1917.



Nacional
de Chile

Probeentnahme. Man entnimmt einer bestimmten Anzahl von Gefäßen, womöglich an verschiedenen Stellen, einzelne Muster, die man sorgfältig mischt. Die Mischung wird mit der Hand zerrieben und durch ein feynmaschiges Metallsieb gedrückt. Aus der so entstandenen Durchschnittsprobe entnimmt man die Proben für die Einzeluntersuchungen.

Faserlänge. Zum Zwecke der Erreichung einer genügenden chemischen Beständigkeit und Gelatinierfähigkeit wird die Schießwolle während des Waschprozesses in einem Holländer fein gemahlen. Die Zerkleinerung darf jedoch nicht über einen bestimmten Grad hinausgehen. Ist die Wolle zu fein gemahlen, so tritt bei der weiteren Verarbeitung Klumpenbildung ein, welche die Reinigung durch Alkohol und die Gelatinierung erschwert. Es hängen somit von dem Feinheitsgrad der Schießwollfasern die genannten Eigenschaften ab, und es ist auch durchaus erforderlich, daß die Nitrozellulose vor der Prüfung der Beständigkeit auf ihre Faserlänge untersucht, und daß nur fein gemahlene Wolle dieser Prüfung unterzogen wird.

Die Faserlänge wird mit Hilfe eines mit Meßapparat versehenen Mikroskops, das einen Fadenzähler besitzt, bei einer linearen Vergrößerung von 1:30 festgestellt. Sie soll gewöhnlich 1 mm nicht überschreiten. Die Methode ist nur für die Ermittlung der durchschnittlichen Faserlänge brauchbar und hat keinen quantitativen Wert.

In Frankreich (und ähnlich auch in Rußland) untersucht man die Nitrozellulose auf ihren Feinheitsgrad durch Aufschlämmen einer gut getrockneten Probe von 10 g in 250 cm³ Wasser und Feststellung der Höhe der innerhalb einer bestimmten Zeit in einem Meßzylinder sich absetzenden Schicht. In 5 bis 6 Min. beträgt das Volumen der Schicht bei normaler Nitrozellulose etwa 140 cm³, es nimmt bei weiterem Stehen noch ab und nähert sich nach 2 Stunden einem gewissen Grenzwert.

Weniger zeitraubend und praktisch genauer ist eine Viskositätsbestimmung des Holländerbreis. Nach Jupeau bedient man sich dazu des „Finometers“, das aus einer 350 g schweren, an einem dünnen 47 cm langen Stahldraht aufgehängten Bleikugel besteht. Man hängt die Bleikugel in den in Bewegung befindlichen Holländerbrei ein und mißt an einem wagerechten Maßstab den Winkelausschlag von einem senkrechten Lot ab.

Klemm¹⁾, Skark²⁾ und Schopper benutzen zur Prüfung des Mahlungsgrades die Abflußgeschwindigkeit des Wassers aus dem

¹⁾ Wochenbl. f. Papierf. 1908, S. 1005; 55, Sondernummer, S. 101, 1924.

²⁾ Papierfabrik., Festhefte 1910, S. 50 und 1911, S. 85.



Archivo
Nacional
de Chile

Stoff-Wassergemisch und verwenden dabei den in Abb. 10 angegebenen Apparat nach Schopper-Riegler, während Schubert¹⁾ sich eines Saugapparats bedient.

Wo Ostwald und Wolski stellen die „spontane Sedimentation“ durch Stehenlassen in einem Meßzylinder fest. Diese Methoden benutzten Schwalbe und Feldtmann, wobei sie zur besseren Benetzung der Faser (Zellulose) Türkischrotöl zufügten und als Sedimentvolumen (in cm^3) das Volumen bezeichneten, das 1 g absolut trockener Faserstoff bei spontaner Sedimentation nach einem Zeitraum von 45 Min. einnimmt.

Die Zerreißfestigkeit der Faser nimmt beim Nitrieren mit steigendem Stickstoffgehalt ab.

Feuchtigkeit. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit wird die Nitrozellulose längere Zeit in einem Luftbad bei 50° nicht übersteigenden Temperaturen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Da jedoch bei längerem Erhitzen auf 50° geringe Zersetzungen nicht ausgeschlossen sind, und außerdem



Abb. 10. Apparat zur Bestimmung der Faserlänge nach Schopper-Riegler

bei dieser Temperatur der ganze Wassergehalt nicht entfernt werden kann, zieht man es vor, nur kurze Zeit vorzutrocknen und dann den Rest des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure zu entfernen.

Man kann auch das Vortrocknen unterhalb 40° unter Anwendung eines Trockenschrankes mit Luftzirkulation vornehmen (Hess).

Nach den Bestimmungen der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung wird der Wasser- oder Alkoholgehalt durch Trocknen in offenen, flachen, mit eingeschliffenem Stöpsel verschließbaren Wägegläsern, von 30 mm Höhe und 55 mm Durchmesser bei 60° bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

In Amerika trocknet man erst 24 Stunden bei 50° , dann 24 Stunden im Vakuumexsikkator.

Nach Notevarp²⁾ kann man den Feuchtigkeitsgehalt auch durch Stehenlassen mit Calciumhydrid bei Zimmertemperatur und

¹⁾ Schubert, Dissertation, Darmstadt 1919.

²⁾ Z. anal. Chem. 80, 21 (1930).

Messen des entwickelten Wasserstoffvolumens ermitteln. Die Methode ist etwas langwierig.

In für Geschöß- und Torpedo- usw. Ladungen bestimmter Schießwolle, die einen größeren Wassergehalt besitzt, kann man nach Logothetis und Gregoropoulos¹⁾ auf schnelle Weise das Wasser durch Behandeln mit Alkohol und Feststellung des spez. Gew. der erhaltenen Alkohol-Wassermischung ermitteln.

Die Wasserbestimmung nach der Toluol- usw. Desfiliationsmethode kommt für Sprengstoffe nicht in Betracht, da sie Siedetemperaturen über 100° ohne Zersetzung nicht aushalten.

Vollkommen trockene Nitrozellulose erkennt man an ihrer Eigenschaft, beim Reiben im Porzellanmörser stark elektrisch zu werden.

Mitunter wird auch die **Hygroskopizität** der Nitrozellulose, die in einer gewissen Beziehung zum Stickstoffgehalt steht, geprüft. In der früheren Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen geschah dies folgendermaßen:

10 g bei 40° getrocknete Nitrozellulose werden in einer runden flachen Schale von 10 cm Durchmesser in einem geschlossenen geräumigen Kasten gleichmäßig ausgebreitet. Durch den Kasten wird ein langsamer Luftstrom geleitet, der mehrere Waschflaschen mit Wasser passiert hat. Man führt den Versuch neben einem Vergleichsversuch in einem Raum aus, der auf einer Temperatur von 15° gehalten wird.

Asche. Eine gewogene Menge getrockneter Nitrozellulose wird nach Hess²⁾ im Platintiegel nach Zusatz von etwas reinem Paraffin, dessen Aschengehalt vorher festgestellt worden ist, vorsichtig verbrannt. Zweckmäßig rührt man dabei mit einem Platindraht um. Den Rückstand befeuchtet man wiederholt mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat und glüht ganz schwach.

In Frankreich löst man die Nitrozellulose in Azeton, dem etwas Rizinusöl zugesetzt ist, auf. Man verdampft das Azeton bei niedriger Temperatur und zündet den Inhalt des Tiegels an. Es verbleibt ein kohligter Rückstand, der verascht wird.

Nach Crum versetzt man die Nitrozellulose vorsichtig mit konz. Salpetersäure, verdampft zur Trockne und glüht. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte weichen von jenen, die man bei den beiden vorhergehenden erhält, ab, da man dort Oxyde und Carbonate, hier Nitrate in der Asche erhält.

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 16, 1 (1921).

²⁾ Mitt. Art. Gen. Wes. 10, Not. 124 (1879).



Archivo
Nacional
de Chile

In Österreich bestimmt man den Aschengehalt derart, daß man 2 g Nitrozellulose mit ammoniakalischem Perhydrol befeuchtet, zur Trockne verdampft und schließlich vorsichtig erhitzt.

In Deutschland und Frankreich soll der Aschengehalt nicht mehr als 1 % betragen.

In Österreich ist in der fertigen Nitrozellulose 0,5, in der ungeschnittenen 0,6 % Asche gestattet. Sand darf die Asche nicht enthalten.

Kohlensaurer Kalk. Ein Zusatz von Schlammkreide macht sich schon an einem hohen Aschengehalt kenntlich. Genauer bestimmt man den kohlensauren Kalk durch Kochen von 5 g Nitrozellulose mit 20 cm³ n/5-Salzsäure und 100 cm³ Wasser (15 Min. lang) und Titrieren nach dem Abkühlen unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit n/5-Natronlauge bis zur bleibenden Rötung. Aus der Differenz der verbrauchten cm³ Säure und Lauge berechnet man den Gehalt an kohlensaurem Kalk. Man gibt auch mitunter die verbrauchten cm³ Salzsäure direkt als Maß für die „Alkalität“ an. Der Gehalt an kohlensaurem Kalk soll, soweit er nicht als Zusatz zu betrachten ist, nicht mehr als 0,1 % betragen.

Die Alkalität wird in Frankreich ¹⁾ derart bestimmt, daß man 2 g der im Wassertrockenschrank getrockneten Schießwolle^a mit 10 cm³ Salzsäure (aus 20 cm³ Salzsäure von 32 bis 35 % in 1 l Wasser) übergießt. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit abgossen und die Schießwolle auf einem Filter so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Reaktion mit Silbernitrat mehr eintritt. Das Gesamtfiltrat, das nicht mehr als 500 cm³ betragen soll, wird dann unter Verwendung von Tropäolin (0,2 g 100 cm³ reinen Alkohol) mit Sodälösung (21,2 g bei wenig über 100° entwässerter Soda auf 1 l) titriert. Zum Vergleich titriert man 10 cm³ der ursprünglichen Säurelösung auf genau gleiche Weise. Der Unterschied zwischen der zur Neutralisation der Vergleichs- und Versuchslösung verbrauchten Sodälösung entspricht dem Kalkgehalt, und zwar gibt die erhaltene Zahl die in 100 g Schießwolle enthaltene Menge Kalk, also den Prozentgehalt der Alkalität unmittelbar an.

In Deutschland mußte die Schießbaumwolle an Kreide für Torpedoladungen 1,5 bis 2,5 %, in Rußland für Geschoßladungen 1 bis 2 % (hier berechnet auf trockenes Material) enthalten. Englische Schießbaumwolle für Sprengzwecke enthielt etwa 1 % kohlensauren Kalk.

Wasserlösliche Bestandteile. Vor der Extraktion mit Salzsäure empfiehlt sich ein quantitatives Ausziehen mit kochendem Wasser,

¹⁾ Vgl. Mém. poudr. salp. 6, II, 20 (1893).

um über das Vorhandensein wasserlöslicher Stoffe Aufschluß zu erhalten. Man führt die Bestimmung in üblicher Weise durch Auskochen und Eindampfen des Filtrats aus.

Quecksilber und Sublimat. Quecksilber wurde ursprünglich in Form von Sublimat zur Verhinderung von Pilzwucherungen der für Sprengzwecke bestimmten gepreßten Schießwolle und später auch zur Erhöhung der Testbeständigkeit zugesetzt. Da man aber bald erkannt hatte, daß etwaige Pilzwucherungen nicht schädlich sind, Quecksilberverbindungen dagegen die Stabilität in Wirklichkeit nicht erhöhen, sondern daß das daraus durch Reduktion entstandene Quecksilber die Prüfung nach der Jodstärkeprobe (S. 227 ff.) durch Bildung von Quecksilberjodid verschleiert, ist ein solcher Zusatz in Deutschland aufgegeben worden und in England überhaupt verboten. Schon die geringsten Spuren von Quecksilbersalzen [nach Nathan ¹⁾ 0,002 %, nach A. Dupré 0,00025 % oder 0,001 mg] vermögen eine solche Verschleierung herbeizuführen. Von Farmer ²⁾ wird die Ansicht vertreten, daß durch einen Sublimatgehalt die Stabilität infolge einer Hydrolyse des Sublimats herabgesetzt wird. Im früheren deutschen Militärversuchsanstalt ausgeführte Versuche haben jedoch gezeigt, daß Sublimat bis zu 0,15 % einen Einfluß auf die Lagerbeständigkeit nicht ausübt. Die Untersuchung auf Vorhandensein von Quecksilberverbindungen ist aus den erwähnten Gründen heute von geringerer Wichtigkeit. In den Ländern, wo die Jodstärkeprobe noch angewandt wird, bleibt sie dagegen von Bedeutung.

Die Anwesenheit von Sublimat bzw. von daraus durch Reduktion entstandenem metallischem Quecksilber kann mit echtem Blattgold nachgewiesen werden. Dies geschah bei den Fabriken der deutschen Heeresverwaltung folgendermaßen:

2 g feuchte Nitrozellulose (25 bis 30 % Wasser) werden in ein Reagenzglas von 15 mm Weite und 160 mm Länge gebracht. Das Glas ist mit einem Kork, durch den ein kurzer Glasstab führt, lose verschlossen; der Glasstab ist 5 mm unterhalb des Korks mit einem 12 mm breiten Streifen von Blattgold belegt. Das Reagenzglas wird in ein auf 80° angewärmtes Wasserbad eingesetzt, so daß sich die Wasserdämpfe in der Nähe des Blattgoldes kondensieren. Nach mindestens 4 Stunden zeigen sich dann, falls Quecksilber vorhanden ist, am Blattgold kleine weißgraue Flecke von Amalgam. Ist dies der Fall, so empfiehlt es sich, zur sicheren Feststellung das Quecksilber in das Jodid überzuführen. Man füllt dazu am besten das

¹⁾ Arms and Explos. 15, 47 (1907); 17, 7 ff. (1909).

²⁾ Ebenda 15, 32 (1907).



Archivo
Nacional
de Chile

Reagenzglas mit Joddampf an und bringt dann den amalgamierten Blattgoldstreifen hinein.

Man kann auch derart prüfen, daß man die Nitrozellulose zusammen mit Silberfolie längere Zeit in einem verschlossenen Rohr erhitzt und das auf dem Metall niedergeschlagene Quecksilber in einer geeigneten Röhre überdestilliert¹⁾. Im kälteren Teil der Röhre kann das Quecksilber leicht mit Joddampf nachgewiesen werden.

Diese Prüfungsmethoden sind jedoch nur qualitativer Natur. Es kommt hinzu, daß hierbei nur das vorhandene metallische Quecksilber nachgewiesen wird, während die Quecksilberverbindungen (Sublimat, Quecksilberoxychlorid, basisches Quecksilbersulfat usw.) zum größten Teil unerkant bleiben. Es ist daher zum sicheren Nachweis der Quecksilberverbindungen eine quantitative Methode, die das gesamte vorhandene Quecksilber zu bestimmen gestattet, nicht zu entbehren. Dieses Ziel wird mit der von A. Dupré²⁾, beschriebenen spektroskopischen Methode zwar nicht erreicht, doch ist diese Methode so scharf, daß sie noch geringe Spuren flüchtiger Quecksilberverbindungen nachzuweisen gestattet.

Dupré führt die Untersuchung in einem besonderen Apparat aus, der aus zwei luftdicht verschlossenen durch eine Kapillare verbundenen Röhren von etwa 20 cm³ Inhalt besteht. Durch einen der Stopfen führt eine mit Hahn versehene Röhre. Ungefähr in der Mitte jeder der beiden Röhren sind Elektroden mit Hilfe von Tubulaturen, die zur Verhinderung des Eindringens von Sprengstoff schräg nach oben gerichtet sind, eingeführt. Der Sprengstoff wird in den unteren Teil der Röhre eingebracht und diese mit Hilfe einer guten Pumpe (nicht Quecksilberpumpe) evakuiert. Dann wird der den Sprengstoff enthaltende Teil der Röhre in Wasser von etwa 90° C eingetaucht und mit Hilfe eines Induktoriums eine Funkenstrecke erzeugt. Wenn Quecksilber oder ein flüchtiges Quecksilbersalz auch nur in kleinster Menge zugegen ist, zeigen sich bei der Prüfung im Spektralapparat die charakteristischen Linien des Quecksilberspektrums zusammen mit denen anderer vorhandener Gase (Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff usw.). Das Stickstoffspektrum kann man beseitigen, wenn man durch die kalte Röhre vor dem Auspumpen einen Wasserstoffstrom leitet. Die für Quecksilber in Betracht kommenden Linien sind die zwei gelben (von 590,0 und 576,9 m μ Wellenlänge), die grüne (546,1) und die violette (435,9). Sämtliche Linien sollen zu sehen sein. Vor dem Versuch muß der Apparat auf Ab-

¹⁾ Vgl. auch Mann, Arms and Explos. 16, 108 (1908).

²⁾ Arms and Explos. 16, 122 (1908); 17, 8 (1909); vgl. auch Naoum, Chem.-Ztg. 48, 311 (1924).

wesenheit von Quecksilber geprüft werden. Die Methode zeigt noch $\frac{1}{500}$ mg Quecksilber an.

Für die Prüfung von Nitrozellulose nimmt man 2 g, die bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet sind.

Patterson¹⁾ hat die Duprésche Methode weiter ausgebildet. Er löst entweder in einem organischen Lösungsmittel oder dampft mit Salpetersäure ein und nimmt mit Wasser auf. Die erhaltene Lösung wird angesäuert und elektrolysiert. Die Kathode wird gereinigt, getrocknet in eine Röhre gebracht, diese zugeschmolzen und der Inhalt spektroskopisch untersucht.

Viel weniger scharf ist die gewichtsanalytische Methode für die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Quecksilber. Nach einer in der früheren Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen ausgearbeiteten Methode verfährt man bei dieser Bestimmung folgendermaßen:

100 g trockene Nitrozellulose werden mit 750 cm³ Wasser angerührt, 20 cm³ rauchende Salzsäure und 5 cm³ konz. Salpetersäure zugefügt, mäßig erwärmt, nach 3 Stunden filtriert und ausgewaschen. In die Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag abfiltriert und in wenig Königswasser gelöst; dann wird mit Wasser verdünnt, filtriert und mit phosphoriger Säure unter Zusatz von etwas Wasserstoffperoxyd gefällt. Nach 12stündigem Stehen, wobei die Fällung durch Erwärmen auf 40 bis 50° beschleunigt wird, bringt man das entstandene Quecksilberchlorür auf ein gewogenes Filter.

Zum Nachweis der Quecksilberverbindungen in den Sprengstoffen eignen sich übrigens auch die zur Bestimmung von Quecksilber im Harn, Speichel usw. von verschiedenen Seiten ausgearbeiteten klinischen Methoden. Diesen Methoden ist die von Jannopoulos²⁾ angegebene ähnlich: 30 bis 40 g der Nitrozellulose werden mit Wasser zu einem dicken Brei verrührt. In diesen Brei bringt man blanke Kupferblechstücke, setzt 3 bis 5 cm³ Salzsäure zu und läßt 1 bis 2 Tage stehen. Das Kupferblech, auf dem sich das reduzierte Quecksilber niedergeschlagen hat, wird gut gereinigt und in einem engen Röhrchen schwach erhitzt. Das entweichende Metall wird auf einer Glasplatte niedergeschlagen und unter dem Mikroskop untersucht.

Ferner gehört hierher eine von Moir angegebene Methode: Die Nitrozellulose wird mit einer heißen Jodkaliumlösung ausgezogen, die erhaltene Flüssigkeit eingedampft und der Rest unter Verwendung von Platin als Kathode und Gold oder Silber als Anode elektrolysiert. Hierbei wird das Quecksilber an der Kathode abgeschieden, während Jod am Goldblech sich niederschlägt.

¹⁾ Z. ges. Schieß- und Sprengst. 5, 14 (1910).

²⁾ Ebenda 5, 47 (1910).



Archivo
Nacional
de Chile

Zum direkten Nachweis von Sublimat eignet sich auch die Farbreaktion von Cazeneuve¹⁾. Diese Reaktion (Blaufärbung mit Diphenylcarbazid) tritt mit Quecksilberchlorid nur dann ein, wenn Natriumazetat oder -karbonat zugegen ist. Man stellt das Reagens durch Lösen von 2 g Diphenylcarbazid in 10 cm³ Essigsäure und Auffüllen mit Alkohol auf 20 cm³ her. Man fügt einige Tropfen davon zu dem wäßrigen Auszug, wobei keine Farbänderung eintritt. Dann setzt man Natriumazetatlösung (1 : 10) zu. Zeigt sich nunmehr eine Blaufärbung, so ist Sublimat vorhanden. Die Reaktion soll noch bei 1 : 100 000 T. eintreten.

Auch die umgekehrte Nessler'sche Probe soll sich zum Nachweis von Quecksilberverbindungen eignen.

Einen etwaigen Zusatz von Diphenylamin zu Nitrozellulose bestimmt man durch Ausschütteln des wäßrigen Breis mit Benzin u. ä., Entwässern der Benzinlösung mit Chlorecalcium und Trocknen des Abdampfrückstandes bei 65 bis 70°.

Fremde Beimengungen, insbesondere nicht nitrierte Zellulose: 1 g trockene Nitrozellulose wird 10 Min. lang mit 25 cm³ Schwefelnatriumlösung (1 : 4) gekocht (Hess). Die Lösung wird durch einen Goochtiigel abgesaugt und der unlösliche Rückstand mit (etwa 80°) heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der zum Goochtiigel verwendete Asbest muß nacheinander mit Schwefelnatriumlösung, Wasser und Salzsäure ausgekocht worden sein. Gut nitrierte Zellulose enthält höchstens — abzüglich eines etwaigen Kalkgehaltes — 2% solcher fremden Bestandteile. Benutzt man statt des Goochtiigels Filter, so muß daneben ein blinder Versuch ausgeführt werden, da das Filtrierpapier lösliche Bestandteile enthält. Besteht der Rückstand aus Holzzellstoff und nicht aus Baumwollzellulose, so erhält man nach dieser Methode etwas zu niedrige Werte.

Nach einer anderen Methode (Vereinigte Staaten) kocht man nach dem bereits von Böttger²⁾ vorgeschlagenen Verfahren 5 g Nitrozellulose 40 Min. lang mit 30 cm³ einer gesättigten Lösung von zinnsaurem Natrium (durch Versetzen von Zinnchlorürlösung mit so viel Natronlauge, bis der gebildete Niederschlag sich wieder gelöst hat), läßt 24 Stunden stehen, gießt vorsichtig ab, kocht wieder mit 30 cm³ Lösung und filtriert durch ein gewogenes Filter. Das Filter wird erst mit Wasser, dann mehrmals mit 5%iger Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Man verascht und zieht die Asche vom früheren Gewicht ab.

¹⁾ Compt. rend. 131, 346 (1900).

²⁾ Deutsche Ind.-Ztg. 1873, S. 18; nach Z. anal. Chem. 13, 339 (1874).

Nach Lunge und Weintraub¹⁾ ist die Schwefelnatriummethode ungenau, da der zurückbleibende Rückstand stets noch Nitrozellulose enthält. Sie haben daher eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet, nach der die Schießwolle mit Hilfe von Natriumäthylat und Azeton behandelt und der dabei gebildete braune Körper mit Wasser in Lösung gebracht wird, wobei die unangegriffene Zellulose zurückbleibt. Über Einzelheiten bei der Ausführung sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Dem Einwand, daß die Schwefelnatriummethode wegen zurückbleibender Nitrozellulose ungenau ist, kann dadurch begegnet werden, daß man das Auskochen ebenso wie bei den anderen Methoden wiederholt. Im Gegensatz zu der Ansicht von Lunge und Mitarbeitern hält Piest die Schwefelnatriummethode für genauer. Im übrigen sind die erhaltenen Werte wahrscheinlich zu niedrig, da bei der Behandlung mit Alkalien auch die unveränderte Zellulose angegriffen wird.

Loose²⁾ hält die einfache Prüfung auf azetonunlösliche Bestandteile für ebenso gut wie die Prüfung auf Löslichkeit in alkalischer Zinn-2-oxydösung. Sie soll außerdem den Vorzug haben, daß die unangegriffene Zellulose leichter zu erkennen ist. Man führt die Prüfung derart aus, daß man 5 g trockene Nitrozellulose mit 1 l Azeton unter öfterem Schütteln 24 Stunden stehen läßt, die Lösung abgießt, den Rest filtriert, mit Azeton auswäscht und den Rückstand bei etwa 70° trocknet und wägt.

Schwefelverbindungen. Nach verschiedenen Angaben enthält die Nitrozellulose mitunter nennenswerte Mengen von Schwefelverbindungen, die in Form von (unschädlichen) Metallsulfaten, von freier Schwefelsäure und von leicht zersetzlichen Estern vorhanden sein können. Von diesen Verbindungen, die sich nur in einer ungenügend gewaschenen Nitrozellulose vorfinden, sind die beiden letzteren von schädlichem Einfluß auf die Stabilität, wie dies auch aus Beobachtungen von Heermann, Culp und Stadlinger an de Chardonnet-Kunstseide hervorgeht und von Marshall durch die Abspaltung der zersetzungsbeschleunigend wirkenden Stickoxyde (s. S. 256) erklärt wird.

Nach Atsuki³⁾ sind Nitrozellulosen, die infolge weitgehender Oxydation zu Oxyzellulose beim Nitrieren einen großen Gehalt an Schwefelsäure besitzen, unbeständig. Aus solchen schwefelsäurehaltigen Nitrozellulosen hergestellte Zelluloidfilme sind brüchig.

¹⁾ Z. angew. Chem. 1899, S. 473.

²⁾ Vgl. Stocker, Kunststoffe 4, 281, 303, 316 (1914).

³⁾ J. fakulty of engin., Tokyo, Imp. Univ. 15, 55 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

Nitrozellulose aus mercerisierter Baumwolle hat einen höheren Schwefelsäuregehalt.

C a i l l e¹⁾ gibt an, daß das starke Anfärben von Zelluloseestern durch Rhodamin, Methylviolett, Malachitgrün usw. nicht von Oxyzellulose (s. S. 36), sondern von dem Vorhandensein von Schwefel- säureestern herrührt.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure²⁾ kann man derart verfahren, daß man die Nitrozellulose in 5%ige, auf dem Wasserbad erwärmte Kalilauge einträgt. Nach Beendigung der zuweilen heftigen Reaktion wird vorsichtig verascht, die Asche mit Bromwasser oxydiert, in Salzsäure aufgenommen und die Schwefelsäure, wie üblich, bestimmt.

Man kann auch nach B e r l³⁾ die alkalische Lösung unmittelbar mit 1 cm³ reinstem 30%igem Wasserstoffperoxyd in 20 cm³ Wasser oxydieren, wobei man 5 g Nitrozellulose mit 25%iger Natronlauge kocht, dann das Wasserstoffperoxyd hinzufügt und wiederum 5 Min. kocht.

Oder man zerstört auf einfacherem Wege die Nitrozellulose mit rauchender Salpetersäure, Königswasser, Salpetersäure (bzw. Salzsäure) und Natriumchlorat (bzw. Kaliumnitrat) usw., dampft ab und löst in Wasser.

In England ist eine Methode im Gebrauch, nach der man mit wäßrigem Ammoniak eine Stunde lang kocht und dann nach Ansäuern der Lösung mit löslichem Bariumsalz versetzt.

K u l l g r e n empfiehlt dagegen als beste Methode die Verbrennung im Sauerstoffstrom, nachdem die Nitrozellulose mit Salzsäure denitriert und die erhaltene Lösung eingedampft worden ist. Nach H o t t e n r o t h⁴⁾ kann man auch in der salzsauren Lösung die Schwefelsäure direkt bestimmen.

Bei der Beurteilung der erhaltenen Werte hat man zu berücksichtigen, daß ein Teil der Schwefelsäure an Metallsalze, Kalk usw. gebunden sein kann.

Nach H e r v é wächst die Menge der (organisch gebundenen) Schwefelsäure mit abnehmendem Gehalt der Mischsäure an Salpetersäure. Zur Bestimmung verfuhr man in Frankreich derart, daß man nach Reduktion mit Eisen-2-chlorid die überschüssigen Eisen-

¹⁾ Chim. et ind. 15, 189 (1926).

²⁾ J. B. Militärversuchsammt 3, 70 (1896), und P i e s t, Z. angew. Chem. 26, 661 (1913).

³⁾ Lunge-Berl. Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., 1924, IV, S. 645. Vgl. auch Carron, Ann. chim. anal. appl. [2] 1, 235 (1919).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 38, 515 (1914).

salze mit Salpetersäure oxydierte, das Eisen mit Soda ausfällte, den nach Eindampfen des Filtrats mit Salpetersäure erhaltenen und erhitzten Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnahm und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid ausfällte. Eine von H e r v é angegebene Methode gründet sich darauf, daß Salzsäure und Schwefelsäure in Verdünnung von 1:1000 die „Nitroäther“ selbst nur unmerklich angreifen, aber die Zellosulfate und Nitrosulfate (Nitrosulfozellulosen) verseifen. Nach dieser Methode sollen sich in allen technischen Wollen beträchtliche Mengen (bis etwa 2%) Schwefelsäure nachweisen lassen. Man verfährt bei der Bestimmung derart, daß man 5 g Nitrozellulose in einem 1 l-Kolben mit 250 bis 300 cm³ Wasser und 1 cm³ Salzsäure (1,18) am Rückflußkühler kocht, nach dem Erkalten filtriert, auf 150 cm³ eindampft und mit Bariumchlorid ausfällt.

Bei der Bestimmung der Azidität soll der mit heißem Wasser erhaltene Auszug nicht mehr als 0,5 bis 0,7 cm³ Normalalkali auf 100 g (Phenolphthalein als Indikator) verbrauchen.

Salpetersäure soll man nach B r o n n e r t¹⁾ durch Reduktion mit Stannosalz und Nachweis der salpêtrigen Säure mit Diphenylamin, unstabile Salpetersäureester nach S c h r i m p f f²⁾ durch Schütteln mit 1%iger Salzsäure und Jodzinkstärkelösung feststellen können.

Durch Kochen mit Alkalikarbonaten sollen nach H e r v é die salpetersäurehaltigen Verunreinigungen (Äther und Ester) unter Verminderung des Stickstoffgehaltes verseifbar sein, während die oben erwähnten Schwefelsäureester nicht angegriffen werden.

An und für sich scheinen geringe Mengen von Salpeter- und Schwefelsäure auf die Stabilität bei gewöhnlicher Temperatur nicht ungünstig einzuwirken, sie machen sich vielmehr erst bei höherer Temperatur, d. h. bei der Prüfung nach den üblichen Stabilitätsproben, bemerkbar.

Auch Salpêtrigsäureester sollen in der Nitrozellulose vorhanden sein. Nach K o e h l e r und M a r q u e y r o l³⁾ kann der Nitritgehalt in Nitrozellulose kolorimetrisch mit G r i e s s s c h e m Reagens im Vergleich zu einer Natriumnitritlösung bekannten Gehaltes festgestellt werden.

Chlorverbindungen. Die „technischen Wollen“ werden wegen der verlangten Farblosigkeit häufig mit Chlorkalk gebleicht; sie

¹⁾ Veröff. ind. Ges. Mülhausen 81, 18 (1911).

²⁾ Z. ges. Schieß- und Sprengst. 14, 255 (1919).

³⁾ Mém. poudr. salp. 23, 19 (1926).



Archivo
Nacional
de Chile

können daher Chlorverbindungen enthalten, die man auf übliche Weise bestimmt.

„Löslichkeit“ (Gehalt an löslicher Nitrozellulose). Unter „Löslichkeit“ versteht man in der Pulverindustrie den Prozentgehalt der Nitrozellulose an solchen Bestandteilen, die in einem Äther-Alkohol-Gemisch löslich sind, also nicht etwa den Grad der Löslichkeit, d. h. die in 100 T. Äther-Alkohol lösliche Menge (siehe S. 111 u. 201). Diese „Löslichkeit“ spielt bei Azeton- und Essigester-Pulvern eine geringe Rolle. Sie braucht hier nicht mehr als 5 bis 11 %, der gewöhnlichen Löslichkeit einer Schießwolle mit 13 % Stickstoff, zu betragen, da Azeton und Essigester nicht nur „Kollodiumwolle“, sondern auch „Schießwolle“ gelatinieren und lösen. Sie ist dagegen für die Äther-Alkohol-Pulver sehr wichtig und muß, wenn diese sich in die gewünschte Form bringen lassen sollen, etwa 25 % betragen.

Im allgemeinen ist — gleiches Herstellungsverfahren vorausgesetzt — die „Löslichkeit“ vom Stickstoffgehalt abhängig, d. h. mit steigendem Stickstoffgehalt nimmt die Löslichkeit der Nitrozellulose in Äther-Alkohol ab. Diese Regel gilt aber nur in weiten Grenzen, da die Zusammensetzung der Nitriersäure, die Nitriertemperatur, die Reinheit der Nitrozellulose auf die Löslichkeit gleichfalls von Einfluß sind.

Die größte Lösungsfähigkeit besitzen Gemische von 1 bis 2 T. Alkohol auf 2 T. Äther. Eder sowie Lunge und Mitarbeiter¹⁾ verwendeten bei ihren Untersuchungen ein Gemisch von 1 T. Alkohol und 3 T. Äther, später²⁾ von 1 T. Alkohol und 2 T. Äther.

Da die Löslichkeitswerte nicht nur von dem Verhältnis der Lösungsmittelbestandteile, sondern auch von ihrem Wassergehalt, der Temperatur und weiterhin davon abhängig sind, ob die Bestandteile in Mischung oder gesondert zugesetzt werden, müssen stets Angaben über diese Verhältnisse gemacht werden. Das gleiche muß hinsichtlich der Reinheit der Lösungsmittel geschehen.

Über den gesetzmäßigen Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Löslichkeit vgl. die Untersuchungen von Stepanow³⁾.

Ein Wassergehalt erhöht die Löslichkeit, wenn der Äthergehalt den Alkoholgehalt des Gemisches übersteigt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit übergießt man in einem 500 cm³-Meßzylinder mit Glasstöpsel 2 g fein gesiebter und im

¹⁾ Z. angew. Chem. 1899, S. 443.

²⁾ Ebenda 19, 2051 (1906).

³⁾ Techn. Sbornik 17, 73 (1906); Z. ges. Schieß- und Sprengst. 2, 43 (1907).

Vakuum oder bei sehr niedriger Temperatur gut getrockneter Nitrozellulose mit 215 cm³ Alkohol (0,816 bei 15°), fügt dann 285 cm³ Äther zu, schüttelt innerhalb 5 Stunden öfters, am besten in einer Schüttelmaschine, um und läßt mindestens 15 Stunden absitzen. Von der überstehenden klaren Lösung werden 250 cm³ entnommen und unter geringem Wasserzusatz (etwa 10 cm³) vorsichtig zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird bei 80° eine halbe Stunde lang getrocknet und gewogen.

Das Vortrocknen der verwendeten Proben hat mit besonderer Vorsicht zu geschehen, da durch längeres Erhitzen bei erhöhter Temperatur die Löslichkeit zunimmt.

In England wendet man etwa 3,25 g lufttrockene Nitrozellulose und 150 cm³ Äther-Alkohol (2 T. Äther und 1 T. Alkohol) an; nach 6 Stunden werden 75 cm³ entnommen, in einem Kölbchen abdestilliert und der Rest bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

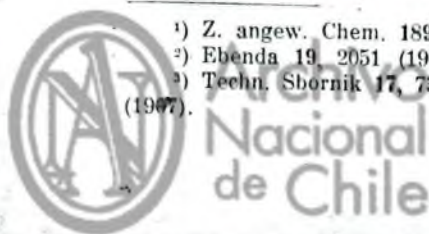
Mallinson¹⁾, der der Ansicht ist, daß diese Vorschrift zu hohe Werte liefert, empfiehlt Wasser zum Ausfällen.

In den Vereinigten Staaten ist nach Williams folgendes Verfahren im Gebrauch: Man überschichtet 3 g Nitrozellulose mit 50 cm³ absolutem Alkohol und läßt 40 Min. stehen, dann setzt man 100 cm³ Äther zu und schüttelt öfters während der folgenden 12 Stunden. Von der Lösung werden nach dem Absitzen 50 cm³ in einer Platinschale abgedampft. Zur Kontrolle wird aus weiteren 50 cm³ die gelöste Nitrozellulose mit Chloroform ausgefällt; darauf wird durch ein gewogenes Leinenfilter filtriert, der Niederschlag nochmals in Äther-Alkohol gelöst, mit Chloroform ausgefällt und nach dem Filtrieren bei 50° getrocknet und gewogen.

In Frankreich nimmt man nach Bruley²⁾ Äther-Alkohol von 56° Bé, und zwar bringt man 1,5 g getrocknete Nitrozellulose in ein 200 cm³ fassendes, mit aufgeschliffener Glasplatte versehenes und gewogenes Glas. Man fügt nun bei feingeschnittener Nitrozellulose allmählich unter Umrühren etwa 150 cm³, bei flockiger 400 bis 500 cm³ Äther-Alkohol zu, rührt während 2 bis 3 Stunden öfters um und läßt 15 bis 18 Stunden absitzen. Dann bestimmt man das Gewicht des Glases mit der Flüssigkeit. Die Gewichts Differenz gibt das Gewicht *p* der Lösung, wobei man den ungelösten Teil vernachlässigt. Man gießt dann möglichst viel der überstehenden klaren Lösung in eine Schale ab und bestimmt das Gewicht dieser Lösung *p'*. Nun setzt man etwas Wasser zu und erhält durch Verdampfen und

¹⁾ J. ind. eng. chem. 8, 401 (1916).

²⁾ Mém. poudr. salp. 8, I, 135 (1895/96).





Archivo
Nacional
de Chile

48stündiges Trocknen bei 60° das Gewicht p'' des gelösten Teiles. Man hat dann den Gehalt an löslicher Nitrozellulose:

$$S = \frac{p'' + p}{p' + 1,5}$$

Mallinson schlägt folgende abgekürzte Methode zur Bestimmung der Löslichkeit vor: In einem Meßzylinder werden 200 cm³ Äther-Alkohol und 5 g (bei einer Löslichkeit über 25 % 2 g) Nitrozellulose 1 Stunde lang auf einem Schüttelapparat geschüttelt. Man läßt absitzen, bringt 50 cm³ der Lösung in eine Porzellanschale und fügt 500 cm³ warmes Wasser von 75 bis 80° langsam hinzu. Die dadurch ausgefällte Scheibe Nitrozellulose taucht man mit einem Glasstab unter, preßt sie zwischen Filtrierpapier aus, feuchtet sie nochmals mit Alkohol an, preßt wieder aus, trocknet 20 Min. bei 70° und wägt. Wenn die ausgefällte Nitrozellulose flockig ist, filtriert man auf einem tarierten Filter ab und wäscht mit Alkohol aus. Nach Marshall gibt die Methode gleichmäßige, aber, niedrigere Werte als die offizielle englische Methode.

Nach den Untersuchungen von Piest¹⁾ besitzt die Schießwolle im gut gewaschenen chemisch beständigen Zustand eine größere Löslichkeit als nicht genügend gewaschene. Auf der anderen Seite geht mit der Abnahme der Beständigkeit bei längerem Lagern eine Zunahme der Löslichkeit Hand in Hand. Man hat sich daher vor Ausführung der Löslichkeitsbestimmung von dem Beständigkeitsgrad der Schießwolle zu überzeugen.

Die Löslichkeit der für andere Zwecke bestimmten Nitrozellulose ermittelt man zweckmäßig in dem bei ihrer Verarbeitung verwendeten Lösungsmittel; Schwarz²⁾ hält die Löslichkeit in Alkohol für besonders kennzeichnend bei den „technischen Wollen“ auch hinsichtlich der Reinheit der Nitrozellulose und des Lösungsmittels.

In Österreich ist für den Alkoholauszug in der fertigen Nitrozellulose 4 bis 5 %, in der ungeschnittenen 2,5 % als Höchstmenge zulässig.

Nishida³⁾ bestimmt für Zelluloid die Löslichkeit in 36 %igem Kampfer-Alkohol, den man durch Auflösen von 36 g reinem Kampfer in 126 cm³ absolutem Alkohol (0,794 25) erhält. Man läßt genau 2 g Nitrozellulose in 100 cm³ des Lösungsmittels in der Meßflasche über Nacht stehen, dampft 25 cm³ der klaren Lösung ein, trocknet bei 45 bis 50° und zieht das darin enthaltene Kampfergewicht ab. Von guter Nitrozellulose lösen sich 99 bis 100 % klar auf.

¹⁾ Z. angew. Chem. 22, 1219 u. 1220 (1909).

²⁾ Kunststoffe 3, 341, 423 (1913).

³⁾ J. ind. eng. chem. 8, 1096 (1916).

Ist die Nitrozellulose, wie dies meist geschieht, durch Vermengen verschiedener Fertigungen oder verschiedener Sorten hergestellt, so bildet der Gehalt von mehreren an verschiedenen Stellen entnommenen Mustern an löslicher Nitrozellulose einen Maßstab für die Gleichmäßigkeit der Mischung. In Deutschland darf der Unterschied zwischen dem gefundenen höchsten und niedrigsten Wert nicht mehr als 2 % betragen.

Wie bereits erwähnt, bestehen zwischen Löslichkeit und Stickstoffgehalt Beziehungen, die gewisse Schlüsse zulassen, wenn sie auch nicht für alle Fälle gültig sind. In Deutschland nimmt man an, daß bei der für rauchschwaches Pulver verwendeten Nitrozellulose einer Löslichkeit bis zu 10 % ein Stickstoffgehalt von mindestens 13 % entspricht.

"	"	von 10 bis 20 %	"	"	"	12,8 %
"	"	25 "	50 %	"	"	12,6 %
"	"	100 %	"	"	"	12,2 %

Auch die Bestimmung der Löslichkeit in Äther wird manchmal zur Kennzeichnung der Nitrozellulose vorgenommen.

Löslichkeitsgrad. (Löslichkeitsziffer, -koeffizient.) Bei Nitrozellulose, die in Form von Lösungen (für Lacke, Kunstseide usw.) verwendet wird, also bei löslichen Kollodiumwollen, muß auch der Löslichkeitsgrad, d. h. die in 100 T. Lösungsmittel lösliche Menge ermittelt werden, da davon der Verbrauch an Lösungsmittel und die Brauchbarkeit der Nitrozellulose für den genannten Zweck in erster Linie abhängen. Man ermittelt die Löslichkeit nach der S. 111 beschriebenen Methode.

Gelatinierfähigkeit. Die Gelatinierfähigkeit der Nitrozellulose spielt bei der Fabrikation der Sprengstoffe eine große Rolle. Bei der Herstellung des Dynamits ist die Bedeutung einer guten Gelatinierfähigkeit schon frühzeitig erkannt worden, weil hier das Verhältnis von Lösungsmittel zu gelöstem Stoff an der Löslichkeitsgrenze liegt, aber auch bei der Herstellung des rauchschwachen Pulvers, und zwar nicht nur des Nitroglycerin-, sondern auch des Nitrozellulosepulvers, wird der Gelatinierfähigkeit besonderer Wert beigelegt, weil sie nicht nur auf die Eigenschaften und damit die Brauchbarkeit, sondern auch auf die chemische Beständigkeit und die Herstellungskosten von Einfluß ist. Die Gelatine darf weder zu dünn, noch zu zähflüssig sein und muß das Gelatinierungsmittel in den Fällen, wo es einen bleibenden Bestandteil (Nitroglycerin) bildet, auch dauernd festhalten.

Die Beurteilung einer guten Gelatinierung gelingt verhältnismäßig leicht bei der Sprenggelatine, den ballistitartigen Nitro-



Archivo
Nacional
de Chile

glyzerinpulvern und den amerikanischen und russischen („Pyrokollodium“-)Pulvern. Eine gut gelatinierbare Nitrozellulose bildet nach der Formgebung und Trocknung eine durchscheinende zelluloidartige Masse, die man durch Augenschein beurteilen kann. Schwieriger gestaltet sich die Beurteilung bei den französischen und deutschen Nitrozellulosepulvern. Bei diesen ist nur ein bestimmter Teil der Nitrozellulose wirklich löslich, während der andere im Lösungsmittel aufquillt. Der Grad, in dem dies geschieht, ist aber bei verschiedenen Fertigungen wechselnd, da man die Fabrikation einer stets gleichmäßigen Nitrozellulose bei dem großen Einfluß der Zusammensetzung der Nitriersäure und der Nitriertemperatur nicht immer in der Hand hat. Das gleiche ist bei dem löslichen Anteil der Fall, der nach der Lösung den unlöslichen, aufgequollenen Anteil durchdringt und so die Gelatinierung der ganzen Masse zustande bringt. Auch dieser Vorgang ist unvollkommen. Als Folge dieser Verhältnisse hat man bei den Nitrozellulosepulvern nach der Beseitigung des flüchtigen Gelatinierungsmittels keine homogene, sondern eine nur teilweise durchgelatinierete hornartige Masse, in der sich unter dem Mikroskop häufig nicht gelatinierete Fasern nachweisen lassen. Durch den Zusatz von festen Gelatinierungsmitteln (tetrasubstituierten Harnstoffen, Nitrokohlenwasserstoffen), die nicht nur die Kollodiumwolle, sondern auch Schießwolle „lösen“, wird zwar die Gelatinierung verbessert, man benutzt jedoch diesen Umstand nur, um eine Ersparnis an flüchtigem Lösungsmittel zu erzielen. Auf alle Fälle ist es somit nötig, eine Prüfungsmethode zu haben, die die Gelatinierfähigkeit der Nitrozellulose auf einfachem Wege festzustellen gestattet.

Zweckmäßig wendet man bei der Prüfung auf Gelatinierfähigkeit stets das eigentliche Gelatinierungsmittel an. Es ist dies besonders bei den Nitroglyzerinpulvern und -sprengmitteln nötig, da nicht jede Nitrozellulose sich leicht und gut mit Nitroglyzerin gelatinieren läßt und da nach Silberrad¹⁾ die „Löslichkeit“ der Kollodiumwollen in Nitroglyzerin nicht Hand in Hand mit der Löslichkeit in Äther-Alkohol geht. Bei diesen Sprengstoffen geschieht die Prüfung der Gelatine folgendermaßen²⁾.

In einem Kupferbecher von 14 cm Höhe, 5,5 cm unterem und 8,5 cm oberem Durchmesser, in dem sich 40 cm³ Nitroglyzerin befinden, werden 2,5 g der gut getrockneten und zerkleinerten Kollodiumwolle eingetragen. Das Gemisch wird mit einem Hornspatel gut durchgerührt und 10 Min. stehen gelassen. Dann fügt man 1 cm³ eines Gemisches aus 3 Tln. Methylalkohol und einem Teil Azeton hinzu, stellt den Becher in warmes Wasser von 70 bis 75° und rührt wieder 5 Min. lang gut durch. Dabei muß eine

¹⁾ Vgl. Lunge, Z. angew. Chem. 19, 2053 (1906).

²⁾ R. Escales, Die Schießbaumwolle, Leipzig 1905, S. 294.

zähe Masse entstehen, die nach dem Erkalten (1/2 Stunde) sich mit dem Spatel als zusammenhängender Klumpen aufnehmen läßt, ohne Spuren von Nitroglyzerin an den Wandungen des Bechers zu hinterlassen und ohne sich beim Stehen innerhalb von 24 Stunden zu verändern. Mitunter nimmt man auch nur 2 g Kollodiumwolle auf 40 cm³ Nitroglyzerin und läßt den Zusatz von Methylalkohol und Azeton weg.

Bei der Bestimmung des Gelatinierungskoeffizienten der in der Pulverfabrikation verwendeten Nitrozellulose verfährt man gewöhnlich nach dem S. 111 beschriebenen Löslichkeitsverfahren. Dieses Verfahren ist aber für laufende Untersuchungen im Betrieb sehr umständlich, auch läßt es wegen der großen Lösungsfähigkeit des Gelatinierungsmittels feinere Unterschiede nicht erkennen. Auf Grund der Untersuchungen von Desmaroux¹⁾ verwendet man daher in Frankreich weniger gut lösende Mittel, wie es für die „unlösliche“ Nitrozellulose (Schießwolle) das Äther-Alkoholgemisch, für die „lösliche“ Kollodiumwolle ein Gemisch aus Äther und Amylalkohol ist.

Im ersten Fall verfährt man zur Bestimmung des „Quellungsgrades“, der nach Desmaroux Hand in Hand mit der Löslichkeit geht, derart, daß man 1,5 g Schießwolle 24 Stunden lang mit 25 cm³ eines bestimmten Gemisches von Äther und Alkohol digeriert und dann nach starkem Zentrifugieren die überschüssige Flüssigkeit in einen Meßzylinder abgießt. Man findet so als Differenz die von der Nitrozellulose zur Quellung verbrauchte Menge Lösungsmittel. Im zweiten Fall, bei der Bestimmung des Gelatinierungskoeffizienten der Kollodiumwolle, verfährt man nach einer gleichfalls von Desmaroux angegebenen und von Abderhalden²⁾ modifizierten Methode folgendermaßen:

Man bringt in ein großes Reagenzglas 0,5 g getrocknete Kollodiumwolle, fügt 25 cm³ einer Mischung aus 25 cm³ reinem, wasserfreiem Amylalkohol und 50 cm³ reinem, wasserfreiem Äther zu, verschließt das Glas mit einem durch nachträgliches Eintauchen in ein Paraffinbad gasdicht gemachten Korkstopfen und läßt 48 Stunden in einem Thermostaten stehen, wobei man sechsmal am Tage umschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit hebert man 5 cm³ der Lösung ab und verdampft in einer gewogenen Schale. Die Milligramme Trockenextrakt geben unmittelbar den „Gelatinierungskoeffizienten“.

Diese Methode ist zur Prüfung von Dynamitkollodiumwolle nicht anwendbar, da Nitroglyzerin wegen seiner Empfindlichkeit und Giftigkeit eine schwer zu handhabende Flüssigkeit darstellt, und da es auch im gewöhnlichen Sinne kein Lösungsmittel ist. Die Nitrozelluloseflocken quellen darin zwar auf, verteilen sich aber nicht wie bei einem wirklichen Lösungsvorgang. Andererseits lassen sich die aufgequollenen Fasern auch nicht durch Filtrieren oder Abschleudern von der Flüssigkeit trennen. Da ferner, wie erwähnt, ein Vergleich mit der Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln nicht ohne weiteres

¹⁾ Mém. poudr. 18, 168 (1921).

²⁾ Ebenda 18, 183 (1921).



Archivo
Nacional
de Chile

angängig ist, ist man beim Nitroglycerin auf den Gelatinierversuch angewiesen.

Die nachstehend behandelte Bestimmung der Viskosität der Lösungen in Äther-Alkohol oder Azeton geht zwar im großen und ganzen Hand in Hand mit der Gelatinierfähigkeit in Nitroglycerin, insofern als diese mit der Verminderung der Viskosität abnimmt; die Schwierigkeit eines strengen Vergleiches liegt aber darin, daß die Viskosität von einer großen Anzahl von Teil unbekannter Faktoren beeinflußt wird, so daß sie nur innerhalb gewisser Grenzen als Maß für die Gelatinierfähigkeit angesehen werden kann.

Viskosität (Zähflüssigkeit, innere Reibung). Die Viskosität der in den verschiedenen Lösungsmitteln „gelösten“ Nitrozellulose spielt bei der technischen Verwendung eine große Rolle. Im Vordergrund steht hier die Verarbeitung der Nitrozellulose zu Kunstseide nach dem *de Chardonnet*-Verfahren. Aber auch bei der Fabrikation von rauchlosem Pulver, Zelluloid, photographischen Filmen, Lacken und Kunstleder sowie auch bei der Herstellung von gelatinierten Sprengmitteln (Dynamiten) ist die Kenntnis der geringeren oder größeren Zähflüssigkeit der zu verarbeitenden Gelatine von Wichtigkeit. Man hat erst in neuerer Zeit der Viskosität die nötige Aufmerksamkeit zugewendet. Dies mag zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß man über den physikalischen Zustand der (kolloidalen) Nitrozelluloselösungen und über die Beziehungen der Viskosität zur chemischen Zusammensetzung der Nitrozellulose zum Teil noch im unklaren, und daß es infolgedessen schwer ist, einen Vergleichsmaßstab aufzustellen.

Nach *Robertson* wird der kolloidale Zustand des Pulvers durch die Viskosität der Nitrozelluloselösung beeinflusst. Ferner glaubt *Duclaux*, daß die Änderung der Viskosität einen Maßstab für die chemische Beständigkeit bildet und schließlich nehmen *Man* und *Kirton* an, daß das Zurückgehen der Detonationsempfindlichkeit von Dynamiten bei der Lagerung auf die geringer werdende Viskosität der Gelatine zurückzuführen ist.

Bei Zelluloid für photographische Zwecke hängt die Filmstärke von der Viskosität der Nitrozellulose ab.

Baker und *Mardles* haben nachgewiesen, daß eine enge Beziehung zwischen der lösenden Kraft des Lösungsmittels und der Viskosität von Zelluloseesterlösungen besteht und daß die Viskosität der Lösung um so kleiner, je besser das Lösungsmittel ist.

Die Anforderungen, die man an die Viskosität der Nitrozellulose stellt, brauchen nicht immer nach derselben Richtung zu gehen. Während man in manchen Fällen, der Verarbeitung der Gelatine zu Spännen (Kunstseide, rauchloses Pulver, Zelluloid), eine dünnflüssige

Lösung bei möglichst wenig Lösungsmittel aus ökonomischen Gründen verlangt, dient die Nitrozellulose in anderen Fällen (gelatinierete Sprengmittel) zur Bindung von möglichst viel Nitroglycerin, um ein Ausschwitzen des gegen mechanische Einwirkungen empfindlichen Bestandteils zu verhindern. In diesem Falle muß die Nitrozellulose-Nitroglycerinmischung möglichst dickflüssig sein, die Viskosität muß also möglichst groß sein. Für Kunstseide wird verlangt, daß 20%ige Lösungen eine solche Viskosität haben, daß sie sich leicht verspinnen lassen und daß der Faden genügende Festigkeit besitzt.

Der Viskositätsgrad wird im allgemeinen vom Stickstoffgehalt nicht beeinflusst, ist aber von verschiedenen anderen Umständen abhängig. Dazu gehören vor allem die Zusammensetzung der Nitriersäure, die Nitriertemperatur und -zeit, die beide aber auch mehr die Löslichkeit als die Viskosität verändern, das Reinigungsverfahren, die Art und Vorbehandlung der Zellulose, insbesondere der Bleichgrad, der Reinheitsgrad der Nitrozellulose und die chemische Natur der Lösungsmittel. Erfahrungsgemäß wird die Viskosität durch längeres Mahlen der Nitrozellulose im Holländer und Kochen mit Wasser vermindert. Die genannten Faktoren, namentlich aber die chemische Reinheit und damit auch der Beständigkeitsgrad der Nitrozellulose und ein etwa noch vorhandener Säure- bzw. Wassergehalt sind somit zu berücksichtigen. Ein Säuregehalt vermindert namentlich in Äther-Alkohol beim Stehen die Viskosität. Wie durch Wasser ändert sich die Viskosität auch durch Zusatz anderer indifferenten Verdünnungsmittel. In eine gesetzmäßige Beziehung lassen sich diese Faktoren indessen vorläufig nicht bringen. In der Nähe der Löslichkeitsgrenze steigert sich die Viskosität merklich.

Es ist zweckmäßig, die Bestimmung der Viskosität in demjenigen Lösungsmittel vorzunehmen, mit dem die Nitrozellulose verarbeitet wird, da die Viskosität nicht nur von der physikalischen, sondern auch von der chemischen Beschaffenheit des Lösungsmittels abhängig ist und somit die mit verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Werte nicht miteinander übereinstimmen. Im allgemeinen gilt die Regel, daß Lösungsmittel mit höherem Molekulargewicht zähflüssigere Lösungen als solche mit niedrigerem Mol.-Gew. ergeben. Immerhin glaubt *Lunge* aus der Viskosität in Äther-Alkohol auf diejenige in Nitroglycerin einen unmittelbaren Schluß ziehen zu können, und es scheinen auch nach Versuchen der früheren *Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen* die Viskositätszahlen für Äther-Alkohol denen für Azeton gleich zu laufen. Man könnte demnach die Ausführung von Versuchen mit einem so schwer zu handhabenden Mittel wie Nitroglycerin vermeiden.



Archivo
Nacional
de Chile

Nach Versuchen des früheren Militärversuchsamts ist die Viskosität in Äther-Alkohol viel größer als die in Azeton und nach Schwarz in alkoholischer Kampferlösung größer als in Äther-Alkohol. Ferner soll ein höherer Kampferzusatz bei guten Nitrozellulosen eine Viskositätserniedrigung, bei schlechten eine Erhöhung zur Folge haben. Der Zusatz eines Nichtlösungsmittels erhöht die Viskosität.

Genauere Untersuchungen mit den verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen hat Baker vorgenommen und auf Grund dieser Untersuchungen eine Formel

$$\eta = \eta_0(1 + ac)^k$$

aufgestellt, worin η_0 die Viskosität des Lösungsmittels, c die Konzentration der Nitrozellulose (g in 100 cm^3), a und k Konstanten sind.

Nach Duclaux und Wollmann beträgt die spezifische von der Konzentration unabhängige Viskosität k für eine und dieselbe Nitrozellulose in

Äthylazetat	29,3
Isobutylformiat	31,0
Methylformiat	28,6
Azeton	30,0
Methylalkohol	31,6

Sie führen dabei die Formel $\eta = \eta_0 \cdot 10^{k \cdot c}$ an, worin η_0 wiederum die Viskosität des Lösungsmittels, c die Konzentration und k die spezifische Viskosität bedeuten, welche letztere von der Konzentration unabhängig ist und mit dem Lösungsmittel nur in sehr engen Grenzen (etwa 5% vom Mittelwert) schwankt (s. oben). Die Werte von k liegen für die untersuchten Fälle bei den verschiedenen Nitrozellulosen zwischen 8 und 370.

Weitere eingehende Untersuchungen über die Viskosität der Lösungen von Nitrozellulose in Äther-Alkohol und Azeton haben Gibson, Masson und McCall¹⁾ ausgeführt. Nach diesen Untersuchungen ist die Viskosität von dem Verhältnis des Äthers zum Alkohol abhängig und erreicht bei einem bestimmten Verhältnis, das von der Konzentration der Nitrozellulose unabhängig, aber abhängig ist von ihrer Beschaffenheit (Stickstoffgehalt), ein Minimum. Die Bestimmung der niedrigsten Viskosität gibt einen Maßstab für die Einheitlichkeit der Herstellung. Ein Zusatz von Nitroglycerin beeinträchtigt das günstigste Verhältnis Alkohol zu Äther nicht. Nitro-

¹⁾ J. soc. chem. ind. 39, T. 172 (1920); J. chem. soc. 117, 819 (1920).

glycerin wirkt dabei nicht als Lösungsmittel, die Viskosität wird dadurch eher erhöht als erniedrigt. Bei Azetonlösungen ändert sich die innere Reibung mit der Zeit und strebt einem bestimmten Werte zu. Durch Zusatz von Wasser zu diesen Lösungen wird die Viskosität verringert, sie geht durch ein Minimum hindurch, auf dessen Lage auch die Natur der Nitrozellulose von Einfluß ist.

Zur Bestimmung der Viskosität sind verschiedene Apparate vorgeschlagen worden, die jedoch untereinander einen Vergleich meist nicht zulassen. Trotzdem ist man genötigt, je nach der Art des Lösungsmittels und der damit erreichten größeren oder geringeren Dünflüssigkeit verschiedene Apparate zu verwenden.

Für sehr dünnflüssige Lösungen eignet sich das in Deutschland hauptsächlich für Schmiermittel gebrauchte bekannte Englersche Viskosimeter. Bei diesem Apparat wird die Zeit ermittelt, die eine bestimmte Menge der Lösung zum Ausfließen aus einer engen Öffnung braucht. Die Werte werden in „Englergraden“ angegeben, die durch Division des für die zu untersuchende Nitrozellulose erhaltenen Wertes durch den für reines Wasser geltenden Wert gefunden werden. Das Englersche auf Nitrozellulose angewandte Verfahren leidet vor allem an dem Fehler, daß während des Versuches Lösungsmittel verdunstet und daß man die Lösung deshalb nur einmal benutzen kann.

Der gleiche Fehler tritt bei dem in Frankreich verwendeten Viskosimeter¹⁾ auf, das aus einer mit einem Wassermantel umgebenen Bürette besteht und bei dem die Zeit gemessen wird, welche während des Ausfließens zwischen zwei Teilstrichen verstreicht, und auch bei dem gleichfalls dort verwendeten Apparat²⁾ auf, bei dem die in einer bestimmten Zeit aus einer Pipette austretenden Tropfen gezählt werden.

Ein Viskosimeter, bei dem dieser Mißstand vermieden ist, ist von Cochi³⁾ angegeben worden. Bei diesem Apparat kommt es darauf an, die Zeit zu bestimmen, die eine in der zu messenden Flüssigkeit aufsteigende Luftblase von bestimmter Größe zur Zurücklegung einer Flüssigkeitssäule von 50 cm Höhe braucht. Der Apparat (Abb. 11) besteht aus einem Glasrohr von 16 mm Weite⁴⁾, das an

¹⁾ Bruley, Mém. poudr. salp. 8, 136 (1895/96).

²⁾ Chenel, ebenda 8, 48 (1895/96).

³⁾ Lunge, Z. angew. Chem. 19, 2055 (1906); Piest, Z. ges. Schieß- und Sprengst. 5, 409 (1910).

⁴⁾ Nach Schulz, Chem. Fabr. 2, 497 (1929) liefert die Rheinische Präzisions-Glasfabrik in Barmen-R. Präzisionsglasröhren für Cochiusviskosimeter mit einer Genauigkeit des Innendurchmessers von $\pm 0,01 \text{ mm}$.



Archivo
Nacional
de Chile

beiden Seiten durch einen Glasstöpsel verschlossen und außerdem mit einem Glashahn mit weiter Durchlaßöffnung versehen ist. Der Glashahn befindet sich in einer solchen Entfernung vom einen Stopfen, daß eine Luftblase von beliebiger Größe (1 bis 3 cm³) abgeschlossen werden kann, die bei Öffnen des Hahns in der gefüllten Röhre emporsteigt. Der Apparat wird durch die Hahnseite mit der Flüssigkeit bis zu der der gewünschten Luftblase entsprechenden Marke gefüllt, dann werden der Stopfen, der einen Schlitz zum Ausgleich eines etwaigen Überdruckes hat und der Hahn geschlossen, die Röhre umgedreht und in senkrechter Lage in ein Stativ ein-



Abb. 11. Viskosimeter
nach Cochius

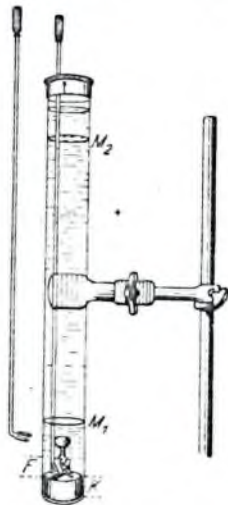


Abb. 12. Viskosimeter
der Centralstelle Neubabelsberg

gespannt. Bei Öffnen des Hahns steigt die Luftblase nach oben, wobei die Zeit, die zwischen dem Durchgang durch die beiden Marken verstreicht, gemessen wird. Der Apparat kann mit einem Kühlmantel versehen werden.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht das Viskosimeter von Valenta¹⁾, das besonders für hohe Viskositäten geeignet ist und bei dem eine Silberkugel durch die Flüssigkeit fällt, sowie das Viskosimeter der früheren Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen²⁾, bei dem eine hohle Glaskugel die Stelle der Luftblase vertritt. Die Einrichtung des

¹⁾ Chem.-Ztg. 30, 583 (1906).

²⁾ Vgl. Piest, Z. angew. Chem. 24, 968 (1911).

Apparats ist aus Abb. 12 ersichtlich. Die im Innern des Apparats befindliche Messingstange, die am unteren Ende eine rechtwinklig abgebogene Gabel besitzt, dient zum Einklemmen und Auslösen der Glaskugel. Die Nitrozellulose wird dabei in 1/2%iger Lösung in Äther-Alkohol (2:1) geprüft.

Berl und Klaye verwendeten bei ihren Untersuchungen das Kapillarviskosimeter von Ostwald¹⁾, das den wissenschaftlichen Anforderungen am meisten gerecht wird, und das sich in verschiedenen Abmessungen verwenden läßt. Es lassen sich auf diese Weise verschieden zähe Lösungen miteinander vergleichen.

Higgins und Pitman²⁾ halten das Stormersche Viskosimeter, bei dem die Viskosität durch den Gang eines rotierenden Zylinders gemessen wird, für Nitrozelluloselösungen besonders geeignet, weil es sich allgemein für wenig und für sehr viskose Lösungen verwenden läßt.

Auch das Viskosimeter von Lawaczek³⁾, das auf der Messung der Fallzeit eines in der Flüssigkeit fallenden zylindrischen Metallkörpers beruht und die Zähigkeit im absoluten Maßsystem (Poisen) zu messen gestattet, hat sich gut bewährt.

Zu den Messungen benutzt man im allgemeinen 2- bis 3%ige Lösungen. Die Temperatur von 18 bis 20° C muß dabei genau eingehalten werden. Bei der Herstellung der Lösungen ist zu beachten, daß man das Lösungsmittel nicht zu der abgewogenen Nitrozellulose gießen darf, sondern diese allmählich dem Lösungsmittel unter kräftigem Umschütteln zusetzen muß. Beim Lösen in Äther-Alkohol verfährt man im übrigen, wie dies bei der Bestimmung der Löslichkeit angegeben ist, namentlich ist das Trocknen in derselben Weise unter Beobachtung besonderer Vorsicht vorzunehmen, da ein längeres Trocknen bei höheren Temperaturen den Viskositätsgrad beeinflusst. Die Lösung muß, womöglich unter Verwendung einer Schüttelmaschine, mehrere Stunden geschüttelt werden. Danach läßt man mindestens 48 Stunden absitzen.

Die Viskosität frisch bereiteter Lösungen nimmt im Laufe der Zeit je nach dem Viskositätsgrad mehr oder weniger schnell ab; bei sehr viskosen Lösungen erreicht sie erst nach etwa 4 Wochen einen konstanten Wert. Jedenfalls wird erst nach dieser Zeit eine vollständige Lösung erzielt.

¹⁾ Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, S. 268 (Leipzig 1925); Holde, a. a. O., S. 114.

²⁾ J. ind. eng. chem. 12, 587 (1920).

³⁾ Z. Ver. deutsch. Ing. 63, 680 (1919).



Archivo
Nacional
de Chile

Die mit dem Viskosimeter gefundenen Werte werden auf „spezifische“ Viskosität z , d. h. auf Wasser von 0° oder auch von $20^\circ = 1$ oder auf die „Viskositätszahl“ umgerechnet, die man durch Division mit dem beim reinen Lösungsmittel gefundenen Wert erhält.

Die „absolute“ Viskosität η ist direkt proportional der spezifischen Viskosität und wird nach dem absoluten Maßsystem in Dynen/cm² ausgedrückt. Als allgemeine Formel für Ausflußviskosimeter hat man im absoluten Maß:

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l V}$$

worin r den Radius der Öffnung, l die Länge des Viskosimeters, p den Druckunterschied zwischen seinen zwei Enden, V das in der Zeit t durchfließende Volumen bedeuten.

Um befriedigende Ergebnisse zu erhalten, ist es nötig, daß l im Vergleich zu r groß ist.

Plastizität. Die Plastizität der in den Mischmaschinen hergestellten Rohmasse erfordert bei einer rationellen Fabrikation rauchlosen Pulvers gleichfalls eine sichere Beurteilung.

Nach **Abderhalden**¹⁾ kann man die Plastizität der Pulverrohmasse mit Hilfe eines durch ein Gewicht beschwerten metallischen zylindrischen Stabes von 10 mm Durchmesser, den man durch den Deckel eines mit der Paste gefüllten metallischen Zylinders in diese eindringen läßt, bestimmen. Als Maß dient die Eindringungstiefe während des Verlaufs einer Minute.

Stickstoffgehalt. Der Stickstoffgehalt wird in den meisten Ländern in Prozenten Stickstoff, in Frankreich dagegen zum Zwecke der genaueren Unterscheidung in cm³ Stickoxyd für 1 g Substanz ausgedrückt. Der Stickstoffgehalt schwankt für die zu Sprengstoffen verwendete Nitrozellulose zwischen 11,5 und 13,3%. Es ist für die besonderen Zwecke eine bestimmte Mindestgrenze vorgeschrieben. In Deutschland beträgt diese Grenze für Nitrozellulosepulver 12,7%. In Frankreich soll 1 g Schießwolle 205 bis 215 cm³, 1 g Kollodiumwolle 185 bis 195 cm³ Stickoxyd abspalten. In Rußland ist für Schießbaumwolle 12,92% vorgeschrieben. Englische Schießwolle ist von ähnlicher Zusammensetzung (12,8 bis 12,9%). Der Stickstoffgehalt der „technischen Wollen“ beträgt zwischen 9,5 und 12,4%, im besonderen für Zelluloid etwa 9,5 bis 11,5, für Kunstseide etwa 11,6 bis 11,65%, nach anderen Angaben bis 12%; für Kunstleder 11,5 bis 13%.

¹⁾ Mém. poudr. 19, 146 (1922).

Nach der folgenden Tabelle 3 ist die Umrechnung des Stickstoffgehaltes von cm³ NO pro 1 g Nitrozellulose (französische Bezeichnung) in Prozente Stickstoff möglich.

Tabelle 3
Umrechnung der in Frankreich üblichen Bezeichnung des Stickstoffgehaltes der Nitrozellulose (Anzahl cm³ Stickoxyd aus 1 g Substanz) in Prozente Stickstoff

cm ³ Stickoxyd	% Stickstoff	cm ³ Stickoxyd	% Stickstoff	cm ³ Stickoxyd	% Stickstoff	cm ³ Stickoxyd	% Stickstoff
140	8,76	161	10,07	182	11,39	203	12,70
141	8,82	162	10,13	183	11,45	204	12,76
142	8,88	163	10,20	184	11,51	205	12,82
143	8,95	164	10,26	185	11,57	206	12,89
144	9,01	165	10,32	186	11,64	207	12,95
145	9,07	166	10,39	187	11,70	208	13,01
146	9,13	167	10,45	188	11,76	209	13,08
147	9,20	168	10,51	189	11,82	210	13,14
148	9,26	169	10,57	190	11,89	211	13,20
149	9,32	170	10,64	191	11,95	212	13,26
150	9,38	171	10,70	192	12,01	213	13,33
151	9,45	172	10,76	193	12,07	214	13,39
152	9,51	173	10,82	194	12,14	215	13,45
153	9,57	174	10,89	195	12,20	216	13,51
154	9,63	175	10,95	196	12,26	217	13,58
155	9,70	176	11,01	197	12,32	218	13,64
156	9,76	177	11,07	198	12,39	219	13,70
157	9,82	178	11,14	199	12,45	220	13,76
158	9,89	179	11,20	200	12,51	221	13,83
159	9,95	180	11,26	201	12,58	222	13,89
160	10,01	181	11,32	202	12,64	223	13,95

Bemerkung: 0,1 cm³ Stickoxyd entspricht nach dieser Tabelle 0,006 bis 0,007 % Stickstoff. Bei Angabe von Zehntel-Kubikzentimetern multipliziert man die angegebene Zahl mit 0,006 bzw. 0,007 und addiert das Produkt.

Die Stickstoffbestimmung in der Nitrozellulose kann nach den meisten Methoden vorgenommen werden, die für die Bestimmung des Nitratsstickstoffs anwendbar sind. Als gebräuchlichste kommen hauptsächlich zwei Methoden in Betracht, die Bestimmung mit dem Nitrometer von Lunge und die Schlösingsche Methode.

a) **Nitrometermethode.** Die Nitrometermethode beruht auf der Reaktion der in konz. Schwefelsäure aufgelösten Stickstoffsäuren mit Quecksilber, wobei diese quantitativ in Stickoxyd übergeführt werden. Das Verfahren ist besonders von Lunge durch



Archivo
Nacional
de Chile

das von ihm angegebene Nitrometer¹⁾ zu einer praktisch brauchbaren Methode ausgestaltet worden. Eine weitere Verbesserung hat das Nitrometer in der Form des Gasvolumeters²⁾ erfahren, das durch das eingeschaltete „Reduktionsrohr“ ermöglicht, die Einstellung des Gasvolumens auf Normalzustand unmittelbar (ohne Rechnung) vorzunehmen. Das einfache Nitrometer ist in Abb. 13, das Gasvolumeter in Abb. 14 wiedergegeben. In den Abb. 13 und 14 stellen *A* das Meßrohr, *B* bzw. *C* das Niveauröhr zum Einstellen der Quecksilberhöhe dar. Beide sind durch dickwandige Gummischläuche miteinander verbunden. Zum Unterschied vom Nitrometer besitzt das Gasvolumeter noch ein drittes, durch Gummischlauch und Dreiwegstück mit den beiden anderen Röhren verbundenes Reduktionsrohr *B*, dessen weiterer Teil 100 cm³ faßt und dessen engerer Teil in 25 Zehntelkubikzentimeter eingeteilt ist. Die Gefäße werden mit Quecksilber gefüllt, so daß sich dieses auf jede beliebige Höhe einstellen läßt. In das Reduktionsrohr werden genau 100 cm³ trockener Luft von 0° bei 760 mm Luftdruck gebracht, was man dadurch erreicht, daß man das erforderliche Volumen nach der Formel

$$\frac{100 \cdot (273 + t) 760}{273 b}$$

berechnet, worin *t* die Lufttemperatur, *b* den auf 0° C korrigierten Barometerstand bedeuten.

Zur Entfernung der Luftfeuchtigkeit und zum Ausgleich der Tension der Schwefelsäure bringt man ein Tröpfchen von dieser in den Apparat und verschließt den Hahn sorgfältig. Es ist nötig, daß man die Luftmenge im Reduktionsrohr von Zeit zu Zeit genau kontrolliert. Die genaue horizontale Einstellung der Quecksilberhöhen kann mit Hilfe einer Wasserwaage oder einer ähnlichen Vorrichtung erfolgen.

Die Einstellung des Gasvolumens im Meßrohr geschieht derart, daß man die Quecksilberhöhe im Reduktionsrohr *B* mit Hilfe des Niveauröhrs *C* auf die Marke 100 einstellt, und nunmehr mit Hilfe einer geeigneten Klemme *A* und *B* gleichzeitig so lange verschiebt, bis das Niveau in *A* und *B* gleich hoch steht. Beim Ablesen entspricht dann das Gasvolumen im Meßrohr unmittelbar dem Normalzustand.

Die Zersetzung kann man direkt im Meßrohr vornehmen, doch verwendet man wegen der durch die festen Abscheidungen erschwerten Ablesung besser den von Lunge angegebenen Ent-

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 434 (1878); 21, 376 (1888).

²⁾ Ebenda 23, 440 (1890); 25, 3157 (1892); Z. angew. Chem. 1890, S. 139; 1891, S. 410; 1892, S. 677.

wickler, der außerdem den Vorzug hat, daß er sich beim Schütteln leichter handhaben läßt und daß ein Verschmutzen des Meßrohres vermieden wird. Der Entwickler (Abb. 14) besteht aus zwei Teilen, dem eigentlichen Entwicklungsrohr *E* und dem Druckrohr *F*. Nach Busvold¹⁾ soll man das Verschmutzen des Nitrometerrohres vermeiden können, wenn man bei allen Bestimmungen sirupöse Phosphorsäure zusetzt, die das basische Merkursulfat auflöst.

Für genaue Bestimmungen empfiehlt sich eine Eichung des Apparats mit chemisch reinem, mehrmals umkristallisiertem und gut getrocknetem Kalisalpeter.



Abb. 13
Nitrometer von Lunge

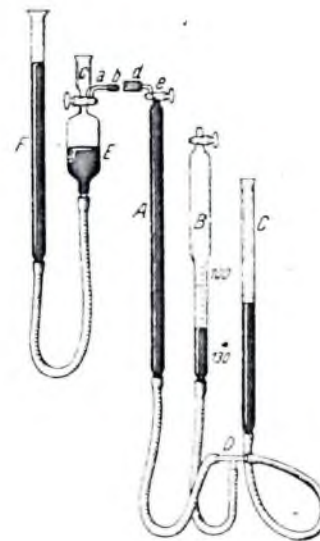


Abb. 14
Gasvolumeter von Lunge

Über den Einfluß der Reinheit der verwendeten Schwefelsäure sind von Pitman, über den ihrer Stärke und der Lösungstemperatur usw. von Newfield und Marx²⁾, eingehende Untersuchungen angestellt worden. Es wurde nachgewiesen, daß gewisse Verunreinigungen der Schwefelsäure bis 1% Fehler verursachen können und daß bei Kalisalpeter die Säure nicht schwächer als 93%, bei Nitrozellulose nicht schwächer als 94,8% sein darf. Die Lösungstemperatur soll nicht über 40° betragen und schließlich soll die Zersetzung bei geringem Unterdruck vorgenommen werden, da ein er-

¹⁾ Chem.-Ztg. 38, 799 (1914).

²⁾ J. am. chem. soc. 28, 877 (1906).



Archivo
Nacional
de Chile

höherer Druck eine Vergrößerung der Löslichkeit des Stickoxyds in der Schwefelsäure bewirkt. Zu ähnlichen Schlüssen bezüglich der Säurestärke sind auch Marquoyrol und Florentin¹⁾ gelangt.

Weitere Arbeiten, diesen Gegenstand betreffend, sind von Berl und Jurissen²⁾, Pitman³⁾, Hervé⁴⁾, Beckett⁵⁾ sowie Koehler und Marquoyrol⁶⁾ veröffentlicht worden.

Alle diese Einflüsse müssen ebenso wie eine etwa vorhandene Ungenauigkeit des Apparats bei Ermittlung des Korrekturfaktors mit reinem Kalisalpeter berücksichtigt werden.

Schließlich empfiehlt es sich, auch möglichst reines Quecksilber zu verwenden, und dieses von Zeit zu Zeit gründlich zu reinigen.

Zur Ausführung der Untersuchung versetzt man eine dem Inhalt des Nitrometermeßrohres entsprechende, genau gewogene Menge trockener Nitrozellulose (0,3 g = etwa 60 bis 70 cm³ Stickoxyd) in einem Wägläschen oder besser direkt in dem Trichter des Nitrometers mit konz. Schwefelsäure, läßt bis zur vollständigen Lösung (am besten in Eiswasser) stehen, saugt die Lösung unter Vermeidung von Luftzutritt in das Nitrometer ein, spült mit etwa 10 cm³ konz. Schwefelsäure nach, läßt ¹/₂ bis 1 Stunde stehen und schüttelt das Quecksilber mit der Lösung durch Senken und plötzliches Heben des Rohres so lange durch, bis keine Volumenvermehrung des entwickelten Gases mehr eintritt. Nach dem Schütteln wird 20 Min. stehen gelassen und das gebildete Gasvolumen nach Einstellung der Quecksilberhöhen abgelesen. Zur Vermeidung von Stickstoffverlusten kann man vor dem Lösen der Nitrozellulose im Nitrometeraufsatz etwas Kaliumpermanganat zusetzen.

Verwendet man das oben erwähnte besondere Entwicklungsgefäß, so verfährt man in derselben Weise, verbindet nach vollendeter Zersetzung das Entwicklungsgefäß mit dem Meßrohr durch einen kurzen Gummischlauch und drückt das gebildete Gasvolumen in das Meßgefäß über.

Beim Einstellen rechnet man 6 1/2 Teilstriche Schwefelsäure auf 1 Teilstrich Quecksilber und 0,035 cm³ Stickoxydabsorption pro Kubikzentimeter Schwefelsäure.

Scherz⁷⁾ schlägt, um eine leichtere Ablesung wegen der meist verschlammten Schwefelsäure zu ermöglichen, vor, in den Becher-

¹⁾ Bull. soc. chim. [4] 9, 234 (1911).

²⁾ Z. angew. Chem. 23, 241 (1910).

³⁾ J. am. chem. soc. 20, 100 (1898).

⁴⁾ Mon. scient. [5] 8, 245 (1918).

⁵⁾ J. soc. chem. ind. 33, 628 (1914).

⁶⁾ Ann. chim. anal. appl. 18, 91 (1913).

⁷⁾ Chem.-Ztg. 42, 441 (1918).

aufsatz konz. Schwefelsäure zu bringen, sodann im Gasrohr etwas Unterdruck herzustellen und durch Öffnen des Hahnes so lange Schwefelsäure einfließen zu lassen, bis der Unterdruck ausgeglichen ist. Dadurch werden die Wandungen des Rohres abgespült und es herrscht im Gassenkel Atmosphärendruck, so daß man die Anzahl Kubikzentimeter Stickoxyd unmittelbar ablesen kann.

Ein Entwicklungsgefäß, das mit dem Apparat stets verbunden bleiben kann, ist von Leo¹⁾ konstruiert worden.

Zuweilen geht die Auflösung der Nitrozellulose usw. nicht ganz glatt von statten, es entstehen dann kleine Klümpchen, die den Nitrometerhahn beim Einsaugen der Lösung verstopfen. Um diesen Übelstand zu umgehen, hat Lubarsch²⁾ den Apparat so abgeändert, daß man die Lösung der Nitrozellulose innerhalb des Nitrometers selbst vornehmen kann. Dadurch werden auch Verluste beim Lösen vermieden; außerdem kann das Auflösen durch ganz leichtes Anwärmen des Rezipienten beschleunigt werden. Da der Lubarsch'sche Apparat in den früheren deutschen Staatsfabriken besonders zur Untersuchung der Nitroglycerinpulver Verwendung fand, soll er hier näher beschrieben werden:

Der Apparat (Abb. 15) besitzt am oberen Ende des Nitrometerrohres einen Rezipienten, der stumpfwinkelig zu diesem gestellt und darin luftdicht eingeschlossen ist. Der Rezipient ist zum Einfüllen der Schwefelsäure mit einem oben durch Glasstopfen verschließbaren Hahntrichter, der eine 6 cm³-Marke hat, versehen. Er wird mit Hilfe eines Gummibandes am Nitrometerrohr befestigt; die Schiffe werden mit konz. Schwefelsäure gedichtet. Das Nitrometerrohr ist unten durch einen Hahn verschließbar und durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem Quecksilberfüllrohr verbunden. Das Füllrohr besitzt am unteren Ende einen Ansatz mit Gummischlauch und Quetschhahn zum Ablassen des Quecksilbers. Nitrometer und Rezipient müssen vor jedem Versuch gut gereinigt und trocken sein.

Die abgewogene Probe wird, nachdem das Quecksilber im (offenen) Nitrometer auf den Nullpunkt eingestellt und der untere Hahn geschlossen ist, in den Rezipienten eingebracht und dieser bei geöffnetem Trichterhahn in das Nitrometer eingesetzt. Dann wird der Trichterhahn geschlossen und in den Trichter die erforderliche Menge konz. Schwefelsäure (6 cm³ auf 0,3 g Nitrozellulose) eingefüllt. Man öffnet nun wieder den unteren Nitro-

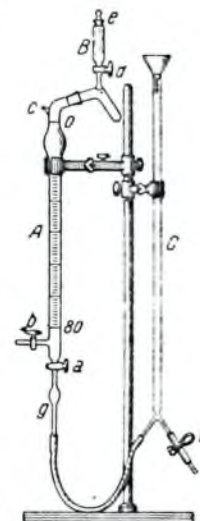


Abb. 15. Nitrometer nach Lubarsch

¹⁾ Chem.-Ztg. 33, 1218 (1909).

²⁾ Programm des Friedrich-Realgymnasiums, Berlin 1885; Wagn. J. B. 31, 410 (1885); Z. phys. chem. Unterr. 28, 198 (1915).



Archivo
Nacional
de Chile

meterhahn, stellt durch Ablassen von Quecksilber aus dem Füllrohr eine Druckverminderung im Nitrometer her und saugt durch vorsichtiges Öffnen des Trichterhahnes unter Vermeidung von Luftzutritt die Schwefelsäure in den Rezipienten ein; dann wird der Trichterhahn wieder geschlossen und der Verschlussstöpsel gut eingesetzt. Wenn sich die Nitrozellulose im Rezipienten vollständig gelöst hat, wird der Rezipient um 180° gedreht und dadurch sein Inhalt mit dem Quecksilber in Berührung gebracht. Nun wird erst vorsichtig, dann bei geschlossenem Nitrometerhahn so lange kräftig geschüttelt, bis sich keine Volumzunahme mehr bemerkbar macht. Das Quecksilber wird dabei immer so weit aus dem Füllrohr abgelassen oder dieses so weit gesenkt, daß das Niveau in beiden Röhren immer ziemlich gleich steht. Das Einstellen und Ablesen geschieht wie beim gewöhnlichen Nitrometer. Für die Berechnung müssen dieselben Korrekturen angebracht werden. Außerdem müssen das Volumen des Rezipienten und die Temperatur des Quecksilbers vor und nach dem Versuch bekannt sein. Auch muß man berücksichtigen, daß der im Rezipienten vor dem Versuch enthaltene Luftsauerstoff verschwunden ist; man multipliziert deshalb die Anzahl der cm³ des Rezipientenvolumens mit 0,209 und addiert das Produkt zu der Anzahl der abgelesenen cm³. Schließlich wird für je 27 cm³ Rezipientenvolumen und 1° Temperaturunterschied vor und nach dem Versuch 0,1 cm³ addiert, wenn die Temperatur gesunken, oder subtrahiert, wenn die Temperatur gestiegen ist.

Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Lubarsch bildet die Gegenwart von kohlensaurem Kalk und anderen Substanzen, die Kohlensäure entwickeln, da diese als Stickoxyd gemessen wird.

Man muß also beim Lösen darauf achten, daß sich keine Gasbläschen zeigen. In diesem Fall wendet man besser das Lunge'sche Nitrometer mit Trichter an.

Diese Fehlerquellen lassen sich durch das von Stanojewitsch¹⁾ angegebene Zersetzungsgefäß vermeiden. Mit diesem Apparat, der außerdem den Vorzug hat, daß zur Zersetzung nur kleine Mengen von Quecksilber erforderlich sind, wird das entwickelte Stickoxyd, wie bei der Methode von Schulze-Tiemann (s. unten) über Kalilauge aufgefangen. Ganz ähnlicher Art ist der von Berl und Jurissen empfohlene „Zersetzungskolben“. Dieser Apparat eignet sich besonders für die Bestimmung des Stickstoffs im rauchschwachen Pulver und wird daher bei diesem besprochen werden.

Den Gehalt an Stickstoff oder der gesuchten Stickstoffverbindung berechnet man nach der Formel:

$$G = \frac{V \cdot 100 \cdot M}{g \cdot 22389,6} \left[\frac{b \cdot 273}{760(273 + t)} \right],$$

worin G den gesuchten Gehalt in %, V das ermittelte Gasvolumen, M das Molekulargewicht der gesuchten Verbindung (bei Stickstoff = 14,01), g das

¹⁾ Z. angew. Chem. 1894, S. 676.

angewandte Substanzgewicht, 22389,6 das Molekularvolumen in cm³, bezogen auf 45° Breite und Meereshöhe, b den Barometerstand, den man zweckmäßig für 0° korrigiert, t die Temperatur des abgelesenen Gasvolumens bedeuten. Bei der Berechnung leisten die von Lunge aufgestellten Tabellen¹⁾ gute Dienste. Verwendet man das Gasvolumeter mit Korrektionsrohr, so fällt das in [] gesetzte Glied für die Berechnung weg.

Die mit dem Nitrometer erhaltenen Werte für Stickstoff schwanken um höchstens 0,2 (= ± 0,1) %. Bei peinlicher Einhaltung der Bedingungen kann eine Genauigkeit von 0,1 % erreicht werden. Unter abweichenden Bedingungen kann man indessen Schwankungen bis zu 0,3 % erhalten.

Ein schlauchloses Nitrometer für halbmikrochemische Arbeitsweise, das bei Anwendung kleiner Substanzmengen nur relativ wenig Quecksilber benötigt, und mit dessen Hilfe recht brauchbare Werte erzielt werden sollen, haben Berl, Hofmann und Bemmann²⁾ beschrieben.

Auf der gleichen Reaktion ist eine Methode zur Stickstoffbestimmung in Nitrozellulose und rauchschwachem Pulver von Wohl und Poppenberg³⁾ aufgebaut. Sie unterscheidet sich insofern von der Nitrometermethode, als bei ihr nicht das Volumen, sondern der Druck mit Hilfe eines Manometers gemessen wird. Auch bei diesem Verfahren wird die Zersetzung in einem Kolben mit einer geringen Menge Schwefelsäure vorgenommen. Die Methode hat sich indessen nicht eingebürgert, weshalb auf die Originalabhandlung verwiesen wird.

Schließlich benutzt Oddo⁴⁾ den beim Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure auftretenden Gewichtsverlust unter Anwendung eines aus einem kleinen Erlenmeyer-Kolben bestehenden Apparats (Nitrogravimeter) zur Stickstoffbestimmung.

b) Methode von Schlösing. Die Stickstoffbestimmungsmethode von Schlösing⁵⁾ beruht auf der Reduktion der Salpetersäure mit Eisen-2-chlorid und Salzsäure, wobei das entwickelte Stickoxyd gemessen wird. Sie wird in Frankreich für die Untersuchung der Nitrozellulose in ihrer ursprünglichen Form mit geringfügigen Abänderungen, die hauptsächlich in der Verwendung von festem Eisensulfat und Vertreiben der Luft durch einen Kohlendioxidstrom und Auf-

¹⁾ Erschienen bei Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. Vgl. auch über ein vereinfachtes Reduktionsverfahren: Wendriner, Z. angew. Chem. 27, 183 (1914).

²⁾ Chem. Fabr. 2, 359 (1929).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 676 (1903).

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 47, II, 145 (1917).

⁵⁾ Ann. chim. phys. [3] 40, 479 (1853); Schulze, N. Repert. Pharm. 20, 700 (1871); Grandeaun, Analyse chimique appliquée à l'agriculture.



Archivo
Nacional
de Chile

fangen des Gases über Quecksilber bestehen, in Deutschland in der von Schulze und Tiemann verbesserten Form angewandt.

Der Apparat von Schulze-Tiemann¹⁾ (Abb. 16) besteht aus zwei Teilen, dem Gasmeßrohr und dem Entwicklungskolben. Das Gasmeßrohr ist eine graduierte, an einem Ende mit Hahn²⁾ versehene Röhre von 50 oder 100 cm³ Inhalt. Der etwa 150 cm³ fassende, aus Jenaerglas hergestellte Entwicklungskolben ist mit einem Schliffaufsatz³⁾ mit zwei unter dem Stopfen endenden, außen nach unten abgelenkten Glasröhren, dem Saugrohr und dem Gasentbindungsrohr, versehen. Beide sind mit Hilfe eines kurzen Gummischlauches durch ein Glasrohr verlängert. Das Glasrohr des Gasentbindungsrohres ist am unteren Ende nach oben umgebogen. Die Gummischläuche können durch Quetschhähne geschlossen werden.

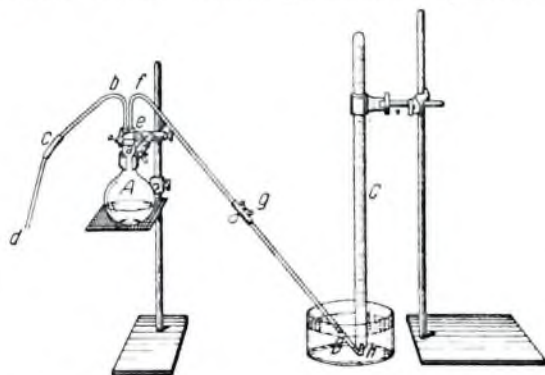


Abb. 16. Stickstoffbestimmungsapparat nach Schulze-Tiemann

In der Chemisch-Technischen Reichsanstalt hat sich folgende Methode für die Ausführung der Stickstoffbestimmung bewährt:

Etwa 0,3 g getrocknete Nitrozellulose werden mit etwa 30 cm³ Wasser in das Entwicklungskolbchen gebracht. Dann wird der Schliff aufgesetzt und zur Entfernung der Luft ausgekocht. Taucht man nun das Gasentbindungsrohr in die zum Auffangen des Gases bestimmte 30%ige Natronlauge und schließt den Quetschhahn am Saugrohr, so muß beim Zusammendrücken des Schlauches am Gasentbindungsrohr mit der Hand die Lauge so schnell zurücksteigen, daß man einen leichten Schlag am Finger spürt. Ist dies der Fall, so schließt man den Quetschhahn am Gasentbindungsrohr, öffnet den anderen am Saugrohr und taucht dieses in ein Gläschen mit konz. Eisenchlorürlösung (1,4 spez. Gew.), bis die Luft auch hier ausgetrieben ist. Sodann entfernt man die Flamme und schließt auch den zweiten

¹⁾ Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1034 (1873).

²⁾ In der Abb. 16 nicht gezeichnet.

Quetschhahn. Nach einiger Zeit ist im Kolben die nötige Druckverminderung eingetreten, so daß beim Öffnen des Quetschhahnes am Saugrohr die Eisenlösung eingesaugt wird. Man läßt davon 20 cm³ und anschließend 20 cm³ Salzsäure 1,12 eintreten, wobei man Sorge trägt, daß keine Luft miteingesaugt wird. Hierauf stülpt man die mit der Lauge gefüllte Meßröhre über das untere Ende des Gasentbindungsrohres und erhitzt langsam. Ist im Kolben wieder Überdruck eingetreten, was an einem Aufblähen der Gummischläuche zu erkennen ist, so öffnet man den Quetschhahn des Gasentbindungsrohres und läßt das entwickelte Stickoxyd in das Meßrohr übertreten. Man kocht so lange weiter, bis eine Volumenvermehrung im Meßrohr nicht mehr stattfindet, bringt mit Hilfe eines mit Wasser gefüllten Schälchens das Meßrohr in ein Becherglas mit Wasser und klemmt es so in einem Stativ ein, daß sein unteres Ende sich wenige Zentimeter unter dem Wasserspiegel befindet. Auf diese Weise wird die Lauge im Rohr durch Wasser ersetzt. Hat die Schlierenbildung aufgehört, so bringt man das Rohr in einen großen Zylinder mit Wasser und taucht es ganz in diesem unter. Nach etwa 15 Min., während deren man prüft, ob das Wasser im Zylinder eine gleichmäßige Temperatur hat, faßt man das Meßrohr oberhalb des Hahnes an, zieht es so weit aus dem Wasser, daß das Niveau beiderseits gleich ist und liest ab. Es muß dies, sofern keine Temperaturkorrektionstabelle für die Bürette vorhanden ist, bei der Eichtemperatur der Bürette erfolgen. Zur Vermeidung einer Temperaturerniedrigung des Gases durch Verdunsten des am Rohr anhaftenden Wassers muß möglichst schnell abgelesen werden. Zugleich werden Wassertemperatur und Barometerstand notiert. Die Berechnung geschieht wie bei der Bestimmung im Nitrometer, doch ist hier die Tension des Wasserdampfes zu berücksichtigen, die vom Barometerstand abzuziehen ist.

Modifikationen des Schlösing-Schulzeschen Apparats sind von verschiedenen Seiten, unter anderem von Kratschmer¹⁾, de Koninck, de Saporta²⁾ und Pozzi-Escot³⁾ vorgeschlagen, eine Modifikation des Schulze-Tiemannschen Apparats ist von Scheiding⁴⁾, eine andere von Staněk⁵⁾ angegeben worden. Bei beiden ist das Überführen des Meßrohres vermieden. Die Apparate sind etwas kompliziert und eignen sich daher

¹⁾ Z. anal. Chem. 26, 608 (1887).

²⁾ Rév. génér. pure appl. 11, 311 (1908).

³⁾ Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist. 27, 83 (1909).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 14, 635 (1890); vgl. auch den Apparat von Schmidt, nach Guttman, Industrie usw., S. 375.

⁵⁾ Böhm. Z. f. Zuckerind. 25, 356 (1901).



Archivo
Nacional
de Chile

nur für einen ständigen Laboratoriumsbetrieb. Der gleiche Einwand richtet sich gegen den Apparat von Berger.

Die nach der Methode von Schulze-Tiemann erhaltenen Werte liegen etwas zu niedrig und um etwa 0,2% niedriger als die im Nitrometer erhaltenen; auch schwanken sie gleichfalls um etwa 0,1 bis höchstens 0,2 (= ± 0,1)%. Der Stickstoffverlust ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß durch den in der Lauge vorhandenen Luftsauerstoff etwas Stickoxyd zu Salpeter- und salpetriger Säure oxydiert wird, und daß das Stickoxyd auch etwas in der Natronlauge löslich ist. Bei Anwendung von 20- bis 30%iger Lauge beträgt die Löslichkeit nach Berl und Jurissen bei Zimmertemperatur 0,4 Vol.-%, so daß für je 10 cm³ Lauge 0,04 cm³ Stickoxyd zum abgelesenen Volumen zu addieren sind. Man verwendet daher bei genaueren Bestimmungen Quecksilber als Absperrflüssigkeit, muß aber dann vor dem Messen des Gasvolumens die gebildete Kohlensäure (z. B. mit Hilfe der Hempelschen Gaspipette) entfernen.

Ein anderer Fehler liegt darin, daß sich die letzten Reste von Stickoxyd nur schwer austreiben lassen. Er kann dadurch verringert werden, daß man am Ende der Gasentwicklung noch einmal Unterdruck im Kölbchen herstellt und nach Zusatz von etwas Salzsäure von neuem erhitzt.

Schließlich kann man eine Korrektur auch dadurch anbringen, daß man das Gas nach Schulze durch Eisenchlorür-, durch Eisensulfat- oder durch eine von Divers¹⁾ vorgeschlagene alkalische Natriumsulfatlösung absorbiert und den verbleibenden Gasrest abzieht. Nach Liechti und Ritter beträgt übrigens dieser Gasrest für gewöhnlich nicht mehr als 0,1 cm³. Man kann diese Fehler auch praktisch ausschalten, dadurch, daß man nach Grandeau eine Korrektur durch Ausführung einer Stickstoffbestimmung in reinem Kalisalpeter anbringt.

Nach Hac²⁾ beschleunigt ein Zusatz von Molybdänsäure die Stickoxydabspaltung.

c) Andere Methoden. Außer den beiden genannten Methoden ist noch eine Reihe anderer für die Stickstoffbestimmung in Nitrozellulose vorgeschlagen worden.

So haben für die Bestimmung des Stickstoffs nach Devarda einerseits Koehler, Marquoyrol, Jovinet und Lorette³⁾ und andererseits Kessler, Röhm und Lutz⁴⁾ die

¹⁾ J. chem. soc. 75, 82 (1899).

²⁾ VIII. intern. Kongr. angew. Chem. 1, 207. New York 1912.

³⁾ Ann. chim. anal. appl. 18, 45 (1913); 19, 129 (1914); Mém. poudr. 19, 348 u. 351 (1922).

⁴⁾ Z. angew. Chem. 35, 145 (1922).

Bedingungen festgelegt; jene lösen hierzu die Nitrozellulose vorher in Kalilauge und Wasserstoffperoxyd auf, während diese nur eine Verseifung mit Kalilauge vornehmen. In der Ausführung als Mikromethode für kleine Mengen Nitrozellulose ist das Verfahren von Krüger abgeändert worden¹⁾.

An Stelle von Devarda-Legierung benutzt Seyewetz²⁾ unfehlbar feines Aluminium zur Reduktion des aus der Nitrozellulose durch Kochen mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd gebildeten Nitrats.

Ferner ist auch die Kjeldahl-Methode (s. S. 302) für die Bestimmung des Stickstoffs in Nitrozellulose und anderen Sprengstoffen nutzbar gemacht worden, indem Chenel³⁾ die Modifikation von Jodlbauer vorgeschlagen hat. Sie soll nach Lunge und Weintraub zwar gute Ergebnisse liefern, aber umständlich sein.

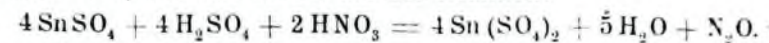
Schließlich sind auch die Methoden zur unmittelbaren Bestimmung der Salpetersäure brauchbar. Hierher gehört:

Die gravimetrische Bestimmung mit Nitron, die bereits unter „Natriumnitrat“ (S. 85) beschrieben ist. Für Nitrozellulose wird sie nach Busch und Schneider wie folgt ausgeführt:

Etwa 0,2 g Nitrozellulose werden mit 5 cm³ 30%iger Natronlauge und 10 cm³ 3%igem Wasserstoffperoxyd erst vorsichtig erwärmt und dann einige Minuten gekocht. Dann fügt man noch 40 cm³ Wasser und 10 cm³ Peroxydlösung zu und läßt in die auf 50° erwärmte Flüssigkeit mit Hilfe einer Pipette 40 cm³ 5%ige Schwefelsäure am Boden des Gefäßes einlaufen. Man erwärmt nun auf 80°, versetzt mit 12 cm³ Nitronazetatlösung und verfährt wie bei Natronalpeter angegeben.

Die Methode hat vor den anderen den Vorteil, daß die Bestimmung ohne besonderen Apparat vorgenommen werden kann und wenig Zeit in Anspruch nimmt.

Weiter kann die Stickstoffbestimmung auch nach dem von Bronnert⁴⁾ angegebenen Verfahren durch direkte Titrierung des Salpetersäurerestes mit n/10-Zinnsulfatlösung in Schwefelsäure unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator vorgenommen werden. Die Methode beruht auf der Reaktion:



Sie soll nach Wildt⁵⁾ hinreichend genau sein.

¹⁾ Z. angew. Chem. 41, 407 (1928).

²⁾ Bull. soc. chim [4] 45, 463 (1929).

³⁾ Mém. poudr. salp. 8, I, 45 (1895/96).

⁴⁾ Bull. soc. ind. Mulhouse 80, 254 (1910).

⁵⁾ Ebenda 80, 259 (1910).



Archivo
Nacional
de Chile

Nach Dufay¹⁾ reduziert man dagegen die Salpetersäuregruppe mit Ferroazetat in wäßriger Lösung zu Ammoniak, destilliert über und bestimmt das Ammoniak als Ammonchloroplatinat oder durch Titrieren.

Carron²⁾ bestimmt den Gesamtstickstoff durch Einwirkung von Formaldehyd auf das mit Natronlauge oder Schwefelsäure verseifte Produkt.

C. Chemische Beständigkeit (Stabilität)

Die wichtigste Untersuchung der Nitrozellulose ist die Prüfung auf chemische Beständigkeit (Stabilität). Durch diese Prüfung soll festgestellt werden, ob die Nitrozellulose den bei längerer Lagerung, sei es als solche, sei es in der Form der fertigen Sprengstoffe an sie herantretenden äußeren Einflüssen, insbesondere der Temperatur, in genügendem Maße zu widerstehen vermag, ohne in merkbare Zersetzung überzugehen.

Eine derartige Prüfung ist um so nötiger, als die Nitrozellulose, wie auch die anderen organischen Nitrate (Nitroglycerin usw.) chemisch verhältnismäßig unbeständige Stoffe sind, die sich auch in reinstem Zustand in einer fortschreitenden Zersetzung befinden. Diese Zersetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur nur so langsam vor sich, daß sie praktisch nicht in Erscheinung tritt. Geringe bei der Herstellung entstandene und infolge ungenügenden Waschens zurückgebliebene Verunreinigungen der Nitrozellulose, von denen neben den bei Kast, Spreng- und Zündstoffe, S. 186, angegebenen alkohollöslichen Stoffen nach Berl Zellulosesulfonitraten, Ester der salpetrigen Säure und Verbindungen der stark abgebauten Zellulose, nach Schrimppf Salpetersäureester der Oxyzellulose in Frage kommen, können diesen Vorgang, der durch die Zersetzungsprodukte (Stickoxyde) stark beschleunigt wird, einleiten (s. S. 256), und es bieten die Reinheit der Rohstoffe und die sorgfältigste Herstellung nicht immer eine Gewähr für die Beständigkeit des erhaltenen Produktes. Es spielen bei der Fabrikation in vielen Fällen Einflüsse der Örtlichkeit (Beschaffenheit des Waschwassers usw.), sowie Einflüsse unbekannter Natur eine Rolle. Von größter Wichtigkeit ist insbesondere das Waschverfahren, weshalb auch eine Reihe von Vorschlägen für seine Verbesserung gemacht worden sind. Durch das Waschverfahren werden der Nitrozellulose manchmal Stoffe zugeführt, die auf die spätere Prüfung von Einfluß sind (Soda, Kalk, Sublimat usw.).

¹⁾ Chem. news 106, 211 (1912).

²⁾ Le caoutch. et la guttap. 16, 10014 (1919).

Da die Zersetzungsreaktion exothermer Natur ist, wird durch sie eine Temperatursteigerung hervorgerufen, die nach den Gesetzen der chemischen Dynamik um so eher zur Explosion führen muß, je weniger die Möglichkeit vorhanden ist, die erzeugte Wärme abzuleiten. Diese Möglichkeit fehlt bei Nitrozellulose insbesondere aus dem Grunde, weil sie eine nur sehr geringe Leitfähigkeit für Wärme besitzt und weil ein Wärmeverbrauch durch Änderung des Aggregatzustandes (Schmelzen und Verdampfen) nicht eintritt. Je schneller nun die freiwillige Zersetzung bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, oder je größer die in Zersetzung befindliche Menge ist, desto näher liegt die Gefahr einer Selbstentzündung und Explosion. Es ist daher eine der Hauptbedingungen für die Brauchbarkeit eines Sprengstoffs, daß bei den durch die klimatischen Verhältnisse bedingten Einflüssen (erhöhte Temperatur, Feuchtigkeit, Luftbeschaffenheit) die Zersetzung noch nicht so rasch fortschreitet, daß eine Wärmeanreicherung innerhalb des Sprengstoffs stattfinden kann.

Man kann daher auch wohl sagen, daß unter Wasser gelagerte Nitrozellulose und Pulver unbegrenzt haltbar sind, da hier die Wärmeanreicherung als Bedingung für die Zersetzung nicht gegeben ist.

Die Beständigkeitsprüfung gewinnt nach dem oben Gesagten für die Nitrozellulose erhöhte Bedeutung, um so mehr, als diese ein Körper von kompliziertem organischem Aufbau ist, der sich nur auf mechanischem Wege in feinzerteilten Zustand überführen und im Gegensatz zu anderen organischen Nitraten (Nitroglycerin) sehr schwer durch Auswaschen von seinen Verunreinigungen befreien läßt.

Die Wichtigkeit einer derartigen Untersuchung ist für die Nitrozellulose der Sprengstoffe ohne weiteres einleuchtend, und ebenso hat man im Laufe der Zeit aus verschiedenen Vorkommnissen gelernt, auch der Stabilität des für Zelluloid verwendeten Produktes erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Aber auch für die Nitrozellulose der de Chardonnet-Kunstseide ist die Beständigkeitsprüfung von großem Nutzen, da damit am besten die chemische Reinheit und Gleichmäßigkeit beurteilt werden kann.

Das äußere Kennzeichen unbeständiger Nitrozellulose ist das Auftreten saurer Produkte. Diese lassen sich jedoch mit den üblichen Methoden, z. B. durch Titrieren erst nachweisen, wenn die Zersetzung schon sehr weit fortgeschritten ist. Man hat dieses Verhalten dadurch zu erklären versucht, daß man zwischen „latenter“ und „freier“ Säure unterschied, von denen nur die letztere nachweisbar ist. Trotzdem ist es vielfach üblich, eine Vorprüfung eingelagerter



Archivo
Nacional
de Chile

Nitrozellulose oder der daraus hergestellten Zündladungen auf Säure derart vorzunehmen, daß man einen Streifen angefeuchteten blauen Lackmuspapiers auf die Oberfläche der Preßkörper (auch aus Tonit usw.) aufdrückt¹⁾. Zur Prüfung auf Säure verfährt man nach Sch w a r z²⁾ folgendermaßen: Ein großes Becherglas mit destilliertem Wasser wird mit Phenolphthalein und einem Tropfen n/10-Natronlauge versetzt, so daß gerade Rosafärbung eintritt, die beim Stehen an der Luft bestehen bleibt. Bringt man nun die zu untersuchende Nitrozellulose in die Flüssigkeit, so soll die Färbung bestehen bleiben oder wenigstens erst nach Minuten verschwinden. Hält die Nitrozellulose die Probe nicht aus, so kann sie nicht als beständig angesprochen werden.

Es sind im Laufe der Zeit eine Reihe von Methoden für die Beständigkeitsprüfung vorgeschlagen worden, die alle darauf hinauslaufen, daß die Nitrozellulose einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird zu dem Zwecke, die bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig vor sich gehenden chemischen Veränderungen derart zu beschleunigen, daß die Erscheinungen unmittelbar beobachtet und mit üblichen Hilfsmitteln gemessen werden können.

I. Verpuffungstemperatur (Entzündungs-, Entflammungstemperatur)

Eine einfache Methode zur Feststellung, ob ein Sprengstoff mehr oder weniger leicht zur Zersetzung neigt, ist die Bestimmung der Verpuffungstemperatur, d. h. derjenigen Temperatur, bei der die Zersetzung unter sichtbarer Flammenerscheinung bzw. hörbarer Verpuffung vor sich geht.

Nach Berthelot entspricht diese Temperatur dem Minimum an Arbeit, das nötig ist, um die Reaktion, die bei der Explosion vor sich geht, einzuleiten, während van't Hoff die Entzündungstemperatur als diejenige Temperatur kennzeichnet, bei welcher der durch Leitung usw. verursachte Wärmeverlust durch die in derselben Zeit bei der chemischen Umwandlung vor sich gehende Wärmeentwicklung ausgeglichen wird. Beide Definitionen besagen aber nichts anderes, als daß zur Herbeiführung der Entzündung um so weniger Wärme von außen zugeführt werden muß, und daß somit die Entzündung um so eher eintritt, je mehr Wärme der Zersetzungsprozess selbst liefert, d. h. je mehr der Zersetzungsprozess bereits bei gewöhnlicher Temperatur beschleunigt ist.

Der exakten Bestimmung der Verpuffungstemperatur stehen gewisse Schwierigkeiten im Wege, die besonders darin be-

¹⁾ Für Großbritannien vgl. Regulations for army ordnance services, Part II, London 1914.

²⁾ A. a. O.

stehen, daß je nach den gewählten Bedingungen (Art des verwendeten Apparats und der Erhitzung) und je nach den Eigenschaften des Sprengstoffes die in der Zeiteinheit zugeführte und durch Leitung, Strahlung, Änderung des Aggregatzustandes usw. abgegebene Wärmemenge wechselt. Wird somit die Bestimmung der Verpuffungstemperatur nach verschiedenen Methoden ausgeführt, so erhält man auch verschiedene Werte und es ist nicht angängig, die erhaltenen Werte miteinander zu vergleichen.

In Deutschland wird die Bestimmung folgendermaßen ausgeführt: 0,1 g getrocknete Nitrozellulose wird in ein Reagenzglas von 125 mm Höhe, 15 mm lichter Weite und 0,5 mm Wandstärke gebracht, das sich in einem auf 100° erwärmten, mit einer Rührvorrichtung und einem Thermometer versehenen Öl- oder Paraffinbad aus Kupferblech befindet (Abb. 17). Es ist dabei zu beachten, daß das Reagenzglas immer bis zu einer bestimmten Tiefe (45 mm) in das Ölbad eintaucht und gleichmäßig (40 mm) über den Deckel des Ölbadades herausragt. Die Mitte des Thermometergefäßes soll sich in gleicher Höhe mit dem Boden des Reagenzglases befinden. Die Temperatur des Bades wird dann langsam und gleichmäßig derart gesteigert, daß sie in jeder Minute um 5° steigt. Die Temperatur, bei der die Nitrozellulose verpufft, wird notiert. Die Prüfung wird mehrmals ausgeführt.

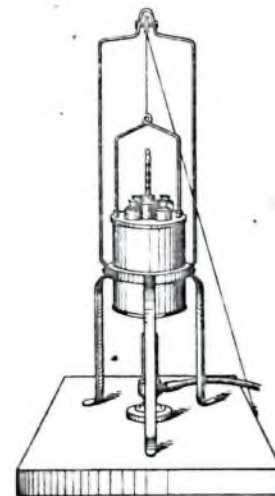


Abb. 17
Apparat zur Bestimmung
der Verpuffungstemperatur

Die Methode ist sowohl bei der deutschen Heeresverwaltung zur Abnahmeuntersuchung als auch für die Ausgangsstoffe der zur Beförderung auf deutschen Eisenbahnen zugelassenen rauchschwachen gelatinisierten Nitrozellulosepulver und nitroglyzerinhaltigen Nitrozellulosepulver vorgeschrieben. Ähnlich ist die Prüfung in den Niederlanden.

Die Verpuffung soll (bei 3 Proben) nicht unter 180° stattfinden. Reine Nitrozellulose mit etwa 11,5 bis 13,3 % Stickstoff verpufft bei 184 bis 187°. Die nicht gepülpte, bekanntermaßen unstabilere Nitrozellulose hat einen niedrigeren Verpuffungspunkt; bei sehr unstabilen (sauren) Wollen kann die Verpuffungstemperatur auf 120 bis 125° heruntergehen. Während der Erhitzung muß die vor-



Archivo
Nacional
de Chile

geschriebene Temperatursteigerung scharf eingehalten werden; bei langsamerer Erhitzung erhält man niedrigere, bei schnellerer Erhitzung höhere, ungleichmäßigere Temperaturwerte. Genaue Untersuchungen über den Einfluß der Erhitzungsdauer mit der beschriebenen Methode hat Finzi¹⁾ angestellt, der im übrigen die oben angegebenen Werte erhält. Auch die Menge des verwendeten Sprengstoffs spielt eine Rolle, insofern als durch Anwendung einer geringeren Menge die Temperatur höher gefunden wird.

In den Vereinigten Staaten wird nach Sy ein ähnlicher Apparat wie in Deutschland benutzt. Die verwendeten Röhren sind jedoch von größeren Abmessungen (etwa 190 mm Länge, 30 mm äußerer Durchmesser, 1 mm Wandstärke) und werden beim Versuch verkorkt. Für Schießwolle ist dabei eine Verpuffungstemperatur von 186° vorgeschrieben.

In den meisten Ländern gilt 180° als Verpuffungsgrenze für Nitrozellulose.

Über andere Methoden vgl. S. 341 ff. (Sprengmittel).

Feinere Unterschiede in der chemischen Beständigkeit lassen sich durch die Verpuffungsprobe nicht erkennen.

Zur Verbesserung der Beständigkeitsprüfung mit Hilfe der Verpuffungstemperatur ist wiederholt der Vorschlag gemacht worden, nicht die Verpuffungstemperatur selbst, sondern die Zeit zu bestimmen, innerhalb welcher die Verpuffung beim Erhitzen auf verschieden hohe, in der Nähe (oberhalb und unterhalb) des Verpuffungspunktes liegende Temperaturen eintritt. Es reicht jedoch auch diese Abänderung zur Feststellung feinerer Unterschiede nicht aus. Die Prüfung kann aber zur genaueren Ermittlung des Verpuffungspunktes bei verschiedenartigen Sprengstoffen verwendet werden.

Genauere Untersuchungen über diese Art der Stabilitätsprüfung hat Weber²⁾ angestellt. Er hält es für erforderlich, daß man die Verpuffungszeit bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 160 und 200°) feststellt, die Werte in ein Koordinatensystem einträgt und aus dem Verlauf der Kurve, die durch eine Biegung zwischen 160 und 180° gekennzeichnet ist, auf die Stabilität einen Schluß zieht (s. S. 307).

Durch Änderung des atmosphärischen Druckes wird die Verpuffungstemperatur der Schießwolle nur wenig beeinflusst. Im Vakuum erhöht sich die Verpuffungstemperatur um 2° C.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 39, I, 549 (1909).

²⁾ J. ind. eng. chem. 5, 641 (1913).

II. Stabilitätsprüfungsmethoden

Die eigentlichen Stabilitätsprüfungsmethoden lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Bei der einen wird die Zeit festgestellt, innerhalb welcher das erste Auftreten von Zersetzungsprodukten zu beobachten ist, bei der anderen wird der durch die erhöhte Temperatur beschleunigte Zersetzungs Vorgang während einer bestimmten Zeit verfolgt. Die erste Gruppe hat einerseits nur qualitativen und deshalb bedingten Wert; andererseits ist sie gewissen störenden äußeren Einflüssen unterworfen, die ihr Ergebnis häufig zweifelhaft erscheinen lassen; die letztere Gruppe bildet dagegen die Grundlage für eine Reihe von quantitativen Prüfungsmethoden und ist daher von ungleich größerer Bedeutung. Es ist zu einer einwandfreien Beurteilung der Beständigkeit durchaus notwendig, daß man das Fortschreiten der Zersetzung verfolgen kann, da die Möglichkeit besteht, daß eine anfangs eingetretene Zersetzung nach einiger Zeit zum Stillstand kommt.

Qualitative Stabilitätsprüfmethoden

Die qualitativen Stabilitätsprüfverfahren unterscheiden sich voneinander dadurch, daß die eingetretene Zersetzung entweder mittels empfindlicher Indikatoren oder durch Augenschein festgestellt wird.

1. **Abel-Test.** Die älteste Methode, der sogenannte Abel- oder Wärme-Test, beruht darauf, daß die bei Erhitzen auf höhere Temperatur aus der Nitrozellulose abgespaltenen Stickoxyde mit Hilfe eines mit Jodid-Stärke getränkten Reagenzpapiers nachgewiesen werden.

In England wird zum Nachweis Jodkaliumstärke-, in Deutschland dagegen das empfindlichere Jodzinkstärkepapier benutzt.

In Deutschland ist für die Ausführung der Jodzinkstärkeprüfung folgende Vorschrift maßgebend:

1 g Nitrozellulose von höchstens 0,5% Feuchtigkeit, die in einer besonderen, bei 80° getrockneten Probe bestimmt wurde, wird in ein Reagenzglas von 125 mm Länge und 16 mm Weite gegeben und durch Aufstoßen des Glases auf 30 bis 40 mm Schichthöhe gebracht. Das Glas wird mit einem Kork, durch den ein Glasstab geführt ist, verschlossen. Am unteren Ende des Glasstabes ist mit Hilfe eines angeschmolzenen hakenförmig umgebogenen Platindrahts ein 12 mm breiter und 25 mm langer Streifen von Jodzinkstärkepapier so angehängt, daß der untere Rand etwa 20 mm von der Nitrozellulose entfernt ist. Die untere Hälfte des Papiers wird mit Glycerin-Wasser (1 : 10) befeuchtet. Nun wird das Reagenzglas in ein Wasserbad von 80° etwa 90 mm tief eingetaucht und die Zeit notiert, innerhalb der an der Grenze der nassen und trockenen Hälfte des Papiers ein



Archivo
Nacional
de Chile

deutlicher blauer oder violetter Streifen auftritt. Diese Färbung darf erst nach 10 Min. eintreten.

Das Jodzinkstärkepapier bereitet man, indem man 4 g Weizenstärke mit wenig Wasser zerreibt und die entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 20 g reinem Zinkchlorid in 100 cm³ Wasser zufügt. Unter Ergänzung des verdampfenden Wassers erhitzt man, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist, wozu etwa 2 Stunden erforderlich sind. Man verdünnt mit Wasser, setzt 2 g frisch bereitetes Zinkjodid zu, füllt zum Liter auf und filtriert. Die Filtration geht langsam vonstatten, aber man erhält eine fast klare, schwach opalisierende Flüssigkeit, die, in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt. Die Jodzinkstärkelösung darf, mit dem 50fachen Volumen Wasser versetzt, sich mit verd. Schwefelsäure (1 : 3) nicht bläuen, soll aber auf Zusatz eines Tropfens n/10-Jodlösung intensiv blau gefärbt werden. In die Jodzinkstärkelösung taucht man Blätter von schwedischem Filtrierpapier 1 Min. lang ein, trocknet sie in einem von Säuredämpfen freien Raum und zerschneidet, nachdem die Ränder entfernt sind, in die erforderlichen Streifen, die man in einer dunklen Glasstöpselflasche aufbewahrt.

Ähnlich wird die Prüfung in den Niederlanden bei einer Grenzzeit von 20 Min. ausgeführt.

Der eigentliche von A. Dupré¹⁾ ausgearbeitete sogenannte „Abel-Test“, in England „Heat-Test“ genannt, weicht in manchen Punkten von der deutschen Methode ab. Auf seine Ausführung wird in England noch großer Wert gelegt, außerdem spielt er bei der Beurteilung von Sprengstoffen eine gewisse Rolle, weshalb er im folgenden, trotz einer Reihe von Mängeln, die ihm anhaften, eingehend besprochen werden soll. Es wurden in England durch eine besondere Kommission²⁾ genaue Bestimmungen über seine Ausführung ausgearbeitet.

Der erforderliche Apparat besteht aus einem Wasserbad, einem Kupfergefäß A (Abb. 18) von etwa 20 cm Durchmesser mit einer Öffnung von etwa 13 cm; das Bad ist mit Wasser bis zu etwa 6 mm vom Rande gefüllt. Es trägt einen Deckel B von Kupferblech von etwa 15 cm Durchmesser. Das Bad wird durch heißes Wasser nach besonderer Einrichtung oder durch einen Argandbrenner geheizt.

¹⁾ Ann. Rep. Insp. Expl. 32, 6 (1907); Treatise on service explosives, p. 128. London 1907.

²⁾ Vgl. First Rep. of the Departm. Committee on the Heat Test as applied to explosives, London 1914 und Marshall, Explosives, p. 644. London 1917.

Im letzteren Falle steht das Bad auf einem 35 cm hohen Dreifuß C, der mit einem Mantel aus dünnem Weiß- oder Kupferblech D umgeben ist. Innerhalb des letzteren befindet sich der Brenner E mit kupfernem Schornstein. Der Deckel B ist mit 7 Löchern versehen, wovon eines zur Aufnahme des Thermometers, 6 zur Aufnahme der die Schießwolle enthaltenden Probegläser dienen. Um die Löcher herum sind an der Unterseite des Deckels gekreuzte Kupferdrähte befestigt, die die Gläser und das Thermometer in bestimmter Lage festhalten.

Die Probegläser aus bleifreiem Glas von etwa 13,5 cm Länge und von solchem Durchmesser, daß sie 20 bis 22 cm³ Wasser fassen, wenn sie bis zu einer Höhe von 127 mm gefüllt sind, besitzen 3 Marken, eine für die Tiefe des Stopfens in 122 mm, eine weitere für die Lage des Trennungstreifens zwischen dem feuchten und trockenen Teil des Probepapiers in 92 mm und eine dritte in 76 mm vom Boden, die nach dem Einsetzen des Glases mit dem oberen Rande des Deckels abzuschneiden soll.

In die Probegläser werden passende Gummistopfen mit einer engen, durch die Mitte führenden Glasröhre eingesetzt, die entweder zu einem Haken ausgezogen ist oder in einen Platindrahhaken endigt. Weiterhin sind erforderlich ein Thermometer von 0 bis 100° und eine genaue Uhr.

An Materialien werden gebraucht:

Probepapier, das wie folgt bereitet wird: 30 g weiße, mit kaltem Wasser gewaschene Maisstärke werden zu 220 cm³ kochendem destilliertem Wasser gegeben; die Mischung wird umgerührt und 5 Min. lang im gelinden Sieden erhalten. Außerdem wird 1 g reines, aus Alkohol umkristallisiertes Jodkalium in 250 cm³ frisch destilliertem Wasser aufgelöst. Die zwei Lösungen werden sorgfältig gemischt, worauf man die Mischung in einem dunklen Zimmer über Nacht stehen läßt. Am folgenden Tage gießt man die klare Flüssigkeit vorsichtig ab und benutzt sie sofort zum Tränken des Papiers.

Das Papier soll aus reinsten Baumwollzellulose bestehen und eine bestimmte Dicke und Kupferzahl (nicht über 1,25) zeigen. Man verwendet Blätter von 50 cm Länge und 15 cm Breite und taucht diese bis auf einen Streifen von 3 cm in die Lösung ein, streift

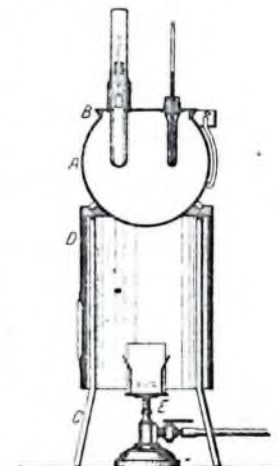


Abb. 18
Apparat für den Abel-Test



Archivo
Nacional
de Chile

beiderseits mit einem Glasstab ab und hängt sie an dem nicht getränkten Streifen in einem dunklen Zimmer zum Trocknen auf.

Nach Abschneiden der beiden Enden werden die Streifen in gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

Die Abmessungen der verwendeten Probestreifen betragen 10×20 mm. Das Papier darf niemals mit den Händen, sondern bei der Bereitung nur mit reinen Baumwollhandschuhen, bei der Ausführung der Prüfung nur mit einer Pinzette berührt werden.

Wenn das Papier frisch bereitet ist und sich in gutem Zustand befindet, erzeugt ein auf das Papier gebrachter Tropfen verd. Essigsäure keine Färbung. Im Laufe der Zeit jedoch, und zwar um so früher, je intensiver das Papier dem Licht ausgesetzt war, wird ein Tropfen Säure eine braune oder bläuliche Färbung erzeugen. Sobald dies der Fall ist, muß das Papier verworfen werden. Nach der Bereitung soll das Papier 1 Monat lang im Dunkeln aufbewahrt werden, bevor es in Gebrauch genommen wird.

Normalfarbepapier. 0,48 g gelber Ocker, 0,2 g Umbra und 5 g weißes arabisches Gummi werden in einem Achatmörser fein zerrieben und mit 100 cm^3 Wasser versetzt. Man schüttelt um, bis das Gummi gelöst ist, und läßt 1 Stunde stehen; dann zieht man auf reinem Filtrierpapier mit Hilfe einer Zeichenfeder Linien auf. Nach dem Trocknen der so hergestellten Marken wird das Papier in Streifen von derselben Größe wie das oben beschriebene Probepapier geschnitten, derart, daß jedes Stück eine braune Querlinie von 0,5 bis 1 mm Breite nahe der Mitte hat.

Die Prüfung der Nitrozellulose wird folgendermaßen ausgeführt:

Ist die zu untersuchende Probe naß, so wird sie zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier gut abgepreßt und durch ein Sieb gerieben. Dann werden 5 g in einer Aluminiumschale im Wassertrockenschrank bei einer Temperatur, die möglichst genau bei $48,9^\circ$ liegt, getrocknet. Die Probe läßt man 15 Min. im Trockenschrank, dann wird sie nochmals durchgeseiht und darauf 4 Stunden lang der Zimmerluft ausgesetzt. 1,3 g der so vorbereiteten Probe werden in die Probegläser gebracht und mit einem Glasstab so weit zusammengedrückt, daß die Proben eine Schichthöhe von nicht mehr als 3 cm haben. Ein Probepapier wird an dem Haken des Glasstabes befestigt und die obere Hälfte mit einer Mischung von destilliertem Wasser und reinem Glycerin (1 : 1) befeuchtet. Die Proberöhre wird dann in das Bad von $76,7^\circ \text{C}$ eingesetzt. Zum Abschluß des Lichtes wird während der Prüfung eine oben geschlossene Papierröhre übergestülpt, die erst kurz vor Ablauf der zulässigen Probezeit zur Beobachtung abgehoben wird. Die Prüfung ist beendet, wenn die

schwache braune Linie, die an der Grenzlinie zwischen dem trockenen und feuchten Teil des Papiers erscheint, in der Färbung der braunen Linie des Normalfarbepapiers gleicht.

Die Zeit bis zum Auftreten der Normalfärbung muß mindestens 10 Min. betragen, sonst wird das Muster nicht als genügend beständig betrachtet.

In fast gleicher Weise wird die Prüfung in den Vereinigten Staaten bei $65,5^\circ \text{C}$ (Testzeit = 40 Min.) ausgeführt, und ebenso ist die französische Prüfungsmethode der englischen ganz ähnlich.

In Italien und Belgien wird die Prüfung ebenso ausgeführt; in Spanien wird Chlor-Jodzinkstärke und eine Erhitzungstemperatur von 80° angewandt, die Färbung des Streifens muß dabei ausgesprochen bläulich sein.

Der Jod-Test zeigt nach Lenz und Metz¹⁾ nur die ersten Spuren von Zersetzungsprodukten an, ohne daß er über den weiteren Verlauf des Zersetzungs Vorganges, dessen Kenntnis zur Beurteilung der Stabilität unentbehrlich ist, Aufschluß gibt. Er sagt auch nicht aus, ob die Zersetzungsprodukte von der Nitrozellulose selbst oder nur von geringen, leicht zersetzlichen, im übrigen aber unschädlichen Verunreinigungen herrühren; er ist daher mehr eine Reinheits- als eine Beständigkeitsprüfung, und von diesem Gesichtspunkte aus (namentlich in der genau ausgearbeiteten englischen Form) zwar recht brauchbar, aber allein nicht maßgebend.

Die Prüfung — namentlich in der deutschen Ausführung, die noch mit $0,00011 \text{ mg}$ salpetriger Säure einen erkennbaren Streifen gibt — ist äußerst empfindlich und wird nicht nur von der Vorbehandlung der Nitrozellulose (Art und Dauer des Trocknens), sondern auch von den verwendeten Materialien und von gewissen, in der Nitrozellulose und den daraus gefertigten Sprengstoffen mitunter enthaltenen Substanzen (Quecksilber, Anilin, Diphenylamin, Alkohol, Äther, Azeton, Wasser, Oxydationsmittel u. a.) beeinflusst. Diese Substanzen verhindern das Auftreten des Jodstreifens. Während aber die zuletzt genannten Stoffe zum Teil eine stabilisierende Wirkung haben, indem sie die Stickoxyde binden, ist dies beim Quecksilber erwiesenermaßen nicht der Fall. Allerdings kann der schädliche Einfluß von metallischem Quecksilber, der auf der Bildung von Jodquecksilber beruht, nach Ballantyne und Macnab²⁾ durch ein Stückchen Metall-, insbesondere Silberblech, das man zugleich mit der Probe in die Prüfröhre einführt, aufgehoben werden. Die Wirkung des Metallblechs ist auf eine Amalgamation zurückzuführen.

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 23, 340 (1928).

²⁾ Arms and Expl. 15, 48, 62 (1907); Engineering 83, 780 (1907).



Archivo
Nacional
de Chile

Nach F. H. und P. V. Dupré¹⁾ übt jedoch das Silber selbst durch Absorption eines Teiles der Stickoxyde eine verschleiende Wirkung aus, was bei Goldfolie nicht der Fall ist. Diese ist aber auch nur bei Nitrozellulose, nicht bei Nitroglycerin anwendbar.

Der Einfluß oxydierender Stoffe kann nach A. Dupré durch eine Schicht Mangandioxyd oder Platinasbest vermieden werden, die man auf eine die Nitrozellulose bedeckende Asbestschicht aufbringt und die allen aktiven Sauerstoff zurückhält, ohne die abgepaltenen Stickoxyde zu verändern.

Über die theoretischen Grundlagen und den quantitativen Wert des Abel-Testes vergleiche man auch die Untersuchungen von Robertson und Smart²⁾.

Nach Lenze und Metz ist der Abel-Test nicht nur stark mit subjektiven Fehlern behaftet, die in der ungenauen Erkennung des Umschlagspunktes liegen, sondern sie wird auch durch die Beleuchtungsverhältnisse während der Ausführung des Testes, die Art der Anfeuchtung des Papiers, dessen Aufbewahrung in braunen Flaschen und den Feuchtigkeitsgehalt der zu prüfenden Sprengstoffe beeinflusst.

2. Guttman- und Spica-Test. Zur Vermeidung der Mißstände des Abel-Testes haben Guttman³⁾ eine mit Glycerin gemischte Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure, G. Spica⁴⁾ Metaphenylendiamin-Chlorhydrat und Moir⁵⁾ Sulfanilsäure mit α -Naphthylamin als Indikator vorgeschlagen, doch stehen der Ausführung dieser Prüfmethode andere Schwierigkeiten im Wege. Diese bestehen bei dem Guttman-Test vor allem in der Anwendung der stark schwefelsauren Lösung, die sie für Nitroglycerinverbindungen überhaupt unbrauchbar macht, bei der Prüfung nach Spica und jedenfalls auch nach Moir in der überaus großen Empfindlichkeit des Reagens. Der beim Abel-Test gemachte Einwand, daß nur die ersten Zersetzungsprodukte, nicht aber deren Ursprung angezeigt wird, trifft auch auf diese Prüfungen zu. Beim Guttman-Test ist außerdem die scharfe Erkennung des Endpunktes sehr schwierig (s. S. 309).

3. Methylviolettprobe der du Pont de Nemours-Werke⁶⁾. Diese Prüfungsmethode beruht auf einer Verfärbung von mit Rosanilinazetat-Kristallviolett getränktem Filtrierpapier

¹⁾ Ann. Rep. Insp. Expl. 32, 18 (1907); Arms and Expl. 17, 8 (1909).

²⁾ J. soc. chem. ind. 29, 130 (1910).

³⁾ Z. angew. Chem. 1897, S. 265; 1898, S. 1104; 1900, S. 592.

⁴⁾ Atti Reale Ist. Science 1899, S. 27; Mon. scient. [4] 14, 315 (1900).

⁵⁾ VIII. intern. Kongr. usw. 4, 79. New York 1912.

⁶⁾ Lenze und Metz, a. a. O.

durch das beim Erwärmen des Sprengstoffs auf 135° abgespaltene Stickstoffdioxyd. Für das Verfahren gelten nach den Untersuchungen von Lenze und Metz die gleichen Nachteile wie für den Abel-Test und die Jodzinkstärkeprobe.

4. Verfahren von Egerton. Zur Vermeidung der durch Anwendung des Papiers als Aufsaugungsmittel entstehenden Schwierigkeiten bei den unter 2. genannten Prüfungsmethoden hat Egerton¹⁾ die Anwendung eines Tropfens des α -Naphthylaminreagens, der sich in einem aus zwei Glasplatten hergestellten Nöpfchen im oberen Teil der (verschließbaren) Proberöhre befindet, empfohlen. Die Prüfung wird mit demselben Muster in bestimmten Zeiträumen mehrmals wiederholt. Aus dem Grade der Abnahme der Testzeit soll dann auf die Beständigkeit des Sprengstoffs ein Schluß gezogen werden können, wodurch die Methode einen gewissen quantitativen Wert gewinnt.

5. Thomas-Methode. Die große Empfindlichkeit des Wärme-Testes hat schon frühzeitig zu Versuchen Veranlassung gegeben, die den Ersatz oder wenigstens die Ergänzung dieser Methode durch eine einfache Erhitzungsprüfung zum Zweck hatten. So hat Thomas²⁾, auf eine ältere Methode (siehe unten) zurückgreifend, vorgeschlagen, die Nitrozellulose in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Proberöhre von 15 mm innerem Durchmesser und 160 mm Höhe im Ölbad auf etwa 100° (genauer 94 bis 96° oder auch 99 bis 101°) täglich 8 Stunden lang zu erhitzen. Dabei soll die Nitrozellulose in 3 Tagen keine rotbraunen Dämpfe entwickeln. Diese Methode nimmt viel Zeit in Anspruch, so daß sie wohl eine gute praktische Prüfung (s. S. 261) darstellt, aber für eine rasche Beurteilung der Brauchbarkeit der Nitrozellulose kaum in Frage kommt. Noch mehr trifft dieser Einwand zu, wenn man die Erhitzungstemperatur weiter auf 70 oder gar 50° erniedrigt, um den natürlichen Lagerungsverhältnissen näher zu kommen. Dies ist auch der Grund, weshalb die Probe von Thomas³⁾ außer in den Niederlanden in anderen Ländern kaum Eingang in die Praxis gefunden hat. Man begnügt sich daher jetzt vielfach mit der erwähnten älteren, sogenannten „Deutschen Methode“, der

6. Erhitzungsprüfung bei 132 bzw. 135°. Diese Prüfung muß eine gute Nitrozellulose 5 Stunden lang aushalten, ohne zu explodieren.

Der für diese Prüfung verwendete Erhitzungsapparat ist zuerst von Weeren vorgeschlagen und dann von Schellbach abgeändert worden³⁾. Er stellt im wesentlichen ein Erhitzungsbad dar,

¹⁾ J. soc. chem. Ind. 32, 331 (1913).

²⁾ Z. angew. Chem. 1898, S. 1027.

³⁾ Vgl. Hess, Mitt. Art. u. Geniew. 15, 203 (1884).



Archivo
Nacional
de Chile

das mit Hilfe konstant siedender Flüssigkeiten oder eines Thermoregulators auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden kann und ist mit kupfernen Einsatzröhren versehen, in die mit dem Sprengstoff beschickte Proberöhren eingesetzt werden. Diese Methode ist heute allgemein üblich, sie wird in Deutschland folgendermaßen ausgeführt:

2,5 g Nitrozellulose werden in ein Glasrohr von 350 mm Länge, 16 mm innerer und 19 mm äußerer Weite gebracht, das mit einem kleinen überfallenden Gläschen verschlossen wird. Das Rohr wird in das mit Amylalkohol (Siedep. 132° C) beschickte Metallgefäß eingesetzt. Der Apparat¹⁾ besitzt zu diesem Zwecke mehrere kupferne Einsatzröhren und ist mit einem Kugelkühler versehen. Man baut ihn zweckmäßig zum Schutze des Beobachters in einen Kasten aus Holz oder Eisenblech ein, der ein Doppelfenster aus starken Glascheiben besitzt.

Geringe Schwankungen in den Abmessungen der Erhitzungsröhren sind belanglos. Die Beobachtung kann gegen einen weißen Schirm erfolgen.

In Österreich wurde die Prüfung zum Teil derart ausgeführt, daß 3 g der feuchten Nitrozellulose (mit 20% Wassergehalt) in das lose bedeckte Glasrohr eingewogen wurden, das konstant auf 130° erhitzt wurde.

Taylor²⁾ schlägt vor, die Zersetzungstemperatur an einem langen Thermometer zu messen, das in die Röhre selbst eingesetzt ist und dessen Quecksilbergefaß sich in der festgestopften Nitrozellulose (4,5 g) befindet.

Beim Erhitzen der Proben — es werden zur Kontrolle mehrere nebeneinander geprüft — beobachtet man das Erscheinen der braunroten Dämpfe von Stickstoffdioxid und eventuell eine auftretende Explosion. Man kann auch 25 mm über dem Sprengstoff in der Prüfröhre einen Streifen blaues Lackmuspapier anbringen und als erstes Stadium der Zersetzung das Auftreten saurer Dämpfe beobachten. Nach Sy verlangt die Regierung der Vereinigten Staaten, daß bei diesem in Röhren von etwa 290 mm Länge und 14 mm lichter Weite vorgenommenen sogenannten „Deutschen 135°-Test“ (Siedeflüssigkeit p-Xylol) die Rötung des Lackmuspapiers erst nach 30 Min. und die roten Dämpfe erst nach 45 Min. sich zeigen dürfen; eine Explosion darf nicht vor Ablauf von 5 Stunden eintreten. Auch in Spanien ist diese Methode im Gebrauch, ebenso in den Niederlanden.

¹⁾ Vgl. Chem.-Ztg. 16, 615 (1892); Böckmann, Die explosiven Stoffe, S. 218. Wien, Pest, Leipzig 1895.

²⁾ J. ind. eng. chem. 16, 1185 (1924).

In Österreich beträgt die Mindestzeit für das Auftreten roter Dämpfe nach der oben angegebenen Ausführung 1 Stunde.

Mit dieser Wärmeprobe gewinnt man rasch einen Einblick in den eigentlichen Zersetzungsverlauf der Nitrozellulose. Sie bedeutet also gegenüber dem Wärme-Test einen Fortschritt. Das eigentliche Kriterium ist jedenfalls das zweite Stadium, das Auftreten der roten Dämpfe; doch ist gerade diese Beobachtung mit Schwierigkeiten verknüpft, da sich der fragliche Zeitpunkt nicht scharf feststellen läßt.

Die deutsche Eisenbahnverkehrsordnung schreibt als Stabilitätsprüfung für Nitrozellulose als Sprengmittel ebenfalls eine Prüfung bei 132° vor. Die Beständigkeit ist ausreichend, wenn innerhalb einer halben Stunde keine nitrosen Gase abgespalten werden.

7. Vieille-Test. Schließlich gehört hierher der französische Vieille-Test¹⁾: Man erwärmt 2,5 g Nitrozellulose von 1 bis 1,5 % Feuchtigkeit in einem verschlossenen Probeglas auf 108,5° so lange, bis ein Stück in das Glas eingehängtes blaues Lackmuspapier sich rot färbt. Die Erhitzung geschieht in einem doppelwandigen Heizofen, dessen Füllung (Glyzerin) auf 110° erwärmt wird. Diese Prüfung wird in Frankreich hauptsächlich für Pulver angewandt.

Nach Vieille kann man damit die Grenze feststellen, bis zu welcher eine gleichmäßige Zersetzung vor sich geht und von der ab die Zersetzung heftiger wird. Dagegen zeigt sie nicht den Anfang und auch nicht den Grad der Verschlechterung des Sprengstoffes an.

In Spanien soll Nitrozellulose (nach Jacqué) nach dem Vieille-Test geprüft 25 bis 30 Stunden, in Rußland 6 Stunden bei 106,5°, in den Vereinigten Staaten (nach Sy) bei unterbrochener Erhitzung 10 Stunden aushalten.

Über die Brauchbarkeit des Vieille-Testes äußert sich Sy in dem Sinne, daß er nur bei ganz guten oder ganz schlechten Sprengstoffen brauchbare Werte gibt und daß Unterschiede dadurch auftreten, daß sich der Verschuß der Gläser nicht gleichmäßig dicht herstellen läßt. Nach Versuchen von Boitscheff²⁾ gibt der Vieille-Test oft schlechte Ergebnisse.

8. Kolorimetrische Methoden. An die genannten qualitativen Methoden lehnen sich eine Reihe anderer an, die hier kurz erwähnt werden mögen. Sie bilden alle eine Vereinigung der reinen Wärmeprüfung mit der Beobachtung einzelner Zersetzungsstadien und damit einen Übergang zu den quantitativen Methoden.

¹⁾ Réglements de réception des nitrocelluloses et poudres dans les poudreries françaises; vgl. auch Aspinwall, Sy a. a. O.

²⁾ Diplomarbeit Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg 1927.



Archivo
Nacional
de Chile

Hess¹⁾ leitet einen Luftstrom über die auf 70° erhitze Nitrozellulose in eine verd. Jodzinkstärkelösung und beobachtet stufenweise die Zunahme der Färbung. Hoitsema²⁾ wendet statt Luft Kohlensäure und statt Jodzinkstärke die Guttmanische Diphenylaminlösung an, indem er zugleich die Erhitzungstemperatur sprunghaft so lange erniedrigt, bis er den Punkt erreicht, bei dem keine Farbreaktion mehr eintritt. Im früheren Preußischen Militärversuchsammt³⁾ war dagegen eine Methode im Gebrauch, bei der die Probe im siedenden Wasserbad unter Durchleiten von kohlensäurefreier Luft erhitzt wurde. Die innerhalb von 2 Stunden abgespaltenen Stickstoffoxyde wurden in 1%iger Kalilauge aufgefangen und kolorimetrisch mit m-Phenylendiamin bestimmt.

Eine ganz ähnliche Methode empfiehlt Baschieri⁴⁾ zur Betriebskontrolle. Er erhitzt die Nitrozellulose im Ölbad auf 135° und fängt die Gase entweder in titriertem Alkali oder in Wasser auf, in dem die Salpetersäure durch titrierte Indigolösung bestimmt wird.

Diese Verfahren sind jedoch alle nicht viel genauer als die entsprechenden Proben mit Reagenzpapier.

Quantitative Stabilitätsprüfmethoden

Die qualitativen Stabilitätsmethoden leiden, wie oben ausgeführt wurde, vorwiegend an zwei Hauptfehlern, die darin bestehen, daß sie äußeren Einflüssen gegenüber zu empfindlich sind und den charakteristischen Zeitpunkt der Zersetzung nicht scharf erkennen lassen, so daß die Ergebnisse der Prüfung von der individuellen Auffassung des Beobachters beeinflußt sind. Außerdem geben sie keinen Aufschluß über die Geschwindigkeit, mit der die Zersetzung der Nitrozellulose vor sich geht. Diesen Mängeln konnte nur eine auf quantitativer Grundlage aufgebaute, den Zersetzungsverlauf der Nitrozellulose bei hohen Temperaturen verfolgende Prüfung abhelfen.

1. **Methode von Will.** Zuerst ist eine von Will⁵⁾ ausgearbeitete quantitative Stabilitätsprüfung bekannt geworden. Die

¹⁾ Mitt. Art. u. Geniew. 10, 349 (1879).

²⁾ Z. physik. Chem. 27, 573 (1898); Z. angew. Chem. 1899, S. 705.

³⁾ Jahresber. Militärversuchsammt 3, 20 u. 69 (1896); 4, 34 (1897).

⁴⁾ Denkschr. zweiten nat. Kongreß angew. Chem. Turin, Sept. 1911; Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 7, 41 (1912).

⁵⁾ Mitt. d. Zentralst. wiss.-techn. Unters. 2 (1900) u. 3 (1902); Z. angew. Chem. 1901, S. 743, 774. Vgl. auch über eine Abänderung des Apparats und erweiterte Anwendung der Methode: Robertson, J. soc. chem. ind. 21, S. 19 (1902).

Methode beruht darauf, daß die trockene Nitrozellulose in einem auf der Temperatur von 135° gehaltenen Ölbad erhitzt wird und daß die bei dieser Temperatur abgespaltenen Gase durch einen Kohlensäurestrom abgeführt und über glühendes Kupfer geleitet werden. Dabei findet eine Reduktion der Stickstoffoxyde zu Stickstoff statt, der in einem Meßrohr über Kalilauge — zur Absorption der Kohlensäure — aufgefangen wird. In bestimmten Zeitabschnitten, von Viertel- zu Viertelstunde, werden die entwickelten Stickstoffmengen abgelesen. Beim Eintragen in ein Koordinatensystem erhält man so eine Kurve, die den Zersetzungsverlauf graphisch darstellt. Die Erhitzung wird auf 4 Stunden ausgedehnt. Das Zersetzungsgefäß besteht aus einem mit aufgeschliffenem Tubus und Vorwärmerschleife versehenen Glasröhrchen. Es ist in einem Schutzkasten eingeschlossen. Beim Einfüllen der Nitrozellulose ist zu beachten, daß diese auf eine bestimmte Höhe (50 mm) zusammengedrückt wird. Vor dem Versuch wird die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt.

Die Willische Methode hat keinen Eingang in die Praxis gefunden, weil sie einen zu komplizierten Apparat¹⁾ und zu lange Zeit bei beständiger Beaufsichtigung erfordert. Eine Fehlerquelle bilden die in der Kohlensäure (und auch in der Nitrozellulose) stets vorhandenen wechselnden Mengen von Luft²⁾, auch ist das Ergebnis von der Geschwindigkeit des Kohlensäurestroms abhängig; ferner besteht, entgegen der Ansicht Will's³⁾, nach Philip (a. a. O.) die Möglichkeit der Kondensation von Stickstoffsäuren in den Verbindungsrohren.

Die Methode ist jedoch von großem wissenschaftlichem Wert; hat doch Will mit ihr zuerst nachgewiesen, welche Anforderungen an eine gute Nitrozellulose zu stellen sind, nämlich, daß sie sich in ihrem „Grenzzustand“ befindet. Dieser Grenzzustand ist je nach der Art der Nitrozellulose verschieden, also für Schießwolle ein anderer als für Kollodiumwolle. Er besteht darin, daß die während der Zersetzung bei höherer Temperatur abgespaltenen Stickstoffmengen pro Zeiteinheit für den betreffenden Typus ein Minimum erreicht haben⁴⁾. Graphisch kann dieser Zustand mit Hilfe des Koordinatensystems durch eine annähernd gerade, mehr oder weniger schräg zur

¹⁾ Über Verwendung allgemein üblicher Laboratoriumsapparate für den Aufbau vgl. die nachstehende Literaturangabe bei Philip, S. 34.

²⁾ Über Herstellung möglichst luftfreien Kohlendioxyds und Anbringung einer Korrektur für diesen Zweck vgl. Philip, Researches etc., Ingeniörvetenskaps akademien, Handlingar Nr. 28, S. 30. Stockholm 1924.

³⁾ Mitt. d. Zentralst. wiss.-techn. Unters. 2, 120 (1900).

⁴⁾ Jahresber. Militärversuchsammt 3, 21 (1896).



Archivo
Nacional
de Chile

Abszissenachse geneigte Linie dargestellt werden. Es ist jedoch, wie Will selbst angibt, schwer, dieses Minimum für jeden einzelnen Fall festzulegen. Als allgemeine Regel kann nur angegeben werden, daß die Abspaltungskonstante in erster Linie vom Wassergehalt, in zweiter Linie vom Schwefelsäuregehalt der Nitriersäure abhängt und bei niedriger nitrirten Zellulosen geringer ist als bei höher nitrirten, wie auch der Grenzzustand bei den ersteren in der Fabrikation leichter erreicht wird als bei den letzteren¹⁾.

Eine Abänderung der Will'schen Methode, Erhitzen im Vakuum an Stelle des Durchleitens von Kohlensäure, hat Riess vorgeschlagen, doch ist über die Ausführung dieser Abänderung nichts bekannt geworden.

2. Stickoxyd-Methode nach Bergmann und Junk. Auf dem gleichen Prinzip der Bestimmung der abgespaltenen Stickstoffmengen beruht die Stickoxyd-Abspaltungsmethode von Bergmann und Junk²⁾. Diese Prüfungsmethode baut sich auf der alten Stabilitätsprobe bei 132° auf, indem die bei dieser Temperatur in einem bestimmten Zeitraum abgespaltenen Zersetzungsgase auf ihren Stickoxydgehalt quantitativ untersucht werden. Die Methode ist bei der deutschen Heeresverwaltung als Abnahmeprüfung in Gebrauch und hat sich auch in vielen anderen deutschen Privatfabriken gut bewährt. Sie war für die Nitrozellulose der auf den deutschen Eisenbahnen zur Beförderung zugelassenen Schießmittel als Untersuchungsmethode vorgeschrieben und ist auch in vielen anderen Ländern übernommen worden, so daß sie wohl heute als die meist verwendete Stabilitätsprüfungsmethode anzusehen ist. Sie wird folgendermaßen ausgeführt:

Der Apparat³⁾ (Abb. 19 u. 20) besteht aus einem geschlossenen kupfernen Kasten *a* von 35 cm Breite, 10 cm Tiefe und 25 cm Höhe. Er ist mit einem aufgeschraubten Deckel *b* luftdicht verschlossen und mit Amylalkohol beschickt. Zur Erzielung einer stets gleichmäßigen Erhitzungstemperatur, die bei Anwendung von Amylalkohol vom jeweiligen Barometerstand abhängig ist, ist es zweckmäßiger, ein Glycerin- (bzw. Glykol-) Wassergemisch als Heizflüssigkeit zu verwenden. Der Ofen muß dabei bis mindestens $\frac{3}{4}$ des Inhalts mit

¹⁾ Jahresber. Militärversuchsanst. 5, 49 (1898); 6, 64 (1899); 7, 66 (1902). Vieille, Mém. poudr. salp. 15, 73 (1909/10). Über den Wert der Will-Probe in dieser Hinsicht vgl. Kisnievsky, J. d'Art. russe (1904) Nr. 9 nach Mém. poudr. salp. 13, 247 (1905/06).

²⁾ Z. angew. Chem. 1904, S. 982; Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 1, 321 (1906).

³⁾ Zu beziehen von der Firma E. A. Lentz, Berlin N 20, Wollankstraße 62/63; die Glasröhren mit Normalschliff-Aufsätzen von der Firma W. Herbig, Berlin NW 40, Paulstr. 18.

dem Gemisch angefüllt sein. Der Deckel trägt eingeschraubt und gut verlötet zur Aufnahme der eigentlichen Prüfröhren 10 aus starkem Messing gezogene Röhren *c* von 20 cm Länge, ferner ein dünneres Rohr für das Thermometer *d* und außerdem einen metallenen Kugelhühler *e*. Der Apparat wird durch einen Sicherheitsbrenner geheizt; die Temperatur wird konstant auf 132° gehalten. Die Prüfröhren *f* sind dickwandige Glasröhren von 350 mm

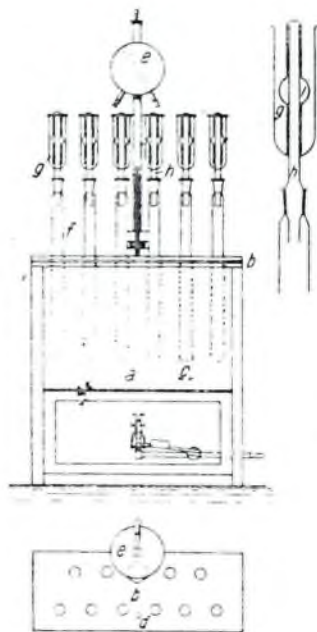


Abb. 19
Erhitzungsapparat
nach Bergmann-Junk

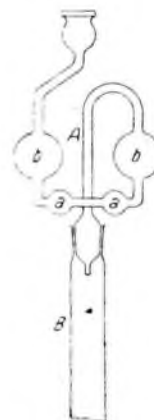


Abb. 20
Kugelaufsatz zum Apparat
von Bergmann-Junk

Länge, etwa 20 mm äußerem und 15 bis 16 mm innerem Durchmesser; sie sind mit einer 50 cm³-Marke versehen. Der in die Röhren eingeschlossene Aufsatz besteht aus einer von einem Glasbecher *g* umgebenen Glasröhre *h*, über die eine andere oben geschlossene, in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasene Glasröhre *i* gestülpt ist. Statt des Becheraufsatzes findet auch ein U-förmig gebogener Kugelaufsatz (Abb. 20) Verwendung, durch den eine bessere Absorption der Stickoxyde möglich gemacht und ein Zurücksteigen des Wassers vermieden werden kann. Das in die Prüfröhren eingesteckte Ende des Aufsatzes wird zweckmäßig nicht ausgezogen, sondern schräg



Archivo
Nacional
de Chile

abgeschnitten. Es wird dadurch verhindert, daß sich an dem Ende des Aufsatzes Wassertropfen ansammeln, die beim Herabfallen auf die erhitzte Schießwolle eine plötzliche Zersetzung herbeiführen. Der Apparat ist zur Sicherheit des Beobachters von einem hölzernen Kasten mit doppelten Glasfenstern und starkem Drahtnetz umgeben, außerdem ist um den Hals jeder Prüfröhre ein Bügel aus Draht gelegt, an dem eine über Rollen laufende Schnur befestigt ist, so daß die Röhren von außen hochgezogen werden können.

Die zu prüfende Nitrozellulose darf bei genauen (Abnahme-) Untersuchungen nicht mehr als 0,5% Feuchtigkeit enthalten. Das Trocknen geschieht derart, daß man die lufttrockene und durch ein Sieb von etwa 2 mm Maschenweite gesiebte Nitrozellulose in einem doppelwandigen Dampftrockenschrank (am besten Soxhlet'schen Trockenapparat) bringt und darin 6 Stunden bei 50° erhitzt. Die noch warme Nitrozellulose wird dann über Nacht in einen Vakuum-exsikkator über Schwefelsäure gestellt.

Die Prüfung wird folgendermaßen ausgeführt: 2 g der Nitrozellulose werden in das Prüfröhr eingefüllt und die oben am Rohre haftenden Teilchen mit einer Federfahne entfernt. Dann wird das Rohr einige Male leicht aufgestoßen, damit die Schicht überall gleich hoch ist. Nachdem der Schliff eingefettet oder mit einem Tropfen Wasser gedichtet ist, wird der Aufsatz eingesetzt und der Becher zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Die so vorbereitete Röhre wird in den angeheizten Apparat gebracht. Der anfangs durch die Erwärmung der Luft eintretende Überdruck weicht bald einem geringen Unterdruck, der während der Erhitzungsdauer meistens bestehen bleibt. (Nur bei sehr schlechten Wollen tritt Überdruck und mitunter sogar ein Entweichen geringer Mengen nitroser Gase ein.) Nach einer bestimmten Zeit — bei der Abnahmeuntersuchung 2 Stunden — werden die Röhren herausgenommen, dann wird das durch die Abkühlung in das Innere eingetretene Wasser unter sorgfältiger Nachspülung des Aufsatzes auf 50 cm³ aufgefüllt, mit der Nitrozellulose gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. 25 cm³ des Filtrats werden dann zur Oxydation der salpetrigen Säure mit 1 cm³ n/2-Kaliumpermanganat versetzt und das abgespaltene Stickoxyd nach der Methode von Schulze-Tiemann bestimmt. Zum Auffangen des entwickelten Gases verwendet man ein Meßrohr, dessen oberer Teil einen verkleinerten Durchmesser hat, so daß mit einer Genauigkeit von 1/10 cm³ abgelesen werden kann.

Von einer guten Schießwolle verlangt man in Deutschland, daß 1 g nach der Stickoxydabspaltungsmethode untersucht, bei zweistündigem Erhitzen nicht mehr als 2,5 cm³, von einer guten Kollodiumwolle, daß 1 g nicht mehr als 2 cm³ Stickoxyd abspalten. Die Zahlen

gelten als Durchschnittswerte von je drei Proben, deren Einzelwerte nicht mehr als 0,5 cm³ voneinander abweichen dürfen.

Der Methode von Bergmann-Junk wird als Nachteil angerechnet, daß sie eine umständliche Analyse erforderlich macht und daher viel Zeit benötigt und für die Betriebskontrolle nicht geeignet ist. Es sind daher auch verschiedene Vorschläge zur Vereinfachung gemacht worden. So leitet Baschieri (a. a. O.) die Zersetzungsgase mit einem Luftstrom in Natronlauge ein, die nachträglich titriert wird, während Philip die Abspaltung von Jod aus Jodkalilösung dafür benutzt, ohne jedoch befriedigende Ergebnisse zu erzielen.

Nach Versuchen von Metz¹⁾ ist die Lufttemperatur im Schutzgehäuse auf die Versuchsergebnisse der Bergmann-Junkmethode von großem Einfluß. Zur Erzielung reproduzierbarer Werte soll diese Temperatur nicht über 45° liegen.

3. Manometrische Methoden. Verfahren nach Obermüller. Das Prinzip, den bei der Erhitzung der Nitrozellulose auf höhere Temperatur sich entwickelnden Gasdruck an Stelle der Gasmenge zu messen, ist zuerst von Abel bei der Untersuchung von Nitrozellulose angewandt worden. Später hat Hess²⁾ dieses Prinzip für denselben Zweck benutzt, indem er die Nitrozellulose bei 70° und Atmosphärendruck in ein Gefäß einschloß, das mit einem Quecksilbermanometer verbunden war, in dessen einem Schenkel ein Quantum Luft eingeschlossen ist. Durch die beim Erhitzen entwickelten Zersetzungsgase wird die Luft zusammengepreßt. Aus dem Grade der Zusammenpressung wird der Druck berechnet. Hess glaubte mit der Prüfung bei gesteigertem Druck den natürlichen Lagerungsverhältnissen der Nitrozellulose näher zu kommen als Abel, der die Nitrozellulose durch Erhitzen im Vakuum auf Zersetzlichkeit untersucht hat. Die Vermutung von Hess ist jedoch kaum zutreffend, da die Nitrozellulose nicht derart eingelagert werden darf, daß eine nennenswerte Drucksteigerung zustande kommt, schon aus dem Grunde nicht, weil dadurch die Zersetzung stark beschleunigt und die Gefahr einer Explosion erhöht wird. Die Methode von Hess ist auch nirgends praktisch zur Anwendung gekommen.

Auf denselben Gedanken hat Mittasch³⁾ zurückgegriffen, der beim Studium der Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrozellulose einen Apparat benutzt hat, der selbsttätig den Gasdruck aufzeichnet,

¹⁾ Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt VIII, 28 (1929).

²⁾ Mitt. Art. u. Geniew. 10, 360 (1879).

³⁾ Z. angew. Chem. 1903, S. 929.



Archivo
Nacional
de Chile

so daß aus der entstandenen Kurve die Zersetzungsgeschwindigkeit unmittelbar abgelesen werden kann. Mittasch, der zuerst experimentell nachgewiesen hat, daß der Zersetzungsvorgang durch die Zersetzungsprodukte autokatalytisch beschleunigt wird, nimmt die Druckmessung nicht im Vakuum, sondern bei Atmosphärendruck vor. Eine kleine Drucksteigerung findet nur entsprechend dem im Laufe der Untersuchung größer werdenden Niveauunterschied einer in dem U-förmigen Manometerrohr enthaltenen Paraffinölschicht

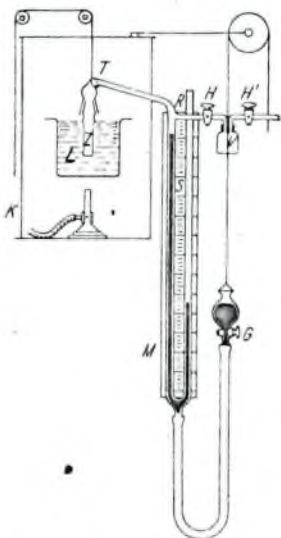


Abb. 21

Stabilitäts-Prüfungsapparat
nach Obermüller

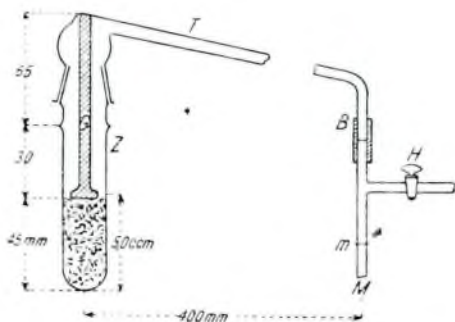


Abb. 22

Erhitzungsgefäß zum Apparat
nach Obermüller

(Maximum 2 cm Quecksilbersäule) statt. Der Nachteil der Hessschen Methode ist damit vermieden. Der Apparat ist sehr kompliziert und bedarf fortgesetzter Beobachtung und großer Sorgfalt in der Handhabung, so daß er sich für den Gebrauch im Fabrikationsbetriebe nicht eignet.

• Einen wirklich brauchbaren Apparat für praktische Zwecke hat dagegen Obermüller¹⁾ konstruiert, der die Prüfung im Vakuum wieder aufgenommen hat. Der Apparat „zur manometrischen Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Nitrozellulose“ weicht darin von dem Apparat Abels ab, daß das ursprüngliche Volumen konstant gehalten und die entstehende Druckzunahme der Zer-

¹⁾ Mitt. Berl. Bezirksver. Ver. deutsch. Chem. 1, 30 (1904).

setzungsgase nach bestimmten Zeitabschnitten an einem Manometer direkt abgelesen wird. Obermüller hat die Methode als Betriebskontrolle beim Waschprozeß vorgeschlagen und etwa folgendermaßen beschrieben (vgl. Abb. 21 und 22):

2 g Nitrozellulose, die mittels einer Handpresse auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 30 bis 35 % gebracht und durch ein grobmaschiges Sieb gedrückt worden ist, werden in ein Glasröhrchen¹⁾ Z von etwa 12 cm³ Inhalt gebracht, das durch einen aufgeschliffenen Tubus T nebst Verbindungsrohr und einen kurzen Gummischlauch B mit einem doppelschenkeligen Quecksilbermanometer M verbunden ist. Zum Ablesen des Druckes dient eine verschiebbare Skala S; das Vakuum wird mit einer Pumpe erzeugt, es ist deshalb hinter dem Tubus über dem Quecksilberspiegel eine seitlich abzweigende, mit Hahn H versehene Glasröhre angebracht. Hinter dem Hahn befindet sich eine Vorlage V zur Aufnahme des abdestillierenden Wassers; durch einen zweiten Hahn H' kann die Vorlage nach der Pumpe hin abgeschlossen werden. Das Volumen wird stets auf eine oben am Manometer angebrachte Marke m eingestellt; es geschieht dies durch Heben und Senken eines Quecksilbergefäßes G, das durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem unteren Teile des Manometers verbunden und an einer über eine Rolle führenden Schnur aufgehängt ist. Der Inhalt des Manometers bis zur Marke m und zum Hahn H ist 5,5 cm³. Zur Erzielung der konstanten Temperatur von 140° dient ein mit einer dünnen Paraffinölschicht bedecktes Chlorcalciumbad L, das von einem Schutzkasten aus Eisenblech K mit starker Glaslür umgeben ist. Das Zersetzungsgefäß wird von außen mit einer Schnur in das Bad eingelassen. Es können zu gleicher Zeit vier Proben untersucht werden. Die Nitrozellulose muß immer denselben Raum einnehmen, das Erhitzungsgefäß darf deshalb nur bis zu einer bestimmten Marke (5 cm³) gefüllt sein. Um dies zu bewerkstelligen, wird die Probe nach leichtem Einrütteln durch einen mit in das Gefäß eingeschlossenen, unten verdickten Glasstab G zusammengedrückt. Der Glasstab soll auch ein Emporschleudern der Wolle bei der Verdampfung der Feuchtigkeit verhindern. Das Volumen des Glasstabes soll 3,5 cm³ betragen, ist jedoch der Inhalt des Erhitzungsröhrchens und Verbindungsrohres nicht genau gleich 31,5 cm³, so muß das Volumen des Glasstabes entsprechend abgeändert werden.

Die Untersuchung geschieht in folgender Weise: Das gewogene Gefäß wird ausgepumpt und das Vakuum durch Vergleich mit dem

¹⁾ Der Apparat wird von Bleckmann & Burger, Berlin N 24, Auguststr. 3 a geliefert.



Archivo
Nacional
de Chile

jeweiligen Barometerstand und durch längeres Stehenlassen des Apparats geprüft. Nun wird der Hahn hinter der Vorlage geschlossen und das Gefäß in das erhitzte Bad bis zu einer bestimmten Tiefe eingesenkt. Nach etwa 10 Min. wird durch Heben des Quecksilbergefäßes das oben im Manometer kondensierte Wasser in die Vorlage gedrückt. Es ist darauf zu achten, daß das kondensierte Wasser stets möglichst vollständig aus dem ganzen Apparat (auch aus den Vorlagen) entfernt wird, um eine Absorption der Stickoxyde und dadurch eine Druckverminderung zu vermeiden. Nach der Entfernung des Wassers wird die Quecksilberoberfläche im linken Manometerschenkel auf die Marke *m* sowie der Nullpunkt der Skala auf die Oberfläche im rechten Schenkel eingestellt. Dies geschieht vor jeder Ablesung, die nach dem Schließen des Hahns *H* vor der Vorlage nunmehr in bestimmten Zeiträumen (in der Regel von Viertel- zu Viertelstunde) vorgenommen wird. Wird das Evakuieren wie gewöhnlich durch eine kontinuierlich wirkende Luftpumpe (Wasserpumpe) bewirkt, so ist der Hahn *H'* überflüssig.

Nach Beendigung des Versuches hebt man das Zersetzungsgefäß an der Schnur aus dem Bade, läßt es abkühlen und wägt es nach Wiederherstellung des Luftdrucks zurück. Man erhält dadurch den Gewichtsverlust. Die abgelesenen Drucke werden auf 1^g erhitzter Substanz bezogen. Auf gleichmäßige Außentemperatur (etwa 20°) während des Versuches ist zu achten.

Eine gute Schießwolle zeigt nach Obermüller in der ersten Viertelstunde (nach Entfernung der Feuchtigkeit) keine höhere Druckzunahme als höchstens 20 mm, Kollodiumwolle etwa 15 mm.

Bei Abnahmeuntersuchungen ist es nötig, die Nitrozellulose ebenso wie bei den anderen Methoden vor dem Einbringen in den Apparat gut zu trocknen. In Deutschland geschah dies in derselben Weise, wie es bei der Stickoxydmethode angegeben ist. Es wurde bei der Prüfung an Stelle der Erhitzungstemperatur von 140° eine solche von 135° angewandt, die Erhitzungsdauer auf 2 Stunden ausgedehnt und die Erhitzungszeit von dem Augenblick an gezählt, in dem die Probe 5 Min. in das Bad eingesetzt war.

Einige zweckmäßige Abänderungen an dem Apparat von Obermüller hat Pleus¹⁾ angebracht, wodurch eine bessere Reinhaltung des Manometers und eine bessere Abdichtung der Verbindungen erreicht wird.

Die Methode von Obermüller war früher in Deutschland und Spanien als Betriebskontrolle eingeführt, wegen ihrer Umständ-

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 5, 121 (1910).

lichkeit (es sind während mehrerer Stunden Ablesungen vorzunehmen) wird sie indessen in Deutschland heute nicht mehr angewandt.

Gleichzeitig mit Obermüller hat A. Dupré¹⁾ eine ganz ähnliche Methode unter der Bezeichnung „Dampfspannungstest“ beschrieben. Dieses Verfahren weicht von der Methode von Obermüller insofern ab, als die Nitrozellulose trocken eingebracht wird, die Erhitzungstemperatur 130° beträgt, das Vakuum (da der Druck nicht über 15 mm kommen darf) von Zeit zu Zeit wieder hergestellt und die Drucke erst eine halbe Stunde nach dem Eintauchen der Proberöhren ins Bad (ebenfalls in bestimmten Zwischenräumen) abgelesen werden. Der Dampfspannungstest hat nach Dupré den Vorzug, daß er sich für die verschiedensten Arten von Sprengstoffen, insbesondere auch — bei geeigneter Modifikation des Apparates — für die Nitroglyzerinsprengstoffe verwenden läßt.

Jacqué wendet die Methode von Obermüller in ähnlicher Weise derart an, daß er das Vakuum von 20 mm alle Viertelstunde wiederherstellt.

Willcox²⁾ erhitzt dagegen die erste Stunde bei steigendem Druck und stellt dann jede Viertelstunde das Vakuum wieder her.

In recht geschickter Weise hat Taliani³⁾ den Hauptnachteil der Obermüller-Methode, die Kondensation der Zersetzungsprodukte an den kalten Apparateteilen, durch Zwischenschaltung eines Paraffinpuffers zwischen Erhitzungsrohr und Manometer vermieden, wodurch die Methode in der Genauigkeit wesentlich verbessert wurde. Die Prüfungen werden bei 135° vorgenommen. Als Kriterium der Beständigkeit dient die Zeit bis zur Erreichung eines Druckes von 300 mm. Durch die Verbesserung der manometrischen Methode durch Taliani ist jedoch keine Vereinfachung erzielt worden, bei Anwesenheit von Calciumkarbonat in der Nitrozellulose liefert sie überdies ungenaue Ergebnisse. Goujon⁴⁾ hat das Taliani-Verfahren weiter modifiziert, indem er nur bis zu einem Druck von 100 mm beobachtet, wodurch eine beschleunigte Durchführung der Prüfung möglich ist.

Andere Apparate zur Untersuchung der Nitrozellulose usw. im Vakuum sind von Hodgkinson und Coote⁵⁾, von Robert-

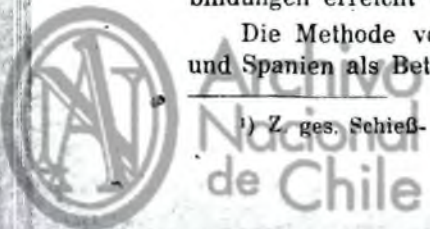
¹⁾ Ann. Rep. Insp. Expl. 28, 27 (1903); 29, 28 (1904).

²⁾ J. am. chem. soc. 30, 271 (1908).

³⁾ Gazz. chim. ital. 51, I, 184 (1921).

⁴⁾ Mém. artill. franç. 8, 837 (1929).

⁵⁾ Chem. News 91, 194 (1905).





Archivo
Nacional
de Chile

son und Napper¹⁾, von Brame²⁾, von Chiaraviglio und Corbino³⁾, von Farmer⁴⁾ empfohlen worden.

4. **Gewichtsverlust-Test.** Der Vorschlag, die Beständigkeit der Nitrozellulose aus dem beim Erhitzen auf höhere Temperatur eintretenden Gewichtsverlust abzuleiten, ist von Weeren und Schellbach⁵⁾ gemacht worden. Sy hat diesen Vorschlag zu einer brauchbaren Methode ausgebildet. Er bestimmt den Gewichtsverlust, der bei längerem Erhitzen auf 115° entsteht. Da die Versuche, auf die sich Sy stützt, nur mit den fertigen Nitrozellulosepulvern durchgeführt worden sind, sollen sie bei diesen (S. 315) besprochen werden.

Patari⁶⁾ hat Erhitzungsversuche bei 110° ausgeführt; er findet, daß die Gewichtsverluste bei einer normalen Schießbaumwolle von 13,1% Stickstoffgehalt annähernd proportional der Erhitzungsdauer sind.

A. Dupré⁷⁾ hat eine ähnliche Prüfungsmethode, den „Gewichtsverlust-Test“, zur Ergänzung des erwähnten „Dampfspannungstestes“ empfohlen. Nach dieser (englischen) Ausführung werden zwei Proben von je 2 bis 2,5 g trockener Nitrozellulose in kleinen, von Kupferröhren umgebenen Wäggläschen im Ölbad auf 130° eine halbe Stunde lang erhitzt. Nach dem Abkühlen werden sie gewogen und weiter erhitzt. Nach 2 Stunden wird nun die eine, nach 4 Stunden die andere Probe zurückgewogen. Der Gewichtsverlust dient als Maß für die Stabilität. Ein drittes Gläschen wird zur Kontrolle stets mitgeprüft.

Auch Jacqué zieht es zur Abkürzung der Methode vor, die Erhitzung zur Gewichtsverlustbestimmung je nach den Umständen zwischen 130 und 140° vorzunehmen und von 2 zu 2 Stunden mit Hilfe einer genauen Schnellwaage zu wägen.

Silberrad⁸⁾ wendet die Gewichtsverlustmethode bei 115° in der Form an, daß er die Menge der vom Ablauf der 2. bis Ablauf der 20. Stunde abgespaltenen Gase mißt. Man erhält aber hierbei nach Dupré bei demselben Muster sehr wechselnde Ergebnisse.

5. **Viskositätsprüfung.** Auch aus dem Rückgang der Viskosität nach dem Erhitzen auf höhere Temperatur läßt sich nach Fric⁹⁾ und Duclaux¹⁰⁾ ein Schluß auf die Beständigkeit ziehen.

¹⁾ J. chem. soc. 91, 769 (1907).

²⁾ J. soc. chem. ind. 31, 159 (1912).

³⁾ Atti r. accad. Lincei, Roma [5] 24, 120 (1915).

⁴⁾ J. chem. soc. 117, 1432 (1921).

⁵⁾ Vgl. Hess, a. a. O.

⁶⁾ Mém. poudr. salp. 15, 44 (1909/10).

⁷⁾ Ann. Rep. Insp. Expl. 28, 27 (1903).

⁸⁾ Vgl. Dupré, Ann. Rep. Insp. Expl. 30, 28 (1905).

⁹⁾ Compt. rend. 154, 31 (1912).

¹⁰⁾ Bull. soc. chim. [4] 29, 374 (1921).

6. **Spektroskopische Methode.** Die von Robertson und Napper (a. a. O.) gefundene Tatsache, daß bei der Erhitzung von Nitrozellulose auf höhere Temperaturen als primäres Produkt Stickstoffdioxid in größeren Mengen auftritt, gibt ein Mittel an die Hand, den Zersetzungsverlauf zu ermitteln.

Die Bestimmung des Stickstoffdioxids nehmen Robertson und Napper auf spektroskopischem Wege vor, nachdem sie gefunden haben, daß die violetten Strahlen des Spektrums durch das Stickstoffdioxid um so mehr absorbiert werden, je mehr von diesem vorhanden ist.

Zur Bestimmung der Stickstoffdioxid-Abspaltungskonstante führt man die Gase mit Hilfe des Vakuums oder durch einen Kohlensäurestrom durch eine auf beiden Seiten mit ebenen Glasplatten verschlossene Beobachtungsröhre, photographiert in bestimmten Zeitabschnitten das Spektrum und vergleicht das erhaltene Bild mit dem Spektrum von Mischungen bekannter Konzentration. Nach dem Durchstreichen der Beobachtungsröhre werden die Gase nach der Methode von Will weiter behandelt und der Gesamtstickstoff gemessen. Bei der üblichen Erhitzungsdauer gehen die Ergebnisse mit denen der Will'schen Probe parallel. Der erforderliche Apparat ist etwas kompliziert und daher schwer zu handhaben.

7. **Prüfung im ultravioletten Licht.** Nach Untersuchungen von D. Berthelot und Gaudechon¹⁾ tritt durch das Licht eine ähnliche beschleunigende Einwirkung auf die Zersetzung von Nitrozellulose wie durch Wärme ein. Diese Einwirkung kann in gleicher Weise an der Menge des entwickelten Gases gemessen werden. Je nach der Entfernung der Lichtquelle findet stärkere oder schwächere Einwirkung statt.

Da die ultravioletten Strahlen durch Glas absorbiert werden, wird die Prüfung in Quarzröhren vorgenommen²⁾. Als besonders wirksames Licht gilt das der Quecksilberdampflampe.

Ein brauchbares Verfahren für die Beständigkeitsprüfung hat sich aber aus dieser Methode noch nicht entwickelt. Die damit erhaltenen Werte sind sehr schwankend, auch entsprechen sie in der Größenordnung nicht den durch die üblichen Wärmeprobe erhaltenen (s. auch S. 317).

8. **„Silbergefäßprobe“.** Ein weiteres Verfahren ist die bei Pulver, S. 317, beschriebene Silbergefäßprobe. Sie wurde von

¹⁾ Compt. rend. 153, 1220 (1911); 154, 201, 514, 1597 (1912).

²⁾ Über einen geeigneten Apparat vgl. Guilbaud, ebenda 161, 212 (1915).



Archivo
Nacional
de Chile

Taylor¹⁾ für die Prüfung von Nitrozellulose bei 135° abgeändert. Das Maximum der Temperaturerhöhung des Musters über die des Bades wird nach den Versuchen von Taylor in 45 bis 60 Min. erreicht, und zwar scheint die Maximalerhöhung von 1,10° die Grenze für eine genügend stabile Nitrozellulose zu sein.

9. Stabilitätsprüfung durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration. Eine Prüfungsmethode, die auf der Messung der Wasserstoffionenkonzentration beruht, haben Hansen²⁾ bzw. Metz³⁾ beschrieben. Danach werden 8 Proben von je 2,5 g Nitrozellulose während 8 Stunden bei 110° erhitzt und stündlich eine Probe mit Wasser ausgeschüttelt. In der wäßrigen Lösung wird der p_H -Wert auf elektrometrischem Wege festgestellt. Die Zeit, nach der ein bestimmter p_H -Wert erreicht wird, oder der Richtungsverlauf der Kurve, die die Änderung des p_H -Wertes mit fortschreitender Erhitzungszeit darstellt, geben ein Maß für die Beständigkeit. Die Methode ist für kalkhaltige Nitrozellulosen ungeeignet, dagegen für Pulver, Zelluloid, Sprengstoffe usw. recht brauchbar. Sie wird unter Pulver eingehend besprochen werden (vgl. S. 319).

10. Leitfähigkeitsmethode von Nauckhoff-Philip. Der komplizierte Apparat Wills hat Nauckhoff⁴⁾ veranlaßt, eine Vereinfachung dadurch herbeizuführen, daß er die Zersetzungsgase in Wasser leitete und die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in bestimmten Zeitintervallen ermittelte. Diese Methode wurde verschiedentlich zu dem Zweck vorgeschlagen, das Fortschreiten der Stabilisierung beim Waschprozeß der Nitrozellulose zu verfolgen, ohne daß aber ihre praktische Anwendung bekannt geworden wäre. Die Ergebnisse der Versuche von Nauckhoff wurden durch die unvollständige Absorption der Zersetzungsgase und deren Veränderlichkeit in der Lösung beeinträchtigt. Philip (a. a. O.) nahm später die Untersuchungen wieder auf. Es gelang ihm, das Verfahren zu einer quantitativen Methode, die nicht nur für Nitrozellulose, sondern auch für aromatische Nitrokörper (Trinitrotoluol, Tetryl, Hexanitrodiphenylamin) brauchbar ist, umzugestalten. Wesentlich dabei ist ein Zusatz von Wasserstoffperoxyd unter Berücksichtigung der dadurch bedingten Veränderung der Leitfähigkeit der Absorptionsflüssigkeit. Bezüglich der genauen Ausführung der Methode und eines dafür geeigneten Apparates muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

¹⁾ J. ind. eng. chem. 16, 1185 (1924).

²⁾ Dansk Artilleri Tidsskrift 12, 129 (1925).

³⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 21, 186 (1926); 24, 245 (1929).

⁴⁾ Vgl. Philip, Researches etc. Ingeniörsvetenskaps akademien, Heft 28, Stockholm 1924.

Die Methode der Beständigkeitsprüfung durch Leitfähigkeitsmessung haben neuerdings auch de Bruin und Pauw¹⁾ angewandt.

Vergleich der Beständigkeitsmethoden

Bei der Beurteilung der Prüfmethode hat man zunächst zu unterscheiden, welchem Zwecke sie dienen sollen, ob sie für die Abnahmeuntersuchung oder für die Betriebskontrolle oder schließlich für das Studium des Zersetzungs Vorganges bestimmt sind. In jedem Falle stellt man verschiedene Anforderungen.

Bei der Abnahmeuntersuchung kommt es auf eine möglichst fehlerfreie exakte Prüfung und innerhalb gewisser Grenzen nicht so sehr auf die Zeit an, welche diese Prüfung in Anspruch nimmt. Bei der Betriebskontrolle wird dagegen eine möglichst rasche Beurteilung des Fabrikationsstadiums verlangt. Hier will man über den augenblicklichen Reinheitsgrad des Fabrikats, dort darüber unterrichtet sein, ob das Produkt den natürlichen Lagerverhältnissen unter jeder Bedingung standhalten kann.

Diese Bedingungen erfüllt keine der bekannten Methoden, weder in der einen noch in der anderen Richtung, ganz. Sämtliche Verfahren sind mit gewissen Fehlern behaftet.

Für die Abnahmeuntersuchung hat sich die Methode von Bergmann und Junk, die auch in erster Linie für diesen Zweck ausgearbeitet worden ist, gut bewährt. Der Apparat ist einfach, seine Handhabung leicht und eine Beobachtung während des Erhitzens nicht nötig; auch lehnt sie sich an die natürlichen Verhältnisse insofern an, als die Erhitzung unter Atmosphärendruck bei Gegenwart von Luft vorgenommen wird. Es wird ihr allerdings zum Nachteil angerechnet, daß sie zu lange Zeit und eine besondere Analyse erfordere. Die Zeitdauer, welche die Ausführung der Methode in Anspruch nimmt, beträgt jedoch nicht mehr als 4 Stunden. Ein Nachteil der Methode besteht in der hohen Temperatur, bei der sie ausgeführt wird, sowie nach de Bruin²⁾ darin, daß die Bestimmung der Zersetzungsprodukte nach Verlauf einer gewissen, willkürlich gewählten Zeit erfolgt, so daß man im unklaren über das Fortschreiten der Reaktion bleibt und nicht erkennen kann, wann die beständige und die autokatalytische Reaktion des Zersetzungs Vorganges einsetzt. Nach Metz kann dieser Nachteil jedoch dadurch vermieden werden, daß man

¹⁾ Communiqué de la S. A. N. Fabriques Néerlandaises d'Explosifs Nr. 6, S. 3.

²⁾ Riv. Artigl. Genio 1927, S. 1212.



Archivo
Nacional
de Chile

in Zweifelsfällen die Prüfung an Hand einer größeren Versuchsreihe durch stündliche Probeentnahme vornimmt.

Schwieriger ist die Handhabung der Apparate bei den Methoden von Will, Obermüller und Taliani (Goujon). Sie bedürfen einer beständigen Beobachtung; doch läßt sich mit ihnen ebenso wie mit der Methode von Mittasch der Zersetzungsverlauf der Nitrozellulose an ein und derselben Probe messend verfolgen; auch lassen sich die Abspaltungsprodukte u. U. absondern und untersuchen. Da die beschleunigende Wirkung dieser Produkte auf die Zersetzung der Nitrozellulose infolge ihrer Verdünnung vermindert ist (s. S. 255/56), können mit diesen Methoden ganz unbeständige Wollen, die ein direktes Erhitzen, ohne zu explodieren, nicht vertragen, geprüft werden. In der Tat sind solche Untersuchungen, wie schon erwähnt, von Abel und später von Hoitsema angestellt worden. Diese Methoden sind daher für besondere wissenschaftliche Untersuchungen sehr geeignet; sie entsprechen jedoch den natürlichen Lagerbedingungen insofern nicht, als die Zersetzung im Vakuum erfolgt. Bei der Will-Methode werden außerdem die abgespaltenen Zersetzungsprodukte, die eine katalytische Beschleunigung des Zersetzungs Vorganges bewirken können, fortlaufend abgeführt. Für eine Abnahmeuntersuchung und vollends für eine Betriebskontrolle ist aber eine derartig genaue Untersuchung im allgemeinen nicht nötig. Schließlich ist zu bemerken, daß die Apparate sehr empfindlich sind und nur von einem geschulten Beobachter richtig gehandhabt werden können.

Die Gewichtsverlustprüfung entspricht am meisten den natürlichen Bedingungen (Atmosphärendruck, Luftzutritt), doch hat sie den Nachteil einer allzu langen Untersuchungsdauer. Ein besonderer Vorzug dieser Methode, namentlich der Sy-Probe, ist, daß sie mit einfachen Mitteln auszuführen ist. Für die Betriebskontrolle ist sie nicht brauchbar.

Bei der Betriebskontrolle muß man erwarten, daß das Fabrikationsmuster auf möglichst einfache Weise in kürzester Zeit auf seinen Reinheitsgrad geprüft werden kann. Der Wert einer quantitativen Untersuchung tritt gegenüber diesem Punkt mehr oder weniger zurück, und es können daher auch die qualitativen Methoden hier gute Dienste leisten, wenn sie nur schnell ausführbar sind. Nach Dupré¹⁾ wird daher auch in England für eine Feststellung des Reinheitsgrades der nicht genügend gereinigten (im Gegensatz zu einer unbeständigen) Nitrozellulose der Abel-Test mit Erfolg verwendet; auch in Frankreich und in den Vereinigten Staaten gebraucht man die kolori-

¹⁾ Ann. Rep. Insp. Expl. 28, 26 (1903); 29, 29 (1904).

metrischen Methoden (Abel- und Vieille-Test usw.) für denselben Zweck.

Abgesehen von der Brauchbarkeit der einzelnen Methoden für die erwähnten besonderen Zwecke, treten bei gleichzeitiger Anwendung der verschiedenen Methoden nicht selten größere Unterschiede in den Ergebnissen auf, so daß es schwer ist, den richtigen Maßstab für die Beständigkeit der untersuchten Nitrozellulose zu finden. Über die möglichen Ursachen dieser Abweichungen ist folgendes zu bemerken:

Einfluß der Zersetzungsgase. Während bei der Will'schen Prüfungsweise nur die Stickstoffgase und bei der Stickoxydabspaltungsmethode nur die höheren durch Wasser absorbierbaren Stickoxyde und die niederen nur so weit, als sie sich durch den vorhandenen Luftsauerstoff in höhere umwandeln, als Zersetzungsprodukte Berücksichtigung finden, haben die Gewichtsverlustmethoden den Vorzug, daß sie alle: die manometrischen, daß sie den größten Teil der Abspaltungsprodukte (mit Ausnahme des Wassers) in Betracht ziehen. Ob dieser Unterschied für den Wert der Methoden von Einfluß ist, ist noch nicht erwiesen, so wichtig auch dieser Nachweis aus dem Grunde wäre, weil die Stickstoffabspaltung das kennzeichnende Merkmal der Sprengstoffzerersetzung ist.

Bezüglich der manometrischen Methode ist anzunehmen, daß die Verdünnung der Gase keinen weitgehenden Einfluß auf die Zusammensetzung hat.

Für die von ihm ausgearbeitete Methode hat zwar Will nachgewiesen, daß die Stickstoffabspaltung während des ganzen Zersetzungsverlaufes proportional der Erhitzungsdauer und dem Gewichtsverlust ist, und daß die Abspaltungsgeschwindigkeit mit dem Nitrierungsgrad einerseits und der Herstellungsart andererseits wechselt, doch findet Patart¹⁾, der die Gewichtsverlustmethode zur Ableitung der Beziehung zwischen Gewichts- und Stickstoffverlust beim Erhitzen auf 110° benutzt hat, keine derartige Übereinstimmung. Er gelangt beim Pulver B zu dem Schlusse, daß bei längerem Erhitzen sowohl der Gewichtsverlust als auch die Stickstoffabgabe ein Maximum erreichen, um dann wieder abzunehmen, doch ist der Stickstoffverlust scheinbar nicht dem Gewichtsverlust proportional. Bei Schießwolle findet Patart, daß der Gewichtsverlust der Erhitzungsdauer proportional ist, daß aber die abgespaltenen Gase um so weniger Stickstoff enthalten, je länger die Erhitzung dauert.

Ebensowenig ist der Einfluß des Mengenverhältnisses der verschiedenen gasförmigen Stickstoffverbindungen klar erkannt. Man muß nämlich annehmen, daß dieses Verhältnis bei längerem Er-

¹⁾ Mém. poud. salp. 15, 39 (1909/10).



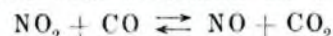
Archivo
Nacional
de Chile

hitzen ein und derselben Probe nicht dasselbe bleibt und auch je nach der Zusammensetzung der Nitrozellulose, d. h. je nach dem Nitrierungsgrad, verschieden ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß durch die Abnahme des Sauerstoffgehaltes und die Anreicherung von Kohlenstoff im Rückstand im Laufe der Erhitzung die Menge der höheren Stickoxyde im Verhältnis zur Gesamtmenge der Stickstoffverbindungen abnimmt, und daß auch diese Menge bei höher nitrierten Produkten größer ist, als bei niedriger nitrierten [vgl. auch die Untersuchungen von Desmaroux¹⁾].

Will hat bei seinen Untersuchungen nur die Bildung von Stickoxyd (NO), Kohlenoxyd und Wasser in Rechnung gezogen, doch haben bereits früher Sarrau und Vieille sowie Hoitsema und später Saposchnikoff nachgewiesen, daß bei der langsamen Zersetzung der Nitrozellulose neben den genannten Gasen auch Stickstoff und Kohlensäure in beträchtlichen Mengen auftreten. Philip nimmt dagegen nach seinen Versuchen nur die Bildung von Stickoxyden, nicht von Stickstoff, an. Robertson und Napper haben gezeigt, daß Stickstoffdioxid (NO₂) als primäres Produkt sich in großen Mengen bildet, daß dieses aber unter den gewöhnlichen Bedingungen einerseits sich mit dem flüssigen (nicht mit dem gasförmigen) Wasser vollständig umsetzt und andererseits durch die erhitzte Nitrozellulose reduziert wird. Durch diesen Reduktionsvorgang ist auch das Auftreten von Stickoxydul (N₂O) erklärt, das wiederholt nachgewiesen worden ist. Auch nach Hoitsema setzt die Entwicklung des Stickoxyds (NO) erst bei höherer Temperatur, aber mit größerer Menge ein, als die der anderen Stickstoffoxyde.

Wenn nun auch die Änderung der Gaszusammensetzung sich nicht direkt bemerkbar macht, da die Erhitzung der Proben nur auf eine beschränkte Zeit ausgedehnt wird, so ist doch anzunehmen, daß sich die abgespaltenen Gase in einem Gleichgewichtszustand befinden. Das zeigen die Versuche von D. Berthelot und Gaudchon²⁾ über den Einfluß einer Kohlensäureatmosphäre auf die Zusammensetzung der Zersetzungsgase. Auch die von Robertson und Napper erhaltenen Ergebnisse lassen ähnliche Schlüsse zu, da nach deren Untersuchungen der Gehalt an Stickstoffdioxid im Vakuum ein anderer ist, als bei der Will-Methode.

Als Hauptreaktion wird vermutlich die Gleichgewichtsreaktion



in Frage kommen, während der Wasserdampf auf dem Wege der Reaktion



¹⁾ Mém. poudr. 22, 245 (1926).

²⁾ Compt. rend. 153, 1220 (1911).

entstehen kann, die bei den niederen Temperaturen vollständig verläuft, so daß Wasserstoff in den Zersetzungsgasen nicht auftritt. Das aus dem Wasserdampf kondensierte Wasser kann nachträglich mit dem Stickstoffdioxid in bekannter Weise unter Bildung von salpetriger und Salpetersäure reagieren.

Das Stickstoffdioxid (NO₂), das sich bei Berührung mit Luft von neuem bildet bzw. das daraus entstehende Stickstofftetroxyd (N₂O₄), ruft nach Ansicht von Koehler und Marquoyrol¹⁾ die Zersetzungsbeschleunigung hervor, zumal es nach Beobachtungen mit anderen Gasen von der Nitrozellulose in großen Mengen absorbiert wird, wobei die Nitrozellulose oxydiert und dadurch an sich instabiler wird, während die anderen Stickstoffgase (N₂, N₂O, NO) ohne Einwirkung sind. Die Einwirkung des Stickstofftetroxyds schreitet von der Oberfläche der Nitrozellulosepartikel in das Innere fort und die Einwirkung findet um so schneller statt, je kleiner die Oberfläche ist. In der Tat wurden bei den Versuchen von Vieille sowie von Koehler und Marquoyrol beim Erhitzen auf 110° Pastillen aus komprimierter Nitrozellulose und die dichtere aus Lösungen ausgefallte Nitrozellulose schneller zersetzt als gewöhnliche Nitrozellulose, weil die Gase auf die lockere Masse weniger leicht einwirken können als auf die dichte. Es ist also insbesondere auch der physikalische Zustand von Einfluß (s. auch S. 305).

Daß der vorhandene Luftsauerstoff auf die Bildung von Stickstoffdioxid besonderen Einfluß hat, braucht nicht hervorgehoben zu werden. Da aber dieses Gas in erster Linie eine zersetzungsbeschleunigende Wirkung ausübt, ist auch die Anwesenheit von Sauerstoff²⁾ auf den Verlauf der Zersetzung von Einfluß. Es erklären sich also auch hieraus Unterschiede zwischen der Stickoxyd- und Gewichtsverlustmethode einerseits und der Vakuum-(manometrischen), sowie der Willischen Methode andererseits, und es ergibt sich, daß alle Beständigkeitsprüfungen, die bei Gegenwart von Luft (Möglichkeit der Bildung von NO₂) ausgeführt werden, über die wahre Beständigkeit gegen Wärme allein keinen richtigen Aufschluß geben.

Außer dem Sauerstoff ist aber die bei der Willischen Methode zugeführte Kohlensäure gleichfalls von Einfluß auf die Gaszusammensetzung und kann somit das Ergebnis beeinträchtigen. Bei der Methode von Bergmann und Junk führt dagegen der Umstand, daß sich bei der Zersetzung Stickoxyd (NO) entwickelt, dann zu ungenauen Ergebnissen, wenn nicht genügend Luftsauerstoff vorhanden ist, um das durch Wasser nicht absorbierbare Stickoxyd zu

¹⁾ Mém. poudr. 18, 121 (1921).

²⁾ Vgl. auch Farmer, J. chem. soc. 117, 806 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile



oxydieren. Die Ergebnisse hängen also von der Entwicklungsgeschwindigkeit des Stickoxyds ab.

Dupré¹⁾ hält es für einen Nachteil, wenn bei der Beständigkeitsprüfung die Zersetzungsprodukte in Berührung mit dem Sprengstoff bleiben, weil schon sehr kleine Abweichungen in der Zersetzungsgeschwindigkeit beim Beginn der Erhitzung gegen Ende sehr verstärkt werden, und so mitunter große Unterschiede in der Beständigkeit vortäuschen.

Einfluß der Zersetzungstemperatur. Sämtliche Methoden gehen von der Annahme aus, daß die Zersetzung der Nitrozellulose nach dem bekannten, zuerst von Berthelot aufgestellten, besonders aber von van't Hoff näher präzisierten Gesetz bei hohen Temperaturen in gleicher Weise, nur schneller verläuft, als unter normalen Verhältnissen. Diese Annahme scheint, soweit es sich um die Gesamtstickstoffmenge nach den Untersuchungen von Will und um den Gesamtgewichtsverlust nach den Untersuchungen von Sy und von Patart (an Pulvern) handelt, berechtigt zu sein. Will hat bei seinen Untersuchungen gefunden, daß eine Temperatursteigerung auf Nitrozellulosen verschiedenen Stickstoffgehaltes in gleicher Weise einwirkt, derart, daß die Abspaltungskonstante (Geschwindigkeit) bei Temperatursteigerung um 5° stets verdoppelt wird, während die gewöhnlichen chemischen Reaktionen eine Verdoppelung der Geschwindigkeit bei einer Steigerung von 10° erkennen lassen. Die Versuche sind von Will bei Temperaturen von 126,5 bis 157° ausgeführt worden. Auch Vieille schließt auf die Brauchbarkeit seiner Methode aus dem Umstand, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der von ihm untersuchten Schießwollen und Pulver unter den für diese Methode vorgeschriebenen Bedingungen als eine Funktion der Temperatur angesehen werden konnte. Diese Annahme trifft aber jedenfalls nicht mehr zu, wenn eine bestimmte Reaktion zugrunde gelegt wird. Die Reaktionen ändern sich sicherlich mit steigender Temperatur, da sich mit diesen die Gleichgewichtsverhältnisse ändern. Es ist längst bekannt, daß die Sprengstoffe bei langsamer Zersetzung (unterhalb der Entzündungstemperatur) andere Produkte geben als bei der Explosion. Insbesondere hat Saposchnikoff in Fortsetzung der Versuche von Will mit Hilfe der Methode von Mittasch nachgewiesen, daß sich schon innerhalb kleiner Grenzen (120 bis 160°) die Reaktionen ändern.

Nach den Untersuchungen von Koehler und Marquero²⁾ scheint allerdings die Änderung der prozentualen Gaszusammen-

¹⁾ Ann. Rep. Ins). Expl. 29, 2: (1905).

²⁾ Mem. poudr. 18, 101 (1921).

setzung bei Temperaturen von 40 bis 100° noch nicht sehr verschieden zu sein. Dabei war aber durch Erhitzen der Proben im Vakuum der Einfluß des Druckes und derjenige der Zersetzungsprodukte ausgeschaltet¹⁾. (Desmaroux findet dagegen bei 75° eine ganz andere Zusammensetzung der Zersetzungsgase von Pulver als bei 110° C.) Der Temperaturfaktor für 5° Steigerung wurde unter diesen Verhältnissen bei 40 bis 75° zu 1,83, bei 75 bis 100° zu 2,42 gefunden. Robertson gibt für Schießwolle bei 125 bis 150° als Faktor 1,9 an.

Aus den Untersuchungen von Will, Vieille u. a. geht aber auch hervor, daß Abweichungen in der Erhitzungstemperatur um so mehr ins Gewicht fallen, und somit auf die Ergebnisse um so mehr von Einfluß sind, je höher diese Temperatur ist. Bei der manometrischen Methode nach Obermüller wurde z. B. festgestellt, daß ein Temperaturunterschied von 1° einen Druckunterschied von 20% ausmacht (s. auch S. 314 u. 315). Es werden also auch verhältnismäßig geringe Schwankungen in der Temperatur um so mehr ins Gewicht fallen, je länger die Erhitzungszeit und je höher die Erhitzungstemperatur ist.

Die Erhitzungstemperatur muß also einesteils wegen der Änderung der Reaktionen, andernteils wegen der Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit sehr genau eingehalten werden. Es bestehen somit über die Höhe der günstigsten Versuchstemperatur berechtigte Zweifel, insbesondere wird von mancher Seite die Temperatur von 132° für zu hoch gehalten. Saposchnikoff ist auf Grund seiner Untersuchungen der Ansicht, daß für jeden Nitrozelluloseotypus eine besondere Erhitzungstemperatur gewählt werden muß.

Einfluß des Zersetzungsdruckes. Bei der manometrischen Methode nach Obermüller und dem Dampfspannungstest wird durch das Vakuum noch ein neues Moment, die Änderung des Druckes, eingeführt, über dessen Einfluß genauere Untersuchungen im Vergleich zu den natürlichen Lagerungsverhältnissen gleichfalls nicht vorliegen, von dem man aber weiß, daß er nicht nur die Geschwindigkeit der Zersetzung, sondern auch — allerdings nur in geringem Grade — das Gleichgewicht beeinflusst. So hat bereits de Luca nachgewiesen, daß Nitrozellulose beim Lagern in luftleerer Glasröhre haltbarer ist als bei Luftzutritt. Außerdem ist von Sy sowie von Bergmann und Junk festgestellt worden, daß die in Frage kommenden Drucke bei der Veränderung der Nitrozellulose eine Rolle spielen. Durch das Vakuum werden die Zersetzungsprodukte stark verdünnt. Das muß aber eine ähnliche Wirkung

¹⁾ Vgl. auch Farmer, J. chem. soc. 117, 1432 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile

haben, wie das Abführen der Gase bei der Methode von Will. In beiden Fällen werden also die Zersetzungsprodukte im Gegensatz zu der natürlichen Lagerung der zu prüfenden Probe entzogen. Nach den von verschiedener Seite gemachten Beobachtungen muß man aber annehmen, daß diese Produkte, namentlich die Stickoxyde, katalytisch, d. h. zersetzungsbeschleunigend wirken. Dieser Einfluß wird somit aufgehoben und die Probe stellt sich bei der Prüfung beständiger dar, als sie in Wirklichkeit ist. Der so entstehende Fehler wird bei der Methode von Obermüller dadurch zum Teil ausgeglichen, daß der ständig wachsende Druck seinerseits beschleunigend wirkt, wie dies auch Willcox nachgewiesen hat.

Liegt die Ursache einer vorhandenen Unbeständigkeit in der Anwesenheit einer geringen Menge einer leicht zersetzlichen Substanz oder auch einer geringen Menge unbeständiger Nitrozellulose, so kann der Fall eintreten, daß die Probe nur so lange unbeständig erscheint, als die Verunreinigung sich zersetzt. Solche leicht zersetzlichen Nitrierprodukte der Zellulose sind von verschiedenen Seiten dargestellt und beschrieben worden. Eine Zersetzung dieser Verunreinigungen kann schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so daß man mit ein und derselben Methode zu verschiedenen Zeiten abweichende Ergebnisse erhält. Noch mehr werden dann aber die Abweichungen zwischen den verschiedenen Methoden auftreten. So wird das Abführen der Gase durch einen Luftstrom oder das Vakuum einer Reinigung der Probe gleichkommen, während im Gegenteil bei der natürlichen Lagerung diese Gase als Zersetzungserreger wirken würden. Solche Nitrozellulosen erscheinen besonders nach der Abel- und ähnlichen Methoden als unbeständig. In der Tat sind derartige Beobachtungen verschiedentlich gemacht worden. Auch der umgekehrte Fall, daß z. B. eine Probe nach dem Abel-Test als beständig, nach der Will-Methode als unbeständig erscheint, wobei das Ergebnis der letzteren mit der wirklichen Haltbarkeit des aus der fraglichen Nitrozellulose gefertigten Sprengstoffs übereinstimmt, ist gelegentlich beobachtet worden¹⁾. Es würden somit die kolorimetrischen Methoden in manchen Fällen eine sehr brauchbare Ergänzung der quantitativen Prüfung bilden.

Einfluß der Vorbehandlung. Nach Untersuchungen, die Robertson und Smart mit der Abel-Probe und Kullgren, mit der Diphenylaminprobe angestellt haben, ist es nötig, die Nitrozellulose vor Ausführung der Prüfung bei 45° zu trocknen. Es werden dadurch etwa vorhandene saure Bestandteile entfernt. Vorausgehendes Waschen ist vorteilhaft, aber nicht notwendig. Eine Vor-

¹⁾ Vgl. Robertson, J. soc. chem. ind. 21, 825 (1902)

trocknung ist bei allen Methoden nötig, bei denen die Zersetzungsprodukte in Berührung mit der Nitrozellulose bleiben, weil geringe Mengen von Wasser hydrolytisch spaltend und daher zersetzungsbeschleunigend wirken.

Einfluß von Zusätzen. Alle vorerwähnten Einflüsse kommen dann nicht in Betracht, wenn es sich um Vergleichsuntersuchungen von nach demselben Verfahren hergestellten und gut gereinigten Nitrozellulosen handelt. Hier ist kaum ein Unterschied in der physikalischen Beschaffenheit und ein solcher in der chemischen Beschaffenheit nur in quantitativer Hinsicht vorhanden. Es haben sich daher für solche Zwecke sämtliche Methoden als brauchbar erwiesen. Dies ändert sich aber, wenn Nitrozellulosen verschiedener Darstellungsart vergleichsweise zu untersuchen sind. Noch mehr ist dies der Fall, wenn es sich nicht um reine Nitrozellulose handelt, sondern um solche, die verschiedene Zusätze erhalten hat.

Der Einfluß der Zusätze auf die abgespaltene Gasmenge macht sich nämlich bei den verschiedenen Methoden ganz verschieden bemerkbar. So werden bei der Methode von Will die von anorganischen Salzen (Calcium-, Magnesiumkarbonat usw.) gebundenen Stickoxyde nicht mitbestimmt. Bei den Vakuummethoden wird die Hälfte dieser Gase gemessen, weil an Stelle von zwei Molekülen gebundenen Stickoxyds ein Molekül Kohlensäure frei wird. Bei der Stickoxydabspaltungsmethode tritt die Bindung der Stickoxyde überhaupt nicht in die Erscheinung. Ähnliches ist bei den Gewichtsverlustmethoden der Fall, da die Entwicklung eines Moleküls Kohlensäure die Bindung von zwei Molekülen Stickoxyd annähernd ausgleicht. Bei der auf der Messung des p_H -Wertes beruhenden Methode geben größere Karbonatgehalte infolge von „Pufferwirkungen“ zu hohe Beständigkeitswerte. Die organisch gebundenen Stickoxyde (durch Diphenylamin, substituierte Harnstoffe o. ä.) gehen dagegen bei allen Methoden verloren. Aus diesem Verhalten ergeben sich somit an und für sich schon Unterschiede in den Ergebnissen der einzelnen Methoden. Diese Unterschiede werden aber dadurch noch größer, daß in Wirklichkeit infolge der Anwesenheit der Zusätze Nebenreaktionen auftreten, die sich bei den hohen Temperaturen unter Umständen viel mehr geltend machen als bei normalen Temperaturen. So wirken z. B. die basischen, insbesondere die Alkalikarbonate bei den höheren Temperaturen, namentlich bei Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure auf die Nitrozellulose unmittelbar verseifend ein, wie ja auch bekannt ist, daß eine solche Verseifung schon durch überhitzten Wasserdampf allein, der ja stets vorhanden ist, stattfindet.



Archivo
Nacional
de Chile

Weiter ist es wohl denkbar, daß die Zusätze, besonders die organischen, nur bei niederen Temperaturen stabilisierend wirken, daß aber die gebildeten Verbindungen (Nitrite, Nitrosoverbindungen usw.) bei höheren Temperaturen wieder zerfallen, und es fragt sich dann nur, ob die nunmehr entstehenden Stoffe von schädlichem oder unschädlichem Einfluß sind. Das letztere trifft z. B. auf den Harnstoff zu, der sich bekanntlich mit salpetriger Säure unter Bildung von Kohlensäure und Stickstoff umsetzt; das erstere ist möglicherweise bei den Alkoholen (Amylalkohol) der Fall (s. S. 139). Demnach wird sich der Harnstoff bei der manometrischen und der Gewichtsverlustmethode unter allen Umständen ungünstig bemerkbar machen, während andererseits die stabilisierende Wirkung der anorganischen Karbonate mit der Stickoxydmethode und mit den Gewichtsverlustmethoden sich nicht genügend kenntlich macht. Ebensowenig läßt sich damit die verseifende, also schädliche Wirkung der Karbonate scharf erkennen; dagegen wird diese von den manometrischen Methoden in den Fällen angezeigt, wo sie gegenüber der stabilisierenden (stickoxydbindenden) Wirkung überwiegt.

Schlußfolgerungen. Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Methoden nur die bei den höheren Temperaturen herrschenden Verhältnisse anzeigen und daß die Prüfung bei diesen Temperaturen nicht unter allen Umständen ein richtiges Bild von der chemischen Beständigkeit gibt, daß sich vielmehr die einzelnen Methoden ergänzen, so daß für bestimmte Zwecke, wie Betriebskontrolle, Abnahmeuntersuchung, Untersuchung des Einflusses gewisser Zusätze, die eine vor der anderen den Vorzug verdient und daß von den bekannten Methoden keine für sich allein die chemische Beständigkeit richtig kennzeichnet, daß es vielmehr nötig ist, mehrere Methoden nebeneinander anzuwenden, wie dies auch fast allgemein üblich ist.

III. Lagerbeständigkeit (Haltbarkeit)

Die Tatsache, daß die Nitrozellulose bei der Lagerung infolge gewisser äußerer Einflüsse (Temperaturwechsel, Licht usw.) eine Zersetzung erleidet, ist schon frühzeitig erkannt worden. Sie gibt ein Mittel für die Prüfung auf Haltbarkeit an die Hand. Diese Art der Prüfung bildet den besten Maßstab für die Beständigkeit, weil die Nitrozellulose dabei unter Bedingungen gelagert wird, die den natürlichen Verhältnissen angepaßt sind. Zu diesem Zwecke lagert man eine größere Menge unter wechselnden Bedingungen ein und entnimmt davon von Zeit zu Zeit Proben, die eingehend nach den vorstehend beschriebenen Methoden auf chemische Veränderungen, vor allem auf

chemische Beständigkeit untersucht werden. Bei diesen Versuchen mit Nitrozellulose, namentlich im gelatinierten Zustand (Pulver), findet man häufig auffallende Abweichungen gegenüber der auf Grund der ursprünglichen Beständigkeitsprüfung vermuteten Haltbarkeit, so daß man wirklich annehmen kann, daß die Ergebnisse der vorerwähnten Beständigkeitsproben keinen bindenden Schluß auf die Haltbarkeit zulassen. Mit diesen Methoden lassen sich eben im allgemeinen nur größere Unterschiede in der Haltbarkeit, also nur verhältnismäßig unbeständige Produkte im voraus mit Sicherheit erkennen.

Mit der Abnahme der Beständigkeit geht eine Zunahme der Löslichkeit und eine Abnahme des Stickstoffgehaltes Hand in Hand.

Eine derartige Lagerung, die meist in genau eingestellten Thermostaten bei etwas erhöhter Temperatur (30°, 40°, 50°, 60°, 75°, auch 100°) vorgenommen wird, erfordert je nach der Höhe der Temperatur mehr oder weniger lange Zeit und stellt deshalb eine praktische Prüfung dar, die nur in besonderen Fällen zur Kontrolle („Überwachung“) angewandt wird. Für Nitrozellulose, die im guten Zustand bei 40 bis 50° ein bis zwei Jahre, bei 60° sechzig bis hundert Tage, bei 75° acht bis zehn Tage aushält (s. auch die Angaben über den Temperaturfaktor S. 255), kommt sie als ständige Methode nur wenig in Betracht, da diese im trockenen Zustand überhaupt nicht, im feuchten Zustand mit 15 und mehr % Wasser, wo die Lagerung weniger gefährlich ist, weil eine Überhitzung nicht eintreten kann und die abgespaltenen sauren hydrolysierend wirkenden Produkte verdünnt werden, nur für besondere Zwecke längere Zeit gelagert wird.

Man bezeichnet die Art der Prüfung auch als Beständigkeitsprüfung nach der

Warmlagermethode. Über die Art der Ausführung der Lagerversuche (bei 75°) und den Umfang ihrer Brauchbarkeit haben Lenz und Pleus¹⁾ ausführliche Angaben auf Grund umfangreicher Untersuchungen im früheren Militärversuchsammt im Vergleich mit der Stickoxyd- und der manometrischen Methode gemacht.

Es werden dazu besondere Erhitzungsöfen (Abb. 23) verwendet, die mit Hilfe von siedendem, absolut trockenem Kohlenstofftetrachlorid auf einer konstanten Temperatur von 75° C gehalten werden. Die Öfen bestehen aus einem in einem Mantel aus Eisenblech hängenden kupfernen Kessel von etwa 400 mm Durchmesser und 190 mm Höhe. Der Kessel ist oben durch einen aufgeschraubten 8 mm dicken kupfernen Deckel von etwa 450 mm Durchmesser, der einen äußeren Ring von 20 und einen inneren Ring von 14 ein-

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 14, 317 (1919).



Archivo
Nacional
de Chile



geschraubten und verlöteten kupfernen Einsatzröhren von 30 mm innerem Durchmesser, 160 mm Länge und 2 mm Wandstärke trägt, gasdicht geschlossen. Die Heizung erfolgt durch einen mit Mikrometerhahn einstellbaren Sicherheitsbrenner.

v. Meerscheidt-Hüllesem¹⁾ verwendet ein Methylalkohol-Wassergemisch (2:1) als Heizflüssigkeit.

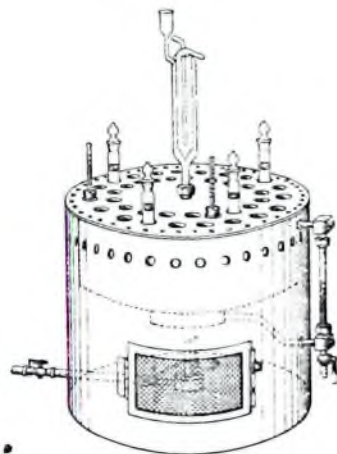


Abb. 23
Warmlagerofen



Abb. 24
Einlagerungsglas für die
Warmlagermethode

In neuerer Zeit werden für die Lagerversuche in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt elektrisch geheizte, mit Wasser gefüllte große Öfen (für 80 Proben) mit automatischer Temperaturregulierung (Abweichung $\pm 1^\circ \text{C}$) verwendet.

Die zur Einlagerung der Nitrozellulose usw. dienenden zylindrischen Erhitzungsröhren sind aus alkalifreiem Borosilikatglas gefertigt und mit eingeschlifften Stopfen versehen (Abb. 24). Sie besitzen eine Länge bis zum unteren Rande des Schliffes von 200 mm, einen äußeren Durchmesser von 27,5 bis 28,5 mm, eine Wandstärke von 1 mm. Zur sicheren und gleichmäßigen Übertragung der Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf die Erhitzungsröhren und ihren Inhalt werden die Metalleinsätze mit etwas Glycerin gefüllt.

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 25, 141 (1930).

Die Nitrozellulose wird vor der Einlagerung durch mindestens 24stündiges Auslegen auf Filtrierpapier in einem säurefreien Raum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann gesiebt.

Die Einlagerung selbst geschieht in der Weise, daß je 5 g Nitrozellulose zunächst, um alle Reste von Feuchtigkeit zu beseitigen, in den unverschlossenen Röhren in die Öfen eingesetzt, und die Gläser erst nach etwa 16 Stunden geschlossen werden. Außerdem werden sie wöchentlich einmal etwa 10 Min. lang geöffnet, um Luft zur Bildung von Stickdioxid aus Stickoxyd zuzulassen.

Die Proben werden so lange gelagert, bis in dem aus dem Ofen herausragenden Teil der Gläser deutlich gelbrote bis rotbraune Dämpfe zu erkennen sind. Die Zeit vom Schließen der Gläser bis zum Auftreten der nitrosen Dämpfe wird als „Lagerbeständigkeit bei 75°“ bezeichnet.

Die Prüfung auf Lagerbeständigkeit kann in gleicher Weise auch bei 100° vorgenommen werden und ist in dieser Form zur Prüfung der deutschen Heerespulver eingeführt.

Lenze und Pleus haben nachgewiesen, daß die Methode zu verschiedenen Zeiten gut übereinstimmende Werte liefert und daß sie einwandfrei den Zersetzungsbeginn erkennen läßt, daß sie ferner im Gegensatz zu der Stickoxyd- und manometrischen Methode eine sichere Beurteilung des Einflusses verschiedenartiger Reinigungsverfahren auf die chemische Beständigkeit der Nitrozellulose ermöglicht und den Grad der chemischen Beständigkeit einer gelagerten Nitrozellulose ohne Kenntnis ihres Verhaltens im frisch gefertigten Zustand richtig beurteilen läßt. In letzterer Beziehung versagt die manometrische Methode vollständig, die Stickoxydmethode in vielen Fällen.

Weiter läßt sich auch mit ihr, und zwar etwas besser als mit der Stickoxydmethode, in vereinzelten Fällen auch manometrisch erkennen, ob die Nitrozellulose unbeständige Anteile enthält, doch lassen sich geringe Mengen solcher Anteile mit keiner der drei Methoden sicher nachweisen.

Schließlich ist sie mehr als die beiden anderen Methoden geeignet, den Einfluß verschiedener Faktoren, wie z. B. alkalischer Zusätze, auf den Stabilisierungsprozeß bei der Fabrikation zu bestimmen.

Bei trockener gepreßter Nitrozellulose für Sprengzwecke, die zur Erhöhung der Haltbarkeit meist einen Zusatz von kohlenurem Kalk enthält, kann auch aus der Calciumnitrit- und -nitratbildung auf analytischem Wege ein Schluß auf die im Laufe der Zeit abgespaltenen Stickoxydmengen gezogen werden¹⁾.

¹⁾ S. Marshall, „Explosives“, London 1917, p. 671.



Archivo
Nacional
de Chile

Hydrozellulosenitrate (Nitrohydrozellulose)

Die Untersuchung geschieht wie bei Nitrozellulose. Besonders ist auf die Prüfung der Stabilität hinzuweisen, da die auf gewöhnliche Weise durch Einwirkung verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf Zellulose bei erhöhter Temperatur hergestellte Hydrozellulose Nitrierprodukte liefert, die sich nur sehr schwer stabil waschen lassen. Auch die Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes ist bei diesen Produkten von Wichtigkeit.

Glyzerintrinitrat [(Tri-)Nitroglycerin, Propyltrinitrat, Trinitrin, Sprengöl], $C_3H_5(NO_3)_3$. Mol.-Gew. 227,07, Spez. Gew. 1,5995
Brechungsindex $n_D = 1,474$. Löslichkeit in Wasser von 20°: 0,138 g, von 80°: 0,314 g/100 cm³

Anforderungen. Das Nitroglycerin soll klar und nur schwach gelb gefärbt sein, neutral reagieren und sich beim Stehen nicht verändern. Da es in der Regel am Verwendungsort hergestellt wird, werden die Bestimmung des spez. Gew., des Gehaltes an Wasser, Säure und Alkali, sowie die Beständigkeitsprüfung zur Feststellung der Reinheit meist für ausreichend gehalten.

In den Vereinigten Staaten darf der Feuchtigkeitsgehalt 0,75 %, der Alkaligehalt (Na_2CO_3) 0,005 %, der Schwefelsäuregehalt ebenfalls 0,005 % nicht übersteigen. Der Stickstoffgehalt soll nicht unter 18,40 %, die Mindesttestzeit nach der Jodkaliumstärkeprobe (82,7°) bei 15 Min. liegen.

A. Analytische Untersuchung. Wassergehalt. Das Nitroglycerin nimmt nach Will bis zu 0,2 % Wasser auf. Nach Hehner haften frisch abgeschiedenem Nitroglycerin bis 1,5 % Wasser an. Die Bestimmung der Feuchtigkeit wird durch längeres Stehenlassen im Exsikkator über Chlorcalcium oder auch im Vakuum vorgenommen. Erhitzen auf höhere Temperaturen ist wegen der Flüchtigkeit zu vermeiden. Bei jenem Verfahren soll in 16 Stunden nicht mehr als 0,5 % Gewichtsverlust eintreten. In Amerika vermischt man 5 g Nitroglycerin mit 20 g trockenem Sand und läßt bei gewöhnlicher Temperatur 72 Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium stehen. Nach Notevarg kann man den Feuchtigkeitsgehalt durch Messung der mit Calciumhydrid gebildeten Wasserstoffmenge ermitteln (s. S. 58).

Auf Säure und Alkali untersucht man 20 g durch Ausschütteln mit 50 cm³ Wasser und Prüfung des Wassers mit Lackmuspapier, genauer durch Titrieren mit n/10-Alkali oder -Salzsäure und 1 cm³ Methylorange (1 : 1000). Der auf Natriumkarbonat berechnete Gehalt alkalischer Stoffe soll nicht mehr als 0,1 % betragen.

In den Vereinigten Staaten löst man 10 g Nitroglycerin in Benzol, schüttelt die Lösung im Scheidetrichter mit Wasser und titriert den wäßrigen Auszug mit n/10-Säure bzw. -Lauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator.

Stickstoff. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes (Theorie = 18,50 %) geschieht nur zum Zwecke des Identitäts-, nicht des Reinheitsnachweises. Sie ist wegen der Flüchtigkeit des Nitroglycerins im Nitrometer vorzunehmen. Die gefundenen Werte schwanken bei Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln um etwa 0,1 %, so daß daraus kein ganz sicherer Schluß auf die Reinheit zu ziehen ist.

Die Bestimmung (s. S. 211 ff.) wird am besten derart ausgeführt, daß man 0,13 cm³ (etwa 0,2 g = 60 bis 70 cm³ NÖ) in einem tarierten Wägegläschen abmißt und genau wägt. Die Probe wird vollständig in den Nitrometeraufsatz eingebracht und in das Nitrometer eingesaugt. Nun wird das Wägegläschen und der Aufsatz mit kleinen Mengen gekühlter konz. Schwefelsäure, im ganzen 6 cm³, ausgespült und diese nacheinander in das Nitrometer eingeführt.

Auch die Schlösingsche Methode ist in verschiedenen Modifikationen für die Stickstoffbestimmung im Nitroglycerin vorgeschlagen worden, doch steht diese an Genauigkeit und Einfachheit der Nitrometermethode nach.

Ferner sind nach Koehler, Marquoyrol und Jovinet¹⁾ auch die Devarda-Methode (s. S. 86) nach vorangehendem Lösen des Nitroglycerins in alkalischem Wasserstoffperoxyd, wobei man die Reaktion durch schnelles Rühren beschleunigen kann und eine Temperatur von höchstens 40° einhalten muß, und nach Cope und Barab (s. S. 221) die Nitronmethode brauchbar.

Bereits früher hatten Hess²⁾ die Methode von Siewert, Überführen in Ammoniak mit Zink und Eisen nach dem Verseifen mit alkoholischem Ätzkali, und Dietl³⁾ Überführen in Ammoniak nach vorausgehender Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure durch einstündiges Kochen in alkoholischer Lösung, vorgeschlagen.

Bestimmung des Nitroglycerins. Das Nitroglycerin soll sich nach Bronnert mit der S. 221 angegebenen Methode durch Titrieren mit gegen Nitrat eingestellter schwefelsaurer Zinnsulfatlösung und Diphenylamin als Indikator bestimmen lassen.

Erstarrungspunkt. Da die Erstarrung des Nitroglycerins etwas umständlich zu bewerkstelligen ist, wird die Feststellung des Erstar-

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 2, 271 (1920); Mém. poudr. 19, 356 (1922).

²⁾ Mitt. Art. u. Geniew. 5, 554 (1874).

³⁾ Ebenda 12, Not. 206 (1881).



Archivo
Nacional
de Chile



rungspunktes nur in Ausnahmefällen ausgeführt, wenn auch dadurch leicht eine Beurteilung der Reinheit möglich ist.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes ist jedoch dann nötig, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob zur Nitrierung reines Glycerin oder solches mit Beimengungen (z. B. Di- und Triglycerin u. ä.) zur Verhinderung des Gefrierens verwendet wurde.

Man kann zur Bestimmung des Erstarrungspunktes den Beckmannschen (Nauckhoff) oder auch den von Kast angegebenen Apparat benutzen, der mit einfachen Mitteln herzustellen ist. Die Erstarrung muß durch Impfen mit gefrorenem Nitroglycerin eingeleitet werden, das man erhält, wenn man eine kleine Menge Gurdynamit in einem Reagenzglas wiederholt stark abkühlt und wieder bis 0° erwärmt. Die Kristalle werden dann zuerst auf eine kleine Menge reinen Nitroglycerins übergeimpft, von der dann die Impfkristalle entnommen werden. Der Schmelzpunkt kann in demselben Apparat bestimmt werden.

Für denselben Zweck hat Hyde¹⁾ die Siedepunktserhöhung in Äthylazetatlösung bei einem Zusatz von Tetranitrodiglycerin bestimmt. Es ließ sich damit der Gehalt an diesem angenähert feststellen. Diese Methode ist aber offenbar viel weniger genau als die Methode der Gefrierpunktserniedrigung.

B. Chemische Beständigkeit. Das Nitroglycerin läßt sich als Flüssigkeit viel leichter stabilisieren als die Nitrozellulose (s. S. 223). Es zersetzt sich jedoch nach Robertson bei höheren Temperaturen viel rascher als Schießbaumwolle. Trotzdem führt die Zersetzung auch nach den Erfahrungen, die an Nitroglycerinpulvern gemacht worden sind, weniger leicht zu einer Explosion, offenbar aus dem Grunde, weil durch Verdampfen ein Teil der entwickelten Wärme absorbiert wird. Das reine trockene Nitroglycerin ist im übrigen bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln fast unbegrenzt haltbar, dagegen tritt bei unreinem Nitroglycerin leicht eine Zersetzung ein. Durch Wärme und Licht zersetzt es sich auch im reinsten Zustand sehr bald. Zur Stabilisierung sind säurebindende Stoffe vorgeschlagen worden.

Eine beginnende Selbstzersetzung des Nitroglycerins erkennt man an einer eintretenden sauren Reaktion. Für die genauere Untersuchung auf chemische Beständigkeit kann der Abel-Test sowie nach Metz die quantitative Prüfung durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration (vgl. unter Pulver) ausgeführt werden. Die letztgenannte Prüfung wird bei 110° unter Verwendung von je 1 g Nitroglycerin vorgenommen. Man führt in Deutschland die

¹⁾ VIII. intern. Kongr. angew. Chem. 4, 59. New York 1912.

Jodzinkmethode aus und verlangt von einem guten Nitroglycerin (1 g = 0,6 cm³), daß es bei 80° wenigstens 10 Min. aushält.

Mitunter prüft man auch nach dem Abel-Test und verlangt eine Mindesttestzeit von 15 Min. bei 80° und 3 g Einwage.

Bei der Ausführung der Prüfung ist darauf zu achten, daß beim Einbringen des Nitroglycerins in die Proberöhre die Wände nicht benetzt werden. Wird diese Vorsichtsmaßregel nicht beachtet, so erhält man eine viel niedrigere Testzeit. Es hat dies dieselbe Ursache wie die bekannte Beobachtung, daß Sprenggelatine im zerteilten Zustand eine niedrigere Testzeit hat als jeder der beiden Bestandteile für sich allein. Das dampfförmige Nitroglycerin bringt eine direkte Färbung des Jodstreifens hervor.

Nach den Untersuchungen von Robertson und Smart¹⁾ ist die Ursache auf den geringeren Lösungsdruck des Stickstoffdioxyds in dem feinverteilten Nitroglycerin zurückzuführen. Die Testzeit hängt daher auch wesentlich von der angewandten Menge und der Temperatur ab.

Besser führt man die Prüfung nach der englischen Methode (s. S. 228) aus, wobei das Thermometer 70 mm tief eintauchen und der untere Rand des befeuchteten Teiles des Probepapiers sich etwa 16 mm über dem Deckel befinden muß.

In England ist als Mindesttestzeit bei 3,25 g 15 Min. bei 71,1° (für militärische Sprengstoffe 20 Min. bei 82,2°) vorgeschrieben.

In Amerika soll neuerdings der Abel-Test nicht mehr verwendet werden; man prüft dort auf Neutralität mit Hilfe von Lackmuspapier.

Das ganz reine trockene Nitroglycerin hat eine verhältnismäßig niedrige Testzeit, besonders, wenn es mit destilliertem Wasser gewaschen worden ist. Geringe Mengen von Feuchtigkeit und von noch nicht ganz ausgewaschenen oder aus dem Waschwasser stammenden Alkalikarbonaten (Soda) erhöhen die Testzeit merklich. Man beläßt daher nach Guttman²⁾ in England im fertigen Nitroglycerin etwa 0,01% Alkali. Nach A. Dupré wirkt jedoch nächst freier Säure ein geringer Überschuß von Alkali, wenn er zur Bindung der abgespaltenen Säure nicht ausreicht, schädlich. Bei schlechtem Nitroglycerin wird der Test durch Alkali verbessert, bei gutem wird dagegen die Testzeit herabgesetzt, was offenbar darin begründet ist, daß im ersteren Falle die zersetzungsbeschleunigenden sauren Abspaltungsprodukte gebunden werden, im letzteren Falle geringe Verseifung eintritt. Calcium- und Magnesiumkarbonat sind ohne Einfluß auf den Wärmetest. Das für Sprengmittel bestimmte Nitro-

¹⁾ J. soc. chem. ind. 29, 130 (1910).

²⁾ Vgl. Muspratts Chemie 7, 892 (1899)



Archivo
Nacional
de Chile

glyzerin, an das nicht die strengen Anforderungen wie an das zur Pulverherstellung verwendete gestellt werden, enthält meist noch etwas Soda und hält infolgedessen die Prüfung etwas länger (20 bis 30 Min.) aus. Die niedrigere Testzeit des Nitroglyzerins gegenüber der Nitrozellulose ist auf die größere Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitroglyzerins zurückzuführen.

Über den Einfluß anderer Stoffe auf die Wärmeprüfung vgl. S. 231. Der Einfluß von Oxydationsmitteln läßt sich beim Nitroglyzerin nicht in gleicher Weise ausschalten wie bei Nitrozellulose.

C. Nachweis. Die Anwesenheit von Nitroglyzerin erkennt man, wenn man einen Tropfen des alkoholischen oder besser ätherischen Extraktes auf Fließpapier bringt und mit dem Hammer auf Detonationsfähigkeit prüft, oder nach Marshall in der Bunsenflamme verbrennt, wobei grünliche Färbung auftritt, oder den ätherischen Auszug eindampft und im Rückstand den Nachweis nach Werber¹⁾ durch Zusatz von Anilin und konz. Schwefelsäure führt, wobei eine purpurrote, bei Wasserzusatz grüne Färbung entsteht. Es genügt auch häufig die Vornahme der Salpetersäurereaktion mit Diphenylamin und Brucin. In manchen Fällen kann man eine geringe Menge mit Wasserdampf übertreiben und im Destillat nach dem Verseifen mit Alkali auf Nitrit nach irgendeiner der üblichen Methoden (mit m-Phenylendiamin oder Jodzinkstärke u. ä.) prüfen. Marshall erhitzt das zu prüfende nitroglyzerinhaltige Gemisch in einer Schale mit übergestülptem Becherglas oder Trichter auf dem Wasserbad. Es sollen sich dann im Verlauf einer Stunde kleine Tröpfchen am Glase niederschlagen. Die Anwendung der Akroleinreaktion (siehe S. 73) nach dem Verseifen mit Alkali ist gleichfalls anwendbar, doch wird beim Verseifen die größte Menge des zurückgebildeten Glyzerins gespalten. Dafür ist aber die Akroleinreaktion sehr empfindlich und für die Anwesenheit von Glyzerinverbindungen besonders kennzeichnend.

Über Unterscheidung des Nitroglyzerins vom Nitroglykol vgl. dieses.

Bestimmung. Sehr kleine Mengen von Nitroglyzerin bestimmt Scoville²⁾ kolorimetrisch mit Hilfe der Phenolsulfonsäurereaktion. Man dampft die Lösung im Vakuum ab, löst den Rückstand in 2 cm³ einer 1%igen Lösung von Phenoldisulfonsäure, läßt 10 Min. im Kolorimeter stehen und vergleicht mit einer Kaliumnitratlösung von bekanntem Gehalt.

¹⁾ Schmidts Jahrb. d. ges. Medizin 1867 nach Z. anal. Chem. 7, 158 (1868).

²⁾ Am. Journ. Pharm. 83, 359 (1911).

Andere Methoden beruhen auf der Verseifung mit Kalilauge. Direkte Titration ist jedoch dabei nicht angängig, da sich neben Nitrat auch Nitrit usw. bildet. Hay¹⁾ bestimmt daher das Nitrit kolorimetrisch nach der Verseifung, während Richmond²⁾ unter genauer Beschreibung seiner Methode für gelöstes Nitroglyzerin zu pharmazeutischen Zwecken eine Korrektur anbringt. Besser gelingt die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler, Neutralisieren, Eindampfen mit verd. Schwefelsäure und Bestimmen der Salpetersäure nach Ulsch oder mit Nitron. Heyl und Staley³⁾ empfehlen die Kjeldahl-Methode zur Bestimmung des Stickstoffs.

Schließlich beruht eine weitere Methode darauf, daß bei der Verseifung 2 Mole Nitrit entstehen, die man kolorimetrisch mit Hilfe der Reaktion von Griess-Ilosvay mit Lösungen von bekanntem Gehalt vergleicht.

Die Vernichtung untersuchter Nitroglyzerinproben geschieht am zweckmäßigsten derart, daß man Sägespäne mit dem Nitroglyzerin tränkt und diese in dünner Schicht ausbreitet und verbrennt. Nach Soddy kann man zur leichteren Verbrennung etwas Paraffinöl zusetzen.

Erzeugnisse

A. Rauchschwache Pulver

Über Zusammensetzung und allgemeine Eigenschaften der rauchschwachen Pulver, wie sie in den einzelnen Ländern verwendet werden, ist in dem allgemeinen Werk von Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, S. 201 u. 203 ff., näheres angegeben, so daß es sich hier erübrigt, im einzelnen darauf einzugehen.

Für die Abnahme der militärischen Pulver in den Fabriken und die periodische Untersuchung hat jedes Land besondere Vorschriften aufgestellt, die vielfach geheim gehalten werden oder so ausführlich sind, daß sie sich im einzelnen hier nicht anführen lassen. Zum Teil sind sie bei den einzelnen Bestimmungsmethoden erwähnt.

B. Zelluloid (Zellhorn)

Das Zelluloid weicht in seiner chemischen Zusammensetzung nur in quantitativer Hinsicht und durch einige besondere Zusätze

¹⁾ Mon. scient. [3] 15, 438 (1885).

²⁾ Analyst 45, 260 (1920).

³⁾ Am. Journ. Pharm. 86, 195 (1914).



Archivo
Nacional
de Chile

von der des rauchschwachen Pulvers ab. Es enthält zwischen 50 und 70% in 99%igem Alkohol vollständig, in 96%igem teilweise lösliche Kollodiumwolle von 10 bis 12% Stickstoffgehalt, 15 bis 35% Kampfer, bis zu 6% Rizinusöl u. ä. (für Zelluloidwäsche) und bis zu 15% Füllstoffe, die S. 20 genannten Stoffe, mitunter auch Paraffin und Öle.

Das spez. Gew. liegt zwischen 1,3 und 1,4, bei einem Gehalt spezifisch schwerer Stoffe kann es bis auf 1,5 steigen.

Das chemische Verhalten gegen Lösungsmittel, Säuren, Alkalien usw. ist durch seine Hauptbestandteile gekennzeichnet. Zelluloid löst sich daher in warmer Natronlauge, warmer verd. Schwefelsäure und ebenso in warmer Salpetersäure von mindestens 1,35 spez. Gew. Durch konz. Schwefelsäure wird es verkohlt. Beim Kochen der alkalischen Lösung entweicht der Kampfer mit den Wasserdämpfen.

In seinem Verhalten unterscheidet es sich vom Pulver dadurch, daß es etwas langsamer verbrennt. Die Flamme läßt sich bei in Brand geratenen kleineren Mengen ausblasen; die Zersetzung schreitet dann infolge der Anwesenheit des Kampfers unter Glimmen ohne sichtbare Flamme und unter Entwicklung starker Kampferdämpfe und solcher von Stickstoffoxyden, Blausäure, Cyan usw. weiter, was auch dann eintritt, wenn man dem Zelluloid einen glimmenden Gegenstand nähert.

Bei 80 bis 90° wird Zelluloid unter Anwendung von Druck weich und läßt sich schweißen. Bei 125 bis 130° wird es ohne Druck plastisch; es zieht sich dabei zusammen und verliert seine Transparenz.

Zelluloid von normaler Beschaffenheit ist, wenn es aus stabiler Nitrozellulose und reinen Rohstoffen hergestellt worden ist, unbegrenzt haltbar; schlechtes kennzeichnet sich durch eine niedrige Verpuffungstemperatur.

C. Nitrozelluloselösungen (Kollodium, Lacke)

Kollodium stellt eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Lösung von Kollodiumwolle in Äther-Alkohol (3:1) von Sirupdicke dar. Die Nitrozellulose- (Zapon-) lacke sind dünne Lösungen derselben Art. Früher wurden diese Lösungen nicht nur aus reiner Nitrozellulose, sondern auch aus Zelluloidabfällen (Zelluloidlacke) hergestellt, doch hat man dies wegen des Kampfergehaltes aufgegeben und zieht es vor, die Abfälle wieder auf Zelluloid zu verarbeiten. Nach dem Kriege wurden Pulverrestbestände, namentlich solche amerikanischen Ursprungs, aus vollkommen löslicher Nitrozellulose in großem Umfang auf Lack verarbeitet. Große Mengen

solchen Lackes wurden für die Herstellung von Kunstleder, wasserdichtem Gewebe, Klebstoffen, Tauchflüssigkeit für Glühstrümpfe usw. verbraucht.

Die (Amylazetat-) Lösungen kommen vielfach als dicke Pasten im Verhältnis 1:2,5 in den Handel. Zum Verdünnen verwendet man etwa die vierfache Menge Amylazetat und Benzin, das bis zu 55% zugesetzt werden kann, wenn es kein hochsiedendes Mineralöl enthält.

Auch Azetonöle und Äthylazetat werden in der Kunstlederfabrikation vielfach verwendet. Da die Nitrozellulose häufig mit denaturiertem Alkohol angefeuchtet transportiert wird, findet sich dieser auch in der Lösung und erniedrigt die Viskosität. Kunstlederlösung enthält selten mehr als 30% Azetonöle usw. Der Rest besteht aus Verdünnungsmitteln (Benzol usw.).

Zur Färbung verwendet man alkohollösliche Teerfarbstoffe.

Analytische Untersuchung

A. Rauchschwaches Pulver

I. Qualitative Untersuchung

Die qualitative Untersuchung eines rauchschwachen Schießmittels hat zunächst daraufhin zu erfolgen, zu welcher Gruppe (reines Nitrozellulosepulver, Nitroglycerinpulver usw.) es gehört. Durch das Aussehen lassen sich die einzelnen Gruppen, besonders wenn die Treibmittel graphitisiert sind, schwer unterscheiden; die hochprozentigen Nitroglycerinpulver erkennt man an ihrer verhältnismäßig weichen, gummiartigen Beschaffenheit. Sind die Pulver nicht graphitisiert, so sind die gewöhnlichen Nitrozellulosepulver hell- bis dunkelbraun gefärbt, nur an den Kanten durchscheinend und besitzen meist eine matte und raue Oberfläche. Die mangelnde Transparenz rührt von unvollständig gelatinierten Teilen her, die jedoch auf die ballistischen Eigenschaften ohne Einfluß sind. Die Pyrokollodium- und Nitroglycerinpulver sind hellbraun und gleichmäßig durchscheinend.

Das englische Cordit ist glatt und biegsam, hell- bis dunkelbraun gefärbt und fast geruchlos. Cordit MD ist hornartig, härter und spröder als gewöhnliches Cordit, etwas dunkler in der Farbe als dieses und riecht schwach nach Azeton.

Die porösen und unvollständig gelatinierten Pulver haben, wenn sie nicht gefärbt sind, ein graues Aussehen. Die letzteren lassen sich mit der Hand verhältnismäßig leicht zu Pulver zerreiben; es ist ihnen daher häufig etwas Pulverstaub beigemischt, ein Umstand, der ihre



Archivo
Nacional
de Chile

Verwendung als Kriegspulver wegen der sich daraus ergebenden ungleichmäßigen Verbrennung ausschließt.

Die Oberfläche der vollständig gelatinierten Militärpulver soll möglichst glatt und frei von Poren, Rissen, Flecken und Blasen sein. Die Oberfläche der höchstprozentigen Nitroglycerinpulver (Cordit usw.) hat manchmal ein feuchtes Aussehen, herrührend von bei tiefer Temperatur ausgeschwitztem Nitroglycerin. Dieses Verhalten ist unbedenklich, da das Nitroglycerin bei erhöhter Temperatur wieder aufgenommen wird. Ein öliges Aussehen ist durch ausgeschwitztes Vaseline bedingt.

Hellere Flecke können durch nichtgelatinierte Nitrozellulosepartikeln bedingt sein, während gefärbte Flecken mitunter bei diphenylaminhaltigem Pulver auftreten und nach Desmaroux ihre Ursache in einer Oxydation des Diphenylamins durch unreinen Alkohol oder Äther, durch gewisse Metalloxyde oder durch zu langes Hängen der Pulverstränge an der Luft haben können.

Mitunter können aber Flecke, namentlich bei Nitroglycerinpulvern, auf örtliche Zersetzung hindeuten.

Über die chemische Zusammensetzung gibt am besten eine Ätherextraktion Aufschluß. Grobkörnige Treibmittel werden zu diesem Zwecke vorher mit einem Messer oder einer Zange zerkleinert. Im Anschluß an die Ätherextraktion ist eine Extraktion mit Alkohol und weiter mit Wasser vorzunehmen. Die Lösungen werden eingedampft und der Rückstand qualitativ untersucht.

Eine Aschenbestimmung zeigt einen Gehalt an anorganischen Bestandteilen an.

Ein vollständiges Auflösen des Pulvers in Azeton ist meistens nicht zu empfehlen, da hierbei wegen des starken Aufquellens der Nitrozellulose nur sehr geringe Mengen in Angriff genommen werden können.

Von dem Ausfall der qualitativen Untersuchung hängt der Analysengang, insbesondere die Wahl und Reihenfolge der Extraktionsmittel ab. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfallen die nichtgelatinierten Treibmittel. Ein Graphitüberzug läßt sich ebenfalls durch längeres Kochen mit Wasser entfernen.

Eine Entscheidung über die Art der zur Herstellung von Nitrozellulosepulvern verwendeten Nitrozellulose (ob aus Baumwolle oder Holzzellstoff) kann durch Bestimmung des Pentosangehaltes der gemahlenden, mit alkoholischer Ammonsulfhydratlösung denitrierten und danach mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Pulver erfolgen¹⁾. Baumwollzellulose gibt geringere, Holzzellstoff größere

¹⁾ Jahresber. der Chem.-Techn. Reichsanstalt IV, S. 101 (1924/25).

Gehalte als 1% Xylan. Qualitativ lassen sich Baumwollzellulose und Holzzellstoff im Pulver durch das verschiedene Verhalten gegenüber Azeton bzw. siedender 10%iger Kalilauge unterscheiden. Baumwolle gibt im ersteren Falle meist klare, im zweiten gelbe bis hellbraune, Holzzellstoff trübe bzw. dunkelbraune Lösungen.

Das Gelatinierungsmittel ist in vielen Fällen nicht mit Sicherheit festzustellen; es macht sich jedoch häufig, namentlich beim Öffnen der Aufbewahrungsgefäße, durch den Geruch kenntlich. Im übrigen sind die unter „Gelatinierungsmittel“ angegebenen Reaktionen anzuwenden.

Nitroglycerin und Nitroverbindungen werden bei der Extraktion gefunden und jenes nach S. 266, diese durch den Schmelzpunkt erkannt.

Kampfer macht sich gleichfalls durch seinen Geruch bemerkbar. Diphenylamin kann während der Fabrikation im noch feuchten Pulver durch Anfeuchten mit einem Tropfen Schwefelsäure und Salpetersäure nachgewiesen werden. Schärfer gelingt der Nachweis im alkoholischen Auszug oder noch besser durch Kochen des Pulvers mit Natronlauge, Überdestillieren in eine Vorlage mit Wasser und Vornahme der Salpetersäurereaktion (s. S. 164) im Destillat.

Desvergnés¹⁾ weist das Diphenylamin im Ätherextrakt nach Vertreiben des Äthers und Zugabe von Wasser und 95%igem Alkohol durch Chlor nach, das eine Violettfärbung hervorruft. Alkoholische Diäthylidiphenylharnstofflösungen geben mit Chlor keine Färbung.

Akardit, der an Stelle des Diphenylamins im Nitroglycerinpulver enthalten ist, wird, wie Diphenylamin, nach dem Kochen des Pulvers mit Natronlauge und Überdestillieren mit Salpetersäure nachgewiesen.

Der Nachweis von Anilin erfolgt, nachdem man es gleichfalls mit Wasserdampf übergetrieben hat, durch seinen Geruch, besser durch Violettfärbung mit Chlorkalklösung oder durch Zusatz von festem Kaliumbichromat zu der Lösung in konz. Schwefelsäure, wobei sich diese erst rot, dann blau färbt. Die Empfindlichkeit der Chlorkalkreaktion wird durch Zusatz von Schwefelammonium, wobei eine Rosafärbung entsteht, noch bedeutend erhöht (Rhodeinreaktion).

Die Centralite erkennt man im Ätherextrakt oder im Destillat des mit Natronlauge zersetzten Pulvers an den S. 167 ff. beschriebenen Farbreaktionen oder an dem beim Zersetzen mit konz. Schwefelsäure bei 110 bis 125° entwickelten Kohlendioxyd. Wenn gleichzeitig

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. 11, 1 (1929).



Archivo
Nacional
de Chile

Kampfer zugegen ist, muß dieser vorher entfernt werden, was nicht ohne weiteres möglich ist. Nach einem Vorschlag der Centralstelle Neubabelsberg nitriert man zu diesem Zwecke das Ätherextrakt aus 10 g Pulver nach dem Lösen in 10 cm³ konz. Schwefelsäure und vorsichtiges Eintragen von konz. Salpetersäure (1,48) unter Eiskühlung, Eingießen des Nitrierguts in dünnem Strahl in 500 cm³ kaltes Wasser, Absaugen, Auswaschen mit Wasser, kaltem Alkohol und Äther, Lösen des Niederschlages in konz. Schwefelsäure, Erwärmen auf 100 bis 105° und Messen der Kohlensäure. Die Nitrierung empfiehlt sich auch bei kampferfreiem Ätherextrakt.

Diphenylurethan kann bei Nitroglycerinpulver im Ätherextrakt nach Abdampfen des Äthers und Verseifen des Nitroglycerins mit alkoholischer Natronlauge, Wiederausschütteln mit Äther und Verdampfen, Behandlung des Rückstandes mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad, Versetzen mit überschüssiger Lauge und Zugabe von Alkohol erkannt werden. Es tritt bei Anwesenheit von Urethan weinrote Färbung auf.

Äußere Abmessungen (Korngröße). Vor Ausführung der chemischen Untersuchung wird die Korngröße festgestellt. Man ermittelt zu diesem Zwecke Länge, Breite und Dicke des Kornes, bei Röhren auch des inneren Durchmessers. Unter Umständen nimmt man auch eine Auszählung und Auswägung vor, d. h. man ermittelt bei feinkörnigen Pulvern die Anzahl der auf ein bestimmtes Gewicht entfallenden Körner, bei grobstückigen (Röhren usw.) das Gewicht der einzelnen Stücke. Bei sehr feinkörnigem Gewehr-(S-)Pulver stellt man die Form und Größe der Blättchen auch mit Hilfe von Sieben fest.

II. Mikroskopische Untersuchung

Wie einleitend erwähnt wurde, werden die Pulver häufig einer besonderen Behandlung unterworfen, um die physikalische Beschaffenheit des Kornes zu verändern. Diese Veränderungen lassen sich meist nicht auf chemischem Wege feststellen, auch die physikalische Untersuchung auf Dichte usw. versagt in vielen Fällen. Hier kann die mikroskopische Beobachtung wertvoll sein. Diese ist häufig auch nötig, um die Art (und Reinheit) der verwendeten Nitrocellulose (s. S. 183 und 185), die Art und Vollständigkeit der Gelatinierung, die Struktur, die gleichmäßige Verteilung von Beimengungen usw. festzustellen. Man stellt zu diesem Zwecke Dünnschnitte des Pulvers her. Zur genauen Beurteilung des mikroskopischen Bildes ist allerdings ein ausgedehntes Versuchs-

material und große Erfahrung nötig. Die Untersuchung wird im gewöhnlichen und polarisierten Licht vorgenommen. Zur Erkennung der Art der Beimengungen kann man die mikrochemische Analyse zu Hilfe nehmen.

Nach Michel-Lévy und Muraour¹⁾ läßt sich im Nitroglycerinpulver ein Nitrocellulosegemisch aus Komponenten verschiedenen Stickstoffgehaltes von einheitlicher Nitrocellulose gleichen Stickstoffgehaltes durch Beobachtung im Polarisationsmikroskop unterscheiden.

III. Quantitative Untersuchung

Vor der quantitativen Analyse ist in den meisten Fällen ein Zerkleinern der grobkörnigeren Pulver erforderlich; bei den weicheren Nitroglycerinpulvern genügt ein Zerschneiden mit dem Messer. Harte Treibmittel, die beim Extrahieren nicht von selbst zerfallen, müssen erforderlichenfalls in einer Exzelsiormühle zermahlen werden. Nach dem Mahlen müssen Staub und gröbere Körner durch Absieben entfernt werden. Bezüglich der Probeentnahme ist bei grobstückigen, insbesondere Röhrenpulvern zu berücksichtigen, daß zur Erzielung eines ballistisch gleichmäßigen Produktes nach der Fabrikation meist verschiedene Fertigungen miteinander vermischt werden, die sich häufig durch eine verschiedene Farbe unterscheiden. Es müssen also bei Durchschnittsproben verschiedenfarbige Röhren ausgewählt werden, von denen man kleinere Stücke abschneidet.

Die chemische Untersuchung muß mit Rücksicht auf die flüchtigen Stoffe sofort nach der Zerkleinerung erfolgen.

Hygroskopizität. Die Hygroskopizität beeinflusst die ballistische Gleichmäßigkeit (Gasdruck und Geschwindigkeit) eines Pulvers. Die Wasseraufnahme beträgt in der Regel nicht mehr als 0,75 bis 1% und wird bedingt durch die Art der verwendeten Nitrocellulose, die Art und Menge der Zusätze und der noch vorhandenen Reste von Gelatinierungsmitteln, die Porosität, die sich im Laufe der Lagerung durch Verflüchtigung der Reste des Gelatinierungsmittels verändern kann, die Kornform und Korngröße, sowie durch chemische Veränderungen, wie z. B. Bildung von Metallnitrat und Nitriten aus den Abspaltungsprodukten mit den anorganischen Zusätzen bei der im Laufe der Zeit eintretenden Zersetzung.

In physikalisch-chemischer Hinsicht ist die Hygroskopizität abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit und, soweit Zusätze (Salze) in Betracht kommen, vom Dampfdruck der gesättigten Lösung der Salze.

¹⁾ Compt. rend. 189, 1192 (1929).



Archivo
Nacional
de Chile



Man bestimmt die Hygroskopizität gewöhnlich durch Stehenlassen einer gewogenen Menge (10 bis 20, zum Teil auch 100 g) des gut getrockneten Pulvers in offenen flachen Schalen, die entweder in mit der Außenluft in Verbindung stehenden Räumen, oder unter einer Glasglocke in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre aufgestellt werden. Man kann die Prüfung auch durch Überleiten von mit Wasserdampf gesättigter Luft und periodische Feststellung der Gewichtszunahme unter gleichzeitiger Prüfung eines Normalpulvers ausführen. Es empfiehlt sich, die Prüfung in einem Raume mit konstanter Temperatur (15°) vorzunehmen.

Zur genauen Kontrolle der Aufnahmefähigkeit für Feuchtigkeit nimmt man die Prüfung auch periodisch vor, indem man die innerhalb einer bestimmten Zeit mit Feuchtigkeit gesättigten Proben im Luftstrom oder im Vakuumexsikkator wiederum eine bestimmte Zeit trocknet und nunmehr den Gewichtsverlust bestimmt, und dann das ganze Verfahren zweimal wiederholt.

Zur genaueren Bestimmung der Hygroskopizität ist es nötig, die Bestimmung bei verschiedenem *relativem* Feuchtigkeitsgehalt der Luft vorzunehmen. Über die Art der Ausführung s. S. 340.

Feuchtigkeit. Bei der Bestimmung der Feuchtigkeit ist es kaum zu vermeiden, daß ein Teil der im Pulver vorhandenen flüchtigen organischen Bestandteile mitbestimmt wird. Die Untersuchung wird daher am besten im Vakuumexsikkator ausgeführt.

Eine Wasserbestimmung durch Destillation mit Xylol läßt sich nach Versuchen der Chem.-Techn. Reichsanstalt nicht einwandfrei durchführen, da bei der hohen Temperatur von 140° sich das Pulver bereits unter Wasserbildung zersetzt.

In der Regel ermittelt man den Gehalt an **Wasser einschließlich der flüchtigen Substanzen** durch Erhitzen des Pulvers in einer flachen Nickelschale (80 mm Durchmesser, 15 mm Tiefe) im Dampftrockenschrank. Am geeignetsten dazu ist der schon öfter erwähnte Soxhlet'sche Trockenofen. Man verwendet 10 bis 20 g Schießmittel und trocknet 5 Stunden bei 80°, besser bis zur Gewichtskonstanz bei 95 bis 100° (oder sogar 102 bis 105°) und läßt im Exsikkator abkühlen.

In Frankreich trocknet man je nach der Dicke der Pulverstreifen bei 60° 9 bis 48 Stunden. Die Hauptmenge der Feuchtigkeit entweicht dabei in den ersten 4 Stunden, dann wird der Gewichtsverlust immer geringer, ohne daß man zur vollständigen Gewichtskonstanz gelangt.

Ein Zerkleinern des Pulvers vor dem Trocknen ist nicht ratsam.

In den Vereinigten Staaten nimmt man nach Williams das Trocknen des Pulvers wie bei Nitrozellulose vor (s. S. 188). Nach Weaver ist dagegen folgende Vorschrift dort maßgebend:

1 g der nach Bedarf etwa noch mechanisch zu zerkleinernden Pulversubstanz wird in 150 cm³ Äther-Alkohol aufgelöst und die Nitrozellulose aus dieser Lösung mit 20 bis 30 cm³ Wasser ausgefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird gewogen. Der Unterschied zwischen dem ursprünglichen Gewicht und dem Gewicht des Niederschlages ergibt die Menge der flüchtigen Substanz und Feuchtigkeit; sie soll in Gewehrpulvern nicht mehr als 3,15% betragen.

Bei Nitroglyzerinpulvern ist wegen der Flüchtigkeit des Nitroglyzerins die Bestimmung der Feuchtigkeit mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Trocknen im Vakuum genügt in der Regel auch hier, oder man wendet die von L. W. Dupré¹⁾ für Cordit angegebene Methode zur Bestimmung der flüchtigen Substanzen an, wobei man den von Marshall²⁾ abgeänderten Apparat benutzt:

Man überdeckt eine leichte, mit einem Rande versehene Aluminiumschale von etwa 70 mm Durchmesser mit einem etwa 108 mm hohen leichten, auf dem Rande der Schale (nicht ganz genau) aufstehenden Glaskonus. In der Schale erhitzt man 5 g des gemahlene Cordits 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz. Das verflüchtigte Nitroglyzerin schlägt sich am Konus nieder, während Feuchtigkeit und sonstige leicht flüchtige Substanzen (Azeton usw.) zwischen Konus und Schale entweichen.

Für die Bestimmung von Feuchtigkeit allein im Cordit und solchen Stoffen, die außer Wasser noch andere flüchtige Bestandteile enthalten, empfiehlt Dupré³⁾ eine Methode, welche auf dem Reaktionsvorgang zwischen Wasser und Calciumcarbid beruht.

Die Methode ist nach Notevarp ungenau, nach unveröffentlichten Versuchen der Chemisch-Technischen Reichsanstalt gibt sie nur unter genauer Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen brauchbare Ergebnisse. Notevarp empfiehlt die Messung des mit Calciumhydrid gebildeten Wasserstoffs (s. S. 58), jedoch ist dabei zu beachten, daß auch Alkohol mit Calciumhydrid etwas reagiert.

In Frankreich ermittelt man den „Flüchtigkeitskoeffizienten“ nach Vieille durch den bei 110° zwischen der 4. und 20. Stunde eintretenden Gewichtsverlust. Zum Versuch werden 40 g Pulver an-

¹⁾ Chem.-Ztg. 25, 540 (1901).

²⁾ J. soc. chem. ind. 23, 154 (1904).

³⁾ The Analyst 31, 213 (1906).



Archivo
Nacional
de Chile

gewandt. Man nimmt an, daß in den ersten 4 Stunden nur Feuchtigkeit entweicht. Die Prüfung wird bei Anwesenheit von Diphenylamin durch dessen Flüchtigkeit beeinträchtigt, es werden deshalb diphenylaminhaltige Pulver im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet (s. S. 274).

Der normale Wassergehalt von nicht porösem Pulver liegt bei 1,2 bis 1,3 %, von porösem Jagdpulver bei 1,4 bis 1,7 %. Pistolpulver zeigt um etwa 0,2 % höhere Werte.

Flüchtige Substanzen (Gelatinierungsmittel). Die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile bereitet, wie schon aus dem Vorherigen hervorgeht, besondere Schwierigkeiten, weil bei ihrer geringen Menge eine Bestimmung der organischen Gelatinierungsmittel neben Wasser nur schwer möglich ist. Man muß daher genauere Vereinbarungen über die Art des Trocknens, Zerkleinerns und über die eigentliche Bestimmung treffen. Mitunter ermittelt man die flüchtigen Bestandteile aus der Differenz nach Ermittlung der anderen Bestandteile durch Extraktion mit Äther, Lösen des Ätherunlöslichen mit Azeton und Ausfällen der Nitrozellulose usw. mit Wasser und gutes Trocknen. Diese Methode ist aber naturgemäß unscharf.

Die flüchtigen Stoffe bestehen hauptsächlich aus den im Pulver zurückgebliebenen Resten der Gelatinierungsmittel, die sich nur schwer entfernen lassen. Die Menge dieser Reste kann bei leichter flüchtigen Gelatinierungsmitteln (Äther, Alkohol, Azeton u. ä.) 2 bis 3 %, bei schwerer flüchtigen (Essigester u. ä.) bis zu 5 % betragen. Der gleichfalls flüchtige Kampfer entweicht beim Trocknen nur insoweit, als er nicht fest an die Substanz gebunden ist, sondern an der Oberfläche anhaftet.

Besteht das Gelatinierungsmittel nur aus Azeton bzw. Essigester, so läßt sich eine Bestimmung leicht durchführen (siehe S. 278 und 281). Schwieriger ist die Bestimmung des Äther-Alkohols. Selbst wenn man annimmt, daß die letzten Reste dieses Gelatinierungsmittels nur aus Alkohol bestehen, so steht der direkten Bestimmung doch der Umstand im Wege, daß es eine eindeutige chemisch-analytische Methode zur Bestimmung dieses Bestandteiles (s. S. 117) nicht gibt. Man hilft sich daher mit den obengenannten indirekten Methoden.

Eine weitere indirekte Methode war in den Fabriken der deutschen Heeresverwaltung für Nitrozellulosepulver im Gebrauch. Sie bestand in der Bestimmung der Verbrennungswärme des Pulvers vor und nach fünfmal je fünfständigem Trocknen pro Tag bei 100° im obengenannten Soxhlet'schen Trockenofen, wobei das Muster jedesmal über Nacht in den Exsikkator gestellt wird. Bei den entsprechenden Versuchen wurde festgestellt, daß 1 % Alkohol eine

Verminderung der Verbrennungswärme von reinem Nitrozellulosepulver um etwa 20 Kal. hervorruft. Man kann also durch Division des Zahlenunterschiedes durch 20 den Prozentgehalt an Alkohol angeben. Ein Wassergehalt des Pulvers beeinflusst die Werte nur in geringerem Grade, und zwar einmal dadurch, daß die für die Bestimmung abgewogene Menge an Pulversubstanz vermindert wird und dann durch Beeinflussung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den Pulvergasen. Die im letzten Falle eintretende Veränderung kann 4 bis 6 Kal. betragen¹⁾.

Eine weitere Methode, die gleichfalls bei der deutschen Heeresverwaltung eingeführt war²⁾, besteht in der Verbrennungsanalyse der aus dem Pulver bei höherer Temperatur (Wasserbad von 100°) durch einen getrockneten, kohlendioxidfreien Luftstrom innerhalb von 5 Stunden ausgetriebenen flüchtigen Bestandteile mit Kupferoxyd und Wägen des gebildeten Kohlendioxids und Wassers.

Besteht das Gelatinierungsmittel nur aus Alkohol, so kann man aus der Menge der gebildeten Kohlensäure die bei der Verbrennung des Alkohols entstandene Wassermenge berechnen. Die Differenz zwischen dieser und der gefundenen Gesamtwassermenge entspricht dann dem Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers. Eine ähnliche Methode zur Bestimmung von Alkohol, Azeton und Wasser, die ebenfalls auf der Verbrennung mit Kupferoxyd beruht, hat Benesch³⁾ angegeben. Chenel⁴⁾ treibt die flüchtigen Bestandteile mit Stickstoff aus und absorbiert das Wasser mit Kaliumkarbonat, den Alkohol durch gekörntes Ätzkali und den Äther durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke.

In Rußland ermittelt man im Nitrozellulosepulver die flüchtigen Lösungsmittel aus der Differenz zwischen dem Nitrozellulosegehalt und dem Pulvergewicht. Den Nitrozellulosegehalt erhält man durch Lösen von 2 g Pulver in 10 cm³ Azeton, Zusatz von 20 bis 30 cm³ Alkohol zur Lösung und Ausfällen mit Wasser.

In den Vereinigten Staaten erhitzt man zur Bestimmung des Alkohols 100 g zerkleinertes Pulver mit 50 bis 75 cm³ 10- bis 20%iger Natronlauge in einem Kolben mit Rückflußkühler, zersetzt dann vollständig unter Zufügung von Natronlauge und destilliert 150 bis 175 cm³ der Flüssigkeit unter zeitweiliger Ergänzung des übergegangenen Wassers ab. Das Destillat säuert man mit Schwefelsäure ganz schwach an und destilliert wiederum 100 cm³ ab. Dann bringt

¹⁾ Für Nitroglycerinpulver mit Azeton vgl. Friedemann, Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 16, 122 (1921).

²⁾ Jahresber. Mil.-Vers.-Amt 17, 126 (1912).

³⁾ Chem.-Ztg. 51, 578 (1927).

⁴⁾ Mém. poudr. 23, 4 (1928).



Archivo
Nacional
de Chile

man die Flüssigkeit auf 20° und bestimmt den Brechungsindex mit dem Zeiss'schen Eintauchrefraktometer.

Bei dieser Methode wird der meist vorhandene Gehalt an Äther nicht berücksichtigt, es ist ihr daher das in Frankreich von Desmaroux¹⁾ ausgearbeitete Verfahren vorzuziehen, das darauf beruht, daß im wäßrigen Destillat einmal mit Hilfe der Gefrierpunktsniedrigung die Gesamtanzahl der Alkohol- und Äthermoleküle und dann aus dem überschüssigen Dampfdruck bei 0° der Äthergehalt bestimmt wird. Man kann auch das Pulver mit Natronlauge zersetzen und im Destillat den Alkohol durch Überführen in Äthylnitrit (s. S. 125) und die Summe von Alkohol und Äther mit Bichromat bestimmen²⁾. Bezüglich der näheren Ausführung dieser Methoden muß auf die angegebenen Literaturstellen verwiesen werden.

Schließlich ist eine Methode zur Bestimmung der flüchtigen Bestandteile durch Oxydation auf nassem Wege mit Permanganat von der Pulverfabrik Rottweil angegeben worden.

Nach dieser Methode werden 20 g gemahenes Pulver in einem Destillationskolben mit 100 cm³ Wasser übergossen und aus einem Glycerin-Wasserbad, das bei 115° siedet, destilliert. Dieses Verfahren wird dreimal wiederholt, die Destillate werden gemeinsam in einem 0,5 l-Kolben aufgefangen. Nachdem mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt ist, entnimmt man 50 cm³ (= 2 g Pulver), setzt 50 cm³ n/10-Permanganatlösung und 20 cm³ konz. Schwefelsäure zu und läßt 1 Min. stehen. Darauf verdünnt man mit 100 cm³ Wasser und fügt 50 cm³ n/10-Oxalsäure zu, wobei sich die Flüssigkeit entfärbt. Nachdem diese kurze Zeit zum Sieden erhitzt wurde, titriert man die nicht verbrauchte Oxalsäure mit n/10-Permanganat zurück.

Den Alkoholwert der Permanganatlösung bestimmt man mit einer verd. Alkohollösung von bekanntem Gehalt (1 : 1000).

Die Methode ist nicht eindeutig, da auch andere organische Substanzen außer Alkohol durch Permanganat oxydiert werden; sie kann aber dazu dienen, die Art des Gelatinierungsmittels festzustellen, wenn man mit dem Destillat die für die verschiedenen Gelatinierungsmittel (S. 112 ff.) angegebenen Reaktionen ausführt.

Einen Teil des Destillats (50 cm³) kann man, namentlich, wenn es sich um Nitroglycerinpulver handelt, zur **Azetonbestimmung** verwenden, die man nach der Methode von Messinger (siehe S. 149) oder Krämer (S. 149) und bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkohol nach Gunning (S. 120) vornimmt, nachdem man vorher von dem im Destillat unter Umständen vorhandenen Nitroglycerin abfiltriert hat.

¹⁾ Mém. poudr. 21, 211 (1924).

²⁾ Desmaroux, ebenda 23, 285 (1928).

Man kann auch das Azeton statt mit Wasser mit Methylalkohol (200 cm³ auf 10 g) abdestillieren. Man braucht zu diesem Zwecke das Pulver nicht zu mahlen. Von dem auf 200 cm³ aufgefüllten Destillat entnimmt man 10 cm³ zur Bestimmung.

Pieron¹⁾, der angibt, daß die jodometrische Bestimmung bei großem Alkaliüberschuß unsicher ist, verfährt folgendermaßen:

35 bis 50 g Pulver werden in einem besonderen Apparat unter Wasser zerrieben und mit etwa 400 cm³ Wasser und 100 cm³ Schwefelsäure (2 : 1) der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis einige Tropfen des Destillats mit Kalilauge und Jod keine Azetonreaktionen mehr geben (etwa 300 cm³ Destillat). Von dem auf 500 cm³ aufgefüllten Destillat werden 100 cm³ in einen Zylinder mit Glasstopfen gebracht. Hierzu läßt man aus zwei Büretten gleichzeitig und mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 Tropfen in der Minute unter fortwährendem Umschütteln eine Lösung von 112 g Kaliumhydroxyd im Liter und eine Lösung von 257 g Jod und 330 g Jodkalium im Liter zutropfen. Von Zeit zu Zeit unterbricht man, läßt absetzen und prüft, ob die klare überstehende Flüssigkeit sich bei weiterem Zusatz ohne Umschütteln noch trübt. Tritt keine Trübung mehr ein, so läßt man einige Minuten ruhig stehen und sättigt die Lösung mit Kochsalz, bis von letzterem etwa 10 g ungelöst bleiben. Dann schüttelt man im gut verschlossenen Zylinder mit 50 cm³ trockenem Äther. Nach der Trennung der Schichten werden 25 cm³ Äther herauspipettiert und in so viel konz. alkoholische Kalilauge gegossen, daß auf jeden cm³ der vorher verbrauchten Jodlösung 2 cm³ Kalilauge vorhanden sind. Dann wird bis zur klaren Lösung mit Alkohol verdünnt, der Äther auf dem Wasserbad verdampft, eine Viertelstunde gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit verd. Salpetersäure angesäuert und das gebildete Jodkalium nach der Volhard'schen Methode titriert.

Friedemann²⁾ führt dagegen die Bestimmung des Azetons nach folgender Methode aus:

2 bis 5 g des gehobelten Pulvers werden in eine U-Röhre gebracht, die vorher mit Kohlendioxyd gefüllt wurde. Man verbindet mit einer mit 23%iger Kalilauge gefüllten Bürette und leitet so lange Kohlendioxyd durch, bis keine sichtbaren Luftbläschen in der Bürette mehr aufsteigen. Nun wird die U-Röhre in ein Wasserbad von 75° gebracht und während 3 bis 4 Stunden langsam Kohlendioxyd durchgeleitet, wobei das aus dem Pulver entweichende Azeton quantitativ von der Lauge absorbiert wird. Nach Beendigung des Aus-

¹⁾ Atti r. acad. Lincei Roma [5] 27, II, 52 (1918).

²⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 16, 121 (1921).



Archivo
Nacional
de Chile

treibens wird die Lauge in einen 100 cm³-Meßkolben gespült und ein bestimmter Teil davon, z. B. 20 cm³, in eine Druckflasche gebracht. Ist die Lauge stark durch Kohlendioxyd verbraucht worden, so gibt man ein wenig Alkali für die Jodoformbildung hinzu. Die Probe wird nun wie gewöhnlich nach Messinger titriert.

Nach Marquoyrol und Lorette¹⁾ gibt weder die gewichtsanalytische Methode von Krämer (s. S. 149) noch die titrimetrische von Messinger bei der Bestimmung des Azetons im Pulver befriedigende Ergebnisse, da diese durch die Anwesenheit von Diphenylamin, substituierten Harnstoffen, Alkohol und Aldehyd sowie durch Nitrite und Nitrate als Verunreinigungen der Lauge beeinflusst werden. Außerdem ist das Ende der Reaktion bei der Titration schwer zu erfassen, selbst wenn man das Jodoform vorher abfiltriert. Sie wenden daher die Methode von Robineau und Rollin (s. S. 150) in folgender Ausführung an:

20 g des zerkleinerten Pulvers werden in einem 11-Kolben mit 100 cm³ Natronlauge von 23% und 500 cm³ Wasser versetzt und der Kolben mit einem Kühler verbunden, dessen freies Ende in einen mit Wasser gekühlten 500 cm³-Meßkolben hineinreicht. Man löst das Pulver durch Erwärmen bis zum leichten Kochen und destilliert durch starkes Erhitzen 450 bis 480 cm³ der Flüssigkeit über. Dann füllt man die Vorlage auf 500 cm³ auf, schüttelt um und filtriert, wenn sich Diphenylamin oder Harnstoffe abgeschieden haben. 100 cm³ der filtrierten Flüssigkeit werden mit 10 g Jodkalium und 20 cm³ Natronlauge von 23% vermischt und mit handelsüblicher Natriumhypochloritlösung titriert, deren Azetontiter man folgendermaßen ermittelt hat: 10 cm³ mit Bisulfit gereinigtes Azeton, dessen Dichte bei +15° genau ermittelt wurde, bringt man in einen 11-Meßkolben, füllt mit Wasser auf und schüttelt um. 10 cm³ dieser Flüssigkeit vermischt man mit 90 cm³ Wasser und fügt 10 g Jodkalium und 20 cm³ Natronlauge von 23% zu, schüttelt, bis alles Jodid gelöst ist, und läßt aus einer Bürette unter ständigem Schütteln das Hypochlorit langsam zufließen, bis mit Bikarbonatstärke (1 g Stärke, 10 g Natriumbikarbonat, 100 cm³ Wasser) Blaufärbung eintritt. Das Ende der Titration ist sehr scharf, man wird im übrigen durch das Auftreten von Jodoformflocken vorbereitet, die sich am Boden des Glases ansammeln.

Die Methode ist für Nitroglycerinpulver ohne weiteres brauchbar. Sie wird durch die Anwesenheit von Äthylalkohol und -aldehyd nicht beeinflusst, von der man sich im übrigen überzeugen kann, wenn man einige cm³ der Flüssigkeit mit 1 oder 2 cm³ Salpetersäure, die

¹⁾ Mém. poudr. 19, 362 (1922).

1% Kaliumbichromat enthält, versetzt. Alkohol und Aldehyd geben dabei eine blaßblaue Färbung.

Dagegen geben die substituierten Harnstoffe, besonders Centralit I und Centralit II, Spuren von Jodoform entsprechend 0,1 bis 0,2 g Azeton auf 100 g Pulver, während Diphenylamin und etwa gebildetes Ammoniak keinen Einfluß ausüben.

Essigester. Die Bestimmung des Essigesters geschieht durch Überdestillieren mit Alkohol, Verseifen mit Kalilauge und Titrieren der nicht verbrauchten Lauge:

10 g unzerkleinertes Pulver werden mit 400 cm³ absolutem Alkohol 12 Stunden stehengelassen. Darauf wird der Alkohol innerhalb 2 Stunden möglichst vollständig in eine Vorlage abdestilliert, die aus einem mit dem Kühler dicht verbundenen Kolben besteht, auf den zur Vermeidung von Verlusten ein mit etwas Alkohol gefülltes U-Rohr aufgesteckt ist. Nach beendeter Destillation spült man mit Alkohol aus und verseift den Essigester nach Zusatz von 20 cm³ n-Kalilauge und etwas Phenolphthalein durch halbstündiges Erwärmen im Wasserbad am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten titriert man mit n-Salzsäure. Die verbrauchten cm³ Lauge, multipliziert mit 0,88, ergeben direkt den Prozentgehalt an Essigester. Es ist zweckmäßig, daneben einen blinden Versuch vorzunehmen und die dabei verbrauchten cm³ n-Alkali in Abzug zu bringen. Sehr harte und grobkörnige Treibmittel müssen unter Umständen einer zweiten Destillation unterworfen werden.

Amylalkohol. Der in den älteren französischen und russischen Pulvern enthaltene Amylalkohol kann nach der Methode von Marquardt (s. S. 128) bestimmt werden. Ein einfacherer Weg ist folgender:

Man zersetzt das Pulver mit Alkalilauge (s. S. 285 u. „Kampfer“), treibt den Amylalkohol mit Wasserdampf über, schüttelt das Destillat mit Äther aus und verdampft den Äther im gewogenen Kölbchen, das mit einem 20 cm langen Steigrohr versehen ist. Zur Entfernung des vom Äther gelösten Wassers werden zuletzt zweimal 10 cm³ absoluter Alkohol zugefügt oder es wird die ätherische Lösung vor dem Eindampfen mit geglühtem Natriumsulfat entwässert.

Nitroglycerin. 3 bis 4 g Pulver werden im Extraktionsapparat so lange mit reinem wasser- und alkoholfreiem Äther, dem man etwas Chloroform (1%) zusetzen kann, oder auch nur mit Chloroform ausgezogen, bis eine eingedampfte Extraktionsprobe keinen Rückstand hinterläßt. Der Auszug wird vorsichtig abgedampft und im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz (3 Tage) getrocknet und gewogen. Die letzten Reste des Äthers kann man auch in einem



Archivo
Nacional
de Chile

Exsikkator entfernen, den man mit Stücken von Paraffin (Rohparaffin) beschickt hat. Aus dem Rückstand darf mit Chloroform keine Nitrozellulose ausgefällt werden.

Von der Reinheit des extrahierten Nitroglycerins kann man sich durch seine Geruchlosigkeit, besser durch Stickstoffbestimmung im Nitrometer überzeugen.

Beim Eindunsten der Lösung ist es kaum zu vermeiden, daß mit dem Lösungsmittel ein kleiner Teil des Nitroglycerins weggeführt wird. Man bestimmt daher das Nitroglycerin auch aus der Gewichts-differenz vor und nach dem Extrahieren des Pulvers mit Äther unter Berücksichtigung der anderen ätherlöslichen Bestandteile. Dieses Verfahren empfiehlt sich auf alle Fälle zur Kontrolle der direkten Extraktionsmethode, ist aber bei Gegenwart anderer flüchtiger nicht direkt bestimmbarer Stoffe nicht anwendbar.

Bei der von Silberrad, Phillips und Merriman¹⁾ ausgearbeiteten Methode der direkten Bestimmung des Nitroglycerins durch Überführen in Ammoniak in ätherischer Lösung mittels Natriumalkoholat ist die Schwierigkeit umgangen. Die Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen:

Nach der unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in einem Soxhlet-Apparat vorgenommenen Extraktion (auf 2 g Nitroglycerin 80 cm³ absoluter Äther) und nachdem am Kühler ein Kolben mit 10 cm³ n/10-Salzsäure vorgelegt ist, wird ein Überschuß von Natriumalkoholat (2,5 g Natrium auf 50 cm³ Alkohol) zu der Lösung durch ein am Extraktionsapparat angebrachtes Seitenrohr zugegeben. Dann wird 6 Stunden lang erhitzt, der Äther in den Extraktionsteil des Soxhlet-Apparates getrieben, der Rückstand mit Wasser in den üblichen Ammoniakbestimmungsapparat gebracht und in diesem die Reduktion mit einem Gemisch von 50 g Zink-Eisen (2 T. Zink und 1 T. Eisen) und 50 cm³ 40%ige Natronlauge vorgenommen. Unter Verwendung der bei der Verseifung vorgelegten Salzsäure wird abdestilliert und titriert. 1 cm³ n/10-Salzsäure entspricht 0,007 57 g Nitroglycerin.

Auf indirektem Wege kann man das Nitroglycerin nach Crismer und Motteu²⁾ aus der Sättigungstemperatur in alkoholischer Lösung ermitteln.

Mitunter bestimmt man den gesamten „organischen Rückstand“ durch Lösen des Pulvers in Azeton, Absitzenlassen, Abgießen der klaren Flüssigkeit, Filtrieren durch ein Faltenfilter, Auswaschen des

¹⁾ J. soc. chem. ind. 25, 628 (1906); Z. angew. Chem. 19, 1601 (1906).

²⁾ Bull. acad. roy. belg. 30, 97 (1895); s. auch Chem.-Ztg. 20, 41 (1896).

Rückstandes, Trocknen bei 100° und Wägen und Bestimmen des Gewichtsverlustes beim Veraschen.

Der ätherische Auszug kann außer dem Nitroglycerin noch Vaseline und Paraffin, Nitroverbindungen, Kampfer und Stabilisierungsmittel (Diphenylamin, Harnstoffderivate, Urethane) usw. enthalten. Man bestimmt diese Bestandteile entweder durch Abtrennen oder für sich in einer besonderen Pulverprobe.

Nach eingehenden Untersuchungen von Storm¹⁾ sind Vaseline, Paraffin, Schwefel und vegetabilische Öle praktisch unlöslich in Nitroglycerin und können durch ein Papierfilter abfiltriert werden, dagegen sind Kolophonium und ähnliche Harze, Maschinenöl, die kristallinen Nitrosubstitutionsprodukte mehr oder weniger löslich.

Zur Bestimmung des Vaselins und Paraffins wird der Auszug am besten wiederholt mit 90%igem kaltem Alkohol oder, besser, 90%igem Azeton oder auch mit kaltem Methylalkohol [nach Marshall²⁾ viermal mit 80%igem Methylalkohol auf dem kochenden Wasserbad] behandelt³⁾; die Lösung, die das Nitroglycerin enthält, wird durch ein Filter gegossen, etwaige Teilchen von Vaseline mit Äther zurückgespült, der Äther wieder verdampft und der Rückstand bei etwa 110° getrocknet und als Vaseline oder Paraffin gewogen. Man kann zur Trennung die Methode von Zaloziecki, Behandeln mit der fünffachen Menge Amyl- und derselben Menge Äthylalkohol (75 Vol.-%), Filtrieren und Waschen mit 2 T. Amyl- und 1 T. 70 vol.-%igen Äthylalkohol, oder die Methode von Holdes und Allen⁴⁾, Ausziehen mit Äther-Alkohol (1 : 1) bei -18° bis -20° anwenden.

Zur Abtrennung des Paraffins⁵⁾ von etwa vorhandenen Mineralölen behandelt man das Paraffinextrakt mehrmals mit starkem (98%igem) Alkohol, in dem sich nur das Paraffin löst.

Oder man behandelt das Vaseline usw. und Nitroglycerin enthaltende Extrakt mit alkoholischer Kalilauge, derart, daß man es in Alkohol löst und Kaliumhydroxyd in kleinen Stücken so lange zusetzt, bis das Nitroglycerin vollständig verseift ist. Dann verdünnt man mit Wasser, verdampft den Alkohol und zieht mit Äther aus.

Auf diese Weise (Verseifen des Pulvers mit Alkali) wird auch nach Moretti und Taliani⁶⁾ das Mineralöl im italienischen Nitroglycerinpulver Solenit ermittelt.

¹⁾ Bull. Bur. of mines 96, 45 (1916).

²⁾ Marshall, Explosives, p. 713 (1917).

³⁾ Jahresber. Militärversuchsamt 4, 94 (1897).

⁴⁾ Mitt. K. techn. Versuchsamt 16, 97 (1898).

⁵⁾ Dubose, Le caoutchouc et la gutta. 16, 9859 (1919).

⁶⁾ Giorn. di chim. ind. ed. appl. 2, 433 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile

In England wird Vaseline durch Behandeln des ätherischen Auszuges mit 80%iger Salpetersäure bestimmt, die das Nitroglycerin auflöst. Nach Marquoyrol und Goutal¹⁾ nimmt man 62%ige Salpetersäure und erwärmt auf dem Wasserbad, wobei das Nitroglycerin zerstört wird. Beim Eingießen in Wasser fallen dann Vaseline und Nitroverbindungen aus.

In nitroglycerinfreien Treibmitteln bestimmt man Vaseline und Paraffin durch Extraktion mit Äther, Eindampfen, Behandeln mit konz. Schwefelsäure, Ausfällen mit Wasser, Auswaschen, Aufnehmen mit Äther und Trocknen des Abdampfrückstandes bei 110°.

Etwa vorhandener Kampfer wird mit Wasserdampf abdestilliert, ebenso Diphenylamin.

Nitroverbindungen. Die im Plastomenit und ähnlichen Schießmitteln enthaltenen aromatischen Nitroverbindungen, Di- und Trinitrotoluol usw., bestimmt man durch Extraktion mit Benzol oder Chloroform und Trocknen bei möglichst niedriger Temperatur nach dem Verdampfen des Lösungsmittels. Kampfer und Diphenylamin werden wie oben, Vaseline und Paraffin durch Ligroin abgetrennt. Nitroglycerin wird aus seiner Mischung mit Trinitrotoluol durch kalten 90%igen Alkohol entfernt oder durch eine Stickstoffbestimmung im Nitrometer (s. S. 213) ermittelt. Das letztere ist namentlich bei Gegenwart von Dinitrotoluol erforderlich, da sich dieses weder durch Äthyl- noch Methylalkohol vom Nitroglycerin trennen läßt. Bei Gegenwart von Mononitrotoluol ist auch die Nitrometermethode nicht anwendbar (s. S. 301), dagegen soll hier nach Huff und Leitch²⁾ die Methode von Phelps³⁾ zum Ziele führen, die auf der Reduktion des Nitroglycerins mit Eisensulfatlösung und Titrieren mit Jod oder Kaliumpermanganat beruht.

Hyde⁴⁾ schlägt zur Trennung von Nitroglycerin und Nitroverbindungen, namentlich den niedriger nitrirten, wiederholtes Ausschütteln der in Schwefelkohlenstoff gelösten Mischung mit verd. Essigsäure (65 : 35) vor. Es läßt sich so die Hauptmenge des Nitroglycerins aus der Schwefelkohlenstofflösung ausziehen. Der Verlust an leichter flüchtigen Nitroverbindungen ist aber bei dieser Methode, auch wenn der Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur mit Hilfe eines getrockneten Luftstroms abgedampft wird, nicht unbedeutend; die Methode ist daher für Pulveruntersuchungen, bei

¹⁾ Mém. poudr. 18, 87 (1921).

²⁾ J. am. chem. soc. 44, 2643 (1922).

³⁾ Am. Journ. Science, Silliman [4] 14, 440 (1903).

⁴⁾ VIII. intern. Kongr. usw. 4, 69. New York 1912.

denen es sich nur um geringe Mengen von niedrigschmelzenden Verbindungen handeln kann und wobei eine genaue Analyse erforderlich ist, nicht brauchbar.

Lutri¹⁾ verseift zur Bestimmung der Nitroverbindungen den Ätherauszug (1g der Probe) mit 50 cm³ 20%iger Schwefelsäure, schüttelt mit Benzol aus und dampft die Lösung der so isolierten Nitroverbindung in gewogener Schale bei etwa 50° ab. Die zur Oberflächenbehandlung verwendeten Nitroverbindungen (Dinitrotoluol u. a.) werden durch mehrstündiges Extrahieren der Pulverkörner mit Äther ermittelt²⁾.

Über die Art der betreffenden Nitroverbindung geben Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt Aufschluß; im übrigen vgl. „Brisante Sprengmittel“, S. 407 ff.

Kampfer. Die Bestimmung des natürlichen Kampfers geschieht nach der von Foerster³⁾ abgeänderten Landoltschen Methode:

Eine gewogene Menge des Schießmittels, die etwa 2g Kampfer entspricht, wird in einem mit Kühler und Hahntrichter oder Sicherheitsröhre versehenen Kolben mit etwa 150 cm³ Wasser übergossen. Dann setzt man unter Erwärmen auf dem Wasserbad nach und nach 200 cm³ 30%ige Natronlauge zu und erwärmt so lange, bis die Pulverstruktur vollständig zerstört ist. Nach Beendigung der Verseifung wird der frei gewordene Kampfer mit einem Teile des Wassers in eine Vorlage von obenstehender Form (Abb. 25) abdestilliert, die aus zwei durch eine Röhre senkrecht verbundenen Kugeln besteht. Von den Kugeln, die je etwa 150 cm³ fassen, besitzt die obere zwei Tuben, einen seitlichen, zur Aufnahme des Kühlrohres und einen anderen, der mit einer offenen mit Benzol beschickten U-Röhre verbunden ist. Die die Kugeln verbindende Röhre ist in 30 cm³ so eingeteilt, daß sich Zehntelkubikzentimeter noch schätzungsweise ablesen lassen. Wenn nun etwa 120 cm³ abdestilliert sind, spült man Kühler und U-Röhre mit Benzol in die Vorlage aus, stellt durch Hinzufügen von Wasser und Benzol die wäßrige Lösung auf die untere, die Benzollösung auf die obere Marke ein und taucht den



Abb. 25. Vorlage zur Bestimmung des Kampfergehaltes in rauchschwachem Pulver

¹⁾ Giorn. di chim. ind. ed. appl. 2, 557 (1920).

²⁾ Taylor u. Rinckenbach, Bull. Bur. of Mines 219, 152 (1923).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2981 (1890).



Archivo
Nacional
de Chile

Apparat in einem Zylinder mit Wasser von 20° unter. Nach der Abkühlung liest man die Anzahl Kubikzentimeter der Benzollösung ab, schüttelt um und läßt die Lösung sich klären. In einem bestimmten Teile der benzolischen Lösung ermittelt man dann den Kampfer mit dem Polarisationsapparat nach der Formel:

$$c = 115,2052 \left(-1 + \sqrt{1 + 0,0436683 \cdot \frac{\alpha}{l}} \right),$$

worin

c = Konzentration der Lösung,

α = Drehungswinkel,

l = Länge des Polarisationsrohres in Dezimetern

bedeuten.

Bei den Fabriken der deutschen Heeresverwaltung wird die Formel

$$c = 2,5313 \frac{\alpha}{l} - 0,0274 \left(\frac{\alpha}{l} \right)^2$$

zur Berechnung angewendet.

Den Prozentgehalt erhält man durch Multiplikation von c mit der Kubikzentimeteranzahl und Division des Produktes durch die angewandte Menge des Pulvers. Bei sehr harten grobkörnigen Pulvern ist vorhergehendes Zermahlen nötig. Das zu der Untersuchung verwendete Benzol muß rein sein und vorher auf optisches Drehvermögen geprüft werden.

Wenn man die Verseifung von Nebenbestandteilen (z. B. von Azetanilid oder substituierten Harnstoffen) vermeiden will, so kann man das feingemahlene Material auch mit Äther, besser Petroläther (Siedep. = 45 bis 55°) im Soxhlet-Apparat ausziehen und die Lösung mit Benzol oder Alkohol abdampfen unter Anwendung der S. 287 angegebenen Vorsichtsmaßregeln, oder auch direkt mit Wasserdampf destillieren, worauf dann erst nach Übertreiben des Kampfers die Verseifung vorgenommen und die Destillation unter Umständen wiederholt wird. Ein direktes Erhitzen mit Benzol oder Alkohol ist nicht angängig, da die Nitrozellulose in den so erhaltenen Kampferlösungen löslich ist.

Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Kampfers, die den Vorzug hat, daß sie auch für künstlichen Kampfer anwendbar ist, ist von der früheren Pulverfabrik Spandau ausgearbeitet worden¹⁾:

50 bis 100 g Pulver werden wie bei dem vorbeschriebenen Verfahren mit Natronlauge (oder starker Schwefelnatriumlösung) zersetzt und in die Vorlage überdestilliert, die mit Äther beschickt ist und zum Einstellen der Ätherlösung und Scheidung der beiden Flüssigkeitsschichten über der

¹⁾ J. B. Mil. Vers. Amt 16, 73 (1911); vgl. auch Vieth u. Bilhuber, J. am. pharm. assoc. 13, 636 (1924).

unteren Kugel und unterhalb der Nullmarke einen Ablasshahn besitzt. Das wäßrige Destillat wird zur Herabsetzung des Lösungsvermögens für Äther mit einer überschüssigen Menge Kochsalz versetzt und wiederholt mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird in einen 200 cm³-Meßkolben gebracht. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wird mit Chlorcalcium getrocknet; dann werden 100 cm³ der Lösung in einem mit einem Siedesteinchen gewogenen Kolben auf einem Wasserbad, dessen Temperatur allmählich auf höchstens 55° gesteigert wird, abdestilliert.

Die letzten Reste von Äther und Wasser werden im Vakuumexsikkator entfernt. Um hierbei Verluste an Kampfer zu vermeiden, wird in dem Exsikkator eine Schale mit Kampferstückchen aufgestellt. Nach 24 Stunden wird zurückgewogen.

Bei diphenylaminhaltigen Pulvern wird das neben Kampfer vorhandene Diphenylamin als Tetrabromdiphenylamin (s. S. 288) bestimmt und von der gefundenen Menge abgezogen.

Nach Marquoyrol¹⁾ (für Zellulose s. dieses S. 329) kann man auch mit der Ätherlösung derart verfahren, daß man in gewogener Schale verdampft, dann die Schale mit einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt, wägt und nunmehr die Wägung in gleichen Zeiträumen so lange wiederholt, bis beim Abdunsten nur Kampfer weggeht. Trägt man dann die Gewichte als Ordinate, die Zeit als Abszisse in ein Koordinatensystem ein, so erhält man zwei gerade, durch einen Knick verbundene Linien. Die Ordinate des Schnittpunkts der Linien gibt dann das in der Lösung vorhandene Kampfergewicht an. Zum Schluß verdampft man den Kampfer vollständig und wägt den Rückstand, dessen Menge man vom Kampfergewicht abzieht. Diese Methode kommt jedoch der polarimetrischen an Genauigkeit nicht gleich.

Auch die S. 158 angegebenen Methoden von Fuller, von Rosset und von Laurén und Idman können zur Bestimmung des Kampfers benutzt werden.

In den Vereinigten Staaten (Williams) bestimmt man den Kampfer indirekt: Man behandelt das getrocknete Ätherextrakt dreibis viermal mit Schwefelkohlenstoff, gießt die Lösungen in eine gewogene Schale ab und verdampft das Lösungsmittel. Dabei verflüchtigt sich der Kampfer. Sind dann A das Gesamtätherextrakt, B der Rückstand von A nach dem Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, C der Rückstand des Schwefelkohlenstoffextraktes, so ist $A - (B + C)$ der verflüchtigte Kampfer.

Desmaroux²⁾ beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Kampfer in rauchschwachem Pulver, die auf der Messung der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen beruht und in Gegenwart von

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. 16, 209 (1911).

²⁾ Mém. poudr. 23, 43 (1928).



Archivo
Nacional
de Chile

Diphenylamin und Nitroglycerin, nicht aber von substituierten Harnstoffen brauchbar ist. Kampfer ist in Wasser löslich, und bereits sehr geringe Veränderungen des Kampfergehaltes wäßriger Lösungen ziehen beträchtliche Änderungen der Oberflächenspannung nach sich. Die Bestimmung von Kampfer im Pulver wird, so vorgenommen, daß dieses im besonderen Apparat in einer 0,15 bis 0,20 g Kampfer entsprechenden Menge mit Natronlauge zersetzt und der Kampfer in eine mit Eiswasser gekühlte Vorlage überdestilliert wird. Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgt durch Feststellung des Gewichtes von 15 Tropfen der wäßrigen Lösung, die aus einer besonderen Tropfpipette (mit Thermometer) ausfließen. Aus Eichkurven, die mit reinem Kampfer aufgestellt werden, lassen sich die Gehalte an natürlichem oder künstlichem Kampfer im Pulver ablesen.

Diphenylamin. Das Treibmittel wird, wie bei der Bestimmung des Kampfers, verseift, dann wird so lange destilliert, bis mit konz. salpetersäurehaltiger Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr erhalten wird, und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium entwässert und eingedampft, der Rückstand im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das Diphenylamin wird durch seinen Geruch, die Salpetersäurereaktion und den Schmelzpunkt (54°) identifiziert.

Zur Bestimmung von Diphenylamin neben Kampfer fällt man aus der entwässerten Ätherlösung das Diphenylamin mit trockenem Chlorwasserstoffgas aus, filtriert durch einen Goochtiegel und wäscht mit wasserfreiem Äther nach. Der Tiegel wird bei 65° 30 Min. getrocknet und gewogen. Multiplikation mit 0,83 ergibt das freie Diphenylamin.

Genauer ist jedoch die von Dreger¹⁾ ausgearbeitete Bestimmung als Tetrabromdiphenylamin:

Die nach S. 286 87 erhaltene ätherische Lösung wird mit Alkohol abgedampft. In die alkoholische Diphenylaminlösung wird Brom tropfenweise im Überschuß unter anhaltendem Rühren eingebracht, bis die über dem sich bildenden Niederschlag von Tetrabromdiphenylamin stehende Flüssigkeit völlig klar erscheint und deutlich nach Brom riecht. Hierauf wird etwa die doppelte Menge Wasser hinzugefügt und unter stetigem Rühren so lange gekocht, bis der Alkohol und das überschüssige Brom verdampft sind und die Flüssigkeit sich etwa auf die Hälfte verringert hat. Der Niederschlag, der

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 4, 123 (1909); vgl. auch über Fehlerquellen Ryan u. O'Riordan, Proc. roy. Irish Acad. 34, B, 218 (1919); J. chem. Soc. 116, A, 480 (1919).

sich hierbei zusammenballt, wird unter Anwendung einer Saugpumpe auf getrocknetem und gewogenem Filter oder Saugtiegel gesammelt und mit warmem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat sich keine Spur von Alkohol oder Brom mehr nachweisen läßt. Der Niederschlag wird dann bis zur Gewichtsbeständigkeit im Trockenschrank bei 98 bis 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Berger führt nach Buisson¹⁾ die Bestimmung des Diphenylamins folgendermaßen aus:

10 g zerkleinertes Pulver werden mit Natronlauge zersetzt und das Diphenylamin in ein Meßgefäß übergetrieben, das eine 300 cm³-Marke besitzt; dann wird der Kühler mit 50 cm³ Chloroform in die Vorlage ausgespült. Zu dem Inhalt der Vorlage setzt man 2 cm³ 10%ige Salzsäure und mit Hilfe einer Bürette 40 cm³ Bromlösung zu, die 22 g Brom pro Liter enthält. Man schüttelt alle 5 Min. kräftig durch. In einer halben Stunde ist die Bromierung beendet. Man setzt dann etwa 10 cm³ einer 20%igen Jodkaliumlösung zu, wobei das überschüssige Brom, das in dem Chloroform gelöst ist, durch Jod ersetzt wird. Das Jod wird mit n/10-Thiosulfat unter gutem Umschütteln des Kolbeninhalts gegen Ende unter Zusatz von Stärkelösung titriert.

Kleinere Mengen von Tetrabromdiphenylamin können in Benzol, Chloroform oder Essigäther gelöst und in gewogener Schale eingedampft werden. Durch Multiplikation der gefundenen Zahl mit 0,34872 erhält man die Diphenylaminmenge.

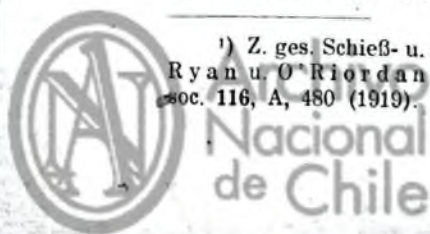
Turek²⁾ führt das aus dem Pulver mit Äther extrahierte oder mit Wasserdampf überdestillierte Diphenylamin mit einer gemessenen Menge einer genau eingestellten Lösung von 8,35 g Kaliumbromat und 30 g Kaliumbromid im Liter in salzsaurer Lösung in das Tetrabromid über. Der Überschuß an Brom wird jodometrisch zurücktitriert. In gleicher Weise soll sich auch Centralit bestimmen lassen.

Anilin. Anilin, das heute kaum mehr verwendet wird, kann in gleicher Weise wie Diphenylamin oder Kampfer aus dem Pulver, am besten ohne Verseifung abgetrennt werden. Im Destillat kann es dann durch Titrieren mit Bromwasser unter Bildung von Tribromanilin bestimmt werden. Ferner kann man das Anilin unmittelbar mit Kongorot als Indikator titrieren, besser aber durch Diazotieren mit Natriumnitrit oder als Methylphenylnitrosamin bestimmen.

Das Verfahren der Verseifung ist auch anzuwenden, wenn neben dem Vaseline Centralit, wie zum Teil in deutschen Nitro-

¹⁾ Buisson, Le problème des poudres, Paris 1913, S. 127.

²⁾ Chemnický Obzor 1, 295 (1926).





Archivo
Nacional
de Chile

glyzerinpulvern, vorhanden ist. Man löst dazu das Ätherextrakt aus 3 g Pulver mit 5 cm³ 96 %igem Alkohol unter schwachem Erwärmen und setzt tropfenweise 25 %ige Natronlauge zu. Da sich die Flüssigkeit dabei erwärmt, muß man im Wasserbad abkühlen. Man braucht etwa 5 cm³ Natronlauge. Nach dem Verseifen läßt man 12 Stunden stehen, filtriert vom Vaseline ab, wäscht mit 96 %igem Alkohol und Wasser wiederholt aus und bestimmt das auf dem Filter zurückgebliebene Vaseline nach dem Lösen in Äther und Eindampfen, und den Centralit im wäßrigen Filtrat durch Ausäthern, Eindampfen und Trocknen bei 70°.

Auch die anderen substituierten Harnstoffe können auf ähnliche Weise bestimmt werden, wobei das S. 165 ff. angegebene Verhalten dieser Stoffe als Grundlage dient; insbesondere können die symmetrischen Harnstoffderivate durch Übertreiben mit Wasser und gewichtsanalytische Bestimmung ermittelt werden. Dagegen soll sich der asymmetrische Diphenylharnstoff (Akardit) nach dem Verseifen mit Natronlauge als Diphenylamin bestimmen lassen, doch scheint eine vollständige Verseifung auf diesem Wege mit Schwierigkeiten verknüpft zu sein.

Zur Bestimmung von Centralit im Nitrozellulosepulver ist, namentlich wenn dieses noch Kampfer enthält, das von der Centralstelle Neubabelsberg für Zelluloid vorgeschlagene, S. 272 erwähnte Verfahren anwendbar. Man extrahiert dazu 10 bis 20 g 10 Stunden mit Äther, löst den Ätherrückstand in 20 cm³ konz. Schwefelsäure, nitriert, wie S. 272 angegeben, fällt aus, saugt ab, wäscht mit Wasser, bei Anwesenheit von Kampfer mit Alkohol und Äther aus, wobei sich der Nitrokampfer löst, und löst den Rückstand in konz. Schwefelsäure. Man bringt die Lösung in ein Reagenzglas, das mit einer Hempelbürette verbunden ist, und erwärmt in einem Ölbad auf 105° unter Umschütteln. Nach einer halben Stunde entfernt man das Heizbad und mißt nach 2 Stunden das in der Bürette über Wasser aufgefangene Gasvolumen.

Die schwefelsaure Lösung gießt man in 500 cm³ Wasser. Zu der Identifizierung des ausfallenden Niederschlages kristallisiert man aus Alkohol um und bestimmt den Schmelzpunkt.

Es entsprechen 87,5 cm³ CO₂ = 1 g Centralit I, 97,5 cm³ CO₂ = 1 g Centralit II.

Bei der Analyse der Nitroglycerinpulver, die neben Centralit Diphenylamin, Vaseline und Kolophonium enthalten können und bei denen die Bestimmung von Centralit neben Vaseline durch unmittelbares Wägen des aus der Verseifungslauge mit Wasser aus-

gefällten Centralits zu niedrige Werte gibt, schlägt die Centralstelle Neubabelsberg vor, folgendermaßen zu verfahren:

1. Nitroglycerin und Centralit

3 g Pulver von einer Korngröße unter 0,5 mm werden mit Äther extrahiert, das Extrakt wird in 5 cm³ 96 %igem Alkohol gelöst und tropfenweise mit 10 %iger alkoholischer Natronlauge verseift. Man bringt die Lösung in die Kugel eines Roth'schen Trichters und spült das Kölbchen zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser, dann wieder mit Alkohol und schließlich mit 30 cm³ Äther in den Trichter aus. Man schüttelt durch und läßt die Lauge nach der Scheidung in die andere Kugel abfließen. Hier schüttelt man nochmals mit 20 cm³ Äther durch, vereinigt den Äther aus beiden Kugeln und wäscht dreimal mit 10 cm³ Wasser nach. Schließlich wird die ätherische Lösung in einem Kölbchen verdampft und nach dem Trocknen im Exsikkator gewogen. (Giua und Guastalla¹⁾ geben eine quantitative indirekte Bestimmung des Centralits neben Nitroglycerin durch Stickstoffbestimmung nach Dumas an.]

2. Nitroglycerin und Kolophonium

Man verfährt wie vorher, säuert aber die alkalische Lösung vor dem Ausäthern mit verd. Schwefelsäure an. Man trocknet 2 Stunden bei 90°. Beim Sammeln des durch Ansäuern sich ausscheidenden Kolophoniums und nachfolgendem Trocknen und Wägen wird weniger Kolophonium gefunden als beim Ausäthern, da wie beim Centralit ein Teil im Filtrat gelöst bleibt.

3. Nitroglycerin, Centralit und Kolophonium

Man äthert den Centralit zuerst aus der alkalischen Lösung aus, bringt diese von neuem in den Apparat und äthert nach dem Ansäuern nochmals aus (Kolophonium).

4. Nitroglycerin, Centralit und Diphenylamin

Diphenylamin geht ebenfalls bei alkalischer Verseifung in den Äther über. Zur Trennung von Centralit und Diphenylamin fällt man aus der ätherischen Lösung das Diphenylamin mit trockenem Salzsäuregas nach S. 288 aus. Zur Kontrolle empfiehlt es sich, vor der Trennung das Gesamtgewicht der beiden noch vereinigten Stoffe durch Wägen festzustellen.

5. Nitroglycerin, Centralit (Diphenylamin), Vaseline, Kolophonium

Bei Gegenwart von Vaseline wird folgendermaßen verfahren: Nach dem Verseifen des Ätherextrakts wird die alkalisch-alkoholische Lösung mit so viel Wasser verdünnt, daß die bei der Verseifung als Nebenprodukte gebildeten harzartigen Ausscheidungen sich gerade lösen. Dann wird rasch durch ein Filter in den Roth'schen Trichter filtriert, Kölbchen und Filter zweimal mit 10 cm³ 75 %igem Alkohol nachgespült und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird nun wie oben ausgeäthert und bei Gegenwart von Kolophonium nochmals sauer mit Äther extrahiert. Das Vaseline befindet sich zum Teil auf dem Filter, zum Teil haftet es an den Wandungen des Kölbchens, in dem die Verseifung ausgeführt wurde. Das Filter wird bei 95° getrocknet, daraus das Vaseline im Extraktionsapparat mit Äther zurück-

¹⁾ Atti R. Accad. Soc. Torino 1925, S. 73.



Archivo
Nacional
de Chile

gespült und das Kölbchen nebst Inhalt nach dem Verdunsten des Äthers bei 94 bis 95° getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung des Nitroglycerins geschieht bei sämtlichen vorstehenden Analysen durch Berechnung aus der Differenz. Eine direkte Bestimmung im Nitrometer von Lunge ist hier nicht möglich, dagegen gelang die Analyse nach Methoden von Silberrad, Phillips und Merriman (s. S. 282) und Wolff¹⁾.

Levenson²⁾ bestimmt den Centralitgehalt in Nitroglycerinpulvern im Ätherextrakt. Nach Verdunsten des Äthers wird in Alkohol gelöst, 25 cm³ einer eingestellten Bromid-Bromatlösung (s. Turek, a. a. O.) zugesetzt, auf 20° abgekühlt und 5 cm³ konz. Salzsäure zugefügt. Nach kurzem Schütteln wird Jodkalium zugegeben und das ausgeschiedene Jod sofort mit n/10-Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 cm³ n/10-Thiosulfat = 0,006 704 g Diäthylidiphenylharnstoff. Das Nitroglycerin im Ätherextrakt wird aus der Differenz gefunden.

Die Centralstelle Neubabelsberg gibt im Anschluß an die oben erwähnten Verfahren noch folgende Methode zur quantitativen Ermittlung von Centralit neben Diphenylamin in gelatinierten Pulvern an:

1. Bestimmung des Centralits

15 bis 50 g Pulver werden mit 30%iger Natronlauge zersetzt³⁾ und Diphenylamin und Centralit mit Wasserdampf in eine Vorlage übergetrieben. Man äthert das Destillat aus und behandelt den Rückstand, nachdem man ihn unter Umständen vorher über konz. Schwefelsäure getrocknet und gewogen hat, nach folgenden drei Methoden weiter:

a) Bestimmung des Centralits durch Wägen

Der Ätherrückstand wird in 5 cm³ Alkohol gelöst, dann werden 25 cm³ eisgekühlte verd. Schwefelsäure (2 + 3 Vol.) zugegeben, wobei eine klare Lösung entsteht. Unter ständigem Kühlen in Eis werden jetzt 25 cm³ eisgekühltes Wasser zugesetzt, wodurch sich Centralit abscheidet. Nach 3- bis 4stündigem Stehen in Eis wird durch einen Gooch tiegel filtriert, mit etwa 25 cm³ gekühlter verd. Schwefelsäure (1 : 4) und dann mit Wasser gewaschen, bis es schwefelsäurefrei ist, und der Tiegel erst bei 40°, dann im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Der Vorteil der Methode besteht in der direkten Abscheidung des Centralits, der Nachteil darin, daß sich dieser nicht immer frei von Diphenylamin gewinnen läßt, was man aber leicht kolorimetrisch feststellen kann.

b) Gasvolumetrische Bestimmung des Centralits

Ein Gläschen von etwa 15 cm Länge und 2 cm lichter Weite ist mit eingeschliffener Kappe versehen, durch die ein Rohr bis beinahe zum Boden führt. Das Rohr endet oben in einen trichterförmigen Aufsatz, der durch einen Hahn gegen die Kappe abgeschlossen ist. Ferner ist die Kappe mit einem kapillaren Glasrohr versehen, das gestattet, das Zersetzungsgefäß

¹⁾ Rep. anal. Chem. 1, 193 (1881); Dingl. pol. J. 254, 111 (1884).

²⁾ J. ind. eng. chem. anal. edit. 2, 246 (1930).

durch einen Gummischlauch mit einem Eudiometerrohr zu verbinden, das am oberen Ende einen Hahn und eine kurze Kapillare trägt. Das Eudiometerrohr steht in einem hohen Zylinder mit Quecksilber, der oben eine Erweiterung hat. Das Zersetzungsgefäß wird mit dem Eudiometerrohr verbunden und von dem Aufsatz aus die ganze Apparatur mit einer Wasserstrahlpumpe möglichst gut evakuiert. Alsdann wird der in konz. Schwefelsäure, nötigenfalls unter Anwärmen, gelöste Ätherrückstand durch den Aufsatz in das Zersetzungsgefäß eingefüllt und mit Schwefelsäure nachgewaschen. Das Zersetzungsgefäß wird in einem Glycerinbad auf etwa 140° erhitzt, wobei sich der Centralit unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt. Von Zeit zu Zeit wird das Gefäß kräftig geschüttelt. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet und das Gas, das sich jetzt noch bildet, besteht nur noch aus schwefliger Säure. Das Zersetzungsgefäß wird nun von dem Aufsatz aus, nachdem es etwas abgekühlt ist, mit Schwefelsäure gefüllt und so das Gas in das Eudiometerrohr übergeführt, dessen Hahn nunmehr geschlossen wird. Hierauf wird eine an einem langen biegsamen Eisendraht befestigte kleine Kugel, die durch Pressen von feingeschlammtem Braunstein hergestellt und mehrfach in sirupöse Phosphorsäurelösung eingetaucht¹⁾ und getrocknet worden ist, von unten in das Eudiometerrohr bis in den Gasraum eingeführt. Am folgenden Tage ist die ganze schweflige Säure vom Braunstein absorbiert. Nach Entfernen der Kugel und Verlaufs von 20 bis 30 Min. wird das Gasvolumen wie üblich abgelesen. Nunmehr wird ein Stück feuchtes Kaliumhydroxyd zur Absorption des Kohlendioxyds in das Eudiometerrohr wie oben eingeführt und die zurückbleibende kleine Menge Luft von dem so ermittelten Gasvolumen abgezogen:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 \text{ (bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm)} = 10,78 \text{ mg Centralit II.}$$

c) Gewichtsanalytische Bestimmung des Centralits durch Wägen des entwickelten Kohlendioxyds

Der in Schwefelsäure gelöste Rückstand wird in dem unter b) beschriebenen Zersetzungsgefäß etwa 1 Stunde auf 140° erhitzt und kohlenstofffreie Luft von dem Aufsatz aus hindurchgeleitet. Die aus dem Rohre austretenden Gase werden zur Absorption der schwefligen Säure durch ein mit kleinen Flammen erhitztes Glasrohr geleitet, das eine etwa 15 cm lange Schicht einer Mischung aus Kaliumchromat und Kaliumbichromat (9 : 1) enthält, die geschmolzen und nach dem Erkalten in erbsengroße Stücke zerschlagen worden ist. Nach dem Trocknen wird das Kohlendioxyd in üblicher Weise gewichtsanalytisch bestimmt:

$$1 \text{ mg CO}_2 = 5,456 \text{ mg Centralit.}$$

2. Bestimmung des Diphenylamins

Zweckmäßig geht man bei der Bestimmung des Diphenylamins von der S. 286/87 beschriebenen Verseifung und Destillation (ohne Überleitung von Wasserdampf) aus, da hierbei nicht so viel Verunreinigungen mit übergehen.

a) Bestimmung nach vorhergehendem Zersetzen des Centralits

Der Ätherrückstand wird in 2 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und 5 Stunden auf 75° erwärmt oder mit 5 cm³ Schwefelsäure 3 Tage bei Zimmertemperatur stengelassen. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert und das Diphenylamin nach S. 288 als Tetrabromid bestimmt.

¹⁾ Vgl. Bunsen: „Gasometrische Methoden“. Braunschweig 1877, S. 111.



Archivo
Nacional
de Chile

b) Bestimmung des Diphenylamins als Chlorhydrat

Die ätherische Lösung wird auf etwa 30 cm³ eingedampft, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und mit getrocknetem Äther gewaschen. Dann werden 30 cm³ bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigter Äther schnell hinzugegeben, etwa 2 Min. kräftig umgeschwenkt und nach 1/2 stündigem Stehen durch einen Gooch- oder Neubauer tiegel filtriert und mit einem Gemenge von gleichen Teilen getrocknetem Äther und Äthersalzsäure (30 cm³) gewaschen. Weiteres s. S. 288.

Bei der Ausführung der Methode ist zu beachten, daß das Diphenylaminchlorhydrat sehr hygroskopisch ist.

c) Kolorimetrische Bestimmung des Diphenylamins

Wenn nur geringe Mengen Pulver zur Verfügung stehen, empfiehlt sich folgende Methode:

Das Pulver wird gemahlen und mit Äther ausgezogen, dann wird der diphenylaminhaltige Rückstand in verd. Schwefelsäure (3:1) gelöst und damit so weit aufgefüllt, daß bei Entnahme von 5 cm³ etwa 1 mg Diphenylamin darin enthalten sind. Zu diesen 5 cm³ werden 5 cm³ der obigen Schwefelsäure und unter Köhlen 10 cm³ Wasser und ferner 1 cm³ salpetersäurehaltige Schwefelsäure (1 cm³ HNO₃ 1,4 in 30 cm³ H₂SO₄ und 10 cm³ Wasser) hinzugegeben; nach 10 Min. langem Stehen wird die so erhaltene dunkelblaue Lösung unter Umrühren in 100 cm³ kalte Schwefelsäure (1:4) eingegossen. Als Vergleichslösung dient eine genau in der oben beschriebenen Weise hergestellte Lösung von 1 mg Diphenylamin.

Für rohe Bestimmungen genügt ein Vergleich in Reagenzgläsern mit Lösungen von 1/2, 1, 2, 5 mg Diphenylamin, für genauere empfiehlt sich die Anwendung des Kolorimeters von Autenrieth-Koenigsberger.

Nach einem Verfahren der Chemisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt man Centralit und Diphenylamin nebeneinander durch Überführen in die Bromverbindungen [siehe oben¹⁾]. Da hierbei Bromcentralite mit ausfallen können, ist die genaue Einhaltung folgender Vorschrift notwendig:

20 cm³ der ätherischen Lösung werden mit 50 cm³ 95%igem Alkohol versetzt, der Äther möglichst schnell verdampft und das Volumen nach guter Kühlung in fließendem Wasser mit 95%igem Alkohol zu 80, und darauf mit 20 cm³ Wasser zu 100 cm³ ergänzt. Bei dauernder Kühlung wird tropfenweise Brom bis zur schwachen Gelbfärbung der überstehenden Flüssigkeit zugegeben, wobei Tetrabromdiphenylamin ausfällt, während Centralit und seine Bromderivate in Lösung bleiben. Man läßt bei weiterer Kühlung 10 Min. stehen, filtriert dann durch einen Gooch tiegel und wäscht mit gekühltem, verdünntem Alkohol (Alkohol 95%ig 4 T., Wasser 1 T.) viermal aus. Sodann wird bei 100° getrocknet. Es ist streng darauf zu achten, daß die Temperatur während des ganzen Vorgangs möglichst bei 10 ± 2° C gehalten wird.

¹⁾ Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt VI, 134 (1927).

Da so Diphenylamin frei von Centralit erhalten werden kann, können auf diesem Wege auch Diphenylamin und Centralit bestimmt werden, wenn man zuvor die ätherische, Diphenylamin und Centralit enthaltende Lösung bei niedriger Temperatur verdunsten läßt und den Rückstand wägt. Centralit ergibt sich dann aus der Differenz. Oder man bestimmt durch Übertreiben mit Wasserdampf aus dem zersetzten Pulver die Summe von Diphenylamin und Centralit durch direktes Filtrieren des Destillats, in dem beide Stoffe schwer löslich sind, durch einen Gooch tiegel, nimmt nach der Wägung mit 95%igem Alkohol auf und bestimmt in der Lösung unter genauer Einhaltung oben gegebener Vorschrift das Diphenylamin; die Differenz ergibt dann den Gehalt an Centralit.

Gleichfalls durch Verseifen, und zwar nach dem S. 283 beschriebenen Verfahren kann im nitroglycerinhaltigen Ätherauszug die Bestimmung der Urethane (Diphenylurethan, Methylphenylurethan) vorgenommen werden. Nach der Verseifung verdünnt man mit Wasser, schüttelt wiederholt mit Äther und die ätherischen Lösungen mit Wasser aus, verdampft den Äther vorsichtig und trocknet bei 45°.

Naphthalin kann nach Griggi¹⁾ vom Kampfer durch Lösen in warmem Eisessig und Abkühlen, wobei das Naphthalin sich wieder ausscheidet, annähernd getrennt, oder aber nach Küster²⁾ durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger gesättigter Pikrinsäurelösung (etwa n/20) im evakuierten Gefäß und Zurücktitrieren der Pikrinsäure nach dem Abfiltrieren des Niederschlags mit n/10-Barytlösung und Lackmoid als Indikator bestimmt werden.

Außer Naphthalin geben jedoch auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Amine (Anilin, Guanidin) u. a. schwer lösliche Pikrate; es ist daher bei der Bestimmung nötig, die abgeschiedenen Pikrate mit Lauge wieder zu spalten und die erhaltenen Basen auf Identität zu prüfen.

Ein etwaiger Lackgehalt des Pulvers wird durch Behandlung mit kaltem Alkohol bestimmt. Man nimmt 20 g Pulver und läßt unter Schütteln mit Alkohol eine Stunde lang stehen. Die filtrierte Lösung läßt man verdunsten, trocknet bei 80° bis zur Gewichtskonstanz und wägt.

In gleicher Weise bestimmt man Kolophonium.

Tannin kann an der Rotfärbung durch Jod oder nach Haller mit Titanchlorid, das orangefarbiges Titanat liefert, nachgewiesen und unter

¹⁾ Boll. chim. farm. 43, 713 (1904).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 1101 (1894).



Archivo
Nacional
de Chile

Umständen nach Chapman¹⁾ aus dem Wasserauszug mit Cinchoninsulfat ausgefällt werden.

Nach Lutri²⁾ isoliert man die mineralischen Bestandteile durch wiederholtes Behandeln des Pulvers mit Pyridin und dann mit wenig Wasser; Graphit durch Behandeln des Pulvers mit Pyridin, Filtrieren durch einen Goochtiiegel und Waschen mit Alkohol, Äther, Benzin, verd. Salzsäure und Wasser.

Eine andere Methode der Graphitbestimmung ist folgende:

5 g zerkleinertes Pulver werden mit Äther ausgezogen, der Rückstand wird getrocknet, mit 40 cm³ Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) übergossen und so lange erwärmt, bis das Pulver zerstört ist. Dann verdünnt man mit Wasser und filtriert. Das Filter wird getrocknet und im Tiegel vorsichtig verascht. Nach dem Wägen wird auf dem Gebläse stark erhitzt und wieder gewogen. Die Gewichts-differenz zwischen den beiden Wägungen ist der Graphitgehalt.

Asche. 2 g des Schießmittels werden im Porzellantiegel mit einigen cm³ rauchender Salpetersäure vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt und eingedampft. Der Rückstand wird, wie bei Nitrocellulose, S. 189, angegeben, verascht.

Zur Ermittlung des Sandes wird die Asche mit warmer Salzsäure behandelt und das Ungelöste nach Auswaschen mit Wasser getrocknet.

Bei der Bestimmung der Asche ist zu beachten, daß es dabei vor allem darauf ankommt, ein Urteil über die Menge des Verbrennungsrückstands des Pulvers beim praktischen Gebrauch zu erhalten, weil von diesem die Rauchbildung und die Verschmutzung und damit auch die Abnutzung des Laufs der Waffe abhängt, was weiterhin auf die ballistische Verwertung des Pulvers von Einfluß ist. Aus dem Umstand, daß der größte Teil des Graphits bei der Explosion des Pulvers nicht mitverbrennt, ergibt sich, daß der eingedampfte Rückstand nur ganz vorsichtig über der Bunsenflamme erhitzt werden darf, zumal sich auch bei stärkerem und längerem Glühen ein Teil der Alkalisalze verflüchtigt.

Anorganische Salze. Die Bestimmung der anorganischen Salze, Kalium-, Bariumnitrat usw., deren Menge annähernd aus dem Aschegehalt zu ersehen ist, geschieht durch Extraktion mit Wasser, ähnlich wie bei Schwarzpulver. Da sich die Salze unmittelbar aus dem

¹⁾ J. Inst. Brewing 15, 360 (1909); vgl. auch Smith, The Analyst 37, 312 (1913).

²⁾ Giorn. chim. ind. ed appl. 2, 244 (1920).

Pulver nur schwer mit Wasser ausziehen lassen, nimmt man ihre Bestimmung am besten in der Asche vor:

Bariumnitrat wird durch Ausfällen mit Schwefelsäure bestimmt.

Calcium- und Magnesiumoxyd ermittelt man durch Kochen mit n/5-Salzsäure und Zurücktitrieren der überschüssigen Säure mit n/5-Natronlauge.

Zur genaueren Ausführung der Titration unter Berücksichtigung der anderen Aschenbestandteile kann man die von Schjerning¹⁾ angegebene Methode für Schießwolle benutzen, indem man die durch Erhitzen mit n/10-Salzsäure auf 90° erhaltene Lösung der Asche mit Ammoniumchlorid versetzt, mit n/10-Natronlauge etwas übersättigt und dann nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags (Eisen- und Aluminiumhydroxyd) mit n/10-Salzsäure und Lackmus zurücktitriert.

Das stets in der Asche vorhandene Eisenoxyd, sowie Tonerde und Kieselsäure, bestimmt man als wasser- und salzsäureunlöslichen Rückstand.

Kaliumnitrat wird durch Abrauchen der Asche mit konz. Schwefelsäure, Aufnehmen mit Wasser und Eindampfen des Filtrats in gewogener Schale als Sulfat bestimmt.

Natriumoxalat ist in der Asche als Karbonat vorhanden und kann wie Kalisalpete durch Auslaugen bestimmt werden. Eisen-, Aluminium- und Calciumoxyd fällt man dabei zuerst mit Ammonkarbonat und Ammoniak aus, dampft ein und glüht schwach. Auswage als Natriumcarbonat.

Natriumbikarbonat (im Nitroglycerinpulver) bestimmt man in dem Rückstand der Ätherextraktion durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Zusatz von Azeton bis zur Lösung. Durch vorsichtiges Eingießen der Lösung in Wasser unter Umrühren fällt man die Nitrocellulose aus, filtriert und wäscht öfters mit Wasser nach. Dann dampft man das Filtrat bis auf etwa 10 cm³ ein und füllt auf etwa 50 cm³ auf. Die filtrierte Lösung titriert man mit Methylorange und n/10-Salzsäure.

Natrium (ammonium) oxalat bestimmt man mit Natriumbikarbonat zusammen durch Ausziehen aus dem gemahlene Pulver mit heißem Wasser, Eindampfen, Trocknen und Wägen.

Quecksilber. Die Untersuchung auf metallisches Quecksilber wird in Deutschland wie bei Nitrocellulose vorgenommen (s. S. 191).

Zur Untersuchung des Cordits auf Quecksilber nimmt man nach der spektral-analytischen Methode von A. Dupré (s. S. 192) 15 g

¹⁾ Z. anal. Chem. 31, 283 (1892).



Archivo
Nacional
de Chile

Pulver, die so fein gemahlen sind, daß sie durch das feinste Sieb (für den Wärmetest, s. S. 308) gehen. Dann wird mit Äther wiederholt, insgesamt 12 Stunden lang, ausgezogen, der Äther abdestilliert und der Kolben bei niedriger Temperatur gut getrocknet. Hierauf wird der Kolben mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen, wobei man beim ersten Male etwas Salzsäure zusetzt. Die Waschwässer werden in einen Platintiegel gebracht und die Lösung über Nacht elektrolysiert, wobei der Tiegel als Anode, eine Platinscheibe oder ein Golddraht als Kathode dienen. Der Draht wird mit Wasser und Azeton gewaschen, bei niedriger Temperatur getrocknet, in ein enges Reagenzglas ($76 \times 9,5$ mm) gebracht und der Teil der Röhre, welcher den Draht enthält, stark erhitzt. Der Boden der Röhre wird nach Entfernung des Drahtes abgeschnitten und der andere Teil in der Vakuumröhre spektral-analytisch untersucht.

Die Extraktionsmethode mit Äther kann natürlich nur bei Vorhandensein löslicher Quecksilbersalze, nicht von metallischem Quecksilber oder unlöslicher Salze (basisches Sulfat, Oxychlorid usw.), angewandt werden. Im ersteren Falle kann man den feinverteilten Sprengstoff in eine Stöpselflasche bringen, einen Glaslöffel mit ausgeglühter Silberfolie auf die Oberfläche des Sprengstoffs aufsetzen, die Flasche gut verschließen und 10 bis 15 Stunden auf 90 bis 100° C erhitzen. Die Silberfolie wird dann wie üblich behandelt.

H ö h n e r¹⁾ führt folgende Methode zur Bestimmung von Quecksilberverbindungen im Cordit an, nach der sich noch 1 T. Quecksilber in einer Million Teilen Cordit nachweisen lassen soll:

Er gibt zu einer Lösung von 100 g Cordit in Azeton eine wäßrige schwach saure Lösung von Jod-Jodkalium hinzu. Die überstehende Lösung wird über niedergeschlagenes Kupfer filtriert, das der Lösung alles Quecksilber entzieht. Aus der getrockneten Kupferschicht treibt man das Quecksilber über etwas Jod, wobei sich gelbes, später rot werdendes Quecksilberjodid bildet. Um die Menge zu bestimmen, löst man das Jodquecksilber in einer Lösung von Jodkalium und setzt Schwefelwasserstofflösung zu. Das gebildete Quecksilbersulfid vergleicht man kolorimetrisch mit Lösungen von bekanntem Gehalt.

Auf der Ausmessung abgeschiedener Quecksilberkügelchen gründet B e r k h o u t²⁾ ein Verfahren der Quecksilberbestimmung. Er löst das Pulver in Azeton auf, knetet die erhaltene Lösung mit Kupferoxyd durch, bis das Azeton verdunstet ist, und glüht die Mischung in besonderem Apparat. Das ausgetriebene Quecksilber wird in einer Kugelhöhle kondensiert.

¹⁾ Arms and Explos. 17, 9 (1909).

²⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 7, 67 (1912).

In der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen wurden zwei Verfahren zur Bestimmung des Sublimats im Pulver ausgearbeitet. Nach dem einen werden 100 g Pulver mit Wasser übergossen und durch Eintragen von Natriumperoxyd zersetzt. Metallisches Quecksilber bleibt hierbei im Rückstand. Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit Wasser und läßt absitzen. Den Rückstand sammelt man auf einem Filter, das mit Wasser und Königswasser bei gelinder Wärme digeriert wird. Aus der filtrierten Lösung fällt man das Quecksilber mit phosphoriger Säure als Kalomel.

Nach dem zweiten Verfahren wird das Pulver in gleicher Weise mit Natriumperoxyd zersetzt und dann ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet. Das Destillat wird vorsichtig von dem darin befindlichen Quecksilber abgegossen und letzteres, nachdem es in wenig Königswasser gelöst ist, wieder mit dem abgegossenen Wasser und dem Inhalt der Vorlage vereinigt. In dieser Lösung wird das Quecksilber, wie oben, als Kalomel bestimmt.

In den deutschen Marinepulvern wurde dagegen die Bestimmung von Quecksilber und Sublimat folgendermaßen vorgenommen:

100 g gemahlene und gesiebte Pulver werden mit 750 cm^3 Wasser angerührt, 20 cm^3 konz. Salzsäure und $7,5 \text{ cm}^3$ konz. Salpetersäure zugefügt und bei 60° im Wasserbad 6 Stunden lang digeriert. In die filtrierte Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und der abfiltrierte Niederschlag nach Zusatz von etwas Chlorkalium in wenig Königswasser aufgelöst. Es werden noch 3 bis 4 cm^3 einer Mischung aus 3 cm^3 konz. Salpetersäure mit 3 cm^3 Wasser und 9 cm^3 konz. Salzsäure mit 9 cm^3 Wasser zugesetzt und so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles gelöst ist. In der verdünnten filtrierten Lösung fällt man das Quecksilber mit phosphoriger Säure als Quecksilberchlorür.

Nitrozellulose. Die nach der Extraktion mit den verschiedenen Lösungsmitteln zurückgebliebene Nitrozellulose wird auf Löslichkeit nach S. 198 ff. untersucht. Der unlösliche Teil (Schießwolle) wird in viel Azeton gelöst; die Lösung wird filtriert, die Schießwolle mit Chloroform oder durch Eingießen in die fünffache Menge Wasser gefällt, auf gewogenem Filter abfiltriert und getrocknet. Fällt man mit Wasser, so setzt man diesem etwas Chlorcalcium zu, verkocht das Azeton, filtriert und wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heißem Wasser aus.

Den Stickstoffgehalt der so erhaltenen Nitrozellulose ermittelt man auf übliche Weise nach S c h u l z e - T i e m a n n (s. S. 218), die nicht nitrierte Zellulose nach S. 194.



Archivo
Nacional
de Chile

Unmittelbar kann die Nitrozellulose durch Auflösen des Pulvers in Azeton, Ausfällen mit Wasser nach Zusatz von Alkohol, Abfiltrieren und Trocknen bei 50° festgestellt werden. Nach Versuchen der früheren Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen geben einzelne Nitroglycerinpulversorten erst bei Verwendung von heißer Kochsalzlösung statt Wasser eine vollständige Ausfällung der Nitrozellulose.

Stickstoff. Der Stickstoffgehalt wird bei reinem Nitrozellulosepulver nach Schulze-Tiemann oder im Nitrometer (s. S. 211 ff.) ermittelt. Harte oder grobkörnige Pulver müssen vorher gemahlen werden. Bei Verwendung des Nitrometers ist zu beachten, daß sich die Treibmittel nur durch längeres Stehenlassen in Schwefelsäure lösen. Bei Nitroglycerinpulvern ist wegen der Flüchtigkeit des Nitroglycerins die Schlösingsche Methode nur nach der in Frankreich üblichen Art (s. S. 217) ausführbar. Bei der Bestimmung nach Lunge muß man sich eines der S. 215 erwähnten modifizierten Nitrometer bedienen, um einerseits vollständige Lösung zu erreichen, und andererseits Stickstoffverluste, die beim Stehen des gelösten Nitroglycerins an der Luft leicht eintreten, zu vermeiden. Bei Plastonit und anderen, Nitroverbindungen enthaltenden Treibmitteln kann der Stickstoff nach der Methode von Berl und Jurissen¹⁾ oder nach der abgeänderten Kjeldahlschen Methode bestimmt werden. Nach denselben Methoden kann man auch den Gesamtstickstoff in den Fällen bestimmen, wo neben Nitroverbindungen noch andere organische Stickstoffverbindungen (Amide, Imide usw.) vorhanden sind. Ganz allgemein anwendbar ist die Verbrennung nach Dumas oder nach Berthelot in der kalorimetrischen Bombe.

Wegen der meist vorhandenen Zusätze sind bei Anwendung der einzelnen Methoden gewisse Vorsichtsmaßregeln zu beachten.

Die Schlösingsche Methode nach Schulze-Tiemann gibt bei Gegenwart reduzierender Substanzen, wie Zucker, Harnstoff usw., ungenaue Werte.

Ferner ist zu beachten, daß die Flüssigkeit bei Gegenwart von Ammoniumsalzen während des Auskochens sauer wird, wodurch Salpetersäureverluste eintreten²⁾. Man muß daher in diesen Fällen die Flüssigkeit vor dem ersten Kochen etwas alkalisch machen.

In besonderen Fällen kann man zur Reinheitsprüfung des entwickelten Stickoxyds eine Absorption durch die S. 220 genannten Reagenzien vornehmen.

¹⁾ Z. angew. Chem. 23, 241 (1910).

²⁾ Vgl. Liechti u. Ritter, Z. anal. Chem. 42, 218 (1903).

Die Zersetzung geht bei sehr harten Pulversorten manchmal sehr langsam vor sich, so daß sie unter Umständen mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Man muß dann gegen Schluß der Bestimmung etwas frische Eisenchlorürlösung und Salzsäure zusetzen.

Bei Anwendung der Nitrometermethode von Lunge dürfen Anilin, Kampfer (im Zelluloid), Diphenylamin, substituierte Harnstoffe, Naphthalin und andere nitrierbare oder solche Stoffe, die mit Salpeter- und Schwefelsäure, oder auch mit salpetriger Säure in anderer Weise reagieren (Harnstoff und oximbildende Stoffe) oder die mit diesen Säuren heftige Reaktionen geben, nicht vorhanden sein. Auch andere Stoffe, wie Paraffin und Vaseline, sowie Harze, beeinflussen nach Newfield und Marx durch Schwefel- und Kohlendioxydbildung das Ergebnis. Alle diese Stoffe müssen demnach vorher entfernt oder es muß die Nitrozellulose durch Lösen in Azeton und Ausfällen (s. S. 299) vorher isoliert werden¹⁾.

Über den Einfluß (Nitrierbarkeit) der Nitrotoluole, von Nitronaphthalin und anderen organischen Stoffen (Vaseline, Paraffin, Kolophonium, vegetabilische Öle) auf die Bestimmung des Nitroglycerins im Nitrometer liegen eingehende Untersuchungen von Storm²⁾ vor, durch die festgestellt worden ist, daß Mononitrotoluole im Nitrometer quantitativ zu Dinitrotoluolen nitriert werden, wodurch ein entsprechender Verlust an Nitratstickstoff eintritt, daß aber Di- und Trinitrotoluole keinen Einfluß haben.

Eine Beseitigung dieser Schwierigkeiten wird durch Anwendung des Zersetzungskolbens von Berl und Jurissen (vgl. Abb. 26) erreicht. Mit dieser Abänderung läßt sich nicht nur der ungünstige Einfluß der Pulverzusätze auf den gefundenen Stickstoffgehalt ausschalten, sondern man kann damit auch neben der Bestimmung des Nitratstickstoffs eine solche des Nitrogruppenstickstoffs vornehmen. Die Verwendung des Zersetzungskolbens gestaltet sich bei leicht löslichen Substanzen folgendermaßen:

¹⁾ Vgl. Nicolardot und Vourloud, Chimie et industrie 2, 1317 (1919).

²⁾ VIII. intern. Kongr. usw. 3, 117, New York 1912; Bull. Bur. of Mines 96, 42 (1916).

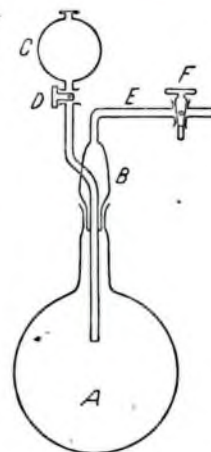


Abb. 26. Zersetzungskolben nach Berl und Jurissen



Archivo
Nacional
de Chile

Der mit dem Pulver beschickte Kolben wird durch abwechselndes Evakuieren und Zuleiten von luftfreiem Kohlendioxyd von Luft befreit, dann läßt man aus dem Tropftrichter C konz. Schwefelsäure eintreten und bewirkt durch Umschütteln die Lösung des Pulvers und durch Zusatz von 1 bis 2 cm³ Quecksilber durch den Trichter die Zersetzung zu Stickoxyd. Durch Einfüllen von ausgekochter konz. Natriumsulfatlösung durch den Tropftrichter treibt man das Stickoxyd in ein Meßgefäß über, wobei als Sperrflüssigkeit Quecksilber, luftfreie Natriumsulfatlösung oder Kalilauge verwendet werden. Zur Absorption etwa vorhandenen Kohlendioxyds überschichtet man das Quecksilber oder die Natriumsulfatlösung mit einer geringen Menge Kalilauge. Bei Pulvern, die in kalter konz. Schwefelsäure schwer löslich sind, oder in den Fällen, in denen man gleichzeitig den Stickstoff der Nitroverbindungen (Di- und Trinitrotoluol usw.) bestimmen oder den Einfluß der obengenannten Zusätze ausschalten will, oxydiert man die organische Substanz vor der Überführung in Stickoxyd mit Chrom- und Schwefelsäure, indem man das feingemahlene Pulver in den evakuierten Kolben bringt, dann 20 bis 25 cm³ Schwefelsäure und, nachdem man die Trichterkapillare mit verd. 30%iger Schwefelsäure ausgespült hat, 4 bis 5 cm³ gesättigte Chromsäurelösung einsaugt. Nun verbrennt man durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme die organische Substanz, kühlt ab, verdrängt die Chromsäurelösung in der Trichterkapillare wiederum durch wenig verd. Schwefelsäure, läßt dann 20 cm³ konz. Schwefelsäure und 2 bis 3 cm³ Quecksilber einfließen und verfährt zur Überführung in Stickoxyd wie oben. Beim Übertreiben muß man das reichlich gebildete Kohlendioxyd mit Kalilauge absorbieren und von der nunmehr gemessenen Gasmenge nach Absorption des Stickoxyds (s. S. 215) das Restgas, das hauptsächlich aus Kohlenoxyd und mitunter aus Stickstoff besteht, abziehen. Bei der Berechnung muß man die Tension der Kalilauge berücksichtigen.

Nach Berl und Weiß kann man nach Verbrennen mit Chromschwefelsäure mit Wasser verdünnen, mit Eisenpulver reduzieren und das gebildete Ammoniak durch Destillation titrimetrisch bestimmen.

Die Nitronmethode von Busch gibt bei Gegenwart organischer reduzierender Substanzen bessere Ergebnisse als die Schlösing'sche Methode. Bei Gegenwart von Chloraten, Perchloraten, Ferro- und Ferricyaniden, Rhodaniden und Pikrinsäure ist sie jedoch nicht brauchbar¹⁾.

Die Kjeldahl-Methode (s. auch S. 221) ist nur in denjenigen Abänderungen anwendbar, die einem Verlust von Nitratstick-

¹⁾ Vgl. Busch, Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 861 (1905).

stoff — durch Reduktion zu Ammoniak oder Nitrierung und darauf folgende Reduktion — [durch Phenolsulfosäure und Zink nach Jodlbauer¹⁾, durch Phenolsulfosäure und Thiosulfat nach Foerster²⁾ oder durch Salicylsulfosäure nach Scovell³⁾] vorbeugen. Die Methode von Jodlbauer ist durch Chenel (siehe S. 221), die Methode von Scovell nach der Gunning'schen Modifikation durch Williams (s. S. 411) für Sprengstoffe empfohlen worden.

Die Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe, die Berthelot ganz allgemein für die Elementaranalyse vorgeschlagen hat, ist von Poppenberg und Stephan⁴⁾ für die Stickstoffbestimmung in Pulvern empfohlen worden. Nach diesem Vorschlag müssen die bei der Explosion in der Bombe entwickelten Gase im Kohlensäurestrom über glühendes Kupferoxyd geleitet und über Kalilauge aufgefangen werden. Eine derartige Vereinigung zweier Methoden kann aber nur dann vorteilhaft sein, wenn dadurch die Genauigkeit erhöht wird, was aus den Beleganalysen nicht hervorgeht.

Will man den Gesamt-Nitratstickstoff (aus organischen und anorganischen Nitraten) ermitteln, so löst man nach Muraour⁵⁾ das zu untersuchende Pulver in Azeton, behandelt die Lösung unter mäßigem Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd und Natronlauge, fügt alsdann Natriumperborat hinzu, reduziert nun mit Devarda'scher Legierung in Gegenwart neuer Mengen Natronlauge und destilliert schließlich in titrierte Schwefelsäure über.

IV. Beständigkeit

(vgl. auch bei „Nitrozellulose“, S. 222 ff.)

1. Chemische Beständigkeit

Das rauchschwache Pulver hat dieselbe chemische Beschaffenheit wie seine Hauptbestandteile Nitrozellulose und Nitroglycerin, und besitzt daher gleichfalls nur eine relativ begrenzte chemische Beständigkeit, die in erster Linie von derjenigen der beiden Grundstoffe abhängt. Das Pulver unterscheidet sich aber von den Grundstoffen durch seine besondere physikalische Beschaffenheit und durch die zur Erhöhung der Stabilität und Beseitigung des Mündungsfeuers gemachten Zusätze. Beide Umstände sind nicht ohne Einfluß auf die Art der Zersetzung. Dies kommt schon in dem

¹⁾ Chem. Centr. 1886, S. 433.

²⁾ Z. anal. Chem. 28, 422 (1889).

³⁾ Bull. U. S. Depr. Agr. 16, 51 (1888).

⁴⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 4, 350 (1909).

⁵⁾ Bull. soc. chim. [4] 45, 1189 (1929).



Archivo
Nacional
de Chile

Unterschied der physikalischen Beschaffenheit von Nitrozellulose- und Nitroglycerinpulver zum Ausdruck, von denen das letztere weniger porös als das erstere ist. Es ist daher auch lange Zeit die Frage, ob die eine oder die andere Pulversorte beständiger ist, Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die Frage ist indessen heute nach den langjährigen Erfahrungen gegenstandslos geworden, da sich beide Pulver in der Beständigkeit gleichermaßen bewährt haben. Marshall vermutet, daß die angeblich größere Beständigkeit der Nitroglycerinpulver darauf zurückzuführen ist, daß das Nitroglycerin von in geringer Menge abgespaltenen Stickoxyden weniger leicht oxydiert wird als die Nitrozellulose (s. S. 252) und dadurch beständiger bleibt.

Rein äußerlich ist eine bereits fortgeschrittene Zersetzung des Pulvers meist nicht zu erkennen. Selbst die für die Zersetzung besonders charakteristischen roten Dämpfe treten manchmal nicht auf, und selbst wenn sie in Erscheinung treten, kann das Pulver äußerlich noch ziemlich unverändert sein. Erst sehr spät zeigen sich Flecken (bei Nitroglycerinpulver auch Aufblähungen), bis dann eine vollständige Auflösung zu einer breiigen Masse vor sich geht.

Das erste, wenn auch nicht unbedingt sichere Anzeichen einer Zersetzung ist das Verschwinden des charakteristischen Geruches der dem Pulver noch anhaftenden Reste der Gelatinierungsmittel, worauf später ein saurer Geruch auftritt. Beim Einlegen von in Zersetzung befindlichem Pulver in Wasser wird mitunter Farbänderung und oberflächliches Aufquellen beobachtet. Die Hüllen, in denen das Pulver verpackt ist (Kartuschbeutel und -messinghüllen), verändern unter der Einwirkung der abgespaltenen Säure ihr Aussehen.

Da der Versuch, diesen sauren Zustand durch dem Pulver beigemischte Indikatoren anzuzeigen, unsicher ist, hat man auch versucht — wenigstens bei Nitroglycerinpulvern, für die es keine einfache und sichere Prüfungsmethode gibt — eine Prüfung auf freie Säure vorzunehmen. Zu diesem Zwecke rührt man nach einem Vorschlag der früheren Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen das Pulver in gemahletem Zustand zu einem wäßrigen Brei an und prüft die Flüssigkeit mit empfindlichem Lackmuspapier auf saure Reaktion.

Angeli¹⁾ empfiehlt zur Feststellung des Säuregehaltes Schütteln von 0,5 g Pulver mit Wasser, dem 3 bis 4 Tropfen einer 0,2%igen alkoholischen Lösung von Dimethylaminoazobenzol zugesetzt sind. Es soll dabei nur eine zitronengelbe, keine rote Färbung eintreten.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 48, II, 18 (1918).

In einer weiteren gemeinsam mit Errani¹⁾ veröffentlichten Arbeit gibt Angeli an, daß die Reaktion verschieden ausfallen kann, je nachdem man das Pulver an seiner Oberfläche oder an einer Bruchfläche prüft.

Die Prüfung auf chemische Beständigkeit von Pulvern wird nach denselben Grundsätzen vorgenommen, wie die der Nitrozellulose. Es treten jedoch hier besondere Schwierigkeiten auf, die in der erwähnten wechselnden chemischen und physikalischen Beschaffenheit der verschiedenen Pulversorten begründet sind. Den Einfluß der physikalischen Beschaffenheit (verschieden starke Durchgelatinierung, Dichte, Härte, Korngröße) sucht man in einzelnen Ländern (z. B. England) dadurch auszuschalten, daß man die Pulver vor der Prüfung fein zermahlt und durchsiebt. Es wird dann nur die Pulversubstanz als solche geprüft. Die Prüfung des Pulvers in der ursprünglichen Form wird aber dadurch keineswegs überflüssig, da diese bezüglich der Haltbarkeit einen wesentlichen Faktor ausmacht. Es ist z. B. bekannt, daß die nicht gelatinierte Schießwolle bei niederen Temperaturen weniger haltbar ist, als das aus gelatinierter Schießwolle bestehende Pulver, trotzdem man annehmen muß, daß die Beanspruchung des Pulvers, d. h. die Anwendung hoher Temperaturen bei der Verarbeitung und beim Trocknen auf die Stabilität ungünstig einwirkt.

Bei höheren Temperaturen ist das Verhalten umgekehrt. Der Grund für diese Erscheinung ist in der zersetzungsbeschleunigenden Wirkung der Abspaltungsprodukte zu suchen, die zwar in der lockeren Schießwolle früher auftreten, aber auch leichter entweichen können als beim Pulver. Je poröser und je feiner das Korn, d. h. je größer die Oberfläche ist, um so günstiger wird sich das Pulver, vorausgesetzt, daß die Zersetzungsgase leicht in die Luft entweichen können (also in dünner Schicht an freier Luft gelagert), bei höheren Temperaturen verhalten. Besteht ein Pulver dagegen aus halb oder nicht ganz durchgelatinierter Nitrozellulose (Äther-Alkoholpulver), so werden auch hier die Zersetzungsprodukte schwer entweichen, dabei aber um so leichter auf die nicht gelatinierten Fasern einwirken können. In der Tat sind solche Pulver verhältnismäßig wenig stabil (s. auch unter Lagerbeständigkeit).

Man hat die mitunter beobachtete geringere chemische Beständigkeit der Pulver gegenüber der Nitrozellulose auch in der Oxydierbarkeit der noch vorhandenen Reste von Gelatinierungsmittel gesucht, doch konnte der Beweis für diese Ansicht nicht erbracht werden, zumal die Erfahrung lehrt, daß das Gelatinierungsmittel

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 50, I, 139 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile

gerade wegen seiner Oxydierbarkeit einen stabilisierenden Einfluß ausübt.

Um die durch die physikalische Beschaffenheit des Pulverkorns sich ergebenden Unsicherheiten auszuschalten, ist vorgeschlagen worden¹⁾, einmal die Stabilität des Pulvers als solches und dann diejenige der extrahierten Nitrozellulose zu bestimmen. Es wird dabei von dem Gesichtspunkt ausgegangen, daß sich die auf gewöhnlichem Wege ermittelte Stabilität T aus zwei Faktoren zusammensetzt, der wirklichen und der angenommenen Stabilität, t_1 und t_2 . Es ist $T = t_1 + t_2$. Dabei ist t_1 die für die Säurebildung im erhitzten Pulver, t_2 die für die Gasentwicklung bis zur Verfärbung eines Reagenzpapiers erforderliche Zeit. Kennzeichnend für die Stabilität ist aber t_1 . Die Zeit t_2 wechselt mit der physikalischen Beschaffenheit und ist um so kleiner, je schneller die Gase aus dem Sprengstoff entweichen können. Für die gemahlene ungelatinierte Nitrozellulose kann t_2 vernachlässigt werden, und es ist hier $T = t_1$ oder die gefundene „scheinbare“ Stabilität gleich der wirklichen. Es kann nun T groß sein, weil t_2 groß ist, und trotzdem kann die wirkliche Stabilität gering sein. Ist aber diese an ihrer Grenze angelangt, so tritt eine plötzliche Zersetzung ein (vgl. auch S. 322).

Diese Gefahr liegt z. B. nahe, wenn einem unstabilen Sprengstoff Stabilisatoren zugesetzt werden. Die wirkliche Stabilität wird damit verdeckt und es kann, wenn der Stabilisator aufgebraucht ist, eine ganz plötzliche Zersetzung eintreten.

Die bei der Beständigkeitsprüfung erhaltenen Werte dürfen somit nicht als absolute Werte angesehen werden, sie können vielmehr nur mit den Werten verglichen werden, die man gleichzeitig mit einer erfahrungsgemäß chemisch beständigen Pulversorte von möglichst ähnlicher chemischer und physikalischer Beschaffenheit unter denselben Versuchsbedingungen erhalten hat, zumal auch die Erhitzungstemperatur, der verwendete Apparat und die Art der Erhitzung von wesentlichem Einfluß sind.

Nach den Untersuchungen von Koehler und Marquoyrol spielt insbesondere die physikalische Beschaffenheit des Pulvers bei denjenigen Prüfungsmethoden eine Rolle, bei denen die Erhitzung in Gegenwart von Luft vorgenommen wird (s. S. 252/53).

a) Verpuffungstemperatur

Die Verpuffungstemperatur wird wie bei Nitrozellulose (siehe S. 225) ermittelt. Es sind auch hier die Versuchsbedingungen genau einzuhalten, eine Änderung der Erhitzungsdauer ändert den Ver-

¹⁾ Bellidi, La vie marit. et fluv. (1909), nach Mitt. Geb. Seew. 37, 507 (1909).

puffungspunkt um mehrere Grade. Ein gutes Pulver, das durch Zerschneiden, Mahlen und Sieben auf eine Korngröße von 2 bis 2,5 mm gebracht ist, soll nicht unter 170° zur Verpuffung kommen. Im allgemeinen liegt die Verpuffungstemperatur des Pulvers (und noch mehr des Zelluloids) aus den S. 305 angegebenen Gründen um einige Grade niedriger als die der nicht gelatinierten Nitrozellulose. Eine Erniedrigung der Verpuffungstemperatur tritt weiterhin durch solche Zusätze ein, die bei der hohen Temperatur in der S. 257 unten angegebenen Weise mit der Nitrozellulose reagieren können. Diese Erniedrigung soll aber innerhalb gewisser Grenzen (5 bis höchstens 10°) bleiben. Für Natriumoxalat, Kaliumbichromat, Diphenylamin und Centralit enthaltende Pulver ist in Deutschland ein Grenzwert von 168° vorgeschrieben.

Nach der Methode von Weber (s. S. 226) soll die bei verschiedenen Temperaturen ermittelte Verpuffungszeitkurve für stabile Pulver eine charakteristische Biegung zwischen 180 und 160° zeigen. Das Verhältnis der Zeiten bis zur Explosion bei 200 und 160° soll annähernd 2 : 9 sein. Bei unstabilen Pulvern fällt der Quotient auf 2 : 3 und die Kurve verläuft dementsprechend flacher.

Nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung ist für Nitrozellulose- und Nitroglycerinpulver 160° als niedrigste Verpuffungstemperatur noch zulässig.

Nach Sy ist in den Vereinigten Staaten für Nitrozellulosepulver 177°, für Nitroglycerinpulver 170° vorgeschrieben.

In den Niederlanden soll, nach der deutschen Methode geprüft, Nitrozellulose- und Jagdpulver nicht unter 170°. Nitroglycerinpulver nicht unter 165° (Marine mit 0,1 g) und 170° (Armee mit 0,05 g) verpuffen. In Spanien wird für Pulver 175°, in Belgien 170° verlangt.

b) Stabilitätsprüfung

Qualitative Methoden

Jodstärketest. Die chemische Beständigkeit wird noch häufig, besonders bei Nitroglycerinpulvern, nach dem Jodstärketest (siehe S. 227 ff.) geprüft, trotz der bei Pulvern in erhöhtem Maße (s. S. 231) auftretenden Schwierigkeiten¹⁾. Die Unzulänglichkeit des Jodtestes ist gerade beim rauchschwachen Pulver mit seinen verschiedenen Zusätzen und den zurückgebliebenen Resten von Gelatinierungsmitteln, die das Auftreten des Reaktionsstreifens verhindern, zuerst erkannt worden. Andererseits verhalten sich gewisse Pulversorten,

¹⁾ Vgl. Arms and Explos. 17, 8 ff. (1909); Ballantyne, ebenda S. 9; Lenze u. Metz, Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 23, 340 (1928).



Archivo
Nacional
de Chile

wie z. B. die Bichromat enthaltenden, bei dieser Prüfung ungünstiger, als es der Wirklichkeit entspricht.

In Deutschland werden zum Teil noch die Nitroglycerinpulver nach dieser Methode geprüft. Die Reaktion auf dem Jodzinkstärkepapier darf sich bei 80° innerhalb von 10 Min. nicht zeigen.

In den Niederlanden darf bei Jagdpulvern (4 g) der Streifen nicht innerhalb von 5 Min., bei Militärpulvern (7 g) nicht innerhalb von 10 Min. auftreten.

In England werden beim Abel-Test für gewöhnliches Cordit und Ballistit 10 Min. bei 71,1° C, beim neuen Cordit und Cordit MD der Armee und Marine 30 Min. bei 82,2° C und bei Nitrozellulosepulvern 10 Min. bei 76,7° verlangt. Die Pulverprobe muß dazu besonders vorbereitet werden.

Stücke von 13 mm werden vom Ende eines jeden der zur Prüfung ausgewählten Stäbchen abgeschnitten; bei dickerem Cordit wird jedes so geschnittene Stück weiter in ungefähr 4 Teile zerschnitten. Diese Abschnitte läßt man dann einmal durch eine Mühle gehen, wobei die zuerst durchgehenden Anteile mit Rücksicht auf die mögliche Anwesenheit von Fremdkörpern aus der Mühle verworfen werden. Das gemahlene Pulver wird dann durch zwei Lochsiebe aus Kupferblech durchgeseibt. Die Löcher im oberen Sieb haben einen Durchmesser von 2 mm, die im zweiten einen solchen von 0,81 mm.

Es wird nun derjenige Anteil, der beim Sieben durch das obere Sieb gegangen und vom zweiten zurückgehalten wurde, zur Prüfung verwendet. Pulver für kleinkalibrige Waffen werden unmittelbar abgewogen. Die nötige Menge wird auf einer Aluminiumschale ausgebreitet und bei 48,9° C 15 Min. lang in einem Ofen getrocknet. Nach dem Trocknen wird sie 4 Stunden lang der Luft ausgesetzt.

Zur Prüfung werden 1,6 g verwendet, die nach dem Einfüllen in das Probeglas mit Hilfe eines Aluminiumtrichters durch mäßiges Aufstoßen am Boden angesammelt werden. Die Eintauchtiefe der Gläser beträgt 70 mm. Im übrigen wird wie bei Nitrozellulose (s. S. 230) verfahren.

Für Ballistit ist das Prüfverfahren dasselbe, nur braucht dieses Pulver, wenn es sich in einem sehr feinkörnigen Zustand befindet, nicht zerschnitten zu werden.

In den Vereinigten Staaten sollen nach dem Abel-Test Nitrozellulosepulver 10 Min. bei 100°, Nitroglycerinpulver 20 Min. bei 65,5° aushalten. Die Prüfung dient dort zur Kontrolle der gelagerten Pulver.

Nach Taylor und Rinckenbach¹⁾ wird dort der Abel-Test bei Nitrozellulosepulvern auch derart ausgeführt, daß getrocknete Pulverabschnitte oder -körner von nicht mehr als 0,05 mm Dicke 48 Stunden bei 43 ± 3° getrocknet werden. Dann läßt man über Nacht stehen, damit der natürliche Feuchtigkeitsgehalt aufgenommen wird. Man prüft 10 Proben, von denen jede nicht weniger als 40 Min. bei 65,5° C aushalten soll.

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 152 (1923).

In Spanien ist bei der Abel-Probe (80°) für Kriegspulver 1¹/₂ Stunde, für Jagdpulver 10 Min. vorgeschrieben. Das Pulver (2,5 g) wird zur Prüfung fein gemahlen und gesiebt.

In Italien wird bei 71° 12 Min. lang geprüft. Die Nitroglycerinpulver (3,25 g) werden zerrieben und gesiebt. Für Solenit wird wegen des Azetongehaltes der Spica-Test (s. S. 232) (mit Metaphenylendiamin-Chlorhydratpapier) angewendet. In gleicher Weise wird das belgische Nitrozellulosepulver mit Metaphenylendiamin 15 Min. lang geprüft.

Nishida¹⁾ empfiehlt den Jodstärketest auch für die Prüfung des Zelluloids.

Eine nicht unzweckmäßig erscheinende Vereinerung der Verpuffungstemperatur mit dem Jodtest, die sogenannte „Verpuffungsreaktion“, wird in Dänemark zur Beurteilung der Stabilität von Pulvern verwendet und soll nach Jensen²⁾ recht brauchbare Ergebnisse liefern.

Der Guttman-Test ist für Nitroglycerinpulver nicht zu verwenden. Für Nitrozellulosepulver soll er nach Jannopoulos³⁾ in der Abänderung von Sparre gute Ergebnisse liefern. Diese Abänderung besteht vor allem darin, daß das Pulver in feinverteiltem Zustand vier Tage lang auf 35 bis 38° vorgewärmt wird, um alle Feuchtigkeit und flüchtigen Bestandteile (Gelatinierungsmittel) zu entfernen. Das scharfe Erkennen des Endpunktes ist jedoch recht schwierig.

Erhitzungsproben. In Deutschland wird für Nitrozellulosepulver die „Erhitzungsprobe bei 132°“ (Amylalkohol als Erhitzungsflüssigkeit) angewendet. Die Prüfung wurde früher bei 135° vorgenommen. Es werden dazu 3 g des Schießmittels in dem bei Nitrozellulose (S. 234 bzw. 238) beschriebenen Apparat auf 132° ohne vorhergehende Trocknung erhitzt. Die Röhren werden dabei nur lose durch ein überfallendes Gläschen verschlossen. Die Zeit, nach welcher sich rotbraune Dämpfe entwickeln, gilt als Maßstab für die Beständigkeit. Als Badflüssigkeit kann man nach v. Meerscheidt-Hüllesem⁴⁾ auch ein Glycerin-Wassergemisch oder nach Vignau und Angli⁵⁾ eine Mischung von Toluol und Xylol (1 : 1) verwenden. Gut gelatinierte Pulver mit Stabilisator halten dabei 5 bis 6 Stunden, poröse Pulver etwa 2 Stunden aus, doch kann bei ersteren die Beständigkeit noch als ausreichend angesehen werden, wenn die roten Dämpfe nach 4 Stunden auftreten.

¹⁾ J. ind. eng. chem. 8, 1096 (1916).

²⁾ Tidskrift for Søvaesen 1928, S. 407.

³⁾ VII. intern. Kongr. angew. Chem. II, 605. Rom 1907.

⁴⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 24, 10 (1929).

⁵⁾ Rev. Fac. Cienc. Quim. La Plata 3, T. 2, 51 (1925).



Archivo
Nacional
de Chile

Nitroglycerinpulver ohne Stabilisator halten diese Probe nur 20 bis 30 Min., Nitroglycerinpulver mit 1% Centralit mindestens 30 Min., lösemittelfreie Marinenitroglycerinpulver mit 7% Centralit bis zu 1 Stunde und darüber aus.

Nach der Vorschrift zur deutschen Eisenbahnverkehrsordnung dürfen Nitrozellulosepulver in einer, Nitroglycerinpulver in einer halben Stunde keine roten Dämpfe liefern.

Für Nitroglycerinpulver ist wegen der Flüchtigkeit des Nitroglycerins die Temperatur von 132° etwas hoch, man wendet daher besser eine solche von 110° an.

Manchmal werden beim Erhitzen die roten Dämpfe nicht sichtbar, weil durch das entweichende Gelatinierungsmittel die Luft verdrängt oder die Stickoxyde durch Umsetzung entfärbt und verbraucht werden. Es ist daher nötig, die Röhren während der Lagerung kurze Zeit zu öffnen, so daß Luft Zutreten kann. Bei stark diphenylaminhaltigen Pulvern wird das Erkennen der braunen Dämpfe durch gefärbte Sublimate von Stabilisierungsmittel beeinträchtigt.

In den Vereinigten Staaten ist bei dem „Deutschen 135°-Test“, der neben dem Abel-Test mit fünf Proben von je 2,5 g möglichst in ganzen Körnern ausgeführt wird, vorgeschrieben: Für Nitrozellulosepulver Rötung des eingehängten Lackmuspapiers nicht unter 1 Stunde 15 Min., Auftreten roter Dämpfe nicht unter 2 Stunden, Explosion nicht unter 5 Stunden; für Nitroglycerinpulver 30 bzw. 45 Min., bzw. 5 Stunden.

In den Niederlanden werden die Prüfungen nach Thomas bei 94 bis 96° (Armee) oder 99 bis 101° (Marine) bei täglich achtstündigem Erhitzen und der 135°-Test (letzterer nur für reine Nitrozellulosepulver) angewendet. Die gelatinierten Nitrozellulosepulver (10 g) sollen bei 94 bis 96° neun Tage, bei 99 bis 101° drei Tage, die nicht gelatinierten Nitrozellulosepulver bei 94 bis 96° (4 g) neun Tage, bei 99 bis 101° (2,5 g) drei Tage, die Nitroglycerinpulver (10 g) bei 94 bis 96° drei Tage (Armee), oder vier Tage (Marine) aushalten.

In Spanien darf das Pulver beim 135°-Test Lackmuspapier innerhalb einer halben Stunde nicht rot färben.

Vieille-Test („Probe bei 110°“). In Frankreich wird die Prüfung nach Vieille¹⁾ angewandt: Die Pulverproben (10 g) befinden sich in mit Glasplatten und Metallbügel verschlossenen Gläschen von 75 mm Höhe und 30 mm Durchmesser, an deren Wan-

¹⁾ Monis, La poudre B et la marine nationale, S. 134. Paris 1912; Berger, a. a. O.; Buisson, a. a. O., S. 44 u. 138.

dung Lackmuspapierstreifen von 20 mm Breite und 80 mm Länge angelegt sind. Die Gläschen sind in ein Gestell eingehängt, das in einem auf 108,5° erhitzten Luftbad drehbar angeordnet ist. Das Luftbad, das zwischen doppelten Wandungen auf 110° angeheiztes Glycerin enthält, besitzt ein Fenster, durch das die eingesetzten Proben beobachtet werden können. Man beobachtet die Veränderungen des Lackmuspapiers von Violett, Blaurot, Rosa bis zur Rotfärbung. Als Mindestzeit für die Rötung wird 10 Stunden angenommen. Nach Buisson ist für Marinepulver 15 Stunden, für Heerespulver 12 Stunden vorgeschrieben.

Diese „methode du premier rouge“, die nicht immer gleichmäßige Ergebnisse lieferte, ist durch die „methode des durées totalisées“ von Lepidi ersetzt worden. Nach dieser Abänderung wird die Probe zunächst 10 Stunden bei 108,5° oder wenigstens so lange erhitzt, bis Rötung des Papiers eintritt, dann wird das Pulver dem Apparat entnommen, der Luft 14 Stunden lang ausgesetzt und am anderen Tage die Prüfung wiederholt und dies so lange fortgeführt, bis die Rötung des Papiers in weniger als einer Stunde erfolgt. Die Gesamterhitzungsdauer, innerhalb welcher jedesmal Rötung eintritt, gibt das Maß für die Stabilität. Das unterbrochene Erhitzen hat den Zweck, die katalytische Wirkung der Abspaltungsprodukte auszuschalten. Die Prüfung dient in dieser Form nur zur Klassifikation der Pulver, nicht aber zur Vorausbestimmung der Lagerbeständigkeit.

Auch die Ergebnisse der letztgenannten Abänderungen sollen nicht immer gleichmäßig sein. Sie werden durch den Feuchtigkeitsgehalt beeinflusst; auch lassen sich die Gläser nach Sy nicht gleichmäßig dicht halten, wodurch der Druck, unter dem die Proben erhitzt werden, verschieden ist, was zu unterschiedlichen Werten (s. S. 255/56) führen kann.

Nach Vieille rühren jedoch die Unterschiede hauptsächlich von Schwankungen in der Erhitzungstemperatur her, da eine Temperaturänderung um 3° einen Fehler von 33% verursacht (s. auch S. 254/55). Jedenfalls ist die Prüfung, wenn man sie allein anwendet, nicht absolut zuverlässig und läßt feinere Unterschiede gerade in den kritischen Augenblicken nicht erkennen.

Die Haltbarkeit der nach dem Vieille-Test geprüften Pulver berechnet man nach dem van 't Hoff'schen Gesetz derart, daß man annimmt, daß die bei 110° beobachtete Beständigkeit in Stunden zahlenmäßig ebensoviel Tagen einer ununterbrochenen Lagerung bei 75° bzw. ebensoviel Monaten bei 40° und schließlich ebensoviel Jahren bei normalen Temperaturgraden entspricht. Für Nitroglycerinpulver ist die Prüfung wegen der Explosionsgefahr nicht anwendbar.



Archivo
Nacional
de Chile

Auch in den Vereinigten Staaten wurde nach dem Vieille-Test mit unterbrochener Erhitzung geprüft. Es sollten dort grobkörnige Pulver nicht weniger als 30 Stunden, feinkörnige nicht weniger als 20 Stunden aushalten. Heute ist die Untersuchung nach dieser Prüfungsmethode zugunsten des Deutschen Testes aufgegeben.

Quantitative Methoden

Stickoxydabspaltungsmethode von Bergmann und Junk. In Deutschland ist für reine Nitrozellulosepulver neben der qualitativen die quantitative Stickoxydabspaltungsmethode im Gebrauch. Sie wird derart angewendet, daß gut getrocknete Proben von je 5 g Schießmittel zugleich mit einem Vergleichspulver 5 Stunden in dem S. 238 beschriebenen Apparat mit Becheraufsatz erhitzt werden. Ein gut gelatinisiertes Pulver mit Stabilisator ergibt dabei durchschnittlich 5 bis 8 cm³ Stickoxyd. Als zulässiger Höchstwert gilt 12 cm³ bzw. ein bestimmter Zuschlag (25%) zum Wert des Vergleichspulvers. Manchmal wird auch so vorgefahren, daß einzelne Proben von Zeit zu Zeit (stündlich oder alle 2 bis 3 Stunden) dem Ofen entnommen und nach dieser Zeit die abgespaltenen Stickoxydmengen quantitativ festgestellt werden. Der Grenzwert der Stickoxydabspaltung ist bei jeder Pulversorte verschieden. Kleinkörnige Pulver verwendet man in ihrer natürlichen Form, grobstückige müssen vorher in kleine Stücke zerbrochen werden.

Die Ergebnisse entbehren in manchen Fällen, namentlich bei solchen Pulvern, die noch weit von ihrer Haltbarkeitsgrenze entfernt sind, der nötigen Gleichmäßigkeit. In Verbindung mit Lagerversuchen bei 100° geben sie dagegen sehr gute Anhaltspunkte.

Die Stickoxydmethode läßt sich nach Mayrhofer¹⁾ auch für Nitroglycerinpulver unmittelbar brauchbar gestalten, wenn man eine Probe mit einer geringen Menge Wasser (0,05 bis 0,25 cm³ auf 2 g) versetzt und gleichzeitig eine zweite in trockenem Zustand prüft. Das Wasser bewirkt nur bei den unstabilen Pulvern eine starke Beschleunigung der Zersetzung. Die Methode ist von Will²⁾ und Metz nachgeprüft und als brauchbar gefunden worden.

Die Willsche Methode ist von Robertson³⁾ zur Feststellung der Stabilität von Nitrozellulosepulver, gleichfalls zum Teil unter Vorerhitzen auf niedrigere Temperatur angewandt worden, doch hat Will⁴⁾ selbst gegen ihre Anwendung gewichtige Bedenken

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 13, 425 (1918).

²⁾ Ebenda 14, 61 (1919).

³⁾ J. soc. chem. ind. 21, 823 (1902).

⁴⁾ Mitt. Centralst. usw. 3 (1902).

geltend gemacht. Auch in den Vereinigten Staaten war die Probe früher eingeführt.

Manometrische Methoden. Die manometrische Methode nach Obermüller¹⁾ war in Deutschland früher für gewisse Pulversorten eingeführt; sie ist jedoch wegen ihrer Umständlichkeit verlassen worden. Bei dieser Methode besteht die Gefahr, daß aus den feinkörnigen und porösen Pulvern die Zersetzungsgase viel schneller abgeführt werden, als es bei der Lagerung der Fall ist, daß daher der beschleunigende Einfluß dieser Gase nicht zur Geltung kommt und die Pulver beständiger erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. Bei centralhaltigen Pulvern gibt die Prüfung nach Versuchen des früheren Militärversuchsamts überhaupt ein falsches Bild, weil dabei eine Zersetzung unter Gasabspaltung eintritt. Man verwendete zur Prüfung 1 g Pulver.

Für Nitroglycerinpulver ist die Anwendung dieser, wie überhaupt der quantitativen Methoden wegen der Flüchtigkeit des Nitroglycerins mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Für die Prüfung dieser Pulver hat A. Dupré¹⁾ den Dampfspannungstest mit der unter Nitrozellulose erwähnten Abänderung des Apparats (s. S. 245) vorgeschlagen, jedoch ist über dessen Brauchbarkeit Näheres nicht bekannt geworden.

Auf ähnlichem Prinzip wie die manometrische Methode von Obermüller beruht die Methode von Taliani²⁾, der die beim Erhitzen von Nitroglycerinpulver auf 120°, von Nitrozellulosepulver auf 135° auftretende Tension von 5 zu 5 Min. in einer Kurve aufträgt und aus dem Verlauf dieser Kurve auf die Beständigkeit schließt. Er kennzeichnet die Wärmebeständigkeit durch die Zeit, in der die Tension den Wert von 300 mm Quecksilber erreicht.

Stokes und Weber haben die Mittasch'sche Methode (s. S. 241) auf die Prüfung des Zelluloids bei 135° angewandt.

In England sind folgende Methoden, die sich auf die Methode von Mittasch (S. 241) stützen, für Cordit im Gebrauch³⁾:

Beständigkeitsprüfung bei 70°: 50 g Cordit werden in Stücken von 8,5 cm Länge in einem mit einem offenen Quecksilbermanometer durch eine 2 mm weite Kapillarröhre verbundenen Glasgefäß von etwa 90 cm³ Inhalt erhitzt. Als Erhitzungsapparat dient ein Metallgefäß, an dessen zum größten Teil im Gefäß versenkter Deckelplatte mehrere kupferne Einsatzröhren angebracht sind, die bis zur halben Höhe schweres Mineralöl enthalten. An dem nicht versenkten Teil des Deckels ist ein Rückflußkühler angebracht.

¹⁾ Vgl. Ann. Rep. Insp. Explos. 29, 29 (1904); Treatise on service Explosives, S. 137. London 1907.

²⁾ Gazz. chim. ital. 51, 184 (1921).

³⁾ Treatise on service Explosives, S. 137 ff. London 1907.



Archivo
Nacional
de Chile

Das Bad wird mit Hilfe von kochendem Methylalkohol, dem vorsichtig tropfenweise Wasser zugesetzt wird, auf eine konstante Temperatur von 70° gebracht. Die Temperatur wird an einem neben dem Glasgefäß in die Einsatzröhre eingeführten Thermometer abgelesen. Glasgefäß und Kapillarröhre müssen vor dem Einbringen des Pulvers vollkommen trocken sein. Zur Absorption des beim Erhitzen sich bildenden Wasserdampfes ist in dem hohlen Verschlußstöpsel des Glasgefäßes eine mit 5 g gekörntem Chlorcalcium beschickte Kapsel aus durchlöcherter Aluminiumblech untergebracht.

Nach dem Einsetzen des Glasgefäßes in den Erhitzungsapparat wird zunächst 4 Stunden lang bei geöffnetem Hahn erhitzt und das Manometer auf die Nullmarke eingestellt. Dann wird 3 Tage weiter erhitzt und an jedem Tage zu Beginn, in der Mitte und am Schluß der Arbeitszeit der Höhenunterschied im Manometer abgelesen. Aus dem Höhenunterschied und dem korrigierten Barometerstand wird die Volumenveränderung des freien Luftvolumens im Apparat ermittelt. Es ist:

$$\text{Korr. Vol.} = \frac{V \cdot 273 \cdot (b - h)}{760 \cdot (273 + t)}$$

worin V das freie Luftvolumen des Apparats,
 b den Barometerstand,
 h die Höhendifferenz im Manometer,
 t die Badtemperatur

bedeuten.

Man trägt die Ergebnisse graphisch als Zeit/Volumenkurve auf. Bei Cordit tritt zuerst infolge der Absorption von Sauerstoff Volumenveränderung bis zu einem Minimum, dann Volumenvermehrung ein. Man beurteilt die Stabilität durch die Anfangsgeschwindigkeit der Gasabsorption, d. h. die Anzahl der in 10 Stunden absorbierten Kubikzentimeter und durch die bis zur Erreichung des Absorptionsminimums erforderliche Zeit. Für gutes Cordit beträgt der erste Wert höchstens 4 cm³, der zweite mindestens 20 Stunden.

Die Temperatur im Erhitzungsapparat darf während der Prüfung um nicht mehr als 0,5° schwanken. Ein Temperaturunterschied von 1° verursacht eine Abweichung von 8‰.

Beständigkeitsprüfung bei 115°: Während mit der Prüfung bei 70° Cordit direkt geprüft werden kann, ist die Methode bei 115° nur für die Nitrozellulose des Cordits (nach Extraktion des Nitroglycerins im Soxhlet-Apparat) anwendbar. Sie kann auch zur Untersuchung der Nitrozellulosepulver verwendet werden.

Der zu dieser Prüfung verwendete Apparat unterscheidet sich von dem vorstehend beschriebenen dadurch, daß statt des Quecksilbermanometers eine 25 cm lange Bürette von 50 cm³ Inhalt mit gesättigter Kochsalzlösung verwendet wird. Die Bürette ist an dem einen Ende mit dem 35 mm langen wagerechten Teil der Kapillarröhre, an dem anderen Ende mit einem Niveauröhr verbunden. Das von unten durch den Stopfen verschließbare Glasgefäß enthält zur Aufnahme des Sprengstoffes ein kleines zylindrisches Glasgefäß mit flachem Boden. Das Bad wird durch eine Mischung von Glycerin und Wasser auf genau 115° eingestellt.

Zur Prüfung wird das Pulver oder das extrahierte Cordit zerkleinert und durch Siebe von 12 und 24 Maschen/cm gesiebt. Von dem zwischen beiden Sieben bleibenden Anteil werden 2 g auf einem Uhrglas abgewogen, das auf einen in einer Glasschale mit flachem Boden stehenden Glasdreifuß

gestellt wird. Die Glasschale enthält eine Schicht von gekörntem Chlorcalcium und wird, mit einem Uhrglas bedeckt, 20 Stunden lang in einen auf 60° eingestellten Trockenschrank gesetzt. Dann wird die Nitrozellulose schnell in das gleichzeitig erwärmte Glasgefäß und dieses in den Stabilitätsapparat gebracht. Das Glasgefäß wird in dem in den Einsatzröhren befindlichen Mineralöl untergetaucht und darin während der Erhitzungszeit unverändert belassen. Nach 2 Stunden wird die Bürette auf gleiche Höhe eingestellt und das Volumen abgelesen. Nach weiteren 18 Stunden wird die während des Erhitzens eingetretene Volumenzunahme ermittelt. Die Erhitzungstemperatur muß stets genau auf 115° gehalten werden. Ein Unterschied von 1° in der Erhitzungstemperatur verursacht bei dieser Methode eine Abweichung von 17‰. Eine auffallend starke Volumenvermehrung ist in der Regel auf das Vorhandensein von Feuchtigkeit zurückzuführen.

Beträgt das in 18 Stunden bei 115° entwickelte Volumen weniger als 14 cm³, so ist das Muster als gut, beträgt es mehr als 16 cm³, so ist es als unstabil anzusehen. Liegen die erhaltenen Werte zwischen diesen beiden Grenzen, so müssen sie in bezug auf Lufttemperatur und Barometerstand korrigiert werden und es muß dann das korrigierte Volumen unterhalb von 14 cm³ liegen.

Gewichtsverlust-Test. Eine sehr brauchbare Methode für Nitrozellulosepulver ist der (S. 246) erwähnte, von Sy¹⁾ vorgeschlagene „U. S. Ordnance department 115°-Test“. Er beruht darauf, daß der Gewichtsverlust von einigen auf einem Uhrglase abgewogenen Pulverstückchen bei 115° (± 0,5°) durch täglich achtstündiges Erhitzen in einem doppelwandigen, mit einer Mischung von Toluol und Xylol beschickten Trockenschrank bestimmt wird. Bei dieser Prüfung soll ein gutes Pulver am ersten Tage nur seine flüchtigen Bestandteile (Feuchtigkeit, Gelatinierungsmittel) verlieren, dann soll der tägliche Verlust sechs Tage lang weniger als 1‰ betragen. Dieser tägliche Maximalwert soll erst mit dem achten Tage erreicht werden und endlich der Gesamtverlust in den ersten sechs Tagen kleiner sein als 10‰.

Im früheren Militärversuchsammt ausgeführte Versuche haben gezeigt, daß die Gewichtsverlustmethode, die von Sy nur für eine bestimmte Sorte Pulver (Geschützpulver) erprobt worden ist, auch für die Beurteilung von feinkörnigen Gewehrpulvern gute Dienste leistet. Sie läßt sich auch bei niedrigeren Temperaturen als 115° ausführen, durch Anwendung gut verschlossener Gefäße (nach Sy verlöteter Zinnbüchsen) beträchtlich abkürzen und dadurch auch den natürlichen Lagerungsverhältnissen anpassen. Bei der Lagerung in geschlossenen Gefäßen werden diese periodisch geöffnet und nach Entweichen der Zersetzungsprodukte gewogen. Die eintretende Zersetzung kennzeichnet sich dabei deutlich durch einen Sprung in der Zunahme des Gewichtsverlusts (S. 322). Man hat daher auch diesen

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 25, 549 (1903) u. Z. angew. Chem. 18, 940 (1905).



Archivo
Nacional
de Chile

Zeitpunkt als kennzeichnend für die Beständigkeit einer Pulversorte angesehen. Die Methode ist jedoch bei niedrigeren Temperaturen (50 und 75°) weniger empfindlich als der Jodtest und auch unempfindlicher als die qualitative und quantitative Erhitzungsprüfung bei 132°. Der Sprung im Gewichtsverlust tritt viel später auf als die abnorme Abspaltung von Stickoxyden.

Patart¹⁾ hat die Methode bei 110° auf das französische Pulver B angewandt. Er kommt dabei zu dem Schluß, daß der absolute Wert des Maximalverlusts gewissermaßen die Intensität der Zersetzung und damit die Möglichkeit der Selbstentzündung und die diesem Maximalverlust entsprechende Erhitzungsdauer die Zeit darstellt, bei der die Zersetzung gefährlich wird.

Patart findet, daß die Pulversorten mit der größten Möglichkeit der Selbstentzündung auch am wenigsten haltbar sind. Auch hat er festgestellt, daß sich (beim Erhitzen in geschlossenen Gläsern) die Grenze der Haltbarkeit durch eine plötzliche starke Gewichtsabnahme kenntlich macht, und daß die roten Dämpfe sich zeigen, bevor diese Gewichtsabnahme eintritt.

Auch Dupré hat den von ihm ausgearbeiteten Gewichtsverlust-Test (s. S. 246) für Pulver, insbesondere für Cordit, empfohlen, während Will diese Prüfung unter Benutzung des Vieille'schen Apparats für die Untersuchung von Zelluloid angewandt hat. Dasselbe ist später von Stokes und Weber geschehen, die Zersetzungskurven bei 60, 100 und 110° aufgestellt haben.

Auch Thomas²⁾ hat die Gewichtsverlustmethode zur Prüfung der chemischen Beständigkeit von rauchschwachen Pulvern angewandt. Die Temperaturen, auf welche die Pulver erhitzt werden, betragen für Nitroglyzerinpulver 104 bis 106°, für Nitrozellulosepulver 109 bis 111°. Gute nitroglyzerinhaltige sowie Nitrozellulosepulver dürfen dabei nach 72 Stunden unter Abzug der Gewichtsabnahme während der ersten 8 Stunden nicht mehr als 2% an Gewicht verlieren. Pulver ohne Zusatz an Stabilisationsmitteln sowie solche mit geringen Gehalten an Vaselin erfüllen diese Anforderungen nicht, Pulver mit Zusatz von Centralit, Natriumbikarbonat oder mit größeren Gehalten an Vaselin konnten jedoch nach dieser Methode als sehr stabil befunden werden. Einen besonderen Apparat zur Massenprüfung der Stabilität von Pulvern nach der Gewichtsverlustmethode hat v. Meerscheidt-Hüllesem³⁾ angegeben.

¹⁾ Mém. poudr. salp. 15, 39 (1909/10).

²⁾ Z. angew. Chem. 40, 991 (1927).

³⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 21, 137 (1926).

Die analytische Bedeutung der Gewichtsverlustprüfung ist durch die lange Untersuchungsdauer sehr beschränkt.

Nach Berger¹⁾ kann auch der Unterschied in der Wärmeentwicklung in der kalorimetrischen Bombe vor und nach der Lagerung in gut verschlossener Bombe bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur als Maßstab für die Stabilität dienen.

Auch die photolytische Untersuchung nach D. Berthelot und Gaudechon (s. S. 247) ist für die Beständigkeitsprüfung der Pulver herangezogen worden. Die Art der Zersetzung ist jedoch nach Briotet²⁾ eine andere als bei der Wärmeeinwirkung, da sich hier große Mengen von Stickoxyden und wenig Kohlenoxyd, dort nur Stickstoff neben viel Kohlenoxyd entwickelt. Die Zersetzung im ultravioletten Licht ist also ähnlich derjenigen bei der Explosion. Bei kleiner Entfernung der Lichtquelle tritt infolge der starken Erwärmung leicht Explosion ein. Im übrigen bietet nach Briotet die Anwendung der Methode schon aus dem Grunde keine Vorteile, weil sich die anzuwendende Lichtmenge schwer dosieren läßt.

Nach Fric³⁾ läßt sich die Zersetzung des Nitrozellulosepulvers durch die ultravioletten Strahlen, ebenso wie diejenige durch Wärme mittels der Viskositätsprüfung (s. S. 246) seiner Lösung in Azeton nachweisen. Die zersetzende Wirkung des ultravioletten Lichts tritt auch Lösungen gegenüber ein.

Silbergefäß-Test. Der Vorschlag, die chemische Beständigkeit eines Sprengstoffs an der Temperatursteigerung zu messen, die infolge der bei dem exothermen Zersetzungsvorgang (s. S. 223) sich entwickelnden Wärme auftritt, ist bereits von Hess gemacht worden. Nach diesem Vorschlag wird der Sprengstoff in einem auf konstante Temperatur (70°) eingestellten Thermostaten erhitzt und die Temperaturerhöhung innerhalb des Sprengstoffs in bestimmten Zeitabschnitten gemessen. Die Werte werden in ein Koordinatensystem eingetragen. Aus dem Verlauf der erhaltenen Kurve wird die Beständigkeit beurteilt. Derselbe Gedanke liegt der englischen Silbergefäßprobe („Silvered Vessel Test“⁴⁾), die in Waltham Abbey für die Prüfung von Cordit ausgearbeitet und bei der Abnahme angewandt wird, zugrunde.

Ein aus einem kupfernen zylindrischen Kessel von 38 cm Durchmesser und 40 cm Höhe bestehendes Wasserbad, das im Deckel sieben kupferne Einsatzröhren besitzt, wird mit Hilfe eines Thermoregulators auf 80° gehalten. In die Einsatzröhren, deren Boden mit Asbestscheiben bedeckt ist,

¹⁾ Bull. soc. chim. [4] 11, 1 (1912).

²⁾ Mém. poudr. 18, 185 (1921).

³⁾ Compt. rend. 173, 82 (1921).

⁴⁾ „Treatise on service explosives“, London 1907, S. 155. Vgl. auch Nathan, Chem. News 99, 160 (1909).



Archivo
Nacional
de Chile

werden mit einem Vakuummantel versehene versilberte Dewar-Kolben (vgl. Abb. 27) eingesetzt, an deren Hals ein Gasableitungsrohr seitlich angeschmolzen ist. Die Kolben sind so groß, daß sie bis zum Halsansatz 50 g gemahlene Cordit fassen. Durch den Hals des Kolbens ist mit Hilfe eines Korkstopfens ein Thermometer eingeführt, dessen Quecksilbergefaß bis in die Mitte des Kolbens reicht, und dessen Skala in 100 Grade derart eingeteilt ist, daß sich die 78°-Marke über dem Stopfen befindet.

Das wie beim Abel-Test (S. 308) gemahlene Cordit wird in einen der Kolben gebracht und das Thermometer eingeführt. Nach dem Einsetzen des Kolbens in das Erhitzungsgefäß wird die Öffnung der Einsatzröhren durch Asbestscheiben, in die ein Loch für den Kolbenhals eingeschnitten ist, zugedeckt. Einige Zeit nach dem Einsetzen des Kolbens beginnt die Temperatur im Innern langsam zu steigen. Wenn die Temperatursteigerung 2° beträgt, wird die Erhitzungszeit (in Stunden) notiert und der Kolben aus dem Bad herausgenommen. Die verfllossene Zeit dient als Maßstab für die Beständigkeit. Ein gutes Cordit hält die Probe 500 bis 600 Stunden aus. Ein

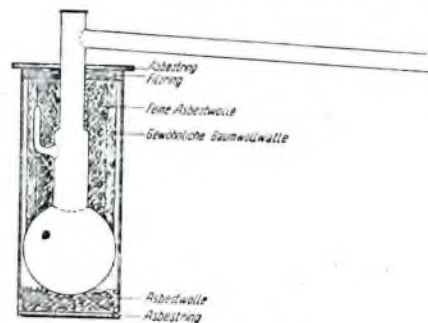


Abb. 27. Versuchsanordnung beim „Silvered Vessel Test“

Vignau und Babuglia¹⁾ fanden, daß die Beständigkeitsprüfung nach dieser Methode nur dann voll befriedigende Ergebnisse lieferte, wenn das gemahlene, gesiebte Pulver zuvor 12 Stunden lang bei 35° getrocknet wird. Das Vorhandensein auch nur sehr geringer Wassermengen gibt große Unterschiede in den Versuchsergebnissen. Die verwendeten Gefäße müssen deshalb absolut trocken sein. An Stelle der versilberten Dewargefäße werden zweckmäßig und mit gleich gutem Erfolg Gefäße ohne Silberbelag, die eine bessere Beobachtung des Innern gestatten, verwendet. Als Heizbad wird am

Anzeichen für die beginnende Temperatursteigerung bildet das Auftreten gelber Dämpfe in der Ansatzröhre.

Wenn man die mit dieser Methode von verschiedenen Seiten erhaltenen Ergebnisse miteinander vergleicht, so erscheint es zweifelhaft, ob es zulässig ist, Nitroglycerin- und Nitrozellulosepulver einander gegenüberzustellen. Jedenfalls verhalten sich jene sehr viel günstiger als diese.

besten ein solches mit elektrischer Heizung in Verbindung mit einem Thermographen benutzt.

Prüfung der Beständigkeit durch Wasserstoffionenmessung. Nach einem von Hansen²⁾ angegebenen Verfahren, das von Metz³⁾ geprüft und weiter ausgearbeitet wurde, läßt sich die chemische Beständigkeit durch Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration in der Weise feststellen, daß man die durch Zersetzung bei höherer Temperatur gebildeten sauren Zersetzungsprodukte des Pulvers mit Wasser ausschüttelt und den p_H -Wert dieser Lösungen ermittelt. Die Untersuchungen werden in folgender Weise vorgenommen:

Die bei 40° im Vakuum 8 Stunden lang getrockneten Pulver werden in Mengen von 5 g (bei porösen Pulvern bzw. Nitrozellulose verwendet man 2,5 g, bei leicht zersetzlichen, flüssigen Sprengstoffen 1 g) in Glasröhren von 16 mm Weite und 360 mm Länge mit ringförmigen Marken bei 50 cm³ und eingeschlifenen Glasstöpseln eingewogen und in einem mit einer Glycerin-Wassermischung gefüllten Heizofen auf 110° erhitzt. Man wägt für die Untersuchung 9 Proben (für 9 Röhren) ab, von denen die erste als Nullbestimmung dient, während die übrigen 8 in den Erhitzungssofen eingesetzt werden. Jede Stunde wird eine Röhre herausgenommen, nach 1/2 stündiger Abkühlung an der Luft mit kohlenstofffreiem Wasser durchgeschüttelt, bis zur Marke aufgefüllt und erneut gut geschüttelt. In dem nichtfiltrierten Inhalt der Röhre wird sofort die bei der Zersetzung gebildete Säure durch Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach dem Chinhydrinverfahren ermittelt. Wird die Änderung des p_H -Wertes mit zunehmender Erhitzungszeit graphisch aufgetragen, so werden Kurven erhalten, die die Beständigkeit der zu untersuchenden Sprengstoffe charakterisieren. Nach einem späteren Vorschlag von Hansen³⁾ kann auch die Summe der 9 erhaltenen p_H -Werte als Maßstab für die Bewertung dienen. Als Grenzzahl für ein gutes bzw. weniger gutes Pulver kann die Zahl 30 angenommen werden.

Das Verfahren wurde von Metz eingehend geprüft, wobei sich herausstellte, daß die Prüfungsmethode für stark kalkhaltige Nitrozellulosen ungeeignet ist, da in diesem Falle infolge von „Pufferwirkungen“ zu hohe Beständigkeitswerte gefunden werden (s. S. 257). Bei Pulvern ist der Einfluß des Calciumkarbonats weniger stark, doch werden auch hier bei Gehalten von 1% kohlenstoffreichem Kalk und darüber fehlerhafte Ergebnisse erhalten, falls die Pulver im gemahlene Zustand zur Untersuchung verwendet werden. Bei Ver-

¹⁾ Dansk Artilleri-Tidsskrift 12, 129 (1925).

²⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 24, 245 (1929).

³⁾ Vortrag III. Nordiska Kemistmötet 1926, S. 227.

¹⁾ Revista Facultad Ciencias Químicas. Univ. Nac. La Plata 3, T. 2, S. 47-50 (1925).



Archivo
Nacional
de Chile

wendung von zerschnittenem Pulver werden richtige Ergebnisse erhalten. Da es wünschenswert ist, die Prüfung der Pulver möglichst in den normalen Abmessungen bzw. in nur wenig zerkleinertem Zustande vorzunehmen, dürfte der störende Einfluß des Calciumkarbonats bei Verwendung gröber zerteilten Pulvers ziemlich belanglos sein. Nach Versuchen von Metz über Diphenylamin, Amylalkohol und Anilin im Pulver keinen nachteiligen Einfluß auf die Beständigkeitsprüfung aus, Kaliumbichromat dagegen bewirkt in der mit Chinhydron versetzten Lösung eine Gleichgewichtsverschiebung, so daß die Prüfung von Pulversorten, die Bichromat enthalten, nach dieser Methode nicht durchführbar ist. Die Methode ist dagegen zur Prüfung von Nitroglyzerinpulvern ebenso brauchbar, wie auch zur Untersuchung von Zelluloid und von festen und flüssigen Sprengstoffen auf chemische Beständigkeit (vgl. diese).

Zur Erlangung reproduzierbarer Werte ist es nötig, zum Ausziehen der sauren Zersetzungsprodukte ein Wasser von stets gleichbleibendem p_H -Wert von 5,5 zu verwenden.

e) Lagerbeständigkeit

Die Beständigkeitsprüfung für rauchschwache Pulver bedarf der langen Lagerungsdauer der Pulver unter den verschiedensten klimatischen Verhältnissen und der verschiedenen Vorbehandlung bei der Fabrikation, wie z. B. Art des Wässerns und Trocknens bei niedriger oder höherer Temperatur zwecks Entfernung des Gelatinierungsmittels oder der manchmal üblichen Einarbeitung alter Pulver in neue Fertigungen („Umarbeitung“) wegen noch mehr als die der Nitrozellulose einer ergänzenden Prüfung auf Widerstandsfähigkeit bei der Lagerung. Diese Prüfung wird durch Lagerversuche vorgenommen, die den Vorteil haben, daß man in der anwendbaren Menge nicht beschränkt und somit in der Lage ist, die durch eine ungleichmäßige Probeentnahme entstehenden Fehler auszuschalten. Der Einfluß von Zusätzen läßt sich mit Sicherheit ebenfalls nur mit Hilfe einer den natürlichen Verhältnissen möglichst angepaßten Lagerung erkennen.

Wenn die Pulver auch in gemäßigttem Klima bei normaler Temperatur eine hinreichende Haltbarkeit besitzen, so hat man doch bald erkannt, daß sie schon bei mäßig gesteigerten Temperaturen, wie sie auf Schiffen und in den Tropen vorkommen, um so schneller in Zersetzung übergehen, je unbeständiger sie von vornherein sind. Man hat daher verschiedentlich versucht, aus den bei der Beständigkeitsprüfung erhaltenen Ergebnissen einerseits und der Lagerungstemperatur andererseits die „Lebensdauer“, d. h. die Dauer der Haltbarkeit eines Pulvers, zu berechnen. So nimmt man in Frankreich nach den

Untersuchungen von Lheure, Patart und Vieille (a. a. O.) an, daß einstündige Lagerung von Nitrozellulosepulver bei 110° gleich ist eintägiger bei 75° und einmonatiger bei 40°, während man in England nachstehende Tabelle 4 für Cordit MD beim Wärmetest und Tabelle 5 für Cordit (außer MD) beim „Silvered vessel“-Test aufgestellt hat. Man hat dabei jedoch nur den Einfluß der Temperatur berücksichtigt. Es sind aber neben der Temperatur noch andere äußere Faktoren auf die Haltbarkeit von Einfluß: der Luftsauerstoff und die Luftfeuchtigkeit. Ferner ist auch die physikalische Beschaffenheit und naturgemäß auch Art und Menge der Stabilisatoren von Bedeutung.

Tabelle 4

Lager- temperatur ° C	Anzahl der Minuten							
	24	20	16	12	10	8	6	
55	6,88	6,31	5,60	4,48	3,70	2,64	1,10	0 Jahre
60	5,49	5,05	4,48	3,58	2,95	2,11	0,87	0 "
65	4,39	4,04	3,58	2,86	2,38	1,69	0,70	0 "
70	3,52	3,24	2,87	2,29	1,90	1,36	0,57	0 "
75	2,81	2,58	2,29	1,83	1,51	1,08	0,45	0 "
80	2,25	2,07	1,84	1,47	1,15	0,79	0,36	0 "
85	1,80	1,65	1,47	1,14	0,97	0,69	0,29	0 "
90	1,44	1,33	1,18	0,94	0,78	0,56	0,23	0 "

Tabelle 5

Lager- temperatur ° C	Anzahl der Stunden im Thermostaten						
	150	200	300	400	500	600	
15,5	15,9	21,2	31,8	42,4	52,9	63,5	Jahre
18,3	11,9	15,8	23,5	31,7	39,6	47,6	"
21,1	8,9	11,8	17,6	23,5	29,4	35,3	"
23,8	6,6	8,8	13,1	17,5	22,0	26,3	"
26,6	5,0	6,6	9,9	13,2	16,4	19,7	"
29,4	3,7	4,9	7,3	9,8	12,2	14,6	"
32,2	2,8	3,7	5,6	7,5	9,4	11,2	"
35,0	2,0	2,7	4,1	5,4	6,8	8,1	"
37,7	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	"

Die Möglichkeit einer schnellen Änderung der Haltbarkeit ist bei den Pulvern auch deshalb in erhöhtem Maße vorhanden, weil sie zur Wahrung ihrer ballistischen Eigenschaften, d. h. zur Vermeidung eines Verlustes der stets vorhandenen flüchtigen Bestandteile, oder zur Vermeidung von Feuchtigkeitsaufnahme unter möglichst luftdichtem Verschuß gelagert werden. Eine solche Lagerung widerspricht aber infolge des katalytischen Einflusses der Abspaltungsprodukte (siehe



Archivo
Nacional
de Chile

S. 256) den für die Erhaltung der chemischen Beständigkeit günstigen Bedingungen, wenn auch zunächst durch die luftdichte Verpackung eine Verflüchtigung der noch vorhandenen Reste der stabilisierend wirkenden Gelatinierungsmittel (s. S. 139) verhindert wird und damit möglicherweise anfänglich eine Zersetzungsverzögerung eintritt. Der katalytische Einfluß der Zersetzungsprodukte ist aber nicht nur je nach der Lagerungsweise, sondern auch je nach der Pulversorte und der lagernden Pulvermenge verschieden. So wird naturgemäß eine große Porosität, ein kleines Korn und das Lagern in dünner Schicht das Entweichen der Zersetzungsgase begünstigen, so daß die beschleunigende Wirkung weniger in Erscheinung tritt als bei dichterem und größerem Korn sowie bei größeren Mengen.

Auf der anderen Seite können bei luftdichter Verpackung die bereits aus dem Pulverkorn entwichenen Produkte um so leichter einwirken, je feiner und je poröser das Korn und je dichter das Pulver gelagert ist, und es ist dies zum Teil der Grund, daß bei den feinkörnigen Pulvern wie auch bei Schießwolle die Neigung zur Explosion unter Einschluß größer ist als bei den grobkörnigen Pulvern.

Nach Vieille wirken nur die nitrosen Gase, die durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf das abgespaltene Stickoxyd entstehen, und auch diese nur in größerer Menge schädlich auf normales Pulver ein. Der vollständige Abschluß des Luftsauerstoffs in vollkommen luftdichten (verlöteten) Behältern bietet demnach bei guten Pulvern eine erhöhte Sicherheit. Bei nicht vollkommen luftdichter Verpackung kann sich dagegen die über dem Pulver befindliche Luftschicht öfters erneuern, wodurch die Bildung der nitrosen Gase und damit die Gefahr einer gesteigerten Zersetzung begünstigt wird. Erst wenn das Pulver eine größere Menge (über 1 %) nitrosen Gase absorbiert hat, tritt eine rasche Zersetzung ein. Es müssen also die Pulver bei dieser Art der Lagerung genau überwacht werden. Der Beginn einer gefährlichen Zersetzung kennzeichnet sich dann durch ein auffallend rasches Eintreten der „ersten Rötung“ des Lackmuspapiers beim Vieille-Test und durch eine Verminderung des Stickstoffgehalts.

Solche plötzlichen Änderungen in der chemischen Beständigkeit, die anzeigen, daß das Pulver an der Grenze seiner Haltbarkeit angelangt ist, werden mitunter beobachtet, ohne daß dies mit irgendeiner der üblichen Prüfungsmethoden im voraus erkannt wird.

Die Prüfung auf Lagerbeständigkeit wird nach denselben Gesichtspunkten vorgenommen, die bereits bei Nitrozellulose (S. 258 ff.) angegeben worden sind.

Man nimmt die Versuche bei gewöhnlicher (s. S. 326), meist aber bei etwas erhöhter Temperatur vor, und zwar wendet man in der Regel

Temperaturgrade an, welche zwischen 40° und 100° liegen. Als Maßstab für die Haltbarkeit dient besonders das Auftreten roter Dämpfe, als erstes Anzeichen auch die Verfärbung von Lackmuspapier. In den Vereinigten Staaten benutzte man für diese Zwecke früher den Abel-Test (s. auch S. 326).

Heute¹⁾ führt man dort die Untersuchung derart aus, daß man 45 g Nitrozellulosepulver in einer verstopften Glasflasche in einem Magazin lagert, dessen Temperatur auf 65,5° C gehalten wird, und die Anzahl Tage beobachtet, nach der rote Dämpfe auftreten. Diese Zeit darf nicht weniger als 75 bis 130 Tage (je nach der Korngröße des Pulvers) betragen, und zwar kann die Zeit um so länger sein, je grobkörniger das Pulver ist. Vor der Prüfung wird das Pulver 24 Stunden bei 21° C der Luft ausgesetzt.

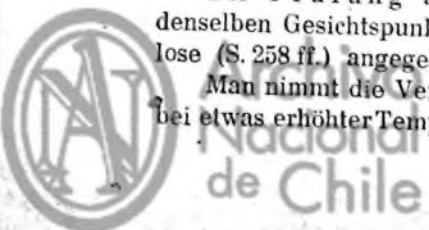
Eine direkte quantitative Prüfung während der Lagerung läßt sich mit den Gewichtsverlustmethoden durchführen. Bei Anwendung der anderen Methoden hilft man sich derart, daß man in bestimmten Zeitabschnitten Proben entnimmt und diese auf Beständigkeit, auf Stickstoffgehalt, bei Nitroglyzerinpulvern auch auf Ausschwitzung von flüssigen Bestandteilen prüft.

Als Erhitzungsapparate benutzt man bei niederen Temperaturen (50°) genau eingestellte Thermostaten, deren Temperatur möglichst wenig von der verlangten abweichen darf. Bei höheren Temperaturen (75 und 100°) wendet man besser Trockenschränke mit konstant siedenden Flüssigkeiten oder wegen der Explosionsmöglichkeit Erhitzungsapparate nach Art der von Weeren und Schellbach (s. S. 233) angegebenen an, weil sich hier die Temperatur sicherer einstellen läßt. In der Chemisch-Technischen Reichsanstalt werden seit neuerer Zeit mit Wasser gefüllte Öfen verwendet, die elektrisch geheizt und automatisch auf den gewünschten Temperaturen gehalten werden. Einen Apparat, bei dem der Dampfdruck des Wassers als Regulator benutzt wird, haben F. H. und P. V. Dupré angegeben²⁾.

Zum Einlagern der Pulver in den Thermostaten benutzt man entweder Porzellanschalen oder, besser, große enghalsige Wäagegläser mit gut schließendem Glasstopfen, für die Erhitzungsapparate mit Glasstopfen versehene Röhren. Die Wäagegläser und Glasröhren müssen so groß sein, daß sie mindestens 10 bis 20 g Pulver fassen und dabei noch einen solchen Luftraum übrig lassen, daß das Auftreten roter Dämpfe leicht beobachtet werden kann.

¹⁾ Patterson, Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 5, 48 (1910); Marshall, Explosives, S. 664. London 1917.

²⁾ Analyst 38, 308 (1913).





Archivo
Nacional
de Chile

Ein geeigneter Erhitzungsapparat ist bereits S. 259 bis 261 beschrieben.

Da das am Anfang des Erhitzens verdampfende Gelatinierungsmittel (Alkohol) das Auftreten der roten Dämpfe verhindert, werden die mit dem Pulver beschickten Gläser eine bestimmte Zeit, die sich nach der Badtemperatur richtet (bei 75° etwa 16 Stunden, bei 100° etwa 1 Stunde), offen erhitzt. Außerdem wird der Stopfen während des Erhitzens in bestimmten Zeiträumen etwas gelüftet, um Luft zutreten zu lassen (s. S. 310). Es geschieht dies beispielsweise bei 100° täglich, bei 75° wöchentlich, bei 50° monatlich einmal je 10 Min. lang. Die Prüfung wird gewöhnlich mit 10 g Pulver möglichst in der unveränderten Form vorgenommen.

Eine längere Unterbrechung der Erhitzung ist zu vermeiden. Je niedriger im übrigen die Lagertemperatur gewählt wird, desto schärfer lassen sich nach Lenz und Metz zwischen verschiedenen Pulversorten vorhandene Unterschiede erkennen, desto längere Zeit ist aber auch zur Prüfung erforderlich.

Die bei verschiedenen Pulversorten im früheren Militärversuch samt beobachteten durchschnittlichen Lagerbeständigkeitswerte sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt:

Tabelle 6

Pulversorte	Lagerbeständigkeit			
	bei 60° Tage	bei 75° Tage	bei 85° Tage	bei 100° Tage
Nitroglycerinpulver ohne Stabilisator . . .	40—60	7—12	1—2	—
„ mit 1% Centralit. . .	—	80—100	17—20	3—4
„ „ 7% „ . . .	—	—	50	14—19
Nitrozellulosepulver ohne Stabilisator . . .	—	25—30	6—10	—
„ mit 0,25% Diphenylamin	—	60—90	15—25	3—4

Marinenitroglycerinpulver halten bei einer Temperatur von 50°, ohne wesentliche Zersetzungerscheinungen zu zeigen, 5 Jahre aus.

In deutschen Pulverfabriken benutzt man für die Lagerversuche besondere Häuser mit gut isolierten Wänden, in denen größere Mengen der Pulver in Glasflaschen eingelagert werden.

Ähnlich werden die Versuche in den Vereinigten Staaten ausgeführt. Die dort übliche Versuchsanordnung, mit der die Erhitzung bei 65,5 oder 80° vorgenommen wird, ist von Patterson beschrieben worden (s. S. 323).

In Spanien wird das Pulver 8 Tage lang je 8-Stunden auf 65° erwärmt, in England der Sprengstoff in verschlossenen Flaschen mit trockener und feuchter Luft bei 32 bis 35° sechs Wochen lang zu-

sammen mit Lackmuspapierstreifen gelagert. In beiden Ländern darf nach dieser Zeit ein Rückgang in der Beständigkeit nicht erkennbar sein.

Auf rein⁴ chemisch-analytischem Wege ist nach Berger¹⁾ eine Bestimmung der Haltbarkeit eines diphenylaminhaltigen Pulvers in jedem beliebigen Stadium dadurch möglich, daß man die Menge des noch vorhandenen wirksamen Bestandteiles, des Diphenylamins (nebst dem aus dem bereits gebildeten gleichfalls noch wirksamen Nitrosodiphenylamin errechneten Diphenylamin), ermittelt. Man braucht dann nur die Menge des ursprünglich zugesetzten Diphenylamins und die verstrichene Zeit seit der Fabrikation zu kennen, um aus einer für die betreffende Temperatur empirisch aufgestellten Kurve die voraussichtliche Haltbarkeit ersehen zu können. Auch aus dem Nitrierungsgrad des Diphenylamins kann man den Zustand des Pulvers auf kolorimetrischem Wege ersehen.

Es bildet sich nämlich die erste Nitrierungsstufe des Diphenylamins, das Nitrosodiphenylamin, schon im Laufe der Fabrikation und hört auf sich zu bilden, wenn das Pulver $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ seiner „Lebensdauer“ hinter sich hat. Dann bildet sich Dinitrodiphenylamin. Wenn $\frac{9}{10}$ der Lebensdauer verflissen sind, verschwindet das Diphenylamin und macht dem Trinitrodiphenylamin Platz. Dieser Zeitpunkt kennzeichnet den Eintritt der gefährlichen Periode. Das Nitrosodiphenylamin ist selbst noch Stabilisator und deshalb unbedenklich.

Zum qualitativen Nachweis der verschiedenen Produkte stellt man aus 10 g zerkleinerten Pulvers und 100 g Alkohol durch 24 stündiges Digerieren einen Auszug her, der eine braune, nach dem Filtrieren klare Flüssigkeit darstellt. Von der Flüssigkeit dampft man einige Kubikzentimeter in einer Porzellanschale ein und führt damit die Koppssche Diphenylaminreaktion aus. Weitere 5 cm³ werden in ein Reagenzglas gebracht und mit 1 cm³ einer alkoholischen 5%igen Lösung von α -Naphthylamin versetzt. Nach dem Kochen ist die abgekühlte Flüssigkeit schön rot gefärbt, wenn das Pulver Nitrosodiphenylamin enthielt: Tritt eine Rotfärbung von 5 cm³ des Auszugs auf Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge ein, so sind Dinitrodiphenylamine vorhanden, während durch Zusatz einiger Tropfen gesättigter alkoholischer Cyankaliumlösung Trinitrodiphenylamin gleichfalls durch Rotfärbung nachgewiesen wird.

Für die quantitative Bestimmung muß man das Pulver mit Natronlauge zersetzen; dabei wird das vorhandene Nitrosodiphenylamin in Diphenylamin zurückverwandelt und kann zugleich mit diesem nach S. 289 bestimmt werden. Beide zusammen stellen die „Stabilitätsreserve“ des Pulvers dar.

¹⁾ Buisson, Le problème des poudres, S. 125. Paris 1913.



Archivo
Nacional
de Chile

Im übrigen werden die Nitroverbindungen leicht durch das Alkali angegriffen, ohne jedoch Diphenylamin zu liefern. Man kann auch, wenigstens annähernd, das gebildete Nitrosodiphenylamin bestimmen. Man digeriert 10 g Pulver einige Tage lang mit 95%igem Alkohol. Die Lösung vergleicht man nach oben angegebener Methode durch Zugabe von α -Naphthylamin mit Nitrosodiphenylaminlösungen von bekanntem Gehalt.

Auf derselben Reaktion beruht die Methode von Lutri¹⁾, der das Pulver mit 1%iger α -Naphthylaminlösung auszieht. Enthält die Probe eine Nitroverbindung, so färbt sich die Mischung zunächst bräunlich, um nach etwa 12 Stunden in intensives Violett umzuschlagen. Die gleiche Farbreaktion tritt ein, wenn man das Wasserdampfdestillat mit α -Naphthylamin reagieren läßt.

Zur direkten Beurteilung der Haltbarkeit des normal gelagerten Pulvers kann auch nach Weirman²⁾ die bei fortschreitender Zersetzung zunehmende Hygroskopizität des Pulvers festgestellt werden.

Ferner ist von Duclaux nach dem Vorgang von Fric (siehe S. 246) das Zurückgehen in der Viskosität als Maßstab für die Beständigkeit betrachtet worden.

Schließlich hat Marquoyrol³⁾ Versuche angestellt, um aus dem fortschreitenden Stickstoffverlust bei 75° die Haltbarkeit zu ermitteln. Er bestimmt den Stickstoffgehalt der Nitrozellulose vor der Lagerung und dann in bestimmten Zeiträumen nach Entfernung der Zersetzungsprodukte durch Chloroform und kann so die für das Pulver bei jeder Temperatur charakteristische Denitrationskurve ermitteln.

Neben den Lagerversuchen bei etwas erhöhter Temperatur ist es allgemein üblich, daß man in bestimmten Zeitabschnitten den lagernden Beständen Proben zur Beständigkeitsprüfung entnimmt. Für diese Probeentnahme ist die Höhe der Temperatur maßgebend, der das Pulver während der Lagerung ausgesetzt war (s. S. 320). Hat die Temperatur des Lagerraums die Grenze von 35° überschritten, so muß in Frankreich das Pulver nachgeprüft werden. Das Gleiche soll geschehen, wenn die Temperatur 3 Monate lang fortgesetzt 30° betragen hat. Man betrachtet demnach die Temperatur von 30° als die Grenze, bis zu welcher das Pulver ohne Gefahr dauernd gelagert werden kann.

In den Vereinigten Staaten⁴⁾ lagert man Proben in Flaschen ein, in die man mit n/10-Methylviolett getränkte Probepapierstreifen einhängt. Die Streifen werden allmählich entfärbt, um so schneller, je

¹⁾ Giorn. di chim. ind. ed. appl. 2, 557 (1920).

²⁾ VIII. intern. Kongr. angew. Chem. 4, 157. New York 1912.

³⁾ Vgl. Buisson, a. a. O. S. 142.

⁴⁾ Vgl. O'Hern, J. U. S. art. 40, 148 (1913).

unbeständiger das Pulver ist. Jeden Monat wird ein neuer Streifen in die Flasche eingehängt und 2 Monate darin belassen. Bei einer in weniger als 30 Tagen eintretenden Entfärbung wird Bericht erstattet, bei einer solchen von weniger als 20 Tagen die Probe entfernt. Bei über 29,5° C wird die Temperatur registriert.

Früher setzte man dem Pulver Rosanilin als Zersetzungsanzeiger zu.

Im allgemeinen wird ein Pulver, bei dessen Überwachung ein wesentlicher Rückgang in der Beständigkeit beobachtet wird, möglichst schnell aufgebraucht oder aus den Beständen zurückgezogen.

2. Ballistische Beständigkeit

Außer der chemischen Beständigkeit, die in erster Linie aus Sicherheitsgründen angestrebt wird, ist die ballistische Beständigkeit der Pulver von großer Wichtigkeit. Durch sie soll eine möglichst geringe Änderung der physikalischen Beständigkeit, d. h. derjenigen Eigenschaften des Pulvers, die auf die gleichmäßige Verwertung bei der Anwendung von Einfluß sind, gewährleistet werden. Die physikalischen Eigenschaften ändern sich vor allem mit der chemischen Zusammensetzung und damit auch indirekt mit der chemischen Beständigkeit, ferner mit der Aufnahme oder dem Verlust gewisser Bestandteile (Feuchtigkeit, Reste von Gelatinierungsmitteln), wodurch die Verbrennungswärme sich ändert, weiter mit der Dichte und ihrem Einfluß auf die Verbrennungsgeschwindigkeit und schließlich mit der Temperatur (Sommer und Winter).

Einer Änderung der ballistischen Beständigkeit, der wegen der größeren Porosität und des Gehalts an flüchtigen Gelatinierungsmitteln die Nitrozellulosepulver mehr als die Nitroglycerinpulver unterworfen sind, sucht man praktisch schon bei der Herstellung durch möglichst vollständige Entfernung der flüchtigen Bestandteile und durch Lagerung des Pulvers in luftdichter Verpackung vorzubeugen.

Die Prüfung der ballistischen Beständigkeit geschieht meist auf ballistischem Wege durch Messen der Verbrennungsgeschwindigkeit, des Gasdrucks, der Anfangsgeschwindigkeit des Geschosses und der Treffgenauigkeit unter verschiedenen Bedingungen (Luftfeuchtigkeit und -temperatur). Sie kann aber auch auf chemischem Wege durch Bestimmung der Hygroskopizität, des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen, der Verbrennungswärme vor und nach der Lagerung in feuchter und trockener Luft, bei niederen und höheren Temperaturen ermittelt werden. Je geringere Abweichungen das Pulver bei diesen Prüfungen erkennen läßt, desto höher ist die ballistische Beständigkeit.



Nacional
de Chile



Archivo
Nacional
de Chile

Über die verschiedenen Einflüsse sei bemerkt, daß Feuchtigkeitsaufnahme und Temperaturerniedrigung eine Verminderung der Wärmemenge, des Gasdrucks und der Anfangsgeschwindigkeit zur Folge haben, daß dagegen Verluste an flüchtigen Bestandteilen (Gelatinerungsmittel, Kampfer usw.) und Temperaturerhöhung von gegenteiliger Wirkung sind.

B. Zelluloid (Zellhorn)

Die chemische Untersuchung des Zelluloids lehnt sich eng an die des rauchschwachen Pulvers an, da es sich nur durch die Art und Menge seiner Zusätze von diesem unterscheidet. Es kann daher in der Hauptsache auf den erwähnten Analysengang verwiesen werden. Im besonderen ist aber noch folgendes zu erwähnen:

I. Qualitative Untersuchung

Kampfer kann im Zelluloid durch den Geruch an einer frischen Schnittfläche, sicherer durch Sublimation oder Übertreiben mit Wasserdampf, Mannol im kalten Wasserauszug nachgewiesen werden; von den Centraliten kann man es durch fraktionierte Destillation, vom Azetanilid, das weniger in den kalten als in den heißen Wasserauszug übergeht, durch Übertreiben mit Wasserdampf trennen und durch den Schmelzpunkt und Siedepunkt nachweisen.

Sicherer weist man Centralit an der Kohlendioxydentwicklung mit der S. 272 beschriebenen Methode nach. Die mit Salpetersäure behandelte, auf 105° erwärmte schwefelsaure Lösung enthält bei Anwesenheit von Azetanilid und Mannol neben den Spaltungsprodukten der Centralite (s. S. 168) Nitroazetanilid und Nitromannol, die beim Eingießen der Lösung in Wasser zum Teil ausfallen.

Azetanilid kann ferner nach dem Verseifen des Zelluloids mit Kalilauge als Anilin nachgewiesen werden; auf demselben Wege entsteht aus Mannol Äthylanilin, aus Exalgin Methylanilin. Beide können nach Leech¹⁾ in schwach alkalischer Lösung mit halbgesättigter Chlorkalklösung unterschieden werden: Mit Methylanilin tritt eine nach einiger Zeit verschwindende Blaufärbung, mit Äthylanilin gleichfalls Blaufärbung ein, die aber vor dem Verschwinden in Grün und tiefe Braunfärbung übergeht.

Beim Kochen mit Salzsäure entsteht aus Azetanilid salzsaures Anilin, das sich durch die Indophenolreaktion feststellen läßt.

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 35, 1042 (1913).

II. Quantitative Untersuchung

Kampfer. Zum Extrahieren des Kampfers verwendet man zweckmäßig Äther, der 2% Chloroform enthält.

Utz¹⁾ (s. auch S. 157) empfiehlt die Bestimmung mit dem Eintauchrefraktometer von Zeiss in methylalkoholischer Lösung, die man durch Abdunsten des Petrolätherextraktes im Luftstrom und Aufnehmen mit Methylalkohol erhält.

Hervé²⁾ schlägt für die Bestimmung des Kampfers im Zelluloid vor, die benzolische Lösung (nach dem Übertreiben mit Wasserdampf) durch entwässertes Kupfersulfat zu trocknen und in dieser Lösung den Kampfer auf kryoskopischem Wege zu bestimmen.

Nach Dubowitz³⁾ soll sich im Zelluloid der Kampfer auch dadurch bestimmen lassen, daß man nach dem Auflösen in Azeton die Nitrozellulose durch wäßrige Chlorammoniumlösung ausfällt (s. S. 330), nach dem Waschen und Trocknen wägt und so den Kampfer aus der Differenz ermittelt. Diese Methode mag bei größerem Kampfergehalt, wie er im Zelluloid vorkommt, angenäherte Werte liefern, soweit nicht auch andere Bestandteile zugegen sind.

Gori⁴⁾ verseift 5 g Zelluloid mit 500 cm³ 3%iger Kalilauge am Rückflußkühler, destilliert mit Wasserdampf, schüttelt mit Tetrachlorkohlenstoff aus, filtriert in gewogene Schale, dampft ab, trocknet im Vakuum und wägt.

Für die Bestimmung des Kampfers neben Ölen, wie sie u. a. für Zelluloidauszüge in Frage kommt, empfiehlt Grélot⁵⁾ die Verdampfungsmethode von Léonard und Metcalfe-Smith⁶⁾ unter Ausführung eines blinden Versuchs.

Azetanilid kann als Anilin (s. S. 289) bestimmt werden, Äthylazetanilid (Mannol) als Äthylanilin; Methylazetanilid als Methylanilin (s. S. 359), wenn man vor dem Übertreiben die Verseifung mit Natronlauge vornimmt.

Nach dem Isolieren kann man die Amine nach Hervé in Anilin lösen und kryoskopisch bestimmen.

Beim Ausziehen mit heißem Wasser gehen die meisten Kampferersatzstoffe (Azetanilid, Äthylazetanilid, Toluolsulfamid) in dieses

¹⁾ Die Zelluloidindustrie (Beil. z. Gummiztg.) 7 (21) 53 (1907); vgl. auch Bonwitt in Lunge-Berl, „Chem.-techn. Untersuchungsmethoden“ 4, 656. Berlin 1924.

²⁾ Le caoutchouc et la guttap. 15, 9601 (1918).

³⁾ Chem.-Ztg. 30, 936 (1906).

⁴⁾ Ann. chim. appl. 15, 283 (1925).

⁵⁾ Bull. scienc. pharmacol. 20, 449 (1913).

⁶⁾ Über Korrekturen wegen Veränderung des Öls beim Erhitzen vgl. Wallace u. Plummer, Am. Journ. pharm. 93, 600 (1921).



Archivo
Nacional
de Chile

über und lassen sich dadurch vom Kampfer und den Ölen (Rizinusöl) ebenso auch vom Centralit (s. unten) trennen.

Eine quantitative Trennung des Mannols vom Centralit durch fraktionierte Destillation und von Azetanilid durch Übertreiben mit Wasserdampf (s. S. 328) ist nicht möglich.

Nach dem Verseifen der Azetanilide kann man das entstandene Alkaliazetat mit Schwefel- oder Phosphorsäure zerlegen, die Essigsäure abdestillieren und titrieren. Anilin und Kampfer kann man durch Behandeln mit Salzsäure trennen.

Barthélemy¹⁾ empfiehlt zur Bestimmung von Azetanilid (neben Azetylzellulose) im Zelluloid Diazotieren des frei gemachten Anilins (s. oben) nach Ansäuern mit Salzsäure und Entfernen des Kampfers durch Ausschütteln mit Benzol. Das entstandene Diazobenzolchlorid gibt mit naphtholdisulfosaurem Natrium in alkalischer Lösung eine orangerote Färbung, deren Intensität am besten nach vorausgehender Verdünnung auf $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ und Neutralisieren bis zur ganz schwach sauren Reaktion mit einer aus reinem Anilin erhaltenen Lösung verglichen wird.

Nach Mirkin²⁾ kann man auch das Anilinchlorhydrat durch Abkühlen auf -10° und Titrieren mit n-Natriumnitritlösung unter beständigem Schütteln bestimmen. Der Endpunkt wird durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier festgestellt, das durch nicht diazotiertes Anilin blau gefärbt wird.

Ein weiteres brauchbares Verfahren ist das von Rose³⁾ neben der Bromierungsmethode empfohlene, das im Übertreiben der Essigsäure mit Schwefelsäure und Titrieren jener im Destillat besteht. Eine sichere Trennung von Azetanilid und Mannol ist noch nicht möglich.

Die Bestimmung des Centralits im Zelluloid wird nach der S. 290 angegebenen Methode der Centralstelle Neubabelsberg ausgeführt. Nitromannol und Nitroazetanilid fallen, im Gegensatz zum Nitrocentralit, nur unvollkommen aus der schwefelsauren Lösung aus.

Für die genaue Bestimmung des Rizinusöls ist noch keine brauchbare Methode bekannt geworden.

Nitrozellulose. Dubovitz bestimmt im Zelluloid die Nitrozellulose durch Ausfällen aus Azeton mit 8%iger Ammoniumchloridlösung unter Kühlung. Den abfiltrierten Rückstand schüttelt er mit Alkohol durch, versetzt mit Äther, läßt 12 Stunden stehen und bestimmt in der abpipettierten klaren Flüssigkeit die „lösliche“ Nitrozellulose durch Eindampfen.

Chemische Beständigkeit. Wie schon S. 268 erwähnt wurde, zeigt Zelluloid nur dann eine ungenügende Beständigkeit, wenn es aus

¹⁾ Le caoutchouc et la guttap. 9, 663S (1912); 10, 7117 (1913).

²⁾ Am. Journ. Pharm. 86, 354 (1914).

³⁾ Ebenda 95, 743 (1923).

nicht genügend gereinigter Nitrozellulose, oder unreinen und leicht zersetzlichen Rohstoffen hergestellt wurde. Es steht daher in dieser Eigenschaft dem rauchlosen Pulver nicht nach, im Gegenteil übertrifft es dieses wegen seines hohen Kampfergehalts¹⁾. Man kann daher sagen, daß es bei gewöhnlicher Temperatur unbeschränkt haltbar ist.

Nach dem Vorschlag von Will²⁾ genügt zur Feststellung der chemischen Beständigkeit die Bestimmung der Verpuffungstemperatur nach der S. 225 beschriebenen Methode. Sie soll nicht unterhalb von 150° liegen.

Außer dieser Methode soll eine einfache Prüfung von Zelluloidgegenständen darin bestehen³⁾, daß man sie frei an Fäden auf einem Stab aufgehängt 5 Min. lang in kochendes Wasser eintaucht. Es soll dabei keine Veränderung eintreten.

Zur genaueren Feststellung der chemischen Beständigkeit ist nach Versuchen von Metz die Prüfmethode durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration, die unter „Rauchschwaches Pulver“ genau beschrieben ist, geeignet. Die Erhitzungstemperatur beträgt hierbei 120° C. Selbst größere Zusätze von Zinkoxyd bzw. Bleichromat als Füllstoffe beeinflussen die Ergebnisse der Prüfmethode nicht.

C. Kollodium und Lacke .

Das für photographische Zwecke und Lacke bestimmte Kollodium soll klar sein und nicht sauer reagieren. Ein Tropfen soll bei ruhigem Verdunsten eine möglichst klare, nur schwach opalisierende Haut geben.

Bei der Untersuchung von Kollodium und Zelluloid-(Zapon-)lacken (s. S. 268) handelt es sich zunächst darum, die gelösten Bestandteile abzuscheiden. Dies kann auf einfachstem Wege durch Eindampfen unter Zugabe einiger Tropfen Wasser (s. S. 199) oder auch durch Verdunsten bei niedrigerer Temperatur (40°) geschehen. Man kann die Nitrozellulose auch mit Chloroform, Wasser oder Petroläther ausfällen und abfiltrieren. Diese Methode muß dann angewendet werden, wenn man die Art des Lösungsmittels, das man durch Destillation in seine Bestandteile trennen kann, feststellen will.

¹⁾ Auch ein Gehalt an Zinkweiß (Zinkoxyd) wirkt nach Atsuki bei unstabiler Nitrozellulose günstig auf die Haltbarkeit des Zelluloids ein. Bei stabiler Nitrozellulose soll es eher von ungünstigem Einfluß sein. Diese eigenartige Wirkung soll auf der durch das Zinkoxyd hervorgerufenen Porosität beruhen.

²⁾ Z. angew. Chem. 19, 1386 (1906).

³⁾ Nach Kunststoffe 14, 79 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

Nach Wolff¹⁾ destilliert man mit Wasserdampf in eine mit Kochsalz beschickte Vorlage. Nach Trennung der zwei erhaltenen Schichten werden aus der wäßrigen Lösung Alkohol und Azeton durch Destillation abgeschieden und getrennt. Bei Gegenwart von Amylalkohol wird die ölige Schicht mit Chlorcalcium entwässert und die obere Flüssigkeitsschicht destilliert. Das unter 85° Destillierende ist Benzin oder Essigäther, die man am Geruch erkennt und von denen jenes durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure (1,80) abgetrennt, dieses durch Verseifen bestimmt werden kann. Durch Verseifen des über 85° siedenden Anteils der öligen Schicht kann der Gehalt an Amylazetat festgestellt werden. Bei genaueren Bestimmungen verestert man durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat am Rücklaufkühler. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit n/2-Natronlauge unter Zugabe von Phenolphthalein, setzt n-Alkali zu, kocht wieder kurze Zeit und titriert mit n-Säure zurück. 1 cm³ des verbrauchten n-Alkalis = 0,088 g Amylalkohol.

Hexalin (Cyclohexanol = Hydrierungsprodukt des Phenols) und **Methylhexalin** (das Hydrierungsprodukt des technischen Gemisches der drei Kresole) lassen sich gleichfalls durch Wasserdampfdestillation abtrennen und durch Siedepunktsbestimmung des getrockneten Destillats (Hexalin = etwa 160°, Methylhexalin = etwa 165 bis 170°) ermitteln. Das Destillat wird schwach alkalisch gemacht und abermals destilliert. Nach Ausschütteln mit Xylol wird azetyliert. Störend wirken mit Wasserdampf flüchtige Alkohole, Ester und halogenisierte Kohlenwasserstoffe.

Der **Rückstand** oder **Niederschlag** wird wie Nitrozellulose untersucht. Wenn man das Wasser erst in kleinen, dann beständig steigenden Mengen zusetzt, soll sich die Abscheidung der Nitrozellulose aus Lösungen in Alkohol und Azeton in pulverförmiger Form erzielen lassen.

In plastischen Massen soll man nach **Delpesch**²⁾ die flüchtigen Lösungsmittel durch Ausziehen mit wäßrigen Lösungen hygroskopischer Salze (Calcium-, Magnesium-, Zinkchlorid) und Destillation bestimmen können.

Harze und Öle werden durch Verdampfen der Lösung nach Ausfällen der Nitrozellulose ermittelt. Öl entwickelt beim Verbrennen des getrockneten Rückstands starken Rauch, Rizinusöl ist unlöslich in Benzin, Kampfer macht sich durch den Geruch bemerkbar.

Für die Unterscheidung und Trennung der für Lacke gebrauchten Lösungsmittel können in gewissen Fällen auch die für Motorbetriebsstoffe gebräuchlichen einfachen Untersuchungsmethoden, d. h. das

¹⁾ Farbenztg. 16, 2056 (1911); vgl. auch Zimmer, Kunststoffe, 3, 324 (1913).

²⁾ Frz. Pat. 441 551 (1912).

verschiedene Verhalten gegen rauchende Salpetersäure¹⁾, Nitriersäure und Schwefelsäure (s. unter „Aromatische Kohlenwasserstoffe“ S. 351), das Verhalten gegen Farbstoffe, Refraktometerbestimmung und die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol nach der Mischungsregel usw., die hauptsächlich zur Untersuchung von Benzol und Benzindienen, herangezogen werden.

Die **Viskosität** bestimmt man nach S. 207 ff.

II. Sprengmittel

Anforderungen. Über die allgemeinen Anforderungen, Beschaffenheit und Eigenschaften der Sprengmittel, ihre Zusammensetzung, Zweck der Zusätze usw. gibt das Werk von H. Kast, „Spreng- und Zündstoffe“ den nötigen Aufschluß, so daß hier im besonderen nur folgendes zu bemerken ist:

An die **Bergwerkssprengmittel**, die im allgemeinen keiner langen Lagerung unterworfen und rasch verbraucht werden, werden bezüglich der **Lagerbeständigkeit** keine sehr strengen Anforderungen gestellt. Diese beschränken sich meist auf die Feststellung der Abwesenheit solcher Stoffe, die durch gegenseitige Einwirkung eine Selbstzersetzung während der Beförderung und Verwendung herbeiführen können, was besonders bei denjenigen Sprengmitteln von Bedeutung ist, welche Nitrozellulose, Nitroglycerin, Chlorate, Sauerstoffverbindungen (Kaliumpermanganat und Superoxyde) usw. enthalten, da hier eine Zersetzung eventuell zur Selbstentzündung und Explosion führen kann.

Die **Lagerbeständigkeit** der **militärischen Sprengmittel** muß dagegen den schärfsten Bedingungen genügen, da bei ihrem festen Einschluß in vielen Fällen nicht die Möglichkeit besteht, periodische Untersuchungen vorzunehmen.

Besonderer Wert muß weiterhin auf die **Hygroskopizität** gelegt werden, die naturgemäß die Detonierbarkeit beeinträchtigt. Hygroskopische Sprengmittel sind für militärische Zwecke möglichst auszuschalten, während bei gewerblichen Sprengmitteln ein guter Schutz gegen Feuchtigkeitsaufnahme vorhanden sein muß.

Es ist in dieser Hinsicht noch besonders zu beachten, daß auch ursprünglich nicht hygroskopische Stoffe durch eine allmählich eintretende chemische Umsetzung, z. B. durch Reduktion von Nitraten zu Nitriten oder durch Bildung hygroskopischer Nitrate (z. B. von Calciumnitrat) hygroskopisch werden können. Ferner sind gewisse Salzgemische hygroskopischer als die Einzelbestandteile, z. B. Gemische aus Natrium- und Ammoniumnitrat und ammonsalpeterhaltige Nitroglycerinsprengstoffe.

¹⁾ Marcusson, Mitt. Mat. Pr. Amt 31, 155 (1913).



Archivo
Nacional
de Chile

Schließlich ist die physikalische Beschaffenheit bei der Prüfung von Wichtigkeit, da sie die Detonierbarkeit, Brisanz und Wirkungsweise der Sprengstoffe beeinflusst. Es ist daher auch nötig, daß man im fertigen Sprengstoff eine Prüfung des Mischungsgrades der Bestandteile vornimmt, indem man in mehreren, an verschiedenen Stellen entnommenen Proben die Gehaltsschwankungen eines der Bestandteile nachprüft.

Mitunter weist auch der Farbton auf eine wechselnde oder veränderte Zusammensetzung hin, so daß es zweckmäßig sein kann, diesen genau festzulegen. Bei der Probenahme ist dabei zu beachten, daß manche Stoffe durch Licht oberflächlich verändert werden (Nitroverbindungen, Bleiazid u. a.).

Für die Zulassung zum Verkehr auf deutschen Eisenbahnen müssen die Sprengmittel bestimmten Bedingungen genügen, die durch die Eigenschaften von gewissen Vergleichssprengstoffen gekennzeichnet sind. Man unterscheidet dabei mit Bezug auf die chemische Zusammensetzung:

- a) Nitrokörper und deren Gemische,
- b) Nitrozellulose,
- c) Salpetersäureester mehrwertiger Alkohole,
- d) Ammonsalpetersprengstoffe,
- e) Chlorat- und Perchloratsprengstoffe,
- f) Sprengpulver und Sprengsalpeter,
- g) Dynamite und dynamitähnliche Sprengstoffe.

Während die gewerblichen Sprengstoffe im allgemeinen nur gewissen Anforderungen hinsichtlich der Handhabungs- und Verkehrssicherheit genügen müssen, werden an die Bergwerkssprengstoffe noch bestimmte Bedingungen in chemischer und physikalischer Hinsicht für die Zulassung gestellt, und zwar wird hier meist zwischen solchen Sprengstoffen, die nur in schlagwetter- und kohlenstaubfreien Gruben, und solchen, die in Kohlengruben verwendet werden, unterschieden. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der sprengtechnischen Eigenschaften unterscheidet man in Deutschland zwischen schwarzpulverartigen („Pulversprengstoffen“) und brisanten Sprengstoffen und teilt diese wieder in Gesteins- und Wettersprengstoffe ein.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung sind gewisse Schwankungen in den zugelassenen Einzelwerten gestattet, die bei den Wettersprengstoffen sehr eng gefaßt sind.

In Großbritannien sind diese Schwankungen bei der in einer Liste aufgenommenen Zusammensetzung unmittelbar angegeben.

In den Vereinigten Staaten ist für Feuchtigkeit bei den trockenen Sprengstoffen 1,5%, bei den 10% (Kristall-) Wasser enthaltenden 4% gestattet. Bei den übrigen Bestandteilen dürfen Schwankungen von 1 bis höchstens 3%, je nach der Menge des Bestandteils (0 bis 60% und darüber), auftreten.

In Deutschland sind Schwankungen nur innerhalb der Grenzen der technischen Reinheit der Bestandteile zulässig.

Sonstige für die chemische Untersuchung in Betracht kommende deutsche Bestimmungen sind folgende:

1. Pulversprengstoffe sind nur in gekörntem oder gepreßtem Zustand gestattet.
2. Brisante Gesteins- und Wettersprengstoffe müssen mindestens so viel Sauerstoff enthalten, daß alle Bestandteile (Kohlenstoff und Wasserstoff) zu Kohlensäure und Wasser verbrennen können.
3. In den Schwaden auftretende freie Salzsäure (aus Dinitrochlorhydrin, Ammonperchlorat) muß durch die vorhandenen Alkalinisate u. ä. gebunden werden können.
4. Statt Nitroglycerin können in brisanten Gesteinssprengstoffen (außer Sprenggelatine) auch andere Glycerinnitrate und Dinitroglykol vorhanden sein.
5. Ammonsalpeter-Wettersprengstoffe müssen wenigstens 4% Nitroglycerin, dürfen aber kein Aluminium enthalten.

Die Proben für die chemischen Untersuchungen werden stets aus der Mitte der Patronen entnommen, da die äußeren Teile häufig durch eingedrungenes Paraffin aus der Umhüllung verunreinigt sind.

Bei gelatinösen Sprengstoffen ist darauf zu achten, ob nicht bereits eine Entmischung durch Aussaigern flüssiger Bestandteile (Nitroglycerin usw.) nach unten stattgefunden hat.

Vor dem Entleeren prüft man die Patronen auf ihre Abmessungen und das Gewicht, die Hülle auf ihre Beschaffenheit, wie Art des Papiers, der Paraffinierung, nach dem Entleeren den Sprengstoff auf Aussehen, Farbe, Konsistenz, Kornbeschaffenheit usw.

Neben der chemischen Prüfung wird in der Regel eine Brisanzmessung, sowie eine Untersuchung des Sprengstoffs auf sein Verhalten in freier und feuchter Luft, in Wasser bei höherer und niedriger Temperatur, auf seine Entmischbarkeit (Rüttelvorrichtung) und Schlagempfindlichkeit (Fallhammer) vorgenommen.



Archivo
Nacional
de Chile

1. Schwarzpulverähnliche Sprengmittel

Ausgangsstoffe

Neben dem Schwarzpulver und dem im wesentlichen nur durch die Art der Körnung von ihm verschiedenen Sprengpulver kommen eine Reihe ähnlicher Mischungen vor, in denen die Bestandteile des Schwarzpulvers durch andere Stoffe ersetzt sind.

Das Kaliumnitrat kann ganz oder teilweise vertreten sein durch Barium-, Natrium- und Ammoniumnitrat, ferner durch Kaliumchlorat, -bichromat, -permanganat usw. Insbesondere wird der Natronsalpeter in ausgedehntem Maße, in den Vereinigten Staaten fast ausschließlich, verwendet.

Der Schwefel fehlt häufig ganz, oder wird zum Teil durch die nachfolgenden organischen Stoffe vertreten:

Die Holzkohle kann, wie auch der Schwefel, ersetzt sein durch Braun- oder Steinkohlenpulver, Steinkohlenpech und Teer, Kienruß. Harz, Holzmehl, welches letzteres nitriert oder mit Salpeter- oder Kaliumchloratlösung behandelt sein kann. Auch andere zelluloseartige Substanzen, wie Torfkoks oder -mehl, Rinde, Gerberlohe, Kleie sowie Stärkemehl (nitriert und unnitriert), ferner Ferro- und Ferricyankalium, aromatische Nitroverbindungen und Sulfosäuren können Verwendung finden.

Zur Herbeiführung der Wettersicherheit können neben dem schon genannten Ammoniumnitrat besonders Chloride, dann auch Sulfate, Karbonate, Bikarbonate, Oxalate und Phosphate der Alkalien, Erdalkalien und Metalle beigelegt sein; dabei ist der Kristallwassergehalt dieser Salze unter Umständen von Wichtigkeit. Ammonoxalat wird für diese Zwecke, namentlich in England für Kohlengruben, in ausgedehntem Maße verwendet. Diese Zusätze sind jedoch bei den schwarzpulverähnlichen Sprengmitteln nicht von solcher Bedeutung, wie bei den später zu erörternden brisanten Sprengmitteln, da sie den beabsichtigten Zweck nur unvollkommen erreichen und auch nur in geringen Mengen zur Anwendung kommen können.

Seltener dienen Pikrate, Nitrozellulose, Nitroglyzerin usw. zur Erhöhung der Sprengwirkung, in geringen Mengen auch zur Verbesserung der Zündbarkeit; doch kommen derartige Gemenge den brisanten Sprengmitteln sehr nahe. Kaliumbichromat und -permanganat, die schon erwähnt wurden, dienen gleichfalls zur Erhöhung der Zündfähigkeit bei solchen Sprengmitteln, bei denen diese Eigenschaft durch die wettersichermachenden Zusätze zu sehr erniedrigt worden ist.

Holzmehl, Harz, Pech und ähnliche Stoffe wirken dagegen als Verdünnungsmittel zum Phlegmatisieren des Sprengstoffs bei sehr weichem Gestein.

Die Reinheit der Rohstoffe ist bei diesen Sprengmitteln von geringer Bedeutung; soweit sie nicht schon beim Schwarzpulver besprochen worden sind oder bei den brisanten Sprengmitteln noch behandelt werden, kann daher auf eine Besprechung im einzelnen verzichtet werden.

In Frankreich darf der für Sprengpulver verwendete Kalisalpeter dreimal soviel Chlor wie derjenige für Schießpulver ($\frac{1}{3000}$ gegenüber $\frac{1}{10000}$) enthalten.

Erzeugnis

Als Vergleichssprengstoff für die zur Beförderung auf den deutschen Eisenbahnen zugelassenen Schwarzpulversprengstoffe dient Sprengsalpeter bzw. staubfein gemahlene Jagdpulver aus 75 % Kalisalpeter, 10 % Schwefel und 15 % Faulbaumkohle. Die chemische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Zusammensetzung, der neutralen Reaktion und des Verhaltens bei der Warmlagerung.

Qualitative Analyse

Für die qualitative Untersuchung gewinnt man beim Verbrennen einer kleinen Menge des Sprengstoffs an der Luft schon gewisse Anhaltspunkte aus der Art und Heftigkeit der Verpuffung, der Flammenfärbung und der Beschaffenheit und Farbe der Asche; heftige Verpuffung deutet auf Chlorat und Pikrat, Eisen- gehalt des Rückstandes auf Ferrocyanverbindungen usw.

Bei Anwesenheit von Nitraten tritt beim Erhitzen mit Ferrochlorid und Salzsäure Stickoxydabspaltung ein.

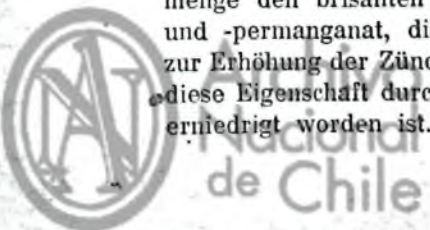
Auch die Reaktionen mit Diphenylamin (s. S. 164) usw., mit Phenol und Schwefelsäure oder Salicylsulfosäure sind brauchbar.

Was im besonderen die Diphenylaminreaktion betrifft, so ist sie nicht immer eindeutig, da sie (s. S. 164) mit vielen anderen Oxydationsmitteln auch eintritt.

Freien Schwefel kann man in manchen Fällen durch Erhitzen der Substanz mit Alkohol, der etwas Alkalihydroxyd enthält, nachweisen, wobei je nach der Menge des Schwefels eine blaue bis grüne Färbung entsteht.

Weiteren Aufschluß gibt die Untersuchung des Abdampfrückstandes nach dem Auslaugen mit heißem Wasser; verpufft z. B. eine kleine Probe beim Erhitzen auf Platinblech, so ist neben Sauerstoffträgern auch lösliche verbrennliche Substanz vorhanden.

Ammoniumnitrat ist in Alkohol verhältnismäßig leicht löslich und läßt sich dadurch vom Kalisalpeter, nicht aber vom Natron-



175



Archivo
Nacional
de Chile

salpeter trennen. Beim Schmelzen zeigt es heftiges Aufschäumen, mit Natronlauge Ammoniakgeruch. **Kaliumchlorat** gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Chlorgeruch und Blaufärbung bei der Reaktion von Lafitte (s. S. 9). **Pikrate** unterscheiden sich von **Kaliumbichromat** durch ihre Löslichkeit in Azeton, ihren bitteren Geschmack und durch Verpuffen in der Flamme. Für den qualitativen Nachweis der übrigen Bestandteile anorganischer Natur wendet man die üblichen analytischen Methoden an, die zum Teil bei den besonders behandelten Rohstoffen angegeben sind.

Die **verschiedenen Kohlenarten** kann man durch das Verhalten beim Erhitzen einigermaßen unterscheiden. **Stein- und Braunkohle** geben auf dem Spatel eine etwas leuchtende Flamme, im Glasröhrchen Teertröpfchen; der Rückstand bei jener verbrennt schwer, bei dieser leicht. **Holz Kohle** und **Kienruß** brennen leicht ab und lassen sich durch Abschlämmen trennen. Von Graphit läßt sich Kohle durch längeres Digerieren mit Kaliumchlorat und Salpetersäure bei 50 bis 60° trennen.

Nach Dickson und Easterfield¹⁾ löst sich Holzkohle durch 24stündiges Kochen in rauchender Salpetersäure auf; mit Wasser fällt eine schwarze amorphe, in Alkali leicht lösliche Masse aus, die bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung etwa gleiche Teile Oxalsäure und Mellithsäure gibt. Steinkohle liefert dagegen nur ganz geringe Mengen Mellithsäure

Nach Donath und Bräunlich²⁾ lassen sich Braunkohle und Holzkohle einerseits, Steinkohle und Koks andererseits durch die Ätzkalischmelze unterscheiden. Jene geben tiefbraun gefärbte Lösungen von humusähnlichen, durch Säure fällbaren Substanzen, diese nur farblose oder schwach gelb gefärbte Lösungen von durch Säuren nicht abscheidbaren Stoffen. Auch gegen kochende Alkalilauge verhalten sich die Kohlensorten verschieden, insofern als Braunkohle dunkelbraune, Holzkohle gelbe bis gelbbraune Lösung gibt; die anderen Sorten zeigen keine Einwirkung.

Weitere Unterscheidungsmerkmale bestehen nach Donath³⁾ in dem Verhalten gegenüber verd. Salpetersäure, wobei nur Braunkohle eine rotgelbe Lösung liefert, und gegen heißes Benzol, ferner in dem Verhalten bei der trockenen Destillation. Beim Kochen mit verd. Permanganatlösung zeigen nur Graphit und Retortenkohle keine Reaktionserscheinungen, bei den anderen Kohlensorten tritt mehr oder weniger rasch Entfärbung ein.

¹⁾ Proc. chem. soc. 14, 163 (1897/98).

²⁾ Chem.-Ztg. 36, 373 (1912).

³⁾ Österr. Chem.-Ztg. [2] 15, 128 (1912); Österr. Z. Berg- u. Hüttenw. 60, 281 (1912).

In der Natriumsulfatschmelze wird schließlich nur Graphit nicht verändert, sonst tritt heftige Reduktion zu Natriumsulfid ein.

Steinkohlenpech ist in Benzol löslich, in Benzin zum größten Teil unlöslich.

Die Anwesenheit von **Holzspänen** erkennt man unter der Lupe, ebenso die von **Rinde, Loh** u. ä., deren Gerbstoffgehalt auch in der Lösung nachzuweisen ist. Man kann dabei den wäßrigen Auszug mit Salzsäure ansäuern, sodann mit Essigester ausschütteln, die Lösung abheben und über wenig Wasser verdunsten. In dem Wasser kann vorhandene Gerbsäure mit Eisenchlorid u. ä. oder durch Rotviolett färbung mit 1%iger Jod-Jodkaliumlösung bei starker Verdünnung nachgewiesen werden (s. auch S. 296).

Lykopodium erkennt man unter dem Mikroskop.

Wenn die Holzspäne auch nach dem Auslaugen mit Wasser beim Erhitzen rasch verbrennen, so sind sie **nitriert**. Ähnlich verhält sich **Nitrozellulose**. **Harze** kann man mit Alkohol ausziehen.

Für andere, besonders organische Stoffe, wendet man den bei rauchschwachem Pulver (S. 270) angegebenen Analysengang, und auch die bereits dort erwähnte mikroskopische Untersuchung an.

Quantitative Analyse

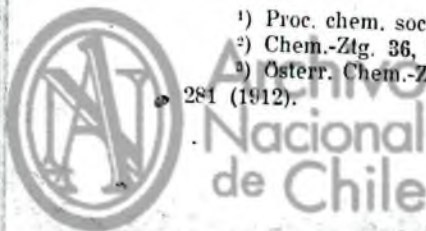
Der **Feuchtigkeitsgehalt** wird am besten im Vakuum über Chlorcalcium bestimmt, dann wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und der Rückstand auf gewogenem Filter getrocknet. Die wäßrige Lösung wird eingedampft.

Die vorhandene **Salpetersäure** wird nach Schulze-Tiemann, die **Chlorsäure** nach längerem Schmelzen oder nach Aufnehmen in Wasser und Reduzieren mit schwefliger Säure als Chlorid gewichts- oder maßanalytisch bestimmt. Die Anwendung der Nitronmethode von Busch zur Bestimmung des Nitrats wird durch die Anwesenheit von Chlorat, Perchlorat, Nitrozellulose, Pikrinsäure und durch Dextrin usw. gestört. **Barium** und **Kalium** werden auf gewöhnliche Weise, **Natrium**, wenn nötig, als Rest ermittelt.

Nach Hill¹⁾ kann man auch die Trennung von Kalium und Natrium durch Ausfällen des Kaliums mit Anilinperchlorat, statt Perchlorsäure, und des Natriums als Chlorid aus alkoholischer Lösung mit gasförmiger Salzsäure vornehmen (s. auch S. 10 und 81 ff.).

Die Bestimmung des **Schwefels** geschieht am besten nach Überführung in Schwefelsäure durch Oxydation mittels Salpetersäure und Kaliumchlorat, wie bei Schwarzpulver angegeben, doch empfiehlt es sich, wegen der etwaigen Anwesenheit von Harz, Teer usw., die Oxydation bis zur vollständigen klaren Lösung durchzuführen.

¹⁾ Am. Journ. Scienc. Silliman [4] 40, 75 (1915).





Archivo
Nacional
de Chile

Ferrocyankalium wird als Berlinerblau gefunden. **Gerbsäure** (Tannin) kann man im wäßrigen Auszug durch Titrieren mit Permanganat nach Löwenthal¹⁾ bestimmen.

Für die anderen Bestandteile muß man besondere Methoden anwenden, manchmal bleibt nichts anderes übrig, als sich mit Schätzungen zu begnügen oder Nachbildungen zu versuchen.

Bei der Bestimmung von Salzen durch Veraschen ist zu beachten, daß unter Umständen durch Verdampfen und Umsetzung Verluste eintreten.

Hygroskopizität. Die Prüfung auf Hygroskopizität wird meist in der unter „Rauchschwachem Pulver“ (S. 274) beschriebenen Weise vorgenommen. Diese Art der Prüfung ist um so ungenauer, je größere Mengen Wasser der zu prüfende Stoff aufzunehmen vermag. Man muß daher stets einen Vergleichssprengstoff miteinlagern und die Standorte der einzelnen Schalen unter der Glasglocke von Zeit zu Zeit verändern. Ganze Patronen kann man in einem Behälter zusammen mit feuchten Sägespänen lagern.

Bei vollständig mit Wasserdampf gesättigter Luft (Lagern über Wasser) besteht die Gefahr, daß durch Kondensation des Wasserdampfes der Sprengstoff direkt benetzt wird; außerdem entspricht diese Methode nicht den natürlichen Verhältnissen, da die Schnelligkeit der Feuchtigkeitsaufnahme und die aufgenommene Feuchtigkeitsmenge vom relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig sind. Zur Kennzeichnung der Hygroskopizität eines Sprengmittels ist es daher nötig, die Prüfung in Luft von verschiedenem relativem Feuchtigkeitsgehalt vorzunehmen. Zur Erzeugung solcher Luft von konstant bleibendem relativem Feuchtigkeitsgehalt eignen sich verd. Schwefelsäure oder Salzlösungen von bestimmter Zusammensetzung.

Nach den Angaben von Dautriche²⁾ kann man mit einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,41 einen relativen Feuchtigkeitsgehalt von 35 %, mit einer solchen von 1,27 einen Gehalt von 65 % und mit 1,16 einen Gehalt von 85 % erzielen.

Genauere Angaben über die Erzeugung eines bestimmten Wassergehalts der Luft machte Wilson³⁾ (vgl. Tabelle 7 auf folgender Seite).

Durch Eintragen der in bestimmten Zeiträumen aufgenommenen Feuchtigkeitsmenge in ein Koordinatensystem kann man die Schnelligkeit der Feuchtigkeitsaufnahme ermitteln.

Entmischbarkeit. Man prüft auf Entmischbarkeit entweder auf dem Rüttelapparat, oder durch abwechselndes Lagern in trockener

¹⁾ Z. anal. Chem. 16, 33 (1877).

²⁾ Mém. poudr. salp. 16, 8 (1911/12).

³⁾ J. ind. eng. chem. 13, 326 (1921).

und feuchter Luft. Die deutsche Eisenbahnverkehrsordnung schreibt die erste Prüfung in folgender Weise vor:

Ein zylindrisches Gefäß von 5 cm Durchmesser und 20 cm Länge wird bis zu drei Vierteln seines Inhalts mit Sprengstoff gefüllt und auf einer Platte befestigt, die durch eine Schubstange mit einem Kurbelzapfen verbunden ist und 60 Hin- und Herbewegungen über einen Weg (Hub) von 10 cm macht. Der Anschluß der Schubstange an die Platte hat einen einstellbaren Spielraum von 20 mm, um im Hubwechsel die zum Rütteln erforderliche Stoßwirkung zu erzielen.

Nach dem Versuch, der eine Stunde lang fortgesetzt wird, ist anzugeben, ob sich Teile des Sprengstoffs abgesondert haben. Gegebenenfalls ist die gerüttelte Probe noch zu prüfen.

Für die zweite Prüfung gilt dagegen folgende Vorschrift:

Die Proben werden abwechselnd einen Tag feucht (unter einer Glasglocke mit Wasser) und dann wieder einen Tag in trockener Luft gelagert. Nach 6 tägiger Lagerung ist die Oberflächenveränderung zu beobachten.

Tabelle 7

Relative Feuchtig- keit	Konzentration der erforderlichen verd. Schwefel- säure (% H ₂ SO ₄) bei		
	0°	25°	50°
10	63,1	61,8	66,6
25	51,3	55,9	57,5
35	49,4	50,9	52,5
50	42,1	43,4	44,8
65	34,8	36,0	37,1
75	29,4	30,4	31,4
90	17,8	18,5	19,2

Chemische Beständigkeit

Über die Reaktionsfähigkeit der Komponenten und damit über die Lagerbeständigkeit des Sprengmittels gibt die Bestimmung der Verpuffungstemperatur einigen Aufschluß. Sicherer, wenn auch langwieriger, führt die Feststellung des Gewichtsverlustes an Hand längerer Lagerversuche bei höherer Temperatur zum Ziel:

a) **Verpuffungstemperatur.** Zur Bestimmung der Verpuffungstemperatur bedient man sich zweckmäßigerweise des Horsley'schen¹⁾ Apparats, der im wesentlichen aus einer halbkugelförmigen, je nach Bedürfnis mit geschmolzenem Paraffin oder geschmolzenem Zinn gefüllten eisernen Schale besteht. In die geschmolzene Masse werden nach Feststellung der Anfangstemperatur dünne, mit dem Sprengstoff beschickte kupferne Patronenhülsen eingehängt, worauf dann die Temperatur rasch bis zum Verpuffungspunkt gesteigert wird.

¹⁾ Trans. Soc. Eng. 1872, S. 15; Munroe, J. Am. Chem. Soc. 12, 57 (1890).





Archivo
Nacional
de Chile

Von ähnlicher Art ist der in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt verwendete Apparat.

Er besteht aus einer halbkugelförmigen eisernen Schale von 14 cm Durchmesser und 7 cm Tiefe, die bis zu 2 cm vom Rande mit geschmolzenem Woodsehen Metall gefüllt ist (vgl. Abb. 28). Der Sprengstoff (0,5 g, bei Dynamiten und anderen, bei hoher Temperatur heftig explodierenden Sprengstoffen 0,1 g) befindet sich in den S. 225 beschriebenen Probegläsern, die samt dem Thermometer in einer durchlocherten Metalzscheibe so befestigt sind, daß sich die Mitte des Thermometergefäßes in der Höhe des Sprengstoffes befindet. Die Probegläser werden bei 100° in das geschmolzene Metallbad 2 cm tief eingesetzt, dann wird die Temperatur mit Hilfe eines Dreibrenners um 20° in der Minute so lange gesteigert, bis Verpuffung oder Zersetzung eintritt. Das Thermometer schützt man durch eine Metall- oder Asbesthülse, die eigene Person durch eine vor den Apparat gestellte Schutzscheibe, die aus zwei dicken, in einen Holzrahmen eingespannten, durch eine Gummihülse getrennten Glasscheiben besteht.



Abb. 28. Apparat zur Bestimmung der Verpuffungstemperatur

Diese Methode ist auch für die zur Beförderung auf deutschen Eisenbahnen zugelassenen Sprengmittel vorgeschrieben.

Die erhaltenen Werte lassen sich nicht mit denjenigen vergleichen, die bei Nitrozellulose und rauchschwachem Pulver (siehe S. 225 und 306) erhalten werden. Die Temperatur muß, um eine Verdampfung flüchtiger Bestandteile (Schwefel, Nitroglycerin usw.) und dadurch eine Entmischung beim Erhitzen zu vermeiden, viel rascher (20° statt 5° in der Minute) gesteigert werden. Die einzelnen Werte weichen daher noch mehr als bei den genannten Sprengstoffen voneinander ab.

Schwarzpulver verpufft nach dieser Methode bei etwa 300°. Ein Gehalt an Chlorat kann die Verpuffungstemperatur um 40 bis 50°, ein solcher an Nitrozellulose oder Nitroglycerin um 100 bis 120° erniedrigen, während größere Mengen von Ammonnitrat die Verpuffungstemperatur erhöhen. Auch die Beschaffenheit der Kohle ist von großem Einfluß.

Tammann und Kröger¹⁾ verwenden als Verpuffungsapparat einen elektrischen Ofen mit veränderlichem Heizwiderstand. Bei ihren Untersuchungen konnte festgestellt werden,

¹⁾ Z. anorg. Chem. 169, 1 (1928).

daß die Verpuffungstemperatur mit abnehmender Menge des Stoffes und zunehmender Erhitzungsgeschwindigkeit wächst. Es gibt für jeden Sprengstoff eine Verpuffungsgrenze, eine Fläche, die die Verpuffungstemperatur in Abhängigkeit von der Menge und der Erhitzungsgeschwindigkeit darstellt. Bei Temperaturen unter dieser Fläche tritt eine Verpuffung nicht ein, weil während der Erhitzung der Sprengstoff sich zersetzt oder mit der ihn umgebenden Luft reagiert hat.

Zwei weitere Apparate zur Bestimmung der Verpuffungstemperatur hat Kostevitch¹⁾ beschrieben.

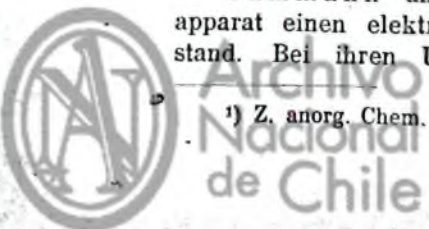
In Spanien wird eine Erhitzungsvorrichtung benutzt, wie sie zuerst von Leygue und Champion²⁾ angegeben worden ist. Sie besteht aus einem kupfernen Metallstab, an dessen einem Ende sich Vertiefungen befinden, in die der Sprengstoff eingebracht wird. Zur Vermeidung der Entzündungsübertragung sind auf diese Vertiefungen Kupferröhren aufgesteckt. Von dem anderen Ende des Stabes aus erfolgt die Erhitzung durch eine Flamme. Durch Verschiebung der Wärmequelle kann man die Erhitzungszeit regeln. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Thermometers abgelesen, das in eine weitere mit Quecksilber gefüllte Vertiefung eingesetzt ist. Leygue und Champion ermittelten die Temperatur des Kupferstabs an den verschiedenen Stellen von Metalllegierungen.

b) Verhalten bei einer Temperatur nahe dem Verpuffungspunkte. Zur Feststellung der Reaktionsfähigkeit der Bestandteile des Sprengstoffes kann man sich auch der auf S. 226 erwähnten Methode in folgender Weise bedienen: Man bestimmt zunächst möglichst genau die Verpuffungstemperatur. Dann wird bei einem zweiten Versuche das Bad mit der leeren Proberöhre auf den gefundenen Temperaturgrad eingestellt und nunmehr erst die Probe eingebracht. Bei einem dritten Versuche wird die Badtemperatur auf 10° über, bei einem vierten auf 10° unter dem Verpuffungspunkte eingestellt. Jeder Versuch wird zwei- bis dreimal wiederholt. Als Maßstab der Empfindlichkeit dient dann jedesmal die Zeit, die bis zur eintretenden Verpuffung vergangen ist. An Stelle des Temperaturintervalls von 10° kann man auch ein größeres oder kleineres wählen.

Bei dieser Art der Prüfung ist in Betracht zu ziehen, daß infolge der verschiedenen physikalischen und chemischen Beschaffenheit (Korngröße, Schmelzen und Verdampfen von Bestandteilen) die Wärmeaufnahmefähigkeit wechselt. Es muß also dem einen Sprengstoff mehr Wärme zugeführt werden als dem anderen, was auf die Erhitzungszeit von Einfluß ist.

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 23, 156 (1928).

²⁾ Compt. rend. 73, 1478 (1871).



174



Archivo
Nacional
de Chile

Statt den Sprengstoff allmählich auf die Verpuffungstemperatur zu erhitzen, kann man auch nach Hess das Erhitzungsbad auf die vermutete Verpuffungstemperatur einstellen, erst dann das Sprengstoffmuster in das Reagenzrohr einwerfen und nunmehr die Zeit feststellen, die bis zur Verpuffung verstreicht. Durch Wechsel der Erhitzungstemperatur ermittelt man dann denjenigen Punkt, bei dem die kürzeste Zeit bis zur eintretenden Verpuffung verstreicht. Man kann so bis zu einem gewissen Grad dem oben erwähnten Einfluß einer Entmischung beim Erhitzen und einer verschiedenen Wärmeaufnahme-fähigkeit vorbeugen. L. Wöhler, der ein ähnliches Verfahren bei der Prüfung von Aziden angewendet hat, beschränkt die Erhitzungszeit auf 5 Sekunden und steigert die Erhitzungstemperatur sprunghaft von 5° zu 5°.

Nach Micewicz und Majkowski¹⁾ gibt ein derartiges „plötzliches Erhitzen“ bessere Werte für die Verpuffungstemperatur als die Bestimmung im Horsley'schen Apparat.

c) *Lagerbeständigkeit.* Zur Untersuchung auf Lagerbeständigkeit bringt man 10 g des zerkleinerten Sprengmittels in lose verschlossene weite Wäagegläschen und setzt diese im Thermostaten einer Temperatur von 50 oder 75° aus. Nach zwei Tagen wird gewogen und der entstandene Gewichtsverlust bei den weiteren Wägungen als „Feuchtigkeit“ in Abzug gebracht; dann wird alle acht Tage unter öfterer Beobachtung etwa eingetretener Veränderungen (saurer Geruch, rote Dämpfe usw.) der entstandene Gewichtsverlust festgestellt. Ein gutes Sprengmittel hält diese Lagerung bei 50° etwa zwei Monate, bei 75° etwa einen Monat aus, ohne mehr als etwa 1% an Gewicht zu verlieren und ohne bei der Prüfung der mit Wasser im Verhältnis 3:1 angeriebenen Probe mit Lackmuspapier eine wesentliche saure Reaktion infolge der Lagerung erkennen zu lassen. Bei der Wahl der Versuchstemperatur muß auf das Vorhandensein leicht flüchtiger Substanzen, bei der Beurteilung der Reaktion auf das Vorhandensein von Ammoniumsalzen, die schon beim Eintrocknen sauer reagieren, Rücksicht genommen werden.

Diese Methode der Prüfung von Sprengmitteln (bei 70°) ist zuerst von Hess für Dynamite in Vorschlag gebracht worden. Sie hat sich im allgemeinen sehr gut bewährt. Bei der Auswahl der Lagergläser ist darauf zu achten, daß die Stöpsel gleichmäßig dicht schließen, da schon Hess festgestellt hat, daß bei offener Lagerung die Zersetzung viel langsamer vor sich geht.

In der Chemisch-Technischen Reichsanstalt und nach den Bestimmungen zur deutschen Eisenbahnverkehrsordnung

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 23, 422 (1928).

verwendet man als Lagergefäße Wäagegläschen von 30 mm Durchmesser und 50 mm Höhe. Nach den letzteren Bestimmungen erstreckt sich die Erhitzung nur auf eine Dauer von 48 Stunden. Diese Erhitzungszeit erscheint jedoch für eine sichere Prüfung als viel zu kurz, da die Sprengmittel nicht immer unmittelbar nach ihrer Fertigstellung dem Verkehr übergeben werden.

2. Brisante Sprengmittel

Ausgangsstoffe

Als Ausgangsstoffe der brisanten Sprengmittel sind im einzelnen zu nennen die schon erwähnten Rohstoffe für Nitrozellulose und Nitroglycerin, sowie diejenigen für die aromatischen Nitroverbindungen (Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenol und deren Homologe) und für Dinitrochlorhydrin (Chlorhydrin) u. a., die Nitrate, insbesondere Ammoniumnitrat, sowie auch Bleinitrat, weiter Kalium- und Natriumchlorat, Kalium- und Ammoniumperchlorat, ferner Kieselgur, Aluminium, Rotkohle, Kurkumawurzel- und Guajak-(Pock-)holzmehl, Lykodium, vegetabilische, tierische und geschwefelte Öle, Carnaubawachs, Teeröle, Seife, Kohlenwasserstoffe und sonstige organische Verbindungen, z. B. Alizarin, Anilinchlorhydrat, Chlornitroverbindungen und andere bei den schwarzpulverähnlichen Sprengmitteln schon erwähnte Stoffe.

An die

Nitriersäure (Salpeter- und Schwefelsäure)

für die aromatischen Nitroverbindungen werden nicht die hohen Anforderungen gestellt, wie an die für die Nitrozellulose- und Nitroglycerinherstellung verwendete Säure. Die Salpetersäure muß indessen klar und farblos sein, darf nicht mehr als 0,2 bis 0,3% salpetrige Säure, 0,2% Glührückstand, höchstens 0,05% Chlor und Jod, 0,005% Eisen enthalten und muß frei von Schwefelsäure und Blei sein. Im übrigen spielen bei der Beurteilung meist wirtschaftliche Gesichtspunkte eine Rolle. Da die Nitrierung gewöhnlich aus Sicherheits- bzw. ökonomischen Gründen in mehreren Stufen vorgenommen wird, werden die frischen Säuren nur für die höheren Nitrierungsstufen verwendet, während die Abfallsäuren bei der Darstellung der niederen Stufen benutzt werden. Die Säurezusammensetzung ist aus den gleichen Gründen sehr wechselnd. Die Herstellung der Pikrinsäure und des Trinitrokresols erfolgt von den Sulfosäuren aus in einer einzigen Operation.



Archivo
Nacional
de Chile

Glyzerinersatzstoffe

An Stelle des Nitroglycerins werden für Sprengmittel, weniger für Pulver, auch andere Stoffe teils für sich, meist aber in Mischung mit dem Nitroglycerin verwendet.

Es sind dies besonders Glykoldinitrat („Nitroglykol“), Dinitrochlorhydrin und Nitrozucker. Von den hierfür in Frage kommenden Rohstoffen sollen hier das Glykol und das Chlorhydrin behandelt werden.

Äthylenglykol (Äthandiol), $C_2H_4(OH)_2$. Mol.-Gew. 62,06

Eigenschaften. Äthylenglykol ist eine süß schmeckende glyzerinartige Flüssigkeit, die bei $197,37^\circ$ siedet. Bei niedrigerer Temperatur erstarrt sie zu einer festen Masse, die bei $-11,5^\circ$ schmilzt. Das spez. Gew. ist 1,109 (20°), der Brechungsindex 1,4273 (20°).

Glykol mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Äther, in dem sich auf 100 T. 1,1 T. lösen. In Äther-Alkohol löst es sich wie Glycerin (2:1 bis 2:2) und ist ein gutes Lösungsmittel für organische Stoffe.

Die Anforderungen sind ganz ähnlich denen, die an das Glycerin gestellt werden. Auch die Untersuchung erfolgt auf ähnliche Weise.

Nachweis. Nach Wolff¹⁾ gibt Glykol dieselben Farbreaktionen, wie sie von Denigès und Neuberg-Mandel (s. S. 77) für Glycerin angegeben sind, nur tritt bei einigermaßen reinem technischen Produkt der charakteristische Geruch der Akroleinprobe nicht auf. Bei der S. 77 beschriebenen Reaktion mit „R-Säure“ von Thomas und Micsa gibt Äthylenglykol einen blauen von einem gelben überlagerten Ring.

Die Bestimmung des Glykols erfolgt nach Müller²⁾ am besten nach dem Bichromatverfahren von Hehner-Steinfels (siehe S. 63).

Ein Unterschied vom Glycerin ergibt sich, soweit nicht Mischungen vorliegen, aus dem Brechungsindex und dem spez. Gew. Dabei entspricht der obengenannte Brechungsindex des reinen Glykols (1,4273) dem eines 70%igen Glycerins, das spez. Gew. von 1,109 dem eines 45%igen Glycerins (bei 25°).

Für die Ermittlung des Rein-(Wasser-)gehaltes genügt in der Regel die Feststellung des spez. Gewichts.

¹⁾ Chem.-Ztg. 41, 608 (1917).

²⁾ Ebenda 44, 513 (1920).

Nach einer Tabelle der Dynamit-Akt.-Ges. besitzt

Wasserfreies 99%iges	Glykol bei 20°/4°	ein spez. Gew. von	1,10955
99	"	"	1,1089
98	"	"	1,1081
97	"	"	1,1074
96	"	"	1,1067
95	"	"	1,1060
94	"	"	1,1052
93	"	"	1,1045
92	"	"	1,1038
91	"	"	1,1030
90	"	"	1,1023

 α -Chlorhydrin (Chlorpropylenglykol) (Mono-)Chlorhydrin,
 $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$. Mol.-Gew. 110,516

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dinitrochlorhydrins ist das Glycerin- α -Monochlorhydrin. Es wird durch Einwirkung von Salzsäure und anderen Chlorverbindungen auf Glycerin gewonnen und durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, wobei es von dem leichter flüchtigen Dichlorhydrin (spez. Gew. 1,333; Siedep. 174°) und dem schwerer flüchtigen Glycerin getrennt wird. Neben der α -Verbindung entsteht bei der Darstellung auch in geringen Mengen die β -Verbindung (Chlortrimethylenglykol), die sich jedoch nach Versuchen von Kast im Gegensatz zu den Angaben von Hanriot nicht durch Fraktionieren im Vakuum abtrennen läßt. Daß sie jedoch stets vorhanden ist, zeigt der wechselnde Erstarrungspunkt des aus dem technischen Chlorhydrin dargestellten Dinitrochlorhydrins; durch die Anwesenheit der β -Verbindung wird der Erstarrungspunkt erniedrigt. Ein Gehalt des technischen Chlorhydrins an β -Chlorhydrin ist aus diesem Grunde nicht unerwünscht, dagegen soll es möglichst frei von den anderen genannten Bestandteilen und frei von Salzsäure sein.

Eigenschaften. Das α -Chlorhydrin ist eine dem Glycerin ähnliche Flüssigkeit, jedoch etwas dünnflüssiger als dieses. Es besitzt einen sehr schwachen ätherartigen Geruch und ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. Es hat ein spez. Gew. von 1,327 (15°) und einen Siedep. von $132,5^\circ$ (bei 25 mm).

Untersuchung: Von der Reinheit überzeugt man sich durch eine Chlorbestimmung (Theorie = 32,09%), die folgendermaßen ausgeführt wird:

200 g des Chlorhydrins werden bei 30 bis 35 mm Druck auf 115° erhitzt, um Wasser und Dichlorhydrin zu entfernen. Vom Rückstand werden etwa 0,5 g genau abgewogen und mit 10 cm^3 einer 15%igen alkoholischen Kalilauge 15 Min. in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit 3 bis 4 cm^3



Archivo
Nacional
de Chile

Wasser versetzt, noch 2 Min. gekocht und nach erfolgter Neutralisation durch Salpetersäure mit n -Silbernitrat nach Volhard titriert. Aus dem so gefundenen Chlorgehalt wird das Chlorhydrin ($C_3H_7ClO_2$) berechnet. Der Rest wird als Glycerin bezeichnet.

Berry¹⁾ hält diese Methode für die Fabrikationskontrolle zu umständlich; er schlägt daher vor, den Gehalt aus dem Brechungsindex zu bestimmen, der für eine 20%ige wäßrige Lösung 1,3554, für eine 10%ige 1,3444 beträgt. Die Indizes sollen in linearer Beziehung zu der Konzentration stehen.

Der Nachweis erfolgt nach Taylor und Rinkenbach²⁾ durch Behandeln mit Lösungsmitteln, durch den Siedepunkt und Chlornachweis, den man dadurch führt, daß man einen Tropfen der Flüssigkeit auf metallisches Natrium tropft, das in einer eisernen Proberöhre gerade zum Schmelzen gebracht worden ist. Nach der Abkühlung fügt man einige cm^3 Alkohol und schließlich Wasser zu. In der Lösung kann man mit Silbernitrat das Chlor nachweisen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Reinheit der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist je nach ihrer Herkunft (ob aus Kokereien oder Gasanstalten gewonnen) verschieden. Durch geeignete Reinigungsverfahren, Destillation, alkalische Behandlung und Waschen mit konz. Schwefelsäure ist es dagegen möglich, die schädlichen Bestandteile, zu denen besonders die ungesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe (Olefine) und die Paraffine gehören, zu entfernen, so daß bei reinen Produkten keine wesentlichen Unterschiede mehr bestehen.

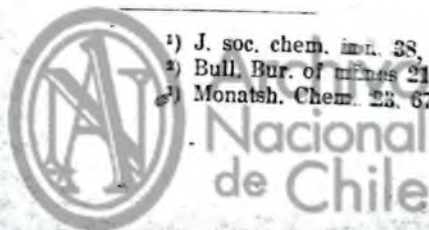
Zur schnellen Erkennung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe kann die von Lippmann und Pollak³⁾ angegebene Reaktion mit Schwefelsäure und Benzalchlorid dienen.

Man suspendiert den Kohlenwasserstoff in konz. Schwefelsäure und setzt unter Abkühlen einige Tropfen Benzalchlorid zu. Es entsteht dann bei Benzol und Toluol hellgelbe, bei Naphthalin fuchsinrote, bei Xylol orange-farbige, bei Pseudocumol und Cymol orangerote, bei Anthracen malachitgrüne, bei Phenanthren carminrote Färbung, die jedoch bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen schon durch die Schwefelsäure allein eintritt (s. die Schwefelsäureproben).

¹⁾ J. soc. chem. ind. 38, 145 T. (1919).

²⁾ Bull. Bur. of mines 219, 65 (1923).

³⁾ Monatsh. Chem. 23, 670 (1902).



Eine andere Reaktion wird von Hilpert und Wolf¹⁾ angegeben. Man löst dazu 0,1 g der Flüssigkeit in 1 bis 2 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff und versetzt tropfenweise mit einem Gemisch von 1 Vol. Antimonpentachlorid und 2 Vol. Tetrachlorkohlenstoff und erhält bei

thiophenfreiem Benzol gelbe bis gelbrote,
Handelsbenzol gelbe, sofort schmutziggelb werdende,
Naphthalin gelbbraune Färbung mit darauf folgendem dunkellila-farbigem Niederschlag,
Toluol, Xylol, Mesytilen, Cumol als Folge der vorhandenen Methylgruppen dunklere Rotfärbung.

Benzol, C_6H_6 . Mol.-Gew. 78,08

Das Benzol wird in der Regel in Form des Reinbenzols verwendet.

Eigenschaften. Es ist in diesem Zustand eine farblose, leicht bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,878 65 bei 20°. Der Brechungsexponent n_D ist 1,5014. Benzol siedet bei 80,4° und erstarrt bei +5,2° (Schmelzpunkt 5,58°). In Wasser ist es sehr wenig löslich (bei 23° 0,061 T. in 100 T.), wie es dieses auch nur sehr schwer löst (0,211 T. in 100 T.).

Anforderungen. Das Benzol soll wasserhell, farblos und von neutraler Reaktion sein. Bei der Destillation sollen vom Siedebeginn an 90% innerhalb von 0,6° C, 95% innerhalb von 0,8° übergehen. Nicht nitrierbare Kohlenwasserstoffe dürfen nicht in größerer Menge vorhanden sein. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen darf nicht größer sein, als einem Verbrauch von 0,5 g, bei strengeren Anforderungen 0,3 g Brom auf 100 cm^3 Benzol entspricht. Der Erstarrungspunkt soll nicht unter +5°, das spez. Gew. nicht unter 0,880 (15°) liegen.

Untersuchung: Erstarrungspunkt. Nach verschiedenen Angaben ist der Erstarrungspunkt der beste Maßstab für die Reinheit des Benzols. Man soll mit seiner Hilfe nicht nur die absolute Reinheit, sondern auch aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts und des spez. Gew. den Gehalt an den besonders in Frage kommenden Verunreinigungen (Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Toluol und Paraffin) ermitteln können. Die Bestimmung geschieht auf ähnliche Weise, wie bei Nitroglycerin (S. 264) angegeben.

Auch der Brechungsexponent kann zur Ermittlung der Reinheit des Benzols benutzt werden.

Nach Rosenbaum und Walton²⁾ kann der Wassergehalt nach Notevarp (s. S. 58) bestimmt werden.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 2215 (1913).

²⁾ J. am. chem. soc. 52, 3568 (1930).



Archivo
Nacional
de Chile

Siedepunkt. Zur Bestimmung des Siedepunkts verwendet man am besten den von Krämer und Spilker beschriebenen Destillationsapparat. Als Thermometer wird ein in $\frac{1}{10}$ -Grade eingeteiltes benutzt, als Korrektur wird nach den Versuchen von Lenders zwischen 720 und 780 mm für jeden Millimeter Abweichung vom normalen Barometerstand $0,043^\circ$ in Anrechnung gebracht.

Statt der kupfernen Destillationsblase kann auch ein Glaskolben von bestimmten Abmessungen verwendet werden, wobei der Beginn des Siedens und die siedende Flüssigkeit besser beobachtet werden können. Ferner wird vielfach als Anfangstemperatur der Augenblick angesehen, in dem nicht der erste, sondern der fünfte Tropfen aus dem Kühlrohr in die Vorlage übergeht, als Endtemperatur diejenige, bei der Dämpfe (Nebel) im Kolben auftreten. Der Spielraum von 5 Tropfen beim Siedebeginn ist deshalb erforderlich, um den Einfluß des geringen Feuchtigkeitsgehalts auf den Siedepunkt auszuschalten.

Auf ungesättigte und verharzende Stoffe prüft man mit der Schwefelsäureprobe von Smith¹⁾. Die Färbungen kann man nach Krämer und Spilker mit Lösungen von 0,5 bis 3 g Kaliumbichromat in 1150^oiger Schwefelsäure vergleichen.

Eine weitere Prüfung auf diese Bestandteile bildet die Titration mit einer n/10-Kaliumbromid-Bromatlösung in der von Krämer und Spilker verbesserten Form:

Bromierungsprobe. 5 cm³ Benzol werden mittels einer Pipette in ein Stöpselglas von etwa 50 cm³ Inhalt gebracht. Man fügt 10 cm³ 20^oige Schwefelsäure zu und läßt aus einer Bürette möglichst schnell so viel n/10-Kaliumbromat-Bromidlösung (9,9167 g KBr + 2,7833 g KBrO₃ im Liter) zufließen, als nach 5 Min. langem ununterbrochenem Schütteln noch verbraucht wird.

Bei der Vornahme der Prüfung ist die Einwirkung von Licht zu vermeiden. Nach dem Schütteln läßt man noch $\frac{1}{2}$ Min. stehen. Den Endpunkt der Reaktion stellt man durch Tüpfeln auf frisch vorbereitetem Jodzinkstärkepapier (Blaufärbung) fest.

Bei dieser Methode zeigt das obenauf schwimmende Öl eine mehr oder weniger orangerote Färbung, was eine gewisse Ungenauigkeit mit sich bringt. Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron hat daher eine Titrationmethode ausgearbeitet, die folgendermaßen ausgeführt wird:

10 cm³ Benzol und 20 cm³ Schwefelsäure (20^o%) werden in eine Glasstöpselflasche von etwa 75 cm³ Inhalt gebracht. Dann fügt man die durch die Vorprobe ermittelte ungefähre Menge n/10-Kaliumbromid-Bromatlösung zu, schüttelt 5 Min. lang um und läßt nach dem Schütteln $\frac{1}{2}$ Min. stehen,

¹⁾ Chem.-Ztg. 23, 224 (1899).

wobei die Einwirkung des Lichtes zu vermeiden ist. Man setzt dann 0,5 g Jodkalium zu und schüttelt kräftig um. Die dem Brom äquivalente Menge abgeschiedenen Jods löst sich im Benzol mit rotvioletter Farbe. Man gibt nun so lange n/10-Natriumthiosulfatlösung zu, bis die Probe nach kräftigem Umschütteln farblos geworden ist. Die bis zur Farblosigkeit verbrauchten cm³ Thiosulfatlösung sind von den verbrauchten cm³ Kaliumbromid-Bromatlösung abzuziehen.

Diese Methode verdient insofern den Vorzug vor der oben angegebenen, als hierbei der wirkliche Verbrauch an Brom ermittelt wird. Auch braucht man bei der Zugabe der Bromlösung nicht so vorsichtig zu verfahren als bei der Methode von Krämer und Spilker.

Paraffine. a) Nitrierprobe. Den Gehalt an nicht nitrierbaren Paraffin-Kohlenwasserstoffen ermittelt man auch heute noch in der Sprengstoffindustrie mit Hilfe der Nitrierprobe, wobei sich zugleich das Verhalten beim Nitrieren erkennen läßt. Diese Prüfung wird folgendermaßen ausgeführt:

500 g Benzol werden mit 1250 g Nitriersäure aus gleichen Teilen Schwefelsäure (etwa 96%) und Salpetersäure (78%) bei einer 10^o nicht übersteigenden Temperatur nitriert. Die Nitrierung wird in einem Rundkolben vorgenommen, durch dessen Stopfen ein Thermometer, ein Rührer, ein Tropftrichter und ein Rückflußkühler hindurchgehen. Tropftrichter und Kühler dürfen nicht in die Flüssigkeit eintauchen. Die Säure darf nur tropfenweise unter sehr kräftigem Rühren zugegeben werden, und es ist durch Kühlen in Eiswasser darauf zu achten, daß die Temperatur 10^o nicht übersteigt. Ist alle Säure eingetragen, so wird noch eine Stunde lang weiter gerührt. Nach dem Nitrieren wird die abgeschiedene Säure abgezogen und das rohe Nitrierprodukt alkalisch gemacht (unter Zusatz von 500 cm³ Wasser). Die Gesamtmenge wird in einem schwachen Wasserdampfstrom so lange der Destillation unterworfen, bis das übergehende Öl im Wasser untersinkt. Das Öl wird vom Destillatwasser geschieden, und in einem graduierten Zylinder mit derselben Nitriersäure erschöpfend behandelt. Die oberste der drei Schichten stellt das Unnitrierbare dar, das unter Berücksichtigung des spez. Gew. (Mittel 0,73) auf Gewichtsprozente umgerechnet wird.

b) Sulfonierungsprobe. An Stelle der Nitrierprobe wird von mancher Seite die Sulfonierungsprobe von Krämer und Spilker vorgezogen:

200 g Benzol werden dreimal mit je 500 g 20^oiger rauch. Schwefelsäure unter Vermeidung der Erwärmung in Scheidetrichter eine Viertelstunde lang geschüttelt, worauf man jedesmal zwei Stunden absitzen läßt. Das zuletzt obenauf schwimmende Öl wird abgetrennt und die vereinigte Säure (1500 g) auf die gleiche Menge zerkleinertes Eis, das sich in einem 31-Kolben befindet, so langsam aufgegossen, daß die Tempe-



Archivo
Nacional
de Chile

ratur nicht über 40° steigt. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit destilliert man das Öl und etwa 50 cm³ Wasser ab und vereinigt das Öl mit der Hauptmenge. Dann wird wiederum mit 30 g rauch. Schwefelsäure geschüttelt und dies so oft wiederholt, bis keine Volumabnahme mehr stattfindet. Der Rest stellt die Menge der unsulfurierten Bestandteile, Paraffine, Naphthene, Schwefelkohlenstoff dar.

Schwefelverbindungen. Schwefel ist im Reinbenzol hauptsächlich in Form von Thiophen (Siedep. 84°), weniger als Schwefelkohlenstoff, der sich aber im Rohbenzol in größerer Menge (1,5%) findet, vorhanden.

Das Thiophen geht beim Nitrieren in die entsprechenden Nitroverbindungen über, und kann nach V. Meyer durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure entfernt werden. Der Nachweis geschieht nach Liebermann durch die beim Schütteln mit einer filtrierten Lösung von Kaliumnitrit in konz. Schwefelsäure und etwas Wasser eintretenden Grün- und Blaufärbung.

Diese Prüfung ist nach Schwalbe jedoch weniger genau als die „Indopheninreaktion“ von V. Meyer, Blaufärbung mit Isatin und konz. Schwefelsäure.

Man führt die Reaktion in einer Porzellanschale aus, in die man etwas Isatin und einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure bringt und dann das Benzol überschichtet. Beim Stehen in der bedeckten Schale tritt mehr oder weniger starke Färbung auf, die bei Thiophen reinblau ist. Nach Bauer ist die Färbung bei reiner konz. Schwefelsäure grün und wird durch vorsichtigen Zusatz von etwas Eisenchlorid blau.

Noch schärfer als die Isatinreaktion soll nach Prokunin und Ushkow¹⁾ die Prüfung mit Schwefelsäure sein, die etwas selenige Säure enthält (Blaufärbung).

Zur quantitativen Bestimmung schlägt Denigès²⁾ Ausfällen des Thiophens mit einer Lösung von Mercurisulfat in verd. Schwefelsäure und Titrieren der abfiltrierten Lösung mit n/10-Silbernitrat vor. Schwalbe³⁾ hält jedoch diese Methode, ebenso wie diejenige von Dimroth⁴⁾, Ausfällen mit Quecksilberazetat in der Siedehitze, für ungenau und empfiehlt eine kolorimetrische Methode, die auf der Indopheninreaktion beruht. V. Meyer⁵⁾ hat die Bestimmung im Benzol als Schwefelsäure durch Oxydation mit rauch. Salpetersäure und (nach Entfernung des Nitrobenzols) durch Schmelzen des Trockenrückstands mit Soda und Salpeter vorgenommen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 38, 332 (1914).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 15, 1064 (1896).

³⁾ Chem.-Ztg. 29, 895 (1905).

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2035 (1902).

⁵⁾ Ebenda 16, 1474 (1883).

Über die Bestimmung des Gesamtschwefels vgl. die Angaben von Schwalbe¹⁾, Ellerton²⁾, Schenk³⁾, Bradbury und Owen⁴⁾.

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs wird heute allgemein nach der Xanthogenatreaktion von Luck, die folgendermaßen ausgeführt wird, vorgenommen:

50 g Benzol werden mit der gleichen Menge alkoholischer Kalilauge (11 g Kaliumhydroxyd, 90 g abs. Alkohol) gemischt und einige Stunden stehengelassen. Dann wird mit 100 cm³ Wasser ausgeschüttelt, das Benzol von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Das Washwasser wird mit dem Wasserauszug vereinigt und in dieser verdünnten Lauge das darin enthaltene Kaliumxanthogenat titrimetrisch mit einer Kupferlösung bestimmt, die 12,475 g CuSO₄ · 5 H₂O im Liter enthält. Vor dem Titrieren neutralisiert man mit Essigsäure. Den Endpunkt bestimmt man durch Tüpfeln mit Ferrocyankaliumlösung auf Filtrierpapier, bis an der Berührungsstelle der beiden Tropfen eine rote Färbung entsteht. Kurz vor dem Endpunkt der Reaktion ballt sich der anfangs fein verteilte Niederschlag zusammen. 1 cm³ Kupfersulfatlösung entspricht 0,0076 g Schwefelkohlenstoff.

Der Nachweis des Schwefelkohlenstoffs wird nach Liebermann und Seyewetz⁵⁾ mit Phenylhydrazin vorgenommen, das bei Zusatz von 4 bis 5 Tropfen zu 10 cm³ Benzol und Umschütteln nach 1 bis 1½ Stunden einen Niederschlag von phenylsulfocarbazin-saurem Phenylhydrazin gibt.

Schneller führt nach Votoček und Potměšil⁶⁾ die Hofmannsche Reaktion mit Anilin zum Ziel, wobei sich Diphenylsulfoharnstoff und Schwefelwasserstoff oder in alkalischer Lösung Alkalisulfid bildet, das mit Nitroprussidnatrium leicht nachgewiesen werden kann.

Ein Gehalt an Alkohol und Azeton kann nach Pritzker und Jungkuntz⁷⁾ an der Refraktionszahl erkannt und nach der Methode von Wolff (s. S. 332) oder nach Schwarz⁸⁾ durch Ausschütteln mit Kochsalzlösung nach Zusatz von Spindelöl (zur Vermeidung der Emulsion) und Abdestillieren der Salzlösung bestimmt werden.

¹⁾ Z. Farben- u. Textilchem. 4, 113 (1905).

²⁾ J. soc. chem. ind. 31, 10 (1912).

³⁾ Chem.-Ztg. 38, 83 (1914).

⁴⁾ Chem. News 111, 39 (1915).

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 788 (1891).

⁶⁾ Veštník král. česk. spol. nauk. 26 (1901), nach Chem.-Ztg. Rep. 25, 275 (1901).

⁷⁾ Chem.-Ztg. 48, 455 (1924).

⁸⁾ Ebenda 47, 462 (1923).





Archivo
Nacional
de Chile

Einen Gehalt von Toluol soll man nach Raikow und Ürkewitsch¹⁾ mit Hilfe von gepulvertem Ätznatron nach dem Nitrieren zu Nitrobenzol bzw. -toluol und Auflösen des Nitroproduktes in Gasolin, wobei Nitrotoluol eine gelbbraune Färbung liefert, feststellen können.

Über einen Analysengang zur Bestimmung der Verunreinigungen von Toluol, Paraffin, Schwefelkohlenstoff mit Hilfe von Destillation, spez. Gew. und Xanthogenatprobe vgl. die Angaben von Spielmann u. a.²⁾

Für die Betriebskontrolle von Benzol und auch Toluol auf Reinheit empfiehlt Karpinsky³⁾ das Refraktometer und gibt Beispiele für die reinen Stoffe und Gemische.

Toluol, C₆H₅.CH₃. Mol.-Gew. 92,10

Toluol findet als Rohstoff zur Herstellung der Nitrotoluole ausgedehnte Verwendung.

Eigenschaften. Es ist, wie das Benzol, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Der Siedepunkt ist 110,31°, der Erstarrungspunkt — 94°, das spez. Gew. 0,8659 (20/4°). Der Brechungsindex ist 1,4992. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, mischbar mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff usw., löslich in konz. Schwefelsäure bei längerem Schütteln und namentlich in der Wärme, leichter in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Sulfosäuren. Verd. Salpetersäure (bis 1,42 spez. Gew.) wirkt in der Kälte nicht auf Toluol, durch rauchende Salpetersäure wird es jedoch leicht nitriert.

Anforderungen. Das Toluol ist im Handel im reinen Zustand leicht zu erhalten. Man stellt daher aus diesem Grunde und weil die Kriegserfahrungen gezeigt haben, daß die Nitrierung bei den großen Mengen, starken Säuren und hohen Temperaturen keineswegs so ungefährlich ist, wie man früher annahm, besonders strenge Anforderungen.

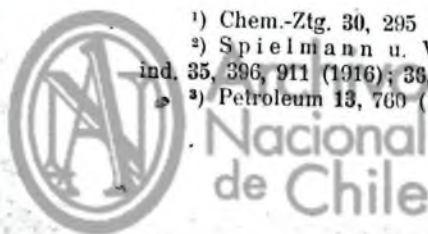
Das Toluol soll vor allem wasserhell und farblos sein. Bei der Destillation sollen vom Siedebeginn an 90% innerhalb von 0,6°, 93% innerhalb 0,8°, bei schärferen Anforderungen 95% innerhalb von 0,6° übergehen.

Konz. Schwefelsäure soll sich beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Toluol in der Kälte nur wenig färben; in der Wärme

¹⁾ Chem.-Ztg. 30, 295 (1906).

²⁾ Spielmann u. Wheeler, Jones u. Petrie, J. soc. chem. ind. 35, 396, 911 (1916); 33, 831 (1917).

³⁾ Petroleum 13, 760 (1918).



Nacional
de Chile

180

soll vollständige Lösung eintreten. Nicht sulfurierbare und nicht nitrierbare Kohlenwasserstoffe dürfen nur in ganz geringer Menge (bei weniger strengen Anforderungen 1,5, bei strengeren 0,2%) vorhanden sein.

Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen darf nicht größer sein, als einem Verbrauch von 0,25 g Brom auf 100 cm³ Toluol entspricht. Das spez. Gew. darf nicht niedriger sein als 0,870 (15°). Das Toluol soll ferner frei von organischen Säuren und Sulfosäuren sein und daher neutrale Reaktion zeigen. Manchmal wird auch verlangt, daß beim Schütteln von 90 cm³ Toluol mit 10 cm³ Salpetersäure (1,44) nur Rotfärbung und keine grüne oder schwarze Farbe oder sonstige Veränderung auftritt.

Untersuchung. Die Untersuchung des Toluols wird in ähnlicher Weise wie beim Benzol vorgenommen. Im besonderen ist noch folgendes zu bemerken:

Bei der **Nitrierprobe** soll man nach Häussermann mindestens 1 kg Toluol verwenden, doch empfiehlt es sich, namentlich bei niederem spez. Gew., einen Vorversuch mit kleineren Mengen anzustellen. Häufig nimmt man auch im Fabrikbetrieb eine Probenitrierung zu Trinitrotoluol zur Ermittlung der Ausbeute vor.

Die **Sulfonierung** zur Bestimmung der Paraffine führt Evans¹⁾ folgendermaßen aus:

Etwa 50 cm³ Toluol werden auf 0,5 cm³ genau gemessen und auf 150 cm³ 98%ige Schwefelsäure (aus 100 g 20%igem Oleum und 400 g konz. Schwefelsäure von 96,4%), die sich in einem 250 cm³ enthaltenden graduierten Schüttelzylinder befinden, aufgegossen. Man schüttelt dann vorsichtig (die Temperatur soll nicht über 45° steigen) und lüftet dabei den Stopfen öfters zum Druckausgleich. Nach 5 Min. langem Stehenlassen wird durch heftiges Schütteln während 3 bis 4 Min. die Sulfonierung beendet. Man bringt dann den Inhalt des Zylinders in einen Scheidetrichter, dessen Hals verlängert und auf 0,01 cm³ genau graduiert und dessen Ablauf mittels Schlauches mit einem Quecksilberbehälter verbunden ist. Die Säure wird mit Hilfe des Quecksilbers bis zum Anfang des graduierten Halses gedrückt, und nach 2 bis 3 Stunden wird das Volumen des abgeschiedenen Paraffins abgelesen. Als Korrektur für die Löslichkeit sind 0,60% hinzuzufügen.

Neben der Sulfonierung wird das spez. Gew. bestimmt. Es geschieht dies mit einem Pyknometer von 2 cm³ Inhalt bei einer Temperatur von 15,5°. Das spez. Gew. des bei der Sulfonierung abgeschiedenen Paraffins ist 0,73539. Da aber noch andere Stoffe mit niedrigerer Dichte als reines Toluol zugegen sind, deren Menge von dem Paraffingehalt abhängig ist, kann dieser

¹⁾ J. soc. chem. ind. 38, T. 402 (1919).



Archivo
Nacional
de Chile

Wert nicht zur Berechnung des Gehaltes an Paraffin genommen werden, da er zu hohe Werte gibt. Es muß daher das gefundene spez. Gew. mit 0,979 multipliziert werden.

Die Bestimmung von Paraffinen im Handelstoluol wurde nach Lewis¹⁾ während des Krieges an verschiedenen Stellen in der Weise ausgeführt, daß der Paraffingehalt im Mononitrotoluol festgestellt und dann auf das ursprüngliche Toluol berechnet wurde. 11 Mononitrotoluol wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und der unter 160° übergehende Anteil, der eine geringe Menge Mononitrotoluol neben dem gesamten unnitrierten Toluol und den Paraffinen enthielt, aufgefangen. Durch Extraktion mit 90%iger Schwefelsäure wurde das Nitrotoluol, durch Sulfonieren mit 20%igem Oleum und darauffolgendem Ausziehen der Sulfosäure mit 90%iger Schwefelsäure das Toluol entfernt; der Rückstand bestand aus Paraffinen, deren Gewicht unter Addition einer Korrektur für die Löslichkeit festgestellt wurde.

Diese Methode vermeidet die Sulfonierung einer großen Menge Toluol. Durch Wägung vor und nach der Sulfonierung kann ebenfalls das unnitrierte Toluol bestimmt werden.

Hierzu bemerkt Colman²⁾, daß die von Lewis beschriebene Methode wohl ziemlich genau den Gehalt an wirklichen Paraffinen der Reihe $C_n H_{2n+2}$ angebe, nicht aber den Gesamtgehalt an gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen in dem ursprünglichen Toluol. Diese bestehen nicht nur aus reinen Paraffinen, sondern zu einem beträchtlichen Teil auch aus Cycloparaffinen, die sowohl bei der Nitrierung als auch bei der Behandlung mit 20%igem Oleum angegriffen und zerstört werden.

An Stelle des Thiophens findet sich im Toluol das Thiotolen (Methylthiophen), das bei der Indopheninreaktion schwach rötlich-blaue Färbung gibt. Auf die Anwesenheit von Thiotolen ist auch die Reaktion von Laubenhimer mit Phenanthrenchinon in Eisessig und konz. Schwefelsäure zurückzuführen, wobei eine blaugüne, beim Ausziehen mit Äther rotviolette Färbung entsteht.

Orton und Jones³⁾ ermitteln die Reinheit des Toluols aus der kritischen Lösungstemperatur beim Vermischen mit wäßriger Essigsäure, ein Verfahren, das Lumsden⁴⁾ für zu umständlich hält und demgemäß Nitrierung mit Kalisalpeter und Schwefelsäure und Bestimmung der überschüssigen Nitriersäure mit dem Nitrometer und Wägen des festen Nitriergutes vorschlägt.

¹⁾ J. soc. chem. ind. 39, T. 50 (1920).

²⁾ Ebenda 39, T. 50 (1920).

³⁾ J. chem. soc. 115, 1055 (1919).

⁴⁾ Ebenda 115, 1366 (1919).



Nacional
de Chile

Northall-Laurie¹⁾ benutzt zur Bestimmung von Toluol in Handelstoluol den Siedepunktunterschied zwischen drei beim Abdestillieren erhaltenen Fraktionen.

Über die Betriebskontrolle mit dem Refraktometer s. S. 354.

Benzol weist Trifonow²⁾ mit „Persalpetersäure“ nach, die er durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf eine angesäuerte Nitritlösung herstellt. Bei Anwesenheit von Benzol tritt eine Gelbfärbung auf, die bei Zusatz von Alkali dunkelrot wird.

Xylol und Solventnaphtha

Xylol und Solventnaphtha („Lösungsbenzol“) I und II stellen die aufeinanderfolgenden höher siedenden Bestandteile der Leichtöle („Benzole“) dar.

Da es sich beim Xylol um drei Isomere, bei der Solventnaphtha um verschiedenartige Gemische handelt, die nicht in sehr großen Mengen verarbeitet werden, werden an ihre Reinheit nicht die gleich strengen Anforderungen gestellt wie an Reibenzol und -toluol.

Anforderungen. Das Xylol soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein und (in Österreich) ein spez. Gew. von 0,867 bis 0,869 haben. Bei der Schwefelsäureprobe soll die Gelbfärbung nicht stärker sein, als einer Lösung von 1 g Bichromat in 11 50%iger Schwefelsäure entspricht. Der Bromverbrauch soll nicht über 1 g auf 100 cm³ steigen. Bei der Destillation sollen mindestens 90% zwischen 136 und 140°, der Rest darüber übergehen. Bei noch reinerem Xylol wird verlangt, daß bis 142° 95% übergehen.

Bei unreinerem Produkt kann der Bromverbrauch bis 2,5 g und der Siedepunkt von 90% der Flüssigkeit zwischen 120 und 145° liegen.

Der Brechungsindex beträgt 1,484.

Die Untersuchung erfolgt wie bei Benzol.

Nach Marshall³⁾ enthält das gewöhnliche Handelsxylol etwa 60 bis 70% m-Xylol vom Siedepunkt 139° und Erstarrungspunkt -54°, 20 bis 25% p-Xylol vom Siedepunkt 138°, Schmelzpunkt 15° und Erstarrungspunkt +13°, sowie 10 bis 15% o-Xylol vom Siedepunkt 142° und Erstarrungspunkt -28°; außerdem bis zu 10% Äthylbenzol, neben kleinen Mengen Paraffinen und Naphthenen. Welche Zusammensetzung die günstigste ist, hängt von der Art der Verwendung des nitrierten Produktes ab. Man hat also in erster Linie eine Nitrierprobe auszuführen.

¹⁾ The Analyst 40, 384 (1915).

²⁾ Z. anorg. Chem. 121, 136 (1922).

³⁾ J. ind. eng. chem. 12, 248 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile

Für die analytische Trennung der drei isomeren Xylole sind verschiedene Methoden angegeben worden, von denen diejenige von R e u t e r¹⁾ die bequemste ist. Sie beruht auf der einseitigen Bildung der m-Xyloisulfosäure mit 80%iger Schwefelsäure. Sulfurieren des rückständigen Gemisches von o- und p-Xylol und Auskristallisieren lassen der p-Xyloisulfosäure.

Die Indopheninreaktion (s. S. 352) auf Thiophen ergibt rotviolette Färbung. Benzol soll man mit der S. 357 beschriebenen Reaktion von T r i f o n o w nachweisen können.

Bei der **Solventnaphtha I** soll das spez. Gew. bei 0,875, die Siedegrenze für 90% bei 160° liegen, während für **Solventnaphtha II** als spez. Gew. 0,880 bis 0,910 und als Siedegrenze für 90% bei 175° verlangt werden.

Die Solventnaphtha enthält neben Xylol die Trimethylbenzole, Pseudocumol und Mesytilen.

Dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ Mol.-Gew. 121,14

Eigenschaften. Das Dimethylanilin, der Hauptrohstoff für die Herstellung des Tetranitromethylanilins („Tetryls“), ist eine klare, gelbe bis bräunliche, im reinsten Zustand farblose Flüssigkeit, die bei 193,5° siedet und ein spez. Gew. von 0,9553 hat. Das Brechungsvermögen n_D ist 1,58873, der Erstarrungspunkt ist 1,96°.

Nach Jones²⁾ liegt der Schmelzpunkt des Dimethylanilins bei 2,07°, der Schmelzpunkt des mit Wasser gesättigten Produktes bei 1,76°, die kryoskopische Konstante bei 5,53°. Aus diesen Werten und dem gefundenen Gefrierpunkt wird der Gehalt an Verunreinigungen berechnet. Als solche kommen außer Wasser, Anilin, Monomethylanilin und Nitrobenzol die Toluidine und ihre Methyl-derivate sowie Aminothiophene in Betracht, die alle bei 200° siedend und ein dem Monomethylanilin naheliegendes Molekulargewicht haben.

Das Dimethylanilin soll sich in Alkohol klar lösen und bei der Destillation sollen 95% innerhalb 191 bis 192° übergehen. Nach D e s v e r g n e s destillieren bei einem guten Produkt 98% zwischen 191 und 193°. Anilin soll in nennenswerter Menge nicht vorhanden sein.

Untersuchung. Zur Kennzeichnung gibt es verschiedene Reaktionen. Oxydationsmittel (Jod, Kaliumchlorat, Kupferchlorid und -sulfat) führen Dimethylanilin in violette Farbstoffe über. Mit s-Trinitrobenzol bilden sich nach H e p p³⁾ in Alkohol schwer lösliche dunkelviolette Nadeln.

¹⁾ Chem.-Ztg. 13, 830 u. 850 (1889).

²⁾ J. soc. dyers & colour. 35, 43 (1919).

³⁾ Ann. 215, 358 (1882).

Monomethylanilin, das bis zu einem Betrag von 5% vorhanden sein kann, ist bei der Herstellung von „Tetryl“ nicht schädlich. Es ist aber besser, ein einheitliches Produkt zu verwenden.

Zum Nachweis der beiden Stoffe nebeneinander können nach E m d e¹⁾ deren Platinsalze benutzt werden; zum Nachweis von Anilin ein beim Versetzen einer ätherischen Lösung (1:2) mit Schwefelsäure auftretender kristallinischer Niederschlag, sowie die Chlorkalkreaktion (s. S. 271).

Die Bestimmung von Anilin, Mono- und Dimethylanilin geschieht mit der Methode von R e v e r d i n und d e l a H a r p e²⁾, bei der Anilin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und Titrieren mit R-Salzlösung (β -naphtholdisulfonsaures Natrium), Monomethylanilin durch Azetylieren mit Essigsäureanhydrid und Zurücktitrieren bestimmt wird. In der Regel genügt schon die Feststellung der bei dieser Azetylierung auftretenden Temperaturerhöhung zur Beurteilung der Verunreinigungen.

Nach Jones und Lee³⁾ verfährt man bei der Titration derart, daß man eine Probe abwägt, von welcher der zehnte Teil etwa 40 cm³ n/10-Natriumnitritlösung verbraucht. Diese Menge löst man in einem 500-cm³-Kolben mit 5%iger Salzsäure und füllt bis zur Marke auf. Von dieser Lösung werden 50 cm³ auf 300 cm³ verdünnt, dann gibt man 25 cm³ konz. Salzsäure zu und kühlt auf 0° ab. Nach weiterer Zugabe von Eisstückchen versetzt man unter Rühren mit 50 cm³ n/10-Natriumnitritlösung und mit 10 cm³ nitritfreier Salpetersäure, läßt eine halbe Stunde unter gelegentlichem Rühren stehen und titriert mit n/10-p-Nitroanilinlösung.

Naphthalin, $C_{10}H_8$ Mol.-Gew. 128,11

Naphthalin findet nicht nur als Rohstoff bei der Herstellung der Nitronaphthaline, sondern auch als Sprengstoffzusatz und in der Zelluloidindustrie als Kampferersatzstoff Verwendung.

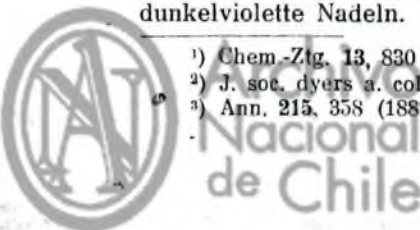
Eigenschaften. Es bildet monokline weiße Kristalle und besitzt einen besonderen Geruch. Der Erstarrungspunkt ist 79,8°, der Schmelzpunkt 80,06°, der Siedepunkt 218°; das spez. Gew. ist 1,145. Es sublimiert bereits bei gewöhnlicher Temperatur und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen, in Wasser ist es unlöslich, es löst sich aber leicht in Benzin, Benzol, Toluol, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Paraffinöl, Phenolen und Essigsäure. Mit Pikrinsäure bildet es eine bei 149° schmelzende Verbindung.

Anforderungen. Naphthalin soll von rein weißem Aussehen sein und einen Erstarrungspunkt von 79,6° haben. In Österreich soll

¹⁾ Arch. Pharm. 247, 77 (1909).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 2, 482 (1889).

³⁾ J. ind. eng. chem. 16, 948 (1924).





Archivo
Nacional
de Chile

die Feuchtigkeit nicht über 0,3%, der Erstarrungspunkt nicht weniger als 79°, das Benzolunlösliche nicht über 0,25%, die Asche nicht mehr als 0,2% betragen. Ferner soll es sich mit Schwefelsäure nur schwach rot färben. Beim Ausschütteln oder Kochen mit Wasser (1:10) soll das Wasser keine saure Reaktion annehmen. (Bei Anwesenheit von Säure ist mit n/10-Natronlauge zu titrieren.) Es muß, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, innerhalb eines Grades destillieren. In Benzin soll es sich zu einer wasserhellen, nicht gefärbten Flüssigkeit lösen. Die durch Sulfurieren erhaltene Monosulfosäure soll nicht grau gefärbt, das Natriumsalz derselben rein weiß sein. Beim ein- bis zweistündigen Stehen über reiner konz. Salpetersäure unter einer Glasglocke soll es farblos bleiben. (Bei längerem Stehen färbt sich auch das reinste Naphthalin infolge Bildung von Nitroprodukten gelb.)

Untersuchung. Wasser bestimmt man in Österreich durch Lösen in der gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Toluols, wobei eine Trübung nicht eintreten darf.

Den **Erstarrungspunkt** ermittelt man auf übliche Weise (siehe S. 153); nach Köhler verwendet man dabei den Shukoffschen¹⁾, nach österreichischer Vorschrift den Beckmannschen Apparat.

Zur Ausführung der **Schwefelsäureprobe** bringt man in Österreich in ein Reagenzglas 3 bis 4 g reinste salpetersäurefreie Schwefelsäure von 96%, setzt das halbe Volumen Naphthalin zu und erwärmt im Wasserbad bis zur Lösung.

Die Bestimmung des **Phenols** geschieht durch Ausziehen mit Natronlauge, Ansäuern mit Salzsäure nach dem Filtrieren und Behandeln mit Brom als Tribromphenol (s. S. 363).

Schwefelverbindungen enthält das Naphthalin in Form von Thionaphthen, das sich sehr schwierig und nicht auf einfachem Wege nachweisen läßt.

Zur Bestimmung von **Kolophonium** im Naphthalin hat Hordurek²⁾ eine Methode angegeben, die auf einer Blaufärbung von geschmolzenem Naphthalin mit konz. Schwefelsäure beruht.

Der **Nachweis** des Naphthalins gelingt leicht durch Überdestillieren oder Sublimieren und an seinem charakteristischen Geruch; nach Vohl³⁾ durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Auswaschen des Nitroproduktes und Behandeln desselben mit einem siedenden Gemisch von gleichen Teilen Schwefelkalium und Ätzkali.

¹⁾ Chem.-Ztg. 25, 1111 (1901).

²⁾ Österr. Chem.-Ztg. 5, 555 (1902).

³⁾ J. prakt. Chem. 102, 29 (1867).

Nacional
de Chile

Es soll dann eine rotviolette Lösung entstehen. Diese Methode ist aber nach Köhler wenig zuverlässig.

Die **Bestimmung** kann mit Hilfe seiner schwer löslichen Pikrinsäureverbindung vorgenommen werden (s. S. 295).

Eine weitere Methode von Calcott, English und Downing¹⁾ beruht auf der Beobachtung, daß Naphthalin in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durch Oxydationsmittel zu Phthalsäure und Naphthalinsulfosäure zu Sulfophthalsäure oxydiert wird. Man führt demnach das Naphthalin in Naphthalinsulfosäure über, oxydiert mit überschüssiger Vanadinsäure und titriert mit Kaliumpermananat zurück.

Phenol (Karbolsäure), C₆H₅OH. Mol.-Gew. 94,08

Auch das Phenol, der Rohstoff für die Pikrinsäure, ist leicht in reinem Zustand zu erhalten, doch enthält es immer etwas Wasser, außerdem aber auch Kresol, die beide den Schmelzpunkt stark erniedrigen.

Eigenschaften. Der Schmelzpunkt des reinsten wasserfreien Phenols, das auf synthetischem Wege hergestellt wird, ist 40,9 bis 41°. Der Erstarrungspunkt liegt bei 40,5 bis 40,8°. Nach dem Gefrierpunktsdiagramm von Phenol-Wassergemischen bildet Phenol ein definiertes Hydrat, 2 C₆H₅.OH.H₂O, das bei 15,9° schmilzt und Eutektika mit wasserfreiem Phenol und mit Eis bildet. Die reinste Teerkarbolsäure des Handels hat einen Schmelzpunkt von etwa 39,5°. Für die Darstellung der Pikrinsäure genügt dieses Produkt, doch wird von manchen Fabriken das aus Benzolsulfosäure durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhaltene synthetische Phenol mit einem Schmelzpunkt von 40,5° vorgezogen, da der Salpetersäureverlust beim Nitrieren geringer und die Gewähr für die Reinheit der daraus hergestellten Pikrinsäure größer ist.

Im reinen Zustand hat das Phenol die Form farbloser langer rhombischer Kristalle. Es siedet bei 180,5°. Das niedriger schmelzende, unreinere Phenol hat einen höheren Siedepunkt.

Der Brechungsindex ist $[n]_D = 1,542$. Im geschmolzenen Zustand ist es eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Das spez. Gew. beträgt 1,066 (15°). Phenol ist hygroskopisch und zerfließt an der Luft. Bei 15° ist es in 9,7 T. Wasser löslich. 5 T. Phenol lösen ihrerseits 1 T. Wasser auf. Die wäßrige Lösung ist gegen Lackmus neutral. Bei höherer Temperatur (84°) mischt es sich in jedem Verhältnis mit Wasser. Es mischt sich mit den meisten organischen Lösungsmitteln. In kaltem Benzin löst sich Phenol nach Pilcher

¹⁾ J. ind. eng. chem. 16, 27 u. 1190 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

in 20 bis 21 T.; ferner in 8 bis 9 T. Petroleum, 40 bis 50 T. Vaselineöl und 23 bis 24 T. festem Vaseline. Es ist leicht löslich in Kali- und Natronlauge, schwer in wäßrigem Ammoniak, fast unlöslich in kohlensauren Alkalien. Beim Stehen nimmt auch das reinste Phenol infolge eines Oxydationsprozesses meist eine rötliche Farbe an.

Wäßrige Phenollösungen färben sich mit Eisenchlorid unter Bildung von Ferrisalz violett.

Mit Bromwasser entsteht ein gelblichweißer Niederschlag von Tribromphenol. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, bildet Phenol einen roten Farbstoff (Rosolsäure).

Anforderungen. Besondere Anforderungen, außer derjenigen, daß der Schmelzpunkt nicht unter 39,5° C liegen soll, werden im allgemeinen nicht gestellt.

Untersuchung. Für die Prüfung auf Reinheit sind der Schmelz- oder Erstarrungspunkt, die Klarlöslichkeit in 10%iger Natronlauge und in Wasser (1 : 15) (Kresole), die Farbe und der Geruch, der bei Anwesenheit von Schwefelverbindungen sehr unangenehm ist, maßgebend. Beim Verdampfen auf dem Wasserbad darf nicht mehr als 0,1% Rückstand hinterbleiben.

Schmelz- und Erstarrungspunkt. Die Bestimmung wird wie bei Paraffin (s. S. 386) vorgenommen. Wegen seiner Hygroskopizität ist das Phenol vor Feuchtigkeitsaufnahme zu schützen. Bei der Erstarrungsprobe muß das flüssige Phenol mit einem Kristall geimpft werden.

Beimengungen. Das reine Handelsphenol enthält, wie bereits erwähnt, stets etwas Wasser und Kresole. Beide machen sich durch einen erniedrigten Schmelzpunkt, merkliche Mengen der letzteren auch durch Trübung bei der Wasserlöslichkeitsprobe kenntlich. Kristallisiertes Phenol kann bis 5% Wasser enthalten. 1 bis 2% Wasser werden beim Schüttein mit dem gleichen Volumen Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Äther angezeigt. Ein sicherer einfacher chemischer Nachweis der Kresole ist trotz verschiedener Angaben nicht möglich. Über den Nachweis des m-Kresols siehe unten.

Nach Ware¹⁾ soll sich Kresol im Phenol wie folgt nachweisen lassen: Zu einer gekühlten Mischung von 5 cm³ konz. Salzsäure und 2 Tr. 2%iger alkoholischer Vanillinlösung werden 5 Tr. der kalten konz. wäßrigen Phenollösung zugesetzt. o- und m-Kresol färben in 2 bis 4 Min. deutlich rosarot, während reines Phenol nur schwach lachsrote, p-Kresol keine Färbung geben soll. Durch Eingießen in Kaliumkarbonatlösung wird die Färbung bei Gegenwart von o-Kresol (im Gegensatz zu m-Kresol) verstärkt.

¹⁾ Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. 2, 249 ff. (1929).

Die Bestimmung des Wassers kann man nach Schryver¹⁾ durch Trocknen des Phenols in benzolischer Lösung mit entwässertem Azetat und Ermittlung des Phenolgehaltes aus dem bei Zusatz von Natriumamid entwickelten Ammoniak vornehmen. Ferner kann die Methode von Lambris²⁾ benutzt werden, die auf der Absorption mit Phosphorpentoxyd und nachträglicher Bestimmung des gleichfalls absorbierten und mit Wasserdampf übergetriebenen Phenolanteiles nach Koppeschaar beruht.

Eine Bestimmungsmethode der im Phenol vorhandenen Kresole ist nicht bekannt. Auf dem Umweg über das Trinitrokresol kann wenigstens das m-Kresol nach der von Kast angegebenen Methode (s. S. 424) bestimmt werden.

Über den Nachweis des Phenols, der für den vorliegenden Zweck kaum in Frage kommt, vgl. man die Literatur. Es sei erwähnt, daß die sichersten Reaktionen diejenigen von Landolt (Ausscheidung von Tribromphenol mit Bromwasser), von Liebermann³⁾ (Braun- bis Blaufärbung mit Kaliumnitrit-Schwefelsäure) und diejenige von Plugge⁴⁾ (Rotfärbung mit Millons Reagens, einem salpetrigsäurehaltigen Merkurinitrat) sind.

Die Bestimmung des Phenols, d. h. die chemische Untersuchung auf Reinheit, wird gleichfalls nur in seltenen Fällen ausgeführt. Es gibt dazu verschiedene Methoden. Die bekanntesten und genauesten sind:

Die Titrierung nach Koppeschaar⁵⁾, die auf der Reaktion mit Natriumbromid-Bromatlösung neben Salzsäure an Stelle der Bromlösung beruht.

Man bringt 25 cm³ einer Lösung von Phenol in Wasser (0,1 g Phenol enthaltend) in eine Stöpselflasche, setzt 100 cm³ der Bromsalzlösung und 5 cm³ Salzsäure bis zur bleibenden Gelbfärbung zu und läßt einige Zeit stehen. Dann setzt man Kaliumjodidlösung zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit arseniger Säure oder Natriumthiosulfat. 1 cm³ n/10-Thiosulfat = 0,001 567 g Phenol.

Die jodometrische Bestimmung in alkalischer Lösung von Messinger und Vortmann⁶⁾: 2 bis 3 g Phenol werden in Natronlauge (3 Mol. Ätznatron auf 1 Mol. Phenol) gelöst und auf 250 oder 500 cm³ verdünnt. Von der Lösung werden 5 bis 10 cm³ auf 60° er-

¹⁾ J. chem. soc. 18, 553 (1899).

²⁾ Z. anorgan. Chem. 81, 24 (1913).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 247 (1874).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 11, 173 (1872).

⁵⁾ Ebenda 15, 233 (1876).

⁶⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2753 (1890); Messinger, J. prakt. Chem. [N. F.] 61, 237 (1900).



Archivo
Nacional
de Chile

wärmt und mit n 10-Jodlösung im Überschuß versetzt. Beim Schütteln entsteht ein roter Niederschlag von Jodphenol. Die erkaltete Lösung säuert man mit verd. Schwefelsäure an, verdünnt auf 250 bis 500 cm³ und bestimmt in 100 cm³ das überschüssige Jod mit Thiosulfat. 1 Mol. Phenol verbraucht 6 Atome Jod.

Über Titration mit Diazolösung vgl. die Angaben von Callan¹⁾.

Nitrierversuch. Die Ausführung eines Nitrierversuches ist wegen der großen Reinheit der kristallisierten Karbolsäure überflüssig.

Über die Unterscheidung der verschiedenen Phenole, insbesondere des eigentlichen Phenols von den Kresolen, vgl. bei „Kresol“.

m-Kresol, C₆H₄(CH₃)OH. Mol.-Gew. 108,10

Eigenschaften. Das für Sprengstoffe allein in Betracht kommende technische Metakresol ist 90%ig und hat einen Siedepunkt von 202 bis 204°. Der Siedepunkt des chemisch reinen m-Kresols ist 200,5°. Der Erstarrungspunkt wird sehr verschieden angegeben. Nach Schultz liegt er über +10,6°, nach Béhal und Choay bei +4° (Schmelzp.), nach Fox und Barker bei +2,4°, nach Dawson und Mountford bei +10,0°. Die Unterschiede rühren vermutlich von den stark hygroskopischen Eigenschaften und damit einem mehr oder minder großen Wassergehalt her.

Das spez. Gew. beträgt bei 15,5° 1,0387, der Brechungsindex $[n]_D = 1,544$.

Die Kresole, insbesondere das m-Kresol, färben sich bei Gegenwart von Luft im Sonnenlicht dunkel.

Anforderungen. Das technische m-Kresol muß in Wasser, ebenso wie Phenol (wenn auch schwerer), und in Natronlauge klar löslich und phenolfrei sein. Es muß einen Siedepunkt haben, der möglichst bei 200° liegt. Von 100 cm³ dürfen (nach französischer Vorschrift) höchstens 5 cm³ unter 197° und 3 cm³ über 203° destillieren.

Untersuchung. Der Gehalt an reinem m-Kresol läßt sich durch einen Nitrierversuch feststellen, wie dies zuerst von Raschig²⁾ vorgeschlagen worden ist. Es wird dabei nur das vorhandene m-Kresol zu Trinitrokresol nitriert, während o- und p-Kresol vollständig zu Oxalsäure oxydiert werden. Auch geringe Mengen (bis 10%) Phenol sind bei dieser Bestimmung unschädlich, da die daraus gebildete Pikrinsäure in Lösung bleibt. Nach den Angaben von Russig und Fortmann³⁾ soll die Raschigsche Methode nach einer in Frankreich üblichen Form genauere Ergebnisse liefern.

¹⁾ Chem. trade Journ. 72, 287 (1923).

²⁾ Z. angew. Chem. 13, 760 (1900).

³⁾ Ebenda 14, 157 (1901).

In dieser Ausführung wird der Nitrierversuch folgendermaßen vorgenommen:

50 g Kresol werden in 125 g Schwefelsäure (1,84) gelöst. Die Lösung wird einige Zeit stehengelassen und dann innerhalb von 2 Stunden in 400 g Salpetersäure (1,40) eingetragen, wobei die Temperatur zwischen 60 bis 70° liegen soll. Der nach dem Eingießen in 200 cm³ Wasser und Ausspülen des Nitriergefäßes mit weiteren 200 cm³ Wasser beim Erkalten sich abscheidende und dann zerkleinerte Kristallkuchen wird auf der Saugpumpe mit weiteren 200 cm³ Wasser ausgewaschen, bei 95 bis 100° getrocknet und gewogen. Dabei soll der Schmelzpunkt des Trinitrokresols nicht unter 105° liegen. Bei reinem m-Kresol erhält man so 87,8 g (= 175,6%) Trinitrokresol, nach der Raschigschen Methode 174%.

Die Methode von Raschig ist von verschiedenen Seiten nachgeprüft worden, dabei hatte Herzog¹⁾ gefunden, daß die Nitrierung bei hohem Gehalt an m-Kresol viel langsamer als gewöhnlich verläuft und daher die Ausbeuten an Trinitrometakresol zu unregelmäßig und niedrig ausfallen, während Emde und Runne²⁾ zu hohe Werte erhielten und vorschlugen, den Divisionsfaktor 1,74 auf 1,772 zu erhöhen. Bei einer eingehenden Nachprüfung wurde aber die Ansicht von Herzog durch Qvist³⁾ bestätigt, der vorschlägt, die Nitrierung mit 60% rauchender und 40% konz. Salpetersäure vorzunehmen.

Bei dieser Änderung erhält man dann etwas zu hohe Werte, so daß in der Tat die Anwendung eines höheren Faktors — 1,786 statt 1,74 — notwendig wird⁴⁾.

Bei Mischungen mit weniger als 25% oder mehr als 70% Pikrinsäure im Nitrierprodukt wendet Qvist die thermische Analyse, d. h. die Bestimmung des Erstarrungspunktes (s. darüber S. 410), an, sonst gelingt es, durch Auswaschen der Pikrinsäure aus dem Gemisch von Pikrinsäure und Trinitrokresol zu brauchbaren Werten zu gelangen (s. auch S. 423).

Bezüglich der genaueren Angaben über die Bestimmung des Gehaltes an m-Kresol in karbolsäurereichen Kresolen, in Rohkresolen, die viel Xylenole oder andere hochsiedende Phenole enthalten, wird auf die Originalarbeit verwiesen.

Weiterhin hat Ditz⁵⁾ die von ihm und Cedivoda⁶⁾ ausgearbeitete Bromtitrationmethode für die m-Kresolbestimmung vor-

¹⁾ Pharm. Ztg. 53, 8 (1908); vgl. dazu Raschig, ebenda 53; 99 (1908).

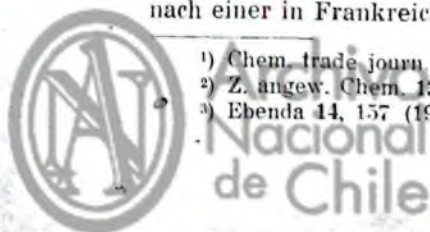
²⁾ Arch. Pharm. 246, 418 (1908).

³⁾ Z. anal. Chem. 65, 289 (1924).

⁴⁾ Über die Analyse hochprozentigen m-Kresols nach der Nitriermethode vgl. auch die neuesten Angaben von Ssakmin, Shurn. chim. Prom. 6, 966 (1929).

⁵⁾ Z. angew. Chem. 13, 1050 (1900); 14, 160 (1901).

⁶⁾ Ebenda 12, 873 u. 897 (1899).





Archivo
Nacional
de Chile

geschlagen, doch ist ihre Anwendung auf reine Kresolgemische beschränkt.

Nach Pence¹⁾ soll in einem Kresolgemisch das m-Kresol quantitativ in Tribrom-m-Kresol übergeführt werden können, wenn man nach Zusatz der Bromlösung etwa 1¹/₂ Stunden stehen läßt, dann das Jodkalium zusetzt und abermals 2 Stunden stehen läßt. Danckworth und Siebler²⁾ geben für die Bromierung von m-Kresol eine genaue Vorschrift an, nach der sie beim reinen Produkt 99,7% Kresol ermitteln konnten. Die Bromierung ist dabei, im Gegensatz zu o- und p-Kresol, deren vollständige Bromierung mehrere Tage dauert, in 1¹/₂ Stunde beendet. Über genauere Angaben muß auf das Original verwiesen werden.

Ferner bestimmt Weiss³⁾ die Bestandteile der rohen Karbolsäure (Phenol und Homologe) aus dem spez. Gew. und dem Erstarrungspunkt, und schließlich gibt es noch eine Reihe anderer Methoden für die Abtrennung des m- vom p-Kresol, bezüglich derer ebenfalls auf die Literaturangaben verwiesen werden muß.

Wasser im Kresol kann nach Muter⁴⁾ mit gesättigter Kochsalzlösung nachgewiesen werden, indem wasserfreies Kresol durch Schütteln mit 3 Vol. Kochsalzlösung 5% Wasser absorbiert, während bei mit Wasser gesättigtem Kresol keine Volumenveränderung eintritt.

Über die Unterscheidung der drei Kresole voneinander vgl. man die Literatur, ebenso über ihre Bestimmung im einzelnen und ihre Unterscheidung von anderen Phenolen.

Pyridin und Naphthalin, die häufig im Kresol enthalten sind, können nach Raschig durch Destillation aus alkoholischer Lösung mit Wasserdampf, Abfiltrieren des Naphthalins und Titrieren des Filtrats mit n/10-Schwefelsäure und Tropäolin bestimmt werden.

Sauerstoffträger

Kalium- und Natriumnitrat

Chemische Reinheit. Für den Kalisalpeter als Sprengstoffzusatz gelten in bezug auf chemische Reinheit die gleichen Anforderungen, die gewöhnlich an den Natronsalpeter gestellt werden (s. S. 79). Zur Prüfung genügt in der Regel der qualitative Nachweis der Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure. Man wägt außerdem den in Wasser unlöslichen Rückstand.

¹⁾ J. ind. eng. chem. 4, 518 (1912).

²⁾ Ber. pharm. Ges. 264, 439 (1926); vgl. auch Järvinen, Z. anal. Chem. 71, 108 (1927).

³⁾ J. Frankl. Inst. 174, 683 (1912).

⁴⁾ The Analyst 15, 63 (1890).

Feinheitsgrad. Häufig wird eine bestimmte Korngröße verlangt, derart, daß mindestens 80% durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite hindurchgehen sollen. Zusammengebackene Klümpchen werden dabei vorher zerdrückt.

Wärmeprobe. In England wird der Kalisalpeter auch nach dem Abel-Test (s. S. 227) geprüft. 3,5 g werden in einer Reibschale mit 7 g gewaschenem Talkum, das mindestens 1 Stunde den Test aushält, zerrieben und in üblicher Weise geprüft. Eine Reaktion des Probepapiers darf vor Ablauf einer Stunde nicht eintreten.

Ammoniumnitrat (Ammonsalpeter), NH_4NO_3 . Mol.-Gew. 80,05

Eigenschaften. Der Ammonsalpeter (spez. Gew. 1,725) löst sich bei 15° C in der halben Menge Wasser unter starker Abkühlung und in der doppelten Menge 67%igen Alkohols oder Glycerins auf. Es lösen sich in Wasser bei 0° 118,3 T., bei 20° 214,2 T., bei 50° 371 T., bei 80° 580 T., bei 100° 871 T. Ammonnitrat. In absolutem Alkohol lösen sich 3,8 g bei 20°. Stärker als in Äthylalkohol ist die Löslichkeit in Methylalkohol.

Bei längerem Erhitzen auf 90 bis 110° verliert Ammonnitrat bereits an Gewicht. Es ist polymorph und bildet außerdem leicht Doppelsalze. Die Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Modifikationen liegen bei -16°, +33,5°, +85° und +125°. Die Doppelsalzbildung verändert die physikalischen Eigenschaften nur in den Fällen, in denen eine chemische Umwandlung, wie z. B. beim Kaliammonsalpeter (Ammonsalpeter + Kaliumchlorid) zu Kaliumnitrat und Ammonchlorid stattfindet. Dieser ist, wie auch der Ammonsulfatsalpeter (Ammonsalpeter + Ammonsulfat) im Gegensatz zum Ammonsalpeter selbst, nicht hygroskopisch. Dagegen sind Gemische aus Ammonium- und Natriumnitrat hygroskopischer als die unvermischten Salze und ebenso solche von Ammonnitrat und Kochsalz.

Nach Berthelot schmilzt Ammonnitrat unter Zersetzung bei etwa 152° und beginnt bei 170° sich in Stickoxydul und Wasser zu zerlegen; jedoch geht die Zersetzung erst bei 210° rascher vor sich, dabei verdampft ein Teil des Salzes als solches. Bei 240° wird die Zersetzung exotherm. Nach Rây und Jânâ sublimiert das Salz im Vakuum bei 180° und verdampft bei 280° und 80 mm Druck vollständig unter Dissoziation. Bei 300° geht die Zersetzung explosionsartig vor sich.

Die Stickoxydentwicklung, kenntlich beim Durchleiten der Gase durch Hosvays Reagens, beginnt nach Balz¹⁾ bereits bei 160

¹⁾ Mitt. d. Bad. Anilin- u. Sodafabr. Ludwigshafen; vgl. auch Saunders, J. chem. soc. 121, 698 (1922).



Nacional
de Chile



Archivo
Nacional
de Chile

bis 170°, wird aber erst bei 230° stärker. Die Zersetzung wird durch Natriumnitrat, Eisen und Eisenoxyd nicht beschleunigt, wohl aber durch Ammoniumchlorid. Nach Saunders (a. a. O.) entsteht bei der Zersetzung von Anfang an auch Stickstoff, bei Gegenwart von Chloriden, Salzsäure, insbesondere bei der explosionsartigen Zersetzung (über 300°), Chlor.

Essigsäure kann nach Weber schon unterhalb von 100° zersetzend unter Entzündung einwirken. Dasselbe geschieht nach Untersuchungen von Kast bei Mischungen von Ammonnitrat mit rotem Phosphor, Kaliumpermanganat und Chloraten. Holzkohle wirkt nach Reiset und Millon bei 170° unter heftiger Explosion ein.

Ammonnitrat verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Kochen der Lösung etwas Ammoniak, ist daher stets sauer und greift Metalle an.

Die Korngröße des Ammonsalpeters ist sowohl bei der Herstellung pulverförmiger wie auch gießbarer Sprengmittel (Fp. 60/40, Amatol u. ä.) von Wichtigkeit. Allzu grob- und feinkörniger Ammonsalpeter beeinträchtigt bei Verwendung in Pulverform die Detonierbarkeit, im zweiten Falle die Gießbarkeit. In letzterer Hinsicht liefert der grobkörnige Salpeter dünnflüssige, leicht entmischbare, der feinkörnige dickflüssige und schwerer detonierbare Gemenge. Auch bei der Herstellung von Dynamiten ist nach Taylor und Rinkenbach der Einfluß der Korngröße zu beachten, und zwar soll hier feinkörniger Ammonsalpeter höhere Detonationsgeschwindigkeiten ergeben.

In den Vereinigten Staaten werden dem Ammonsalpeter zur Verminderung der Hygroskopizität Öle und Fette zugesetzt, auch wird ihm mitunter Zinkoxyd zur Stabilisierung der damit hergestellten Sprengstoffe beigemischt.

Anforderungen. Der Ammonsalpeter soll für die Sprengstofffabrikation aus möglichst reinem Ammonnitrat bestehen und daher von weißer oder höchstens schwach grauer oder gelblicher Farbe und in Wasser klar löslich sein. Er soll in der Regel nicht mehr als 0,5 %, vor der Verwendung nur 0,15 % Feuchtigkeit enthalten. Bei fünfständigem Erhitzen auf 100 bis 105° sollen nicht mehr als 0,75 % flüchtige Bestandteile (Zersetzungsprodukte und flüchtige Amine) abgegeben werden. Der Lösungsrückstand in Wasser soll nicht größer als 0,5 %, der Glührückstand nicht größer als 0,1 bis 0,3 % und frei von Sand sein. Chloride sollen (als HCl berechnet) nicht mehr als 0,05 bis 0,1 %, Sulfate (als H₂SO₄) nicht mehr als 0,15 %, Nitrite nicht vorhanden sein. Der Ammonnitratgehalt soll abzüglich der Feuchtigkeit mindestens 99,5 %, für weniger gute (aus Abfallsäure hergestellte) Sorten 98 bis 98,5 % (neben 0,5

bis 1,0 % Chlorammonium) betragen. Beim Absieben auf einem Sieb von 100 Maschen/cm² dürfen nicht mehr als 10 % harte Körner zurückbleiben.

In Frankreich und den Vereinigten Staaten soll das Ammonnitrat frei von Chlorid, Sulfat und Nitrit sein. Asche soll nicht mehr als 0,05 %, Feuchtigkeit nicht mehr als 0,1 % (in den Vereinigten Staaten 1 %) vorhanden sein, und schließlich soll 1 g bei der Stickstoffbestimmung mindestens 275 cm³ Stickoxyd entwickeln. Gegen Lackmus soll Ammonnitrat neutral sein.

Untersuchung. Man erkennt den Ammonsalpeter beim Erhitzen mit Natronlauge an der Ammoniakentwicklung. Rötliche Farbe deutet auf Eisengehalt. Man prüft auf Eisen, unlöslichen Rückstand, Erdalkalien, Chlor und Schwefelsäure, wie bei Kaliumnitrat angegeben (s. S. 6 ff.).

Bei der quantitativen Analyse ist auf die große Hygroskopizität Rücksicht zu nehmen.

Feuchtigkeit bestimmt man durch 24 stündiges, besser dreitägiges Trocknen im Vakuum über frischer konz. Schwefelsäure unter Zuhilfenahme eines für die Wägung verschließbaren Wägeglasses. Wendet man zur Abkürzung der Trockenzeit höhere Temperatur an, so darf diese nicht über 70° betragen. Nach Taylor und Rinkenbach ergibt sich der Wassergehalt aus der Differenz nach Bestimmung des Ammoniak- und Nitratgehaltes.

Öle und Fette bestimmt man durch Ausziehen mit Äther oder Benzol. Zinkoxyd löst sich in der wäßrigen Ammonsalpeterlösung. Man fällt es aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und kocht den Niederschlag zur Koagulation, die man durch Zusatz von Papierbrei aus Filterpapier befördert, und bestimmt es als Zinkoxyd.

Salpetrige Säure kann man mit Jodkalium- oder Jodzinkstärke oder Metaphenylendiamin (0,5 %ige Lösung in sehr verd. Salzsäure) und verd. (1 : 2) Schwefelsäure zu gleichen Teilen nachweisen und bei geringen Mengen kolorimetrisch auf folgende Weise bestimmen:

0,100 g reines Naphthylamin wird durch 1/2 stündiges Kochen mit 100 cm³ Wasser aufgelöst, 5 cm³ Eisessig (oder eine entsprechende Menge verd. Essigsäure) zugesetzt und sodann 1 g Sulfanilsäure in 100 cm³ Wasser gelöst hinzugegeben, und diese Mischung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Eine schwache Rosafärbung des Reagens ist ohne Belang, eine stärkere Färbung kann durch Zinkstaub beseitigt werden. 1 cm³ des Reagens zeigt 1/100 mg Nitritstickstoff in 100 cm³ Wasser nach 10 Min. noch deutlich an. Zur Durchführung der Bestimmung verdünnt man in zwei gleich großen Kolorimeterzylindern je 1 cm³ des Reagens mit je 400 cm³ Wasser und 5 g festem Natriumazetat. In den einen Zylinder gibt man 1 cm³ der zu prüfenden Ammonsalpeterlösung, die etwa 100 mal soviel Ammonnitrat enthält, als die anzuwendende Vergleichslösung Nitrit. Von letzterer, die in 100 g Wasser 0,0493 g Natriumnitrit enthält, wird ebenfalls 1 cm³ in den zweiten



Archivo
Nacional
de Chile

Zylinder gegeben. In beiden Zylindern wird mit je 1 cm³ reiner Schwefelsäure die salpetrige Säure frei gemacht und hierauf sofort durchgeschüttelt. Durch Vergleich der Farben und entsprechende Verdünnung der stärker gefärbten Lösung läßt sich ein Anhaltspunkt für die vorhandene Menge finden.

Sollen größere Mengen Nitrit bestimmt werden, so titriert man bei 30 bis 40° Wärme eine mit Schwefelsäure angesäuerte n/10-Permanganatlösung bis zur Entfärbung. 1 cm³ n/10-Permanganat = 0,002 351 g HNO₂ oder 0,003 2025 g NH₄NO₂.

Pyridin, das nach Robertson¹⁾ auf die isomeren Trinitrotoluole mit zwei Nitrogruppen in o-Stellung stark zersetzungsbeschleunigend einwirkt und daher auszuschließen ist, kann bei der Gewinnung aus Ammoniakwasser in das Nitrat gelangen.

Zur Bestimmung des Pyridins wird am besten nach Houghton-Morton durch Natriumhypobromitlösung hindurchdestilliert, wobei das Ammoniak zersetzt wird. Am zweckmäßigsten verfährt man nach Ladd²⁾ unter Anwendung eines besonderen Apparates folgendermaßen:

250 g der zu untersuchenden Probe werden in einem Literkolben in 300 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange mit 10%iger Natronlauge neutralisiert. Dann fügt man weitere 15 cm³ Lauge hinzu und verbindet den Kolben mit einem Destillationsaufsatz, an dem ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angeschmolzen ist. Das Glasrohr führt auf den Boden einer Vorlage, in der sich 300 cm³ Natriumhypobromitlösung befinden. Von hier gelangen die Pyridindämpfe durch einen weiteren Destillationsaufsatz und einen absteigenden Kühler in eine zweite, mit 25 cm³ n/10-Schwefelsäure beschickte Vorlage. Man erhitzt erst langsam, bis alles Ammoniak übergetrieben und zerstört ist, wobei die Temperatur der Hypobromitlösung nicht über 70 bis 75° steigen darf. Dann erhitzt man stärker, bis 100 cm³ Destillat übergetrieben sind, was etwa 20 bis 25 Min. in Anspruch nimmt. Den Inhalt der zweiten Vorlage titriert man alsdann mit n/10-Natronlauge bei Gegenwart von Methylorange als Indikator, fügt dann Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert weiter bis zum Umschlag. Die Differenz zwischen den beiden Titrationen mit 0,0079 multipliziert, gibt die Menge des Pyridins in der angewandten Menge an.

Harvey und Sparks³⁾ fällen das Pyridin aus schwefelsaurer Lösung als Perjodid und titrieren mit n/10-Alkali.

Phenole⁴⁾ weist man nach Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Schwefelsäure, Übertreiben mit Wasserdampf und Ausziehen mit Äther durch Millons Reagens nach.

Thiocyanate⁵⁾ bestimmt man in 10 cm³ der konz. Lösung nach Zusatz von 5 cm³ verd. (1 : 4) Salzsäure und 1 cm³ Eisen-Alaunlösung unter Umständen kolorimetrisch.

¹⁾ J. chem. soc. 119, 27 (1921).

²⁾ J. ind. eng. chem. 11, 552 (1919).

³⁾ J. soc. chem. ind. 37, 41 T. (1918); vgl. auch dort über andere Methoden.

⁴⁾ Taylor u. Rinkenbach, a. a. O. S. 9.

Auf chemische Reinheit untersucht man im allgemeinen durch die Bestimmung des Nitratstickstoffs (Theorie 17,50 %) im Nitrometer (s. S. 211) oder nach Schlösing (s. S. 217) und des Ammoniaks (Theorie 21,28 %) am besten durch Destillation mit Magnesia¹⁾. Der Gesamtstickstoff (35 % Nitrat- und Ammoniakstickstoff) kann nach der Methode von Devarda oder Arnd (s. S. 86) oder bei Berücksichtigung organischer Stickstoffverbindungen nach Kjeldahl-Jodlbauer (s. S. 302) bestimmt werden.

Auf titrimetrischem Wege läßt sich die Salpetersäure mit Hilfe der auf der Reaktion von Legler (s. S. 131) beruhenden, von Delépine²⁾ sowie Schiff³⁾-Ronchèse⁴⁾ angegebenen Methode ermitteln, die darauf beruht, daß das Ammoniak durch überschüssige Formaldehydlösung in Hexamethylentetramin unter Freiwerden der Säure übergeführt wird. Die Säure kann dann mit Phenolphthalein und Alkali titriert werden.

Man löst 1 g Salz in 50 cm³ Wasser, setzt 3 bis 4 cm³ 40%ige Formaldehydlösung zu und erhitzt zum Kochen. Etwa vorhandene freie Säure im Ammonitrat, die durch Titrieren mit Methylorange ermittelt wird, muß von dem gefundenen Wert in Abzug gebracht werden.

Über titrimetrische Bestimmung mit Alkalihypobromit sowie über direkte Titrierung mit Alkali unter Verwendung von Thymolphthalein⁵⁾ oder Nessler's Reagens⁶⁾ als Indikatoren vgl. die Angaben der Literatur.

Bei gießbaren Sprengstoffen bestimmt man die Viskosität des Gemisches am besten durch den praktischen Versuch. Man kann auch mit Hilfe eines heizbaren Viskosimeters die Ausflußzeit ermitteln.

Bleinitrat (Bleisalpeter), Pb(NO₃)₂. Mol.-Gew. 331,12

Das Bleinitrat dient als Zusatz zum Makarit u. a. Sprengmitteln und ganz allgemein dann als Sauerstoffträger, wenn man dem Sprengstoff ein hohes kubisches Gewicht erteilen will. Es besitzt im übrigen ähnliche Eigenschaften wie das Bariumnitrat (s. S. 176) und soll viel weniger hygroskopisch als die übrigen Nitrate außer Kaliumnitrat sein. Da bei der Zersetzung bei hoher Temperatur das Blei im

¹⁾ Z. angew. Chem. 1903, S. 657.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 13, 163 (1895).

³⁾ Ann. 319, 76 (1901).

⁴⁾ J. pharm. chim. [6] 25, 611 (1907).

⁵⁾ Moir, Eng. min. journ. 103, 1102 (1917); Lövgren, Z. anal. Chem. 64, 457 (1924).

⁶⁾ Auger, Compt. rend. 178, 1081 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

metallischen Zustand auftritt und der Siedepunkt des Bleis bei etwa 1600° liegt, teilt es — wenn auch nur bei hohen Temperaturen — mit dem Ammonnitrat die Eigenschaft, vollständig verdampfbar zu sein. Aus dem erstgenannten Grunde ist auch der ganze Sauerstoffgehalt des Salzes, der im übrigen in der Volumeneinheit größer ist als bei jedem anderen gewöhnlichen Oxydationsmittel, im Gegensatz zu den Alkali- und Erdalkalinitraten, die bei der Explosion in die Karbonate oder Oxyde übergehen, verfügbar. Wegen der Giftigkeit der Detonationsgase ist das Bleinitrat in England für Bergwerksprengstoffe verboten.

Eigenschaften. Das Bleinitrat (spez. Gew. = 4,41) löst sich in 100 T. Wasser bei 0° zu 39 g, bei 15° zu etwa 50 g, bei 100° zu 138,9 g. 100 T. 50%igen Alkohols lösen 5 g bei 0° und 7,2 g bei 15°. Reiner Alkohol (100 g) löst 0,04 g bei 20,5°. Beim Erhitzen über 200° zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von nitrosen Gasen und Bleioxyd, beim Erhitzen mit Ammonsulfat entwickelt es Stickoxydul.

Untersuchung. Das Bleinitrat muß sich vollständig in Wasser lösen. Die Lösung darf nach dem Ausfällen des Bleis mit Schwefelsäure beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen. Die Untersuchung erfolgt wie beim Bariumnitrat. Von seiner Reinheit überzeugt man sich durch eine Blei-(sulfat-) und Stickstoffbestimmung.

Kaliumchlorat, $KClO_3$. Mol.-Gew. 122,56

Eigenschaften. Das Kaliumchlorat (spez. Gew. 2,34) löst sich in 100 g Wasser bei 0° zu 3,3 g, bei 15° zu etwa 6 g. 100 T. absoluten Alkohols lösen 0,833 g bei 15°. Es ist sehr wenig hygroskopisch und zieht nach Scheringa erst bei über 60% relativer Luftfeuchtigkeit Wasser an. Es löst sich ferner in 30 T. Glycerin.

Es schmilzt bei 357,10° und zersetzt sich bei 364° zunächst in Kaliumperchlorat, Chlorkalium und Sauerstoff. Durch katalytische Stoffe (Metalloxyde) geht die Zersetzung schon unterhalb des Schmelzpunktes und ohne Bildung von Perchlorat vor sich. Zum Teil entstehen geringe Mengen von Chlor bei der Zersetzung. Auch durch Stoffe, die sich unter Abspaltung starker Säuren zersetzen, wie Ammonbichromat und -sulfat, Ammonnitrat und -chlorid, wird die Zersetzungstemperatur erniedrigt.

Wegen der leichten Reaktionsfähigkeit vereinigt sich das Kaliumchlorat mit brennbaren Stoffen unter Explosionserscheinungen. Es ist daher beim Mischen mit diesen Stoffen (Schwefel, Phosphor, Metallpulvern und organischen Verbindungen) äußerste Vorsicht nötig. Mechanischen Einwirkungen (Schlag, Reibung) dürfen die Mischungen nicht ausgesetzt werden. Durch konz. Schwefelsäure tritt bei den meisten dieser Mischungen Entzündung infolge Frei-

werdens von Chlortetroxyd (Cl_2O_4) ein. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor.

Das Kaliumchlorat kann entweder auf chemischem Wege durch Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch in der Wärme und Umsetzung des gebildeten Calciumchlorats mit Chlorkalium oder durch Elektrolyse von Chlorkaliumlösung unter Zusatz von Erdalkalichloriden, von Kaliumchromat und Salzsäure u. ä. dargestellt werden. Die genannten Rohstoffe und die Zwischenprodukte bei der Darstellung (u. a. Hypochlorit und Chlorit) bilden daher die ständigen Verunreinigungen, wenn sie auch beim gereinigten Produkt in verschwindender Menge vorhanden sind. Das elektrolytisch hergestellte Chlorat kann außerdem Perchlorat enthalten.

Anforderungen. Das Kaliumchlorat soll von weißer oder höchstens ganz schwach gelber Farbe sein. Es darf gewöhnlich nicht mehr als 0,02% mechanische Beimengungen und soll mindestens 98,5% reines Kaliumchlorat enthalten und frei von groben Verunreinigungen, wie Metallen, Sand usw., und von organischen Bestandteilen sein. Der Feuchtigkeitsgehalt, durch Trocknen bei 100° bestimmt, soll nicht mehr als 0,5% betragen. Die wäßrige Lösung soll neutral reagieren, keinen nennenswerten Rückstand (unter 0,5%, der in der Hauptsache aus Eisenoxyd besteht, aber keinen Sand enthalten darf) hinterlassen, und mit Silbernitrat (Calciumchlorid u. a.) und Ammoniumoxalat bzw. Natriumammoniumphosphat (Erdalkalien) keinen Niederschlag, mit Schwefelammonium keine Färbung, mit Bariumchlorid (Sulfate) keine Trübung, mit Schwefelsäure (Karbonate) keine Gasentwicklung und mit Jodkaliumstärke neben n/10-Salzsäure (Bromate) keine starke sofort auftretende Blaufärbung geben.

Für Miedziankit, für das ein besonders trockenes Salz und ein sehr feines Korn verlangt wird, sollen weniger als 0,1% Wasser (welcher Rest noch durch scharfes Trocknen entfernt wird) vorhanden sein, und mindestens 92% des Salzes durch ein Sieb gehen, das 2500 Maschen/cm² hat, während es sonst ausreichend ist, wenn beim Absieben von 250 g auf einem Sieb von 100 Maschen/cm² höchstens 25 g zurückbleiben.

Untersuchung. Qualitative Untersuchung. Eine genaue chemische Untersuchung des Kaliumchlorats, wenigstens in qualitativer Hinsicht, ist durchaus erforderlich, da die Verunreinigungen zur Erhöhung der Empfindlichkeit und sogar zur Selbstzersetzung und Selbstentzündung Veranlassung geben können.

Auf Chloridion prüft man in üblicher Weise mit Silbernitrat, auf Schwermetalle durch Versetzen einer warmen wäßrigen Lösung mit



Archivo
Nacional
de Chile

Schwefelwasserstoff. Ein Bleigehalt, der aus der Herstellungsapparatur stammen kann, macht sich schon durch Trübung beim Lösen in Wasser bemerkbar. Nach dem D. A. B. VI soll eine 5%ige Lösung bei Zusatz von Essigsäure und Natriumsulfid nicht verändert werden. Eine Trübung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff soll nach Pieszczyk¹⁾ auf einen Gehalt von Bromat zurückzuführen sein, während Richter²⁾ angibt, daß auch reines Chlorat durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs Schwefelabscheidung verursache.

Auf Arsen kann man nach Guthzeit (s. S. 13) prüfen, nachdem man die Chlorsäure durch Erhitzen von 20 g Chlorat mit Salzsäure ausgetrieben hat.

Natrium wird, wie bei „Kaliumnitrat“ (S. 10) angegeben, nachgewiesen.

Organische Bestandteile findet man beim Veraschen des wasserunlöslichen Teiles.

Auf Nitrate prüft man durch Erhitzen mit Natronlauge und Zink oder nach Daniel³⁾ durch Eindampfen des Salzes mit einer Lösung von 1 T. Brucin und 2 T. Oxalsäure in 100 T. 90%igem Alkohol auf dem Wasserbad, wobei eine bleibende Rotfärbung nicht auftreten darf.

Zur Untersuchung auf Chlorit und Hypochlorit, deren Anwesenheit sich schon durch den Geruch verrät, versetzt man nach Carlson und Gelhaar⁴⁾ eine kalte Lösung von 5 g Chlorat in 100 cm³ Wasser mit einem Tropfen Jodkaliumstärke. Bei Gegenwart von Hypochlorit tritt sofort Blaufärbung ein. Ist dies nicht der Fall, so setzt man 2 cm³ n/10-Schwefelsäure zu; eine nunmehr eintretende Blaufärbung soll Chlorit anzeigen, doch wird dabei auf die unten angegebene Reaktion mit Bromat keine Rücksicht genommen. Chlorit neben Hypochlorit ist auf diese Weise nicht nachweisbar, ist aber auch in der Regel nicht vorhanden.

Nach Wischo⁵⁾ entsteht bei Gegenwart von Hypochlorit und Brucin in salzsaurer Lösung beim Kochen Rotfärbung, die bei weiterem Zusatz von Salzsäure und Kochen erhalten bleibt.

Zur Prüfung auf Perchlorat wendet man am besten die Methylenblaureaktion von Monnier (s. S. 80) an, die bei einem Gehalt von 0,004 g in einer 2%igen Chloratlösung noch deutlichen Niederschlag gibt.

¹⁾ Pharm. Ztg. 57, 105 (1912).

²⁾ Ebenda 57, 47 (1912).

³⁾ Daniel, Dictionnaire etc., S. 140.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 32, 604 (1908).

⁵⁾ Pharm. Post 50, 381 (1917).

Nacional
de Chile

Kaliumperchlorat soll man auch nach Klobbie und Visser¹⁾ auf mikroskopischem Wege durch die Mischkristallbildung mit Kaliumpermanganat nachweisen können, doch wird dies von Scheringa²⁾ bezweifelt. Dagegen empfehlen Pamfilov und Jofinow³⁾, zum mikrochemischen Nachweis des Perchlorats in elektrolytischen Bädern das mit Permanganat gefärbte Rubidiumperchlorat anzuwenden.

Eine besondere Verunreinigung ist das von Klopstock⁴⁾ nachgewiesene Kaliumbromat, das bei Verwendung bromhaltiger Laugen in das elektrolytische Kaliumchlorat hineingelangt. Es kann an der mit Kaliumjodidstärke und verd. Schwefelsäure eintretenden Blaufärbung nachgewiesen werden. Gartenmeister⁵⁾, der diese Reaktion aufgefunden, ihr Auftreten jedoch auf das Vorhandensein einer Chlorsauerstoffverbindung unbekannter Konstitution zurückgeführt hatte, suchte in dieser Verunreinigung die Ursache verschiedener von ihm beobachteter Selbstentzündungen von Chloratmischungen. In der Tat können, wie von Junk⁶⁾ festgestellt und von der Centralstelle Neubabelsberg bestätigt wurde, größere Mengen von Bromat in dieser Richtung schädlich wirken, und es ist daher die Beschränkung des für Chloratsprengstoffe zulässigen Gehaltes an Bromat auf 0,15% festgesetzt worden.

Zum Nachweis des Bromats löst man 2 g Chlorat in 100 cm³ Wasser, setzt 5 cm³ 10%ige Jodkaliumstärkelösung zu, säuert mit 5 cm³ verd. Schwefelsäure oder n-Salzsäure an und beobachtet die innerhalb von 10 Min. eintretende Blaufärbung. Chlorate geben diese Blaufärbung erst nach längerer Zeit (1 bis 2 Stunden) und im hellen Licht. Nach Kolthoff wird die Zersetzung durch Temperaturerhöhung und Zusatz von etwas Ammonolybdat sehr beschleunigt.

Eine andere Reinheitsprobe auf Bromat wird von Dimitroff⁷⁾ angegeben:

Man gibt in ein Reagenzglas 5 bis 6 cm³ einer Lösung von 1 bis 2 g Chlorat in 10 bis 15 cm³ Wasser und fügt ebensoviel Schwefelsäure (1:1) hinzu. Das Gemisch wird etwas abgekühlt und mit etwa 1 cm³ Chloroform versetzt. Dann wird alkoholische (klare, weinfarbige) Jodlösung (0,4 bis 0,5%) aus einer Tropfflasche zugegeben, indem man nach Zusatz eines jeden Tropfens tüchtig schüttelt. In Gegenwart von Bromat verschwindet

¹⁾ Pharm. Weekbl. 45, 718 (1908).

²⁾ Ebenda 48, 15 (1911).

³⁾ Chem.-Ztg. 48, 541 (1924).

⁴⁾ Ebenda 33, 21 (1909).

⁵⁾ Ebenda 31, 174 (1907); 32, 677 (1908).

⁶⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 8, 412 (1913).

⁷⁾ Z. anal. Chem. 62, 453 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

die rosenrote Farbe des Chloroforms und wird durch die braune des Broms ersetzt. Ist kein Bromat zugegen, so verschwindet die rosenrote Farbe völlig und das Chloroform entfärbt sich.

Monnier¹⁾ trägt zum Nachweis von Bromat die wäßrige Lösung des Chlorats in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Mangansulfat ein, es nimmt dann in Gegenwart von Bromat die Flüssigkeit eine violette Färbung an unter gleichzeitiger Abspaltung von freiem Brom.

Auch die von Guareschi sowie von Denigès angegebene Reaktion auf Brom mit Fuchsinbisulfid läßt sich nach Nicola²⁾ zum Nachweis des Bromats in einfacher Weise benutzen:

Man versetzt 20 cm³ einer 5%igen Chloratlösung mit dem Fuchsinreagens (3 g Fuchsin in 1 l Wasser, 8 cm³ gesättigter Bisulfidlösung und 10 cm³ Salzsäure, 1,19) und erhält beim Umschütteln eine blauviolette Färbung. Größere Mengen Bromat muß man vorher durch Schmelzen in Bromid überführen, und aus der Schmelze durch Behandeln mit Chromsäure das Brom in Freiheit setzen.

Bei einem gelb gefärbten Produkt kann auch Chromat vorhanden sein, das man auf die übliche Weise nachweist. Es hat einen ähnlichen chemischen Einfluß wie Bromat.

Quantitative Untersuchung. Eine quantitative Untersuchung der chemischen Reinheit wird nur in Ausnahmefällen erforderlich sein. Für die allgemeinen Verunreinigungen sowie für den Chloridgehalt wendet man die üblichen Methoden an (s. Kaliumnitrat, S. 6).

Hypochlorit titriert man mit n/10-arseniger Säure und Jodlösung oder, besser, durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier nach Penot³⁾. Williams⁴⁾ titriert mit Hydrazinsulfatlösung, während Duceiliez⁵⁾ die Methode von Hanriot (Entwicklung von Sauerstoff durch Einwirkung von Kobaltperoxyd) anwendet.

Bromat bestimmt man durch Zurücktiteren der zu seinem Nachweis (S. 375) verwendeten Jodkalium-Säuremischung mit Thio-sulfat nach einstündigem Stehen im Dunkeln. Daneben führt man zweckmäßig einen blinden Versuch mit den angewandten Reagenzien aus und berücksichtigt den dabei erhaltenen Wert.

Nach Barnebey⁶⁾ wird Bromat neben Chlorat in n/5-Salzsäure, die n/10-Jodidlösung enthält, vollständig zersetzt, worauf das gebildete Jod titrimetrisch bestimmt werden kann.

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. 20, 237 (1916).

²⁾ Giorn. farm. chim. 61, 538 (1912).

³⁾ J. prakt. Chem. 54, 59 (1851).

⁴⁾ Chem. News 107, 109 (1913).

⁵⁾ Bull. soc. chim. [4] 13, 494 (1913).

⁶⁾ J. am. chem. soc. 38, 330 (1916).

Reingehalt. Der Chloratgehalt kann nach einer der üblichen Methoden ermittelt werden:

a) Jodometrisch durch Erhitzen mit Salzsäure nach Bunsen-Finkener¹⁾ oder mit Hydrazinsulfat nach Schlötter²⁾ und Einleiten des Chlors in Jodkalium; oder durch Erhitzen mit Jodkalium und Schwefelsäure unter Zusatz von Vanadinsalz nach Luther und Rutter³⁾ oder mit Jodkalium und Salzsäure unter Luftaus-schluß nach Kolb⁴⁾, in der Kälte nach Ditz und Knöpfel-macher⁵⁾ erst mit Brom-, dann mit Jodkalium und Titrieren des frei gemachten Jods mit Thiosulfat. [Nach Barnebey⁶⁾ nimmt man am besten 6-n-Salzsäure in Gegenwart von 0,1 bis 0,2 n-Jodid.]

b) durch Oxydation von Eisenchlorür oder -sulfat (Ferroammon-sulfat) in Gegenwart von Schwefelsäure und Titrieren mit Permanganat oder Jodkalium und Thiosulfat, oder von arseniger Säure und Titrieren mit Jod nach Namias⁷⁾.

c) durch Reduktion des Chlorats zu Chlorid und Bestimmung des Chlorids unter Abzug des ursprünglichen Chloridgehaltes, und zwar: in wäßriger Lösung mit salpetriger Säure nach Toussaint⁸⁾-Scholtz⁹⁾; mit schwefliger Säure nach Blattner und Brasseur¹⁰⁾ oder mit Ferrosulfat, Ferrohydroxyd nach Becker¹⁰⁾ oder Ferrochlorid unter Kohlendioxyd in der Hitze und Zurücktiteren mit Natriumthiosulfat nach Jellinek und Winogradoff¹¹⁾; mit Hydrazinsalzen bei Anwesenheit eines Katalysators (Kupfer bzw. Kupferoxyd oder Eisen) nach Hodgkinson¹²⁾; in schwefelsaurer Lösung mit Eisen, Zink oder Aluminium; in essigsaurer Lösung mit Zink; in salpetersaurer Lösung mit Hydroxylaminsulfat nach Jannasch und Jahn¹³⁾ oder Formaldehyd nach Grützner¹⁴⁾ und schließlich in salzsaurer Lösung mit Titanchlorür oder Titan-sulfat, auch in schwefelsaurer Lösung¹⁵⁾ nach Knecht¹⁶⁾ oder an

¹⁾ Z. anorg. Chem. 33, 188 (1904).

²⁾ Z. anal. Chem. 46, 521 (1907).

³⁾ Z. angew. Chem. 25, 1168 (1912).

⁴⁾ Ebenda 12, 1195 u. 1217 (1899).

⁵⁾ J. am. chem. soc. 38, 330 (1916).

⁶⁾ Gazz. chim. ital. 22, 508 (1892).

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 114 (1866).

⁸⁾ Arch. Pharm. 243, 353 (1905).

⁹⁾ Chem.-Ztg. 24, 793 (1900).

¹⁰⁾ Rep. anal. Chem. 1, 377 (1881).

¹¹⁾ Z. anorg. Chem. 129, 23 (1923).

¹²⁾ J. soc. chem. ind. 33, 815 (1914).

¹³⁾ Vgl. Jannasch, Gewichtsanalyse. 2. Aufl.

¹⁴⁾ Arch. Pharm. 234, 634 (1896).

¹⁵⁾ Hendrixson, J. am. chem. soc. 45, 2013 (1923).

¹⁶⁾ J. soc. chem. ind. 27, 434 (1908).





Archivo
Nacional
de Chile

Stelle der letztgenannten teuren Reagenzien mit Ferroammoniumsulfat und Titrieren des Ferrisalzes mit Stannochlorid und Methylenblau nach Russo und Sensi (s. auch S. 86) oder in alkalischer Lösung mit Natriumhydrosulfit nach Bollenbach¹⁾.

Das gebildete Chlorid kann gewichtsanalytisch oder auch titrimetrisch nach Mohr oder Volhard bestimmt werden. Eine etwa erforderliche Neutralisation vor dem Titrieren nimmt man am besten mit Magnesiumhydroxyd vor.

d) durch Reduktion von Arsensäure in Gegenwart von Jodkalium und Vertreiben des Jods nach Gooch und Smith²⁾ oder durch Oxydation von Zinnchlorür in alkalischer Lösung unter Luftabschluß nach Das³⁾ und Titrieren mit Jod.

e) durch direkte Überführung in Chlorid nach Blangey⁴⁾ entweder durch Abdampfen mit Salzsäure oder Erhitzen mit Ammoniumchlorid, schwaches Glühen und Wägen des gebildeten Chlorids, was jedoch nicht ganz ohne Verlust, dafür aber schnell und auf einfachem Wege erreicht werden kann.

f) durch Austreiben des Säureradikals durch Schmelzen mit Natriumparawolframat unter direkter Einwirkung der Gebläseflamme nach Kuzirian⁵⁾, eine Bestimmung, die nur sehr kurze Zeit erfordert.

g) kolorimetrisch mit Hilfe der innerhalb einer halben Stunde eintretenden Blaufärbung durch Anilinchlorhydrat (s. unten) nach Virgili und Vergleich mit Chloratlösungen von bekanntem Gehalt.

h) gas-(azoto-)metrisch mit Hydrazinnitrat nach Macbeth⁶⁾ in Gegenwart von Katalysatoren, wie Kupferoxyd oder Eisensalzen.

So zahlreich diese zum Teil umständlichen, zum Teil nur mit Hilfe teurer Reagenzien ausführbaren Methoden auch sind, so haben sich doch nur zwei davon in der Praxis eingebürgert, die Methode von Bunsen-Finkener und besonders die Reduktionsmethode mit Ferrosulfat und Zurücktitrieren mit Kaliumpermanganat nach Lunge. Jene erfordert einen besonderen Apparat, diese eine ständige Kontrolle der Gebrauchslösungen. Sie sind also nur bei laufenden, häufig auszuführenden Untersuchungen zweckmäßig.

¹⁾ Allgem. Chem.-Ztg. 1904, S. 531.

²⁾ J. Scienc. 42, 220 (1891).

³⁾ Chem. News 101, 38, 158 (1910).

⁴⁾ Vgl. Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie 2, 395. 7. Aufl. Leipzig u. Wien 1917.

⁵⁾ Am. Journ. Scienc. Silliman [4] 36, 305 (1913); Z. anorg. Chem. 85, 118 (1914).

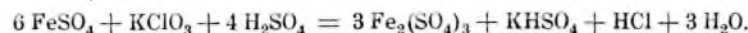
⁶⁾ Chem. News 122, 268 (1921).

Außerdem sind sie nicht brauchbar, wenn andere Oxydationsmittel (Nitrate, Chromate usw.) vorhanden sind. Die nachstehende Ausführungsform der beiden Methoden ist von Classen angegeben.

a) Bestimmung durch Ferrosalz.

Man bringt die Chloratlösung in einen mit einem Bunsenventil versehenen Kolben, fügt 25 cm³ stark schwefelsaurer Eisensulfatlösung (100 g krist. Ferrosulfat und 100 cm³ konz. Schwefelsäure, nach anderen Angaben 60 g Ferroammonsulfat und 20 cm³ konz. Schwefelsäure in 1 l Wasser) hinzu und kocht bei aufgesetztem Ventil 10 Min. lang. Nach Abkühlung titriert man das nicht oxydierte Ferrosalz mit n/2-Permanganat zurück, wobei sich zur Unschädlichmachung der gebildeten Salzsäure ein Zusatz von Mangansulfatlösung empfiehlt. Nach Kolthoff und Smit¹⁾ ist der Fehler durch Salzsäure um so kleiner, je langsamer man titriert, je konzentrierter die Eisenlösung und je verdünnter die Salzsäure ist.

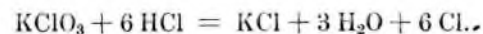
Die Berechnung gründet sich auf die Gleichung:



Es entspricht 1 cm³ n/2-Permanganat 0,07595 g FeSO₄. Werden zur Titration von 25 cm³ der Eisenlösung n cm³ und beim Zurücktitrieren m cm³ Permanganat verbraucht, so sind (n - m) 0,07595 g FeSO₄ durch die Chlorsäure oxydiert worden. Die untersuchte Lösung enthält

$$x = (n - m) 0,01021 \text{ g KClO}_3.$$

b) Bestimmung auf jodometrischem Wege. Zersetzt man Chlorate durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure und leitet das entwickelte Gas in überschüssige Jodkaliumlösung ein, so werden auf 1 Mol. Chlorat 6 Atome Jod ausgeschieden. Der Vorgang läßt sich nach folgender Gleichung darstellen:



Ob sich hierbei Chlor oder niedrige Oxydationsstufen desselben bilden, ist für die Einwirkung auf das Jodkalium gleichgültig, da die niederen Oxyde in derselben Weise wirken wie das freie Chlor.

Man bringt rauchende Salzsäure in einen Zersetzungskolben, in dem sich das abgewogene Chlorat befindet, verbindet diesen schnell mit dem Gasableitungsrohr, dessen Ende in verd. Jodkaliumlösung (1 : 10) eintaucht und destilliert über, bis alles Chlor ausgetrieben ist. Sodann fügt man zu der vorgelegten Flüssigkeit sofort einen Überschuß von n/10-Thiosulfatlösung und titriert nach Zusatz von Stärkelösung bis zur Blaufärbung mit einer Jodlösung zurück, die auf die Thiosulfatlösung eingestellt ist.

¹⁾ Pharm. Weekbl. 61, 1082 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

Aus den bei der Jodtitration verbrauchten cm^3 n/10-Thiosulfat berechnet man die Menge von Chlorat. Es entspricht 1 cm^3 n/10-Thiosulfat:

$$\frac{0,012\ 256}{6} = 0,002\ 044 \text{ g KClO}_3.$$

Wenn neben Chlorat andere Oxydationsmittel vorhanden sind, führt nur die gewichtsanalytische oder titrimetrische Bestimmung des Chloridions nach der Reduktion zu Kaliumchlorid zum Ziel, wobei wiederum die gebräuchlichste Methode diejenige von Blattner und Bresseur mit Schwefeldioxyd ist, und zwar verfährt man folgendermaßen: Man leitet in die erwärmte Chloratlösung so lange schweflige Säure ein, bis der Geruch nach dieser nicht mehr verschwindet, kocht dann den Überschuß der schwefligen Säure weg und fällt das gebildete Chlorid in üblicher Weise mit Silbernitrat ($1 \text{ g AgCl} = 0,8550 \text{ g KClO}_3$).

Schließlich sei noch auf die schnell auszuführende Abrauchmethode von Blangey (S. 378) und auf die kolorimetrische von Virgili hingewiesen.

Auch mit Nitron ist Kaliumchlorat fällbar; die Fällung ist quantitativ, wenn die Lösung 0,25 % Chlorsäure enthält¹⁾.

Der Gesamtchlorgehalt wird nach vorsichtigem Schmelzen im Tiegel (vgl. S. 7) ermittelt.

Nachweis. Über den Nachweis des Kaliumchlorats s. S. 9 u. 338; ferner kann das Verhalten gegen Salz- und Schwefelsäure (s. S. 372/73) unter Umständen bei Gegenwart von Jodidstärke, die Prüfung auf Chlorid vor und nach Reduktion mit irgendeinem der obengenannten Reduktionsmittel (s. auch unter „Kaliumperchlorat“, S. 382) benutzt werden.

Über den mikroskopischen Nachweis vgl. die Angaben von Schröder van der Kolk²⁾.

Natriumchlorat, NaClO_3 . Mol.-Gew. 106,46

Das Natriumchlorat besitzt ähnliche chemische Eigenschaften wie das Kaliumchlorat und wird daher, wenn auch in beschränktem Umfang, als Ersatz desselben verwendet.

Eigenschaften. Es entwickelt bei der Zersetzung etwas mehr Wärme als das Kaliumchlorat (13,1 gegenüber 11,9 Kal. pro Mol.).

Das spez. Gew. des Natriumchlorats ist 2,49, der Schmelzpunkt liegt bei 255° und der Zersetzungspunkt bei 350°C .

Vom Kaliumchlorat unterscheidet es sich durch seine be-

¹⁾ Hes, Z. anal. Chem. 48, 81 (1909).

²⁾ Z. anal. Chem. 37, 576 (1898).

trächtlich größere Löslichkeit in Wasser. Es löst sich bei 0° in 1,22 T., bei 20° in 1,01 T., bei 100° in 0,49 T. Wasser. 83 %iger Alkohol löst bei 16° 34 T.

Untersuchung. Die Untersuchung geschieht wie bei Kaliumchlorat.

Kaliumperchlorat, KClO_4 . Mol.-Gew. 138,56

Eigenschaften. Das Kaliumperchlorat (spez. Gew. 2,54) löst sich bei 0° in 142,9 T., bei 15° in 65 T., bei 50° in 15,5 T. und bei 100° in 5,5 T. Wasser. Kaliumperchlorat ist nicht hygroskopisch. Nach Willard und Smith lösen sich in 100 T. Methylalkohol 0,105 T., in 100 T. Azeton 0,155 T., in 100 T. Äthylalkohol 0,012 T., in höherem Alkohol und in Äthylacetat ist es noch weniger, in Äthyläther nicht löslich. Es schmilzt bei 610° und zersetzt sich bei 420° schon merklich in Chlorat, Chlorid und Sauerstoff. (Nach Otto und Fry tritt zwischen 450 und 600° weder Kaliumchlorat noch Chlor auf.) Auch in chemischer Beziehung ist das Perchlorat stabiler als das Chlorat. Es zersetzt sich nicht mit Salz-, Salpeter- und verd. Schwefelsäure, mit den ersten beiden auch nicht beim Erwärmen. Mit konz. Schwefelsäure wird Überchlorsäure abgespalten, die sich beim Erwärmen verflüchtigt. Es ist viel schwerer reduzierbar als Chlorat; die gewöhnlichen Reduktionsmittel greifen es in Lösung nicht an. Nach Vitali¹⁾ wird es durch unterphosphorige und Ameisensäure reduziert; durch Nitron wird die Überchlorsäure gefällt.

Man gewinnt das Kaliumperchlorat entweder durch Umsetzung aus Natriumperchlorat oder bei der Reinigung des Chilesalpeters, der bis zu 4 % enthalten kann.

Anforderungen. Das Kaliumperchlorat soll fein gepulvert und von weißer Farbe sein. Es muß möglichst frei von Natriumsalzen (Chlorid und Perchlorat) und frei von Chloraten (nicht mehr als 0,2 %) sein, d. h. es darf beim Versetzen mit Salzsäure und Erwärmen ein Geruch nach Chlor und (bei Abwesenheit von Eisenoxyd) Gelbfärbung oder starke Blaufärbung mit Jodkaliumstärke nach dem Verdünnen mit Wasser nicht auftreten. Mischt man 10 g chlorathaltigen Perchlorats mit 50 g Ammonsalpeter, so macht sich ein Gehalt von 2 bis 3 % Chlorat beim Erhitzen auf 50 bis 60° schon am zweiten Tag durch den Geruch bemerkbar; bei 1 % (also bei weniger als 0,2 % Chlorat in der Mischung) erst am dritten Tag. Im feuchten Zustand ist auch bei 1 % Chlorat die Bildung von Salzsäure schon nach 24 Stunden nachweisbar.

Die allgemeine Reinheit muß dieselbe wie die der Chlorate sein.

¹⁾ Boll. chim. farm. 49, 309 (1910).



Archivo
Nacional
de Chile

Untersuchung. Die Bestimmung des Chlorats, das namentlich in ammonitralhaltigen Sprengstoffen schädlich ist, wird nach einer der bei Kaliumchlorat angegebenen Reduktionsmethoden vorgenommen. Eine dieser Methoden, diejenige von *Lunge* (s. S. 378/79), wird hier folgendermaßen ausgeführt:

10 g Kaliumperchlorat werden in einem Glaskölbehen mit 50 cm³ Wasser, 20 cm³ Eisenlösung, sowie einigen cm³ Schwefelsäure (1 : 1) bei aufgelegtem Kork zum Sieden erhitzt, wobei alles Perchlorat in Lösung geht. Man erhält genau 3 Min. lang in ganz schwachem Sieden, wodurch der Zutritt von Luft genügend verhütet wird. Nach Ablauf dieser Zeit vertauscht man den aufgelegten Kork rasch mit einem gut schließenden Gummistopfen und kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Den erkalteten Inhalt titriert man mit Kaliumpermanganat, bis die Rotfärbung auch nach dem Durchrühren des eventuell ungelösten Salzes etwa 1 Min. lang bestehen bleibt.

In den angewandten 10 g Perchlorat sollen sich nicht mehr als 20 mg, entsprechend 0,2% Kaliumchlorat befinden. Als Titerlösungen verwendet man die S. 379 erwähnte Eisenlösung, als Permanganatlösung eine solche aus 3,2 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser und als Vergleichslösung eine Kaliumchloratlösung aus 2 g gut getrocknetem reinem Salz in 1 l Wasser, von der 10 cm³ 20 mg Kaliumchlorat, also die Höchstmenge, die bei der analytischen Bestimmung gefunden werden darf, enthalten.

Zur Titerstellung der Permanganatlösung verfährt man genau wie bei der eigentlichen Untersuchung, nur daß man statt der Perchlorateinwaage 10 cm³ Chloratlösung zugibt. Auf diese Weise bezieht man die maßgebende Titerlösung direkt auf die zulässige Maximalmenge der zu bestimmenden Verunreinigung und eliminiert ferner dabei sämtliche äußeren Versuchsfehler.

Zum qualitativen Nachweis von Chlorat kann das Strychninreagens (0,81 g in 24 cm³ Salpetersäure von 1,334 spez. Gew.) von *Virgili* und besonders die bei Kaliumnitrat (S. 9/10) angegebene Reaktion von *Hafitte-Virgili* benutzt werden. Wendet man nach *Pozzi-Escot* das Anilinreagens in seiner ursprünglich angegebenen Zusammensetzung als Sulfat an und ersetzt das Anilin durch Benzidin, so ist die Reaktion beim Überschichten der Flüssigkeiten empfindlicher, da 0,000 05 g Kaliumchlorat damit noch nachweisbar ist. Mit Benzidin wird eine orangefarbene Färbung erhalten.

Nach *Monnier*¹⁾ weist man Chlorate neben Perchlorat dadurch nach, daß man die wäßrige Lösung mit Bromkalium, Chloroform und Titanchloridlösung versetzt. Das Chloroform färbt sich dann rotbraun.

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. 20, 237 (1916).

Nach *Poch*¹⁾ erhält man beim Eindampfen mit Ammonrhodanidlösung eine orangefarbene Masse. Man arbeitet am besten mit 0,5 bis 1 cm³ n/2-Ammonrhodanidlösung und kann dann noch 0,000 25 g Chlorat nachweisen.

Diese Methoden lassen sich, wie auch die Gelbfärbung von Jodkalium kolorimetrisch quantitativ anwenden.

Einen Bromat- und Chromatgehalt prüft und bestimmt man wie bei Chlorat.

Der Nachweis des Kaliumperchlorats selbst geschieht nach S. 80.

Die Bestimmung des Perchlorats wird wie bei Kaliumnitrat (S. 7 bis 9 und auch 80/81) ausgeführt. Auch kann die S. 378 erwähnte Methode von *Kuzirian* oder nach *Williams*²⁾ die Titration mit Titanchlorür in Gegenwart von Schwefelsäure oder die Methode von *Blangey*³⁾, mehrmaliges Abbrauchen mit Chlorammonium und Wägen als Chlorkalium, angewendet werden.

Weiteré Methoden sind diejenigen von *Busch* mit Nitron und von *Senften*⁴⁾, der vorschlägt, das Perchlorat mit Chromschwefelsäure zu zersetzen, die Zersetzungsprodukte in eine mit schwefliger Säure beschickte Vorlage einzuleiten und in dieser das Chlor mit Silberlösung nach *Mohr* zu titrieren.

Willard und *Thompson*⁵⁾ bestimmen das Perchlorat durch Erhitzen mit Stärke und Schwefelsäure, wobei es vollständig reduziert wird. In der Hauptsache entsteht dabei Chlor, das durch alkalische Arsenitlösung zu Chlorid reduziert und nach Ansäuern mit Salpetersäure in üblicher Weise als Chlorsilber zur Wägung gebracht wird.

Ammoniumperchlorat, NH₄ClO₄. Mol.-Gew. 117,50

Eigenschaften. Das Ammoniumperchlorat (spez. Gew. 1,87) löst sich bei 25° in 5 T. Wasser. Nach *Willard* und *Smith* lösen 100 T. Methylalkohol 6,86 T., 100 T. Azeton 2,26 T., 100 T. Äthylalkohol 1,91 T. Schwerer löst es sich in den höheren Alkoholen und in Äthylazetat, gar nicht in Äthyläther. Die wäßrige Lösung verliert Ammoniak besonders beim Erwärmen und wird daher sauer. Es ist hygroskopischer als Kaliumchlorat und besonders Kaliumperchlorat, aber weit weniger als die entsprechenden Natriumsalze. Gegen Säuren verhält es sich wie Kaliumperchlorat.

¹⁾ Anales soc. espan. fis. quim. 20, 662 (1922).

²⁾ Chem. News 119, 8 (1919).

³⁾ S. *Treadwell*, Lehrbuch der anal. Chemie 2, 395. 11. Aufl. Leipzig u. Wien 1923.

⁴⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 12, 17 (1917).

⁵⁾ J. ind. eng. chem. anal. edit. 2, 272 (1930).



Archivo
Nacional
de Chile

Beim Erwärmen schmilzt es unter Zersetzung, die nach Girard und Laroche bei 135° beginnt und bei 145 bis 150° rascher vor sich geht. Bei 300° treten gelbrote Dämpfe auf, eine Verpuffung erfolgt aber bei kleinen Mengen bis zu 350° nicht. Nach Dautriche tritt jedoch die Zersetzung bereits bei längerem Erhitzen auf 110° ein; sie macht sich an einem allmählich auftretenden Gewichtsverlust kenntlich und bleibt bei dieser Temperatur hinter der Zersetzung des Ammonnitrats zurück. Es entwickeln sich dabei Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasser. Die Zersetzung wird durch Druck beschleunigt. Im Schmelzpunktröhrchen über freier Flamme erhitzt, detoniert das Salz heftig. Beim Reiben im Porzellanmörser ist schwaches Knistern zu beobachten.

Ammonperchlorat wird wie Kaliumperchlorat dargestellt.

Anforderungen. Es muß völlig chloratfrei sein, da ein Gehalt an Chlorat die Verpuffungstemperatur der Ammonperchloratsprengstoffe erniedrigt, und zwar nach Versuchen von Kast bis über 100°. Außerdem tritt dadurch bei Gegenwart anderer Ammonsalze die schon mehrfach erwähnte gefährliche Zersetzung ein. In der Schweiz sind nicht mehr als 0,02% Chlorat im Ammonperchlorat für Geschossladungen zulässig, da es sonst sehr unbeständig ist und das Geschossmetall stark angreift.

Bei der Aufbewahrung muß es vor der Berührung mit Metalloxyden, insbesondere Eisenoxyd, geschützt werden, das eine starke Beschleunigung der Zersetzung verursacht, so daß die Mischung beim Erhitzen mit großer Heftigkeit verpufft.

Die Untersuchung geschieht wie bei Kaliumperchlorat bzw. wie bei Ammonnitrat. Der Gesamtchlorgehalt läßt sich jedoch nicht durch Schmelzen ermitteln, man wendet vielmehr am zweckmäßigsten nach dem von Winteler¹⁾ für Kaliumperchlorat gemachten Vorschlag die Methode von Carius, Einschließen und Erhitzen im Glasrohr mit Silbernitrat und Salpetersäure, an.

Die Reinheit stellt man durch Zersetzen mit schwachem Königswasser und Abdampfen fest. Es darf kein wägbarer Rückstand hinterbleiben.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe und Öle

Petroleum

Anforderungen. Das für Miedziankit als Kohlenstoffträger benutzte Petroleum soll keine Schwebeteilchen und kein Wasser enthalten. Es wird zur Entfernung dieser Verunreinigungen durch

¹⁾ Chem.-Ztg. 21, 75 (1897).

Calciumcarbid filtriert. Der Flammpunkt soll nicht unter 34,6° C, das spez. Gew. 0,8289 (im Pyknometer bei 15° gemessen) betragen. Der Siedebeginn soll bei 154° liegen, so daß bis zu 150° keine nennenswerten Anteile übergehen. Säure, auf die im Wasserauszug mit Lackmus geprüft wird, soll nicht vorhanden sein. Es wird ferner geprüft auf Gewichtsverlust beim Stehen in offener Schale und durch Aufhängen der fertigen Patronen mit und ohne Überhülse an freier Luft.

Untersuchung. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden nach den bereits S. 332/33 angegebenen Methoden, ferner nach Hess¹⁾ durch Überführen in Mononitroverbindungen mit Mischsäure und Abtrennung von den nicht nitrierten Paraffinkohlenwasserstoffen mit konz. Schwefelsäure, nach Hofmann und Höchtl²⁾ mittels Nickelcyanärammoniak, mit der Sulfurierungsmethode (s. S. 351), Alkohol und Azeton nach S. 353 nachgewiesen und bestimmt.

Über die Ermittlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe vgl. die Angaben von Gane, Schwartz und Zilisteanu³⁾.

Paraffin wird nach Holdes⁴⁾ durch Ausfällen mit Alkohol aus ätherischer Lösung bei — 20° festgestellt.

Paraffin

Paraffin, ein Gemisch hochsiedender Fettkohlenwasserstoffe, wird sowohl als Sprengstoffzusatz zur Herbeiführung größerer Wettersicherheit und größerer Unempfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen, als auch als Beimischung und Überzug zum Schutz gegen Feuchtigkeitsaufnahme und für denselben Zweck meist in Mischung mit Harz (Kolophonium) als Überzug der fertigen Patronen verwendet, und zwar in Form des Hartparaffins, das einen über 50 bis zu 60°, in der Regel zwischen 52 und 58° liegenden Schmelzpunkt besitzt.

Eigenschaften. Paraffin kann aus „schweren Erdölen, aus Schieferöl (schottisches Paraffin) und aus Braunkohlenteer gewonnen werden. Das spez. Gew. des Hartparaffins ist 0,898 bis 0,915; der Brechungsindex 1,480.

Paraffin ist sehr schwer löslich in Alkohol, ebenso in Eisessig; löst sich dagegen leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln, namentlich in Schwefelkohlenstoff und fetten Ölen.

¹⁾ Z. angew. Chem. 33, 147, 176 (1920).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1149 (1903); Pritzker u. Jungkuntz, Chem.-Ztg. 48, 455 (1924).

³⁾ Bulet. soc. de Chim. din. România 6, 71 (1924).

⁴⁾ Mitt. k. techn. Versuchsanst. 14, 211 (1896).



Archivo
Nacional
de Chile

Durch Carnaubawachs wird der Schmelzpunkt beträchtlich erhöht, ebenso durch Stearinsäureanilid u. ä. Zusätze.

Anforderungen. Das Paraffin muß möglichst durchscheinend und von weißer, höchstens schwach gelblicher Farbe, geruch- und geschmacklos, frei von mechanischen Verunreinigungen, frei von Säure sein und bei dem vorgeschriebenen Schmelzpunkt innerhalb enger Grenzen schmelzen. Es soll sich in Schwefelkohlenstoff oder Azeton vollständig lösen und darf sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nicht verändern.

In England muß das Paraffin für Bobbinit einen Schmelzpunkt von mindestens 48,9° haben.

In Österreich soll Hartparaffin nicht unter 54°, Weichparaffin nicht unter 34° schmelzen.

Untersuchung. Schmelz- und Erstarrungspunkt. Die Bestimmung des Schmelzpunkts wird am besten im Rothschen¹⁾ Apparat, der eine Thermometerkorrektur überflüssig macht, vorgenommen. Man füllt das Paraffin in flüssigem Zustand in die Röhrchen ein, aus denen man durch Erwärmen die Luft vertreibt und läßt es längere Zeit erstarren. Die Schicht soll eine Höhe von 2 bis 3 mm haben. Die Badtemperatur wird von 10° unterhalb des Schmelzpunkts an so langsam als möglich (höchstens 2° pro Minute) gesteigert. Als Schmelzpunkt gilt der Temperaturgrad, bei der die Substanz vollständig durchsichtig wird. Neben der Angabe des Schmelzpunkts empfiehlt sich auch diejenige des Erweichungspunkts, d. h. desjenigen Punkts, bei dem die Substanz anfängt zu sintern oder zu schmelzen. Erweichungs- und Schmelzpunkt liegen um so näher zusammen, je reiner die Substanz ist.

Die Bestimmung des Erstarrungspunkts ist jedoch der des Schmelzpunktes vorzuziehen. Sie kann nach S. 153 vorgenommen werden (s. auch S. 264). In der Paraffinindustrie ist der Apparat von Shukoff²⁾ fast allgemein eingeführt.

Er besteht aus einem 154 mm langen, 29 mm weiten, oben verjüngten Reagenzylinder, der mit Hilfe eines Stopfens in eine weithalsige Pulverflasche derart eingesetzt ist, daß er rings von einem Luftmantel umgeben ist. In dem Zylinder ist das Thermometer gleichfalls mittels eines Stopfens befestigt. Nachdem das verflüssigte Paraffin in den Zylinder eingebracht worden ist, wird der Apparat so lange geschüttelt, bis der Inhalt undurchsichtig geworden ist; dann beginnt man mit der Temperaturablesung.

Bei unreinen Proben und bei Gemischen verschiedener Paraffinsorten macht sowohl die Bestimmung des Schmelz- als auch diejenige

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1970 (1886).

²⁾ Chem.-Ztg. 25, 1111 (1901).

des Erstarrungspunkts Schwierigkeiten, da sich die Temperaturgrade nicht scharf festlegen lassen. Man hilft sich dann mit der Bestimmung des Tropfpunkts, der sich am besten in der von Ubbelohde¹⁾ angegebenen Form mit einem besonders konstruierten Thermometer bestimmen läßt.

Unter Umständen kann auch die Bestimmung der Erstarrungsdauer von Nutzen sein, wie sie nach Fricke²⁾ bei der Kerzenfabrikation vorgenommen wird. Es wird dabei die Zeit von der Abkühlung auf 60° bis zu dem Augenblick gemessen, in dem ein vierkantiger mit 2 kg belasteter in einer Führung gehaltener Stempel nur noch einen eben sichtbaren Eindruck in der in einer Blechwanne befindlichen Probe hervorruft.

Auf mechanische Verunreinigungen prüft man durch Schmelzen von 10 bis 20 g im Reagenzglas. Die Verunreinigungen sammeln sich dabei am Boden oder an der Oberfläche an. Die Bestimmung kann durch Lösen in Benzin und Abfiltrieren vorgenommen werden.

Asche bestimmt man durch Abbrennen im Tiegel.

Zur Untersuchung auf Säure wird 1 T. Paraffin mit 1 T. Alkohol gekocht oder mit warmem Wasser ausgeschüttelt; die Lösung darf blaues Lackmuspapier nicht röten.

Zur Feststellung der chemischen Reinheit werden 3 g Paraffin in einem zuvor mit warmer Schwefelsäure (1,836 bis 1,840) ausgespülten Glas mit 3 cm³ Schwefelsäure unter öfterem Durchschütteln 10 Minuten lang im Wasserbad erhitzt; das Paraffin darf dabei nicht verändert und die Säure nur wenig gebräunt werden.

Zum Nachweis ungesättigter Verbindungen, die die Ursache des Vergilbens sind, benutzt Sommer³⁾ die Reaktion von Nastjukoff (Behandeln mit Schwefelsäure und Formaldehyd und Wägen des chloroformlöslichen Anteils).

Auch an der hohen Jodzahl lassen sich solche Verbindungen erkennen. Die Jodzahlen der aus Erdölparaffinen gewonnenen Anteile schwanken zwischen 3 und 12, die Jodzahl der entsprechenden Öle aus Schwelparaffinen zwischen 18 und 31.

Die ungesättigten Verbindungen stellen einen mehr oder weniger großen Anteil der öligen Stoffe dar, die man durch zweimaliges Lösen in Äther und Fällen durch Alkohol abscheiden und nach Wilson und Wilkin⁴⁾ durch Lösen von 5 g in Äthylen-dichlorid, Abfiltrieren bei 18° und Eindampfen refraktometrisch bestimmen kann.

¹⁾ Z. angew. Chem. 18, 1220 (1905).

²⁾ Chem.-Ztg. 45, 891 (1921); 48, 624 (1924).

³⁾ Petroleum 7, 409 (1912).

⁴⁾ Am.-chem.-soc. Vortrag nach Brennstoff-Chem. 4, 301 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

Die Anwesenheit von Harz (Kolophonium) erkennt man im alkoholischen Auszug mit der Reaktion von Storch-Morawski¹⁾ durch Lösen in Essigsäureanhydrid und Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure (1,53) an der dabei eintretenden Violettfärbung, aus der Säurezahl beim Verseifen mit Kalilauge, sowie nach der Kupferazetatmethode²⁾ durch Grünfärbung beim Schütteln einer filtrierten Lösung in Petroläther mit wäßriger Kupferazetatlösung (1:1000).

Eine Rosa- bis Violettfärbung tritt beim gelinden Erwärmen mit Methylsulfat und ferner (durch Grün und Blau bis Violett und Purpur) mit dem Halphenschen Reagens (Phenol in Tetrachlorkohlenstoff neben Brom in Tetrachlorkohlenstoff) ein.

Nach Donath³⁾ soll beim Oxydieren mit Salpetersäure und darauffolgendem Versetzen mit Ammoniak eine tiefrote bis -braune Färbung auftreten.

Die Bestimmung des Kolophoniums kann durch Auskochen mit 72 %igem Alkohol, Eindampfen des Auszugs nach dem Erkalten und Trocknen bei 110° vorgenommen werden.

Ceresin weist man nach Gräfe durch Lösen von 1 g in 10 cm³ Schwefelkohlenstoff bei 20° nach. Bei mehr als 10% Ceresingehalt ist die Lösung nicht klar; wenn man von ihr 1 cm³ mit 5 cm³ Äther und 5 cm³ 96 %igem Alkohol bei 20° versetzt, so gibt reines Paraffin bis 54° Schmelzpunkt keine Ausscheidung, wohl aber solches mit Ceresin, wenn es in einer Menge von mehr als 1% vorhanden ist. Bei schottischem, galizischem und Javaparaffin muß man nach Sommer⁴⁾ die Äther-Alkohollösung auf 25° erwärmen, um einigermaßen richtige Werte zu bekommen.

Kleine Mengen von Paraffinölen können nach Epstein und Polonyi⁵⁾ mit der Pikrinsäureprobe von Schulz nachgewiesen werden (s. auch bei Ceresin).

Über die Bestimmung des Paraffins selbst vgl. S. 283.

Braunkohlenteer- (Schwel-) und Erdölparaffin lassen sich nach dem Verfahren von Marcusson und Meyerheim⁶⁾ durch

¹⁾ Mitt. d. k. k. techn. Gew. Mus. Wien [N. F.] 2, 74 (1888); Chem. Rep. 13, 134 (1889); vgl. auch die Modifikation von Michel, Chem.-Ztg. 54, 182 (1930).

²⁾ Vgl. Wirth, J. am. pharm. assoc. 13, 520 (1924) und Eck, Pharm. Weekbl. 63, 913 (1926).

³⁾ Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 10, 72 (1903).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 27, 298 (1903).

⁵⁾ Chem. Z. 2, 626 (1902).

⁶⁾ Z. angew. Chem. 23, 1057 (1910).

wiederholtes Auskristallisieren aus Äther-Alkohol und Prüfung des Rückstands mit Hilfe der Jodzahl unterscheiden.

Farbstoffe werden aus der geschmolzenen Probe mit Alkohol ausgezogen.

Ceresin

Ceresin wird aus Erdwachs (Ozokerit) durch Raffination gewonnen und wird ebenso wie das Paraffin verwendet. Es unterscheidet sich von diesem durch seine Undurchsichtigkeit, durch seine amorphe Beschaffenheit (muscheliger Bruch) und seine schwerere Löslichkeit in abs. Alkohol.

Eigenschaften. Es muß gut gereinigt sein, eine rein gelbe Farbe zeigen, geruchlos, frei von Säuren, erdigen Verunreinigungen (Asche) und Zusätzen (Weichparaffin, Kolophonium, Teer usw.) sein. Der Tropfpunkt (s. „Paraffin“) soll bei der Methode von Finkener¹⁾ nicht unter 65° liegen. Der Schmelzpunkt des Ceresins liegt über 61° (bis 78°). Das spez. Gew. beträgt 0,918 bis 0,922. Der Gewichtsverlust bei 150° soll nicht mehr als 5% betragen.

Untersuchung. Der Nachweis und die Bestimmung des Harzes (Kolophoniums) geschieht wie bei Paraffin. Es ist im übrigen schon am Geruch des frischen Bruchs erkennbar. Reines Ceresin besitzt nur einen schwachen, bituminösen, petroleumartigen Geruch.

Wasser erkennt man am Aufschäumen beim Schmelzen, wobei eine klare flockenfreie Flüssigkeit entstehen muß, die beim langsamen Erstarren auch sonstige Unreinigkeiten erkennen läßt.

Auf Farbstoffe prüft man durch Lösen in Benzin und Ausschütteln mit 90 %igem Alkohol.

Zum Nachweis von Paraffin kann die schwerere Löslichkeit in abs. Alkohol dienen, der bei Erhitzen das Paraffin löst. Nach dem Eindampfen der Lösung kann man dann die kristallinische Struktur des Paraffins unter dem Mikroskop erkennen. Ferner dient dazu die verschiedene Refraktion nach Ulzer und Sommer²⁾, oder die Methode von Marcusson und Schlüter³⁾, die auf der Ausfällbarkeit des Ceresins aus Schwefelkohlenstofflösung mit Äther-Alkohol beruht.

Die refraktometrische Methode wurde von Holde und Franck⁴⁾ weiter ausgebildet, wobei ein Gemisch von Alkohol und Chloroform als Fällungsflüssigkeit diente.

¹⁾ Mitt. k. techn. Versuchsanst. 7, 27 (1889); 8, 153 (1890).

²⁾ Chem.-Ztg. 30, 142 (1906).

³⁾ Ebenda 31, 348 (1907).

⁴⁾ Petroleum 9, 669 (1914). Vgl. auch Smelkus, Chem.-Ztg. 44, 273 (1920).



Nacional
de Chile



Archivo
Nacional
de Chile

Außer diesen beiden Methoden schlägt *Cherchewsky*¹⁾ noch die Ermittlung der kritischen Lösungstemperatur und der Trübungstemperatur vor, die auch *Verona-Rinati* nach dem Lösen in α -Dichlorhydrin empfiehlt.

Nach *Kantorowicz* und *Skopnik*²⁾ eignet sich zur Trennung von Ceresin und Paraffin besser die Extraktion mit Propylazetat und Abfiltrieren der bei 30° unlöslichen Bestandteile (Ceresin). Die beiden Bestandteile kann man durch die Schmelzpunkte der beiden Fraktionen kennzeichnen.

Zusätze

Kolophonium (Fichtenharz)

Das Kolophonium, der bei der Terpentinölgewinnung verbleibende Rückstand des Terpentin, dient, wie das Paraffin, als Sprengstoffzusatz, ferner als Zumischung zu diesem und als Füllmittel für Geschosse (Schrapnelle).

Eigenschaften. Es besteht, soweit es amerikanischer Herkunft ist, zu 81 % aus Abietinsäuren, zu 10 % aus Resenen³⁾. Es verändert sich bereits an der Luft durch Oxydation. Aus diesem Grunde beobachtet man bei Kolophonium enthaltenden Sprengstoffen eine Gewichtszunahme während der Lagerung bei 75°. Bei längerem Erhitzen auf 120 bis 140° erleidet es eine geringe Zersetzung unter Kohlendioxydabspaltung.

Über die weiteren chemischen Eigenschaften, Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl, Drehvermögen im Unterschied zu anderen Harzen, vgl. die Literaturangaben.

Anforderungen. Das Kolophonium muß eine hellgelbe bis hellbraune Farbe haben, spröde, glasglänzend und ohne merklichen Geschmack und Geruch sein. Das spez. Gew. soll 1,07 bis 1,08 betragen. In Alkohol, Fetten, ätherischen Ölen muß es vollständig löslich, in Wasser unlöslich sein. Bei 70° muß es erweichen und zwischen 107 und 135° schmelzen. Der bei 100° eintretende Trockenverlust soll 0,2 % nicht überschreiten.

Über den Nachweis und die Bestimmung des Kolophoniums siehe „Paraffin“ und „Rizinusöl“.

Rizinusöl

Das bei der Fabrikation von Chloratsprengstoffen (Chedit) zur Verminderung der Empfindlichkeit gegen mechanische Ein-

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. 16, 456 (1911).

²⁾ Chem.-Ztg. 37, 1566 (1913).

³⁾ Stock. Farbenztg. 27, 156 (1922).

wirkungen und Herbeiführung der Plastizität gebrauchte Rizinusöl kommt im Handel in verschiedener Reinheit vor. Das europäische Öl ist fast farblos, das amerikanische und indische infolge warmer Pressung gelblich gefärbt. Für Sprengstoffzwecke genügen letztere.

Eigenschaften. Rizinusöl ist sehr dickflüssig und besitzt ein verhältnismäßig hohes spez. Gew., das 0,9613 bis 0,9736 (15°) beträgt. Der Brechungsexponent ist 1,4773. Es ist stark rechtsdrehend. An der Luft wird es ranzig und zähe. Mit abs. Alkohol, Eisessig und anderen organischen Lösungsmitteln ist es mischbar und in 2 T. 90 %igem Alkohol löslich, aber, im Gegensatz zu anderen Ölen, in Petroläther, Benzin und Paraffinöl fast unlöslich, dagegen bis zu 15 T. in Vaseline löslich. Bei Gegenwart von Ölsäure u. a. löst sich Rizinusöl jedoch auch in Petroläther. Bei der Einwirkung von Salpetersäure (Elaidinprobe) wird es fest. Kennzeichnend ist die wegen der vorhandenen Hydroxylgruppen sehr hohe Azetylzahl (153,4).

Anforderungen. Bei der qualitativen Prüfung soll das Rizinusöl mit abs. Alkohol und Eisessig in jedem Verhältnis mischbar sein. Mit Petroleumäther soll es nach *Hager* eine trübe, mit 5 Vol. 90 %igem Alkohol eine klare Lösung geben. 10 cm³ sollen mit 50 cm³ Alkohol von 0,829 spez. Gew. (17,5°) geschüttelt keine Trübung zeigen; eine starke Trübung, die auch beim Erwärmen auf 20° nicht verschwindet, zeigt nach *Finkener*¹⁾ noch 10 % fremde Öle an. Mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,31 spez. Gew. geschüttelt, soll es sich nicht schwarz färben. Nach *Gilbert* deutet Schwarzfärbung auf einen Gehalt an Harzöl hin.

Kocht man 0,65 cm³ mit 5 cm³ alkoholischer Kalilauge (33 g KOH in 11 90 %igem Alkohol) 2 Min. lang, so zeigen sich nach Ersatz des verdampften Alkohols beim Abkühlen auf 0° flockige Niederschläge, wenn mindestens 10 % Rüböl, Erdnußöl oder Cottonöl vorhanden sind.

Untersuchung. Nach *Morpurgo*²⁾ prüft man auf fremde Öle durch Behandeln mit Vaselineöl, in dem sich diese Öle lösen.

Auf Krotonöl prüft man nach *Mazzuchelli*³⁾ durch Ausziehen mit Petroläther und Prüfung des extrahierten Öls auf Verseifungs- und Refraktometerzahl. Bei Anwesenheit von Krotonöl steigt jene, während diese fällt.

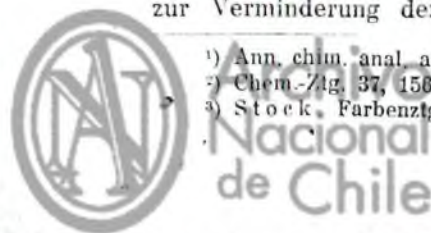
Nach *Conroy*⁴⁾ prüft man auf Cocosnußöl durch Erwärmen in der Porzellanschale, wobei der Cocosölgeruch auftritt, auf Cottonöl durch Versetzen des Öls mit dem zehnten Teil seines Volumens an

¹⁾ Mitt. k. techn. Versuchsanst. 4, 141 (1886); Chem.-Ztg. 10, 1500 (1887).

²⁾ Pharm. Post 27, 245 (1894).

³⁾ Pharm. Centralh. 47, 648 (1906).

⁴⁾ Aus Pharm. J. Trans. [3] 20, 385 (1889).





Archivo
Nacional
de Chile

einer Lösung aus 5 T. Silbernitrat, 1 T. Salpetersäure (1,42) und 100 T. Alkohol (0,838) in kochendem Wasser im Reagenzglas. Es tritt dann bei Gegenwart von Cottonöl eine tiefe Rotfärbung ein.

Nach Frabot¹⁾ sind von den verschiedenen Methoden zum Nachweis fremder Öle (Ermittlung physikalischer und chemischer Konstanten) nur die Azetylzahl, der Trübungspunkt und die Aufnahmefähigkeit von Petroläther einigermaßen brauchbar, während Chereffsky²⁾ besonderen Wert auf die kritische Lösungstemperatur legt.

Der Nachweis von Harz (Kolophonium) kann mittels der Storch-Morawskischen Reaktion — Lösen in Essigsäureanhydrid und Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure — durch Violett- und Rotfärbung geschehen, während die Bestimmung des Harzes mit dem Verseifungsverfahren von Twitchell nach der Methode von Leiste und Stiepel³⁾ durch Lösen in Alkohol, Verseifen, Eindampfen, Ausziehen mit Azeton von 2% Wassergehalt, oder nach Draper⁴⁾ durch Bildung von Oenanthylsäure beim Behandeln mit wenig Salpetersäure und Natriumkarbonatlösung, und schließlich nach Schulz und Landa⁵⁾ durch Ausfällen mit Quecksilberazetat in essigsaurer Lösung und Bestimmen der Säure nach der volumetrischen Methode von Votoček⁶⁾ vorgenommen wird.

Zum Nachweis von Paraffin kann die Reaktion von Shrewsbury angewendet werden:

Man verseift 5 g mit 20 cm³ Glycerin-Lauge (100 cm³ etwa 10-n-Natronlauge und 500 cm³ Glycerin) und bringt die Flüssigkeit tropfenweise heiß in 50 cm³ technischen Methylalkohol. Bleibt die Mischung beim Abkühlen klar, so ist kein Paraffinwachs vorhanden, bei 2% wird sie wolkig und nach einiger Zeit gallertartig, während natürliches Fett nur wenig opaleszente Gallerte gibt.

Der Säuregehalt kann durch Lösen von 5 g Öl in 25 g Alkohol von 80 Gew.-% und Titrieren mit n/10-Kalilauge ermittelt werden. Es sollen nicht mehr als 5 cm³ verbraucht werden.

Auch die Bestimmung der Viskosität ist bei der Beurteilung des Rizinusöls nützlich, da damit am besten die gleichmäßige physikalische Beschaffenheit nachgeprüft werden kann.

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. 22, 217 (1917); 23, 120 (1918).

²⁾ Ebenda 23, 75 (1918).

³⁾ Seifensiederztg. 40, 1233 (1913).

⁴⁾ Chem. News 1861, S. 42.

⁵⁾ Bull. soc. chim. [4] 31, 1353 (1922).

⁶⁾ Chem.-Ztg. 42, 257 (1918).

Nachweis. Außer durch das obengenannte Verhalten gegenüber organischen Lösungsmitteln und durch seinen Geruch kann das Rizinusöl nach Flückiger¹⁾ durch die Bildung von Oenanthol beim Erhitzen mit Natronkalk oder Ätzkali, nach Maupy²⁾ durch Bildung von Caprylalkohol beim Erhitzen mit trockenem Ätznatron, an dem Schmelzpunkt (13°) seiner Fettsäure nach dem Verseifen, nach Agulhon³⁾ durch die sofort eintretende Blaufärbung mit einer Lösung von 50 g Kaliumbisulfat und 0,5 g Kaliumbichromat in 50 cm³ Wasser oder mit einer solchen von 0,5 g Bichromat in 100 cm³ Salpetersäure (1,33) nachgewiesen werden.

Die Bestimmung des Rizinusöls kann durch Azetylieren nach Benedikt und Ulzer⁴⁾, oder einfacher durch Ausziehung der fremden Fette mit Petroläther oder nach Braun⁵⁾ durch rasches Erhitzen im Kölbchen auf 265° bis zum Aufschwellen der Masse (nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde), Abkühlen auf 50 bis 60°, wiederholtes Ausziehen mit 5%igem Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther und einstündiges Trocknen bei 100° vorgenommen werden. Es hinterbleibt dann ein Rückstand, der 61,3% des ursprünglichen Gewichts beträgt.

Über genauere Methoden vgl. die Literatur.

Aluminium, Al. At.-Gew. 27,0

Aluminium wird in mehr oder weniger fein verteiltem Zustand verschiedenen Sprengmitteln, insbesondere Ammonsalpetersprengstoffen zur Erhöhung der Sprengwirkung zugesetzt. Seine Anwendung beruht auf der Ausnutzung der hohen Verbrennungswärme. Es wird in der Form von Pulver, sogenannter „Aluminiumbronze“, von Körnern (für Ammonal) oder auch von „Metallwolle“, d. h. klein geschnittenen Metallfäden, und auch von Flittern angewandt.

Eigenschaften. Aluminium hat ein spez. Gew. von 2,70, einen bei 658° liegenden Schmelzpunkt und einen Siedepunkt von > 1800°. Im Vakuum verflüchtigt es sich schon bei 1100°. Es entwickelt in Staubform nach Versuchen von Metz mit Wasser von Zimmertemperatur und noch stärker bei 100° beträchtliche Mengen Wasserstoff; in verd. Natronlauge und Salzsäure ist es unter Wasserstoffentwicklung löslich. Auch von verd. und konz. Schwefelsäure und Salpetersäure wird es bei steigender Temperatur mehr und mehr gelöst. Nach Ver-

¹⁾ N. Jahrb. d. Pharm. 28, 129.

²⁾ Rev. intern. falsif. 7, 114 (1894).

³⁾ Bull. soc. chim. [4] 9, 885 (1911).

⁴⁾ Monatsh. Chem. 8, 41 (1887).

⁵⁾ Vgl. Pharm.-Ztg. 33, 708 (1888).





Archivo
Nacional
de Chile

suchen von **K a s t** ist es jedoch in Mischung mit Ammonsalpeter trotz dessen saurer Eigenschaften und großer Hygroskopizität auffallend beständig. Auch Mischsäuren greifen das Aluminium stark an, die Einwirkung wird durch Stickstoffoxyde erhöht. Fast ohne Einfluß ist 95%ige Salpetersäure.

Quecksilbersalze wirken auf Aluminium sehr schnell ein. Beim Verreiben von Amalgam auf Aluminiumblech treten Ausblühungen von Aluminiumoxyd auf. Aluminium darf daher mit Quecksilbersalzen (Knallquecksilber) nicht in Berührung gebracht werden.

Anforderungen. Das Aluminium muß möglichst frei von Oxyd und von Verunreinigungen, welche die Oxydation beim längeren Lagern begünstigen, und von Zusätzen (Zink u. ä.) sein. Es muß in der Form von Körnern und von Metallwolle frei von Staub sein und 98,5%, in der Form von Pulver mindestens 96% Reinaluminium enthalten.

Im letzteren Falle ist das Aluminium meist weniger rein. Es enthält häufig mechanische Verunreinigungen (Öl, Fette u. dgl.), deren Menge nicht mehr als 0,5% betragen soll; ferner größere Mengen Eisen und mehrere Prozente Aluminiumoxyd, das sich bei der Herstellung und beim Lagern in feuchter Luft bildet. Mitunter findet sich auch Zink als Zusatz. Bei der Prüfung auf Feinheit soll es sich zwischen den Fingern zerrieben fettig anfühlen und kein Korn erkennen lassen. Von seiner Brauchbarkeit in sprengtechnischer Hinsicht überzeugt man sich durch einen praktischen Versuch.

Als allgemeine Verunreinigungen kommen besonders Silicium und Eisen in Betracht. In geringer Menge können Kupfer, Kohlenstoff, Natrium, Calcium, Blei, Titan, Phosphor, Arsen und Schwefel vorhanden sein. Auch Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, finden sich im größeren Aluminium.

Untersuchung. Bei der Untersuchung für den vorliegenden Zweck kommen besonders folgende Methoden in Betracht:

Feuchtigkeit im Aluminiumstaub bestimmt man bei 100° durch Trocknen.

Öle, Fette, die mitunter im Aluminiumpulver in größerer Menge (2 bis 3%) vorhanden sind, zieht man mit Äther oder Benzol so lange aus, bis beim Verdampfen des Lösungsmittels kein Rückstand mehr hinterbleibt.

Allgemeine Reinheit. Das mit einer sehr verdünnten Quecksilberchloridlösung behandelte und darauf abgespülte Aluminium zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Gewisse Verunreinigungen, wie Kupfer und Silicium, haben einen stark verzögernden

Einfluß auf diese Reaktion. Das Verhalten des mit 0,01%iger Sublimatlösung „aktivierten“ Aluminiums kann somit als Maßstab für die Reinheit dienen.

Alkalien, Erdalkalien. In der bei der Zersetzung des „aktivierten“ Aluminiums erhaltenen wäßrigen Lösung kann man leicht den Gehalt an Erdalkalien und Alkalien auf die übliche Weise durch Ausfällen und Eindampfen bestimmen. Über weitere Methoden, namentlich zur Bestimmung des Natriums, vgl. die Literatur.

Silicium, Eisen, Kupfer. Das Silicium ist zum kleineren Teil in Form von in Säuren unlöslichem graphitischem Silicium, zum größeren Teil als Kieselsäure vorhanden. Das Silicium entwickelt mit Salz- oder Schwefelsäure Siliciumwasserstoff. Man muß somit zur Bestimmung des Gesamtsiliciums ein oxydierendes Lösungsmittel anwenden.

Man löst dazu nach Handy etwa 1g des Metalls in 30 cm³ einer Mischung von 600 cm³ 25%iger Schwefelsäure, 100 cm³ Salpetersäure (1,42), 300 cm³ (nach Kohn-Abrest 100 cm³) Salzsäure (1,20) und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Dann setzt man nach Kohn-Abrest das Erhitzen einige Zeit fort, läßt abkühlen und versetzt erst mit verd. Schwefelsäure, dann mit 100 cm³ kochendem Wasser. Man erhält nunmehr die Flüssigkeit auf 70° und scheidet durch Zusatz von reinem Zink das Kupfer ab. In der Lösung titriert man das Eisen mit Permanganat. Den Niederschlag filtriert man ab, zieht das Kupfer mit Salpetersäure aus, verascht, glüht und erhält so einerseits die Kieselsäure, die man durch Abrauchen mit Schwefel- und Flußsäure in der üblichen Weise auf Reinheit und den Gehalt an graphitischem Silicium prüfen kann, und andererseits das Kupfer. Bei hohem Gehalt an Silicium dampft Lavins¹⁾ mit Schwefelsäure bis zur Rauchbildung ein, verdünnt auf 100 cm³ mit Wasser, erwärmt und filtriert. Der Niederschlag ist Kieselsäure und Silicium. Dann behandelt man mit Schwefel- und Flußsäure in Platintiegel, trocknet, glüht und wägt und erhält durch Gewichts Differenz die Kieselsäure. Den Tiegelinhalt behandelt man mit Salpeter- und Flußsäure, glüht und wägt. Der Gewichtsunterschied entspricht Silicium.

Gat²⁾ nimmt dagegen die Lösung des Aluminiums mit Natriumhydroxyd vor und behandelt dann mit Schwefel-, Salz- und Salpetersäure und schließlich mit Flußsäure.

In Legierungen von Aluminium und Zink wird dieses nach Withey³⁾ in der Weise bestimmt, daß man in Salzsäure löst, einen

¹⁾ Chemist-Analyst 1923, Nr. 40, S. 19.

²⁾ J. ind. eng. chem. 16, 959 (1924).

³⁾ J. inst. metals 15, 207 (1916); J. chem. soc. 110, 538 (1916).



Archivo
Nacional
de Chile

Überschuß von reinem Ätznatron hinzusetzt und nach dem Kochen in die Lösung Schwefelwasserstoff einleitet. Das abgeschiedene und ausgewaschene Zink wird nochmals in Salzsäure gelöst, geringere Mengen von Aluminium werden durch Ammoniak beseitigt, und das Zink schließlich als Pyrophosphat gewonnen.

Magnesiumhaltiges Aluminium wird gleichfalls nach Withey in Königswasser gelöst und nach dem Verdünnen mit Schwefelsäure behandelt, das Säuregemisch abgeraucht und Kieselsäure sowie Silicium abfiltriert. Kupfer kann mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Im Filtrat verkocht man den Schwefelwasserstoff, fügt Weinsäure und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak etwas Chlorammonium hinzu und leitet wieder Schwefelwasserstoff ein, wobei Eisen, Zink, Nickel und ein Teil des Mangans gefällt werden. Das Filtrat wird zur Entfernung des Nickelsulfids mit Essigsäure gekocht, sodann nach Zusatz von Ammoniak mit Natriumphosphat gefällt. Der Niederschlag kann noch etwas Mangan und Kieselsäure enthalten, die durch nochmalige Fällung des Magnesiums getrennt werden müssen.

Gewöhnlich wird die Trennung von Zink und Magnesium, die vielfach als Zusätze im Aluminium vorhanden sind, derart vorgenommen, daß man das Magnesium mit Alkali abtrennt, den Niederschlag, der noch etwas Aluminium enthält, in Salzsäure löst und danach mit Schwefelammonium fällt.

Reingehalt. Die Bestimmung des Aluminiums durch Ausfällen als Hydroxyd mit Ammoniak aus der bei der Bestimmung des Gesamtsiliciums oder durch Behandeln mit Salzsäure erhaltenen Lösung ist wegen des sehr voluminösen, schwer waschbaren Niederschlages verhältnismäßig ungenau und gibt außerdem über den Gehalt des wirklichen metallischen Aluminiums keinen Aufschluß. Man bestimmt daher nur das letztere. Es gibt dafür verschiedene Methoden.

Die eine besteht in der Bestimmung des mit Salzsäure entwickelten Wasserstoffs auf volumetrischem oder nach seiner Verbrennung zu Wasser nach Klempe¹⁾ auf gewichtsanalytischem Wege. Diese Methode leidet, namentlich in der volumetrischen Ausführung, an dem Fehler, daß nur sehr wenig Substanz angewandt werden kann, wodurch die erhaltenen Werte ungenau werden. Zur Beseitigung dieses Fehlers hat Nicolardot²⁾ einen Apparat an-

¹⁾ Z. anal. Chem. 29, 388 (1890); vgl. auch Kohn-Abrest, Bull. soc. chim. [3] 31, 233 (1904); [4] 5, 209 (1909); Losana, Giorn. di chim. ind. ed. appl. 4, 3 (1922).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 11, 406 (1912); vgl. auch Nicolardot u. Robert, Chimie et industrie 2, 641 (1919). Über andere Apparate und über Tabellen zur Umrechnung des Gasvolumens vgl. Wogrinz, Z. ges.

gegeben, der 1 g Substanz (= 1244,5 cm³ Wasserstoff i. N.) anzuwenden gestattet. Für Eisen und Silicium, die ebenfalls Wasserstoff entwickeln, sind Korrekturen anzubringen. Besser wendet man daher Kalilauge oder Natronlauge zum Lösen an.

Ein in der Chem.-Techn.-Reichsanstalt verwendeter Apparat zur Bestimmung des Metallwertes ist in Abb. 29 dargestellt. Das Aluminium wird in abgewogener Menge in ein Sturzfläschchen eingebracht, worin es mit 45 cm³ etwa 40%iger Kalilauge zersetzt wird. Das entwickelte Gas wird im Eudiometerrohr abgemessen. Längeres Warten zur Erreichung einer konstanten Temperatur vor und nach der Zersetzung ist zur Erzielung richtiger Werte unerlässlich.

Eine andere von Kohn-Abrest¹⁾ vorgeschlagene Methode, die sehr brauchbare Werte liefert, besteht in der Reduktion von Ferrisulfat und Titrieren des entstandenen Ferrosulfats mit Permanganat.

Auch bei den letzten beiden Methoden werden die erhaltenen Werte durch die Anwesenheit anderer Wasserstoff entwickelnder Bestandteile beeinträchtigt. Man muß daher hier die vorhandenen anderen Metalle bei der Berechnung in Abzug bringen. Ein Einfluß des graphitischen Siliciums ist bei der ersten Methode jedenfalls auch vorhanden, bei der zweiten aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Kohn-Abrest²⁾ hat daher eine dritte Methode ausgearbeitet, die gestattet, das vorhandene Aluminiumhydroxyd und das metallische Aluminium direkt nebeneinander zu bestimmen. Die Methode beruht auf der Überführung des metallischen Aluminiums in Chlorid und Verflüchtigung des letzteren durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom.

Man erhitzt ungefähr 0,3 g der Probe in einem Schiffchen in einer Glasröhre unter Überleiten eines trockenen Wasserstoffstromes auf 300°. Nach 10 Min. stellt man den Wasserstoffstrom ab und leitet 25 Min. lang einen trockenen Chlorwasserstoffstrom durch die Röhre. Dann läßt man wieder

Schieß- u. Sprengst. 14, 64 (1919); Losana, Giorn. di chim. ind. ed appl. 3, 231 (1921); Beyne, Ann. chim. anal. appl. [2] 3, 360 (1921); Capps, J. ind. eng. chem. 13, 808 (1921); 14, 81 (1922).

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 31, 234 (1904); [4] 5, 208 (1909).

²⁾ Ebenda [4] 5, 774 (1909); Jander u. Wendehorst, Z. angew. Chem. 35, 244 (1922).

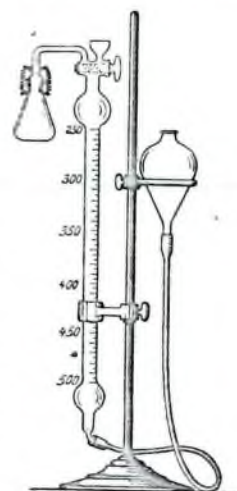


Abb. 29. Apparat zur Bestimmung des wirklichen Metallwertes von Aluminium



Archivo
Nacional
de Chile

10 Min. lang im Wasserstoffstrom abkühlen, wägt den Rückstand im Schiffchen und erhält unter Berücksichtigung des darin volumetrisch bestimmten Chlorgehaltes das vorhandene Aluminiumhydroxyd. Bei geringen Mengen Eisen wird dieses als Chlorid mit dem Aluminium verflüchtigt, bei größeren Mengen bleibt ein Teil des Eisenoxys im Schiffchen zurück und muß dann besonders bestimmt werden. Das Sublimat löst man in Wasser und ermittelt in einem bestimmten Teil desselben das Eisen und Chlor und erhält so die zur Berechnung des metallischen Aluminiums erforderlichen Werte.

Nachweis. Der Nachweis des Aluminiums kann, wo dies nicht durch sein metallisches Aussehen gelingt, nach Rathgen¹⁾ auf mikrochemischem Wege dadurch geführt werden, daß man im Platintiegel mit Aluminiumfluorid und konz. Schwefelsäure erwärmt, es hinterbleibt dann nach dem Abrauchen der Schwefelsäure und kurzem Glühen ein Rückstand, der unter dem Mikroskop als aus rechteckigen Korundtafeln bestehend sich erweist.

Kolorimetrisch gelingt es nach Atack²⁾ durch eine wäßrige Lösung von Alizarin S (alizarinmonosulfosaurem Natrium), das mit neutralen oder sauren Aluminiumlösungen nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak, Kochen und Wiederansäuern mit verd. Essigsäure eine purpurrote Färbung, bzw. einen Niederschlag von alizarinmonosulfosaurem Aluminium gibt.

Parri³⁾ verwendet zum Nachweis Thiodiphenylkarbazid.

Sprengtechnische Beschaffenheit. Beim körnigen Aluminium reicht die chemische Untersuchung zur Beurteilung der Brauchbarkeit nicht aus, da dabei auch die Porosität und Form des Kornes eine Rolle spielt. Man muß daher eine sprengtechnische Prüfung vornehmen, indem man eine geeignete Sprengstoffmischung herstellt und diese im Trauzischen Bleizylinder im Vergleich zu einer guten Sorte auf Sprengwirkung prüft.

Ferrosilicium

Ferrosilicium, eine Legierung von Eisen und Silicium von metallisch-kristallinischer Struktur und wechselnder Zusammensetzung, dient als Sprengstoffzusatz an Stelle von Aluminium und enthält die üblichen Verunreinigungen des Eisens und des Siliciums.

Über seine Analyse vgl. die Angaben von Lowe⁴⁾.

¹⁾ Z. anal. Chem. 53, 33 (1914).

²⁾ J. soc. chem. ind. 34, 936 (1915).

³⁾ Giorn. farm. chim. 73, 207 (1924).

⁴⁾ Met. a. chem. eng. 17, 597 (1917) und Taylor u. Rinckenbach, Bull. Bur. of Mines 219, 59 (1923).

Kieselgur

Die Kieselgur ist gewöhnlich in genügender Reinheit im Handel erhältlich. Sie enthält außer kleinen Mengen von Calcium-, Magnesium- und Eisenoxyd in rohem Zustand 6 bis 15% Wasser und organische Stoffe und 80 bis 92% Kieselsäure. Sie wird vor dem Gebrauch geschlämmt, geglüht und sehr fein gesiebt. Unter dem Mikroskop stellt sich die Kieselgur als eine Ansammlung von Diatomeenpanzern dar, deren Güte (Aufsaugefähigkeit) von dem Gehalt an röhrenförmigen Bestandteilen abhängt¹⁾.

Anforderungen. Die für Sprengstoffzwecke verwendete Kieselgur soll von weißer bis schwach rötlicher Farbe sein und nicht mehr als 1% Feuchtigkeit, höchstens 5% Sand und wenig organische Bestandteile enthalten, säurefrei sein und eine gute Aufsaugefähigkeit besitzen.

Untersuchung. Den Sandgehalt findet man durch wiederholtes Aufrühren von 50 g Kieselgur mit Wasser in einem Becherglas und Abschlämmen. Mitunter wird auch der nach 3 Minuten entstehende Niederschlag mit einem Holzpestill in einer Reibschale zerrieben und schließlich aller Sand auf einem Filter gesammelt, schwach geglüht und gewogen.

Auf Schwefelsäure prüft man durch Auskochen mit Wasser und Titrieren.

Den Gehalt an organischen Bestandteilen findet man durch Glühen, anorganische Stoffe und andere Verunreinigungen in der üblichen Weise.

Die Saugfähigkeit prüft man durch Vermischen einer gewogenen Menge Nitroglycerin mit einer gewogenen Menge Kieselgur, Einfüllen der Mischung in eine Holzform und Pressen mit einem Holzstempel, der durch ein bestimmtes Gewicht belastet ist. Die Holzform ist beiderseits offen und wird unten durch ein Stück Pergamentpapier bedeckt. Bei einem beliebig gewählten Gewicht, gewöhnlich 10 kg/cm² bei 10 cm Höhe der Mischung, soll kein Nitroglycerin austreten.

Schließlich prüft man auch mit Hilfe der Abel- (Jodkalium-) Probe nach dem bei Dynamit (S. 458/59) angegebenen Verfahren.

Der Nachweis von Kieselsäure gelingt nach Lorenz und Bergheimer²⁾ am besten mit der Reaktion von Jolles und Neurath³⁾ als grünes Kaliumsilicomolybdat.

¹⁾ Vgl. Hess u. Schwab, Mitt. Art. Gen. Wes. 10, 158 (1879).

²⁾ Z. anorg. Chem. 136, 95 (1924).

³⁾ Z. angew. Chem. 11, 315 (1898).



Archivo
Nacional
de Chile

Holzmehl

(Abgerundete Bruttoformel nach Storm $C_{15}H_{22}O_{10}$; nach Kast $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$)

Anforderungen. Holzmehl dient als Zumischpulver zu Dynamit. Ammonsalpeter-, Flüssigluf- und Schwarzpulver-Sprengmitteln.

Es soll aus weißem, möglichst harzfreiem (jungem) Fichtenholz hergestellt sein und keine Säure enthalten. Neben Fichtenholzmehl wird gemahlene Kiefern- und auch Pappelholz verwendet. Bei seiner Herstellung dürfen Chemikalien oder andere Reinigungs- und Bleichmittel nicht verwendet werden. Das Holzmehl muß ferner frei von Verunreinigungen, besonders Sand sein und darf keine Metallteile enthalten. Der Feuchtigkeitsgehalt darf 5% (in Österreich 9%) nicht überschreiten. Es muß von solchem Feinheitsgrade sein, daß es durch ein Sieb von 20 Maschen, aber nicht mehr als bis zu einem Drittel durch ein solches von 40 Maschen/cm geht. Beim Trocknen darf das Holzmehl weder Säuredämpfen noch zu starker Hitze ausgesetzt werden. Es muß schließlich Flüssigkeiten (Nitroglycerin, Nitrokörper, flüssige Luft) gut aufsaugen und festhalten. So wird z. B. verlangt, daß es 60 bis 70% Nitroglycerin festhält, ohne Ausschwitzungen zu zeigen. Harz soll nicht mehr als 3,6% vorhanden sein.

Beim Veraschen darf es nicht mehr als 0,5%, nach der Extraktionsmethode in Österreich nicht mehr als 1,3% Rückstand hinterlassen.

Untersuchung. Den Feuchtigkeitsgehalt ermittelt man durch zweistündiges Trocknen bei 100°.

Die Asche bestimmt man durch Verbrennen von 10 g oder nach der Extraktionsmethode durch Verkohlen, schwaches Glühen, Ausziehen des Rückstandes mit heißem Wasser, Filtrieren, Trocknen und Veraschen des Filtrerrückstandes nach Zugabe und Eindampfen des Filtrats. Zuletzt wird bei schwacher Rotglut unter Zusatz von Ammonkarbonat schwach geblüht.

Harz findet man durch Extrahieren mit Äther im Soxhletapparat.

Auf Verbrennlichkeit prüft man durch Mischen von 1 T. Holzmehl mit 3 T. Kalisalpeter und Verbrennen im leicht bedeckten Tiegel, wobei der Rückstand nicht mehr als 10% betragen soll. Die Dauer der Verbrennung wird durch Einfüllen eines Teiles dieser Mischung in eine Metallrinne und Anzünden an einem Ende beobachtet.

Die Absorptionsfähigkeit kann man nach Kressmann durch Kochen mit Wasser und Trocknen feststellen.

Bei der Verwendung zu Gelatinedynamit wird auch die Abel'sche Jodprobe angestellt.

Ähnliche Bedingungen gelten für Korkschleifmehl (Bruttoformel $C_6H_9O_2 \cdot 0,5 H_2O$), das eine bessere Aufsaugfähigkeit besitzt als das Holzmehl, und für Torfmehl (Bruttoformel $C_{10}H_{12}O_5 \cdot 2 H_2O$), das neuerdings vielfach verwendet wird und möglichst sandfrei (unter 1,5%) sein soll.

Getreidemehl. Bruttoformel $C_{15}H_{25}O_{11}$

An das Getreide- (Roggen-) mehl, das allerdings heute als Folge der Kriegserfahrungen meist durch Holzmehl ersetzt ist, werden bezüglich des Gehaltes an Feuchtigkeit, Asche, mechanischen Verunreinigungen usw. ähnliche Anforderungen wie an das Holzmehl gestellt. Außerdem soll es keinen Modergeruch besitzen.

Zur Trennung von mineralischen Bestandteilen kann man die Methode von Flückiger¹⁾, die auf der Abscheidung dieser Stoffe beim Schütteln mit Chloroform beruht, benutzen.

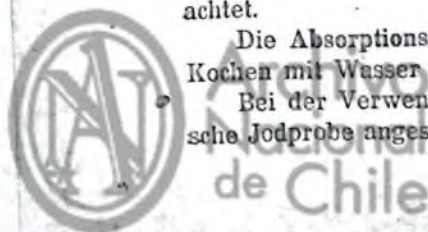
Naphthalinruß

Der für Flüssiglufsprennstoffe gebrauchte Naphthalinruß soll vollkommen neutral sein, sowie einen Feuchtigkeits- und einen Aschengehalt von nicht über 1,0% und einen solchen an teerigen Stoffen von nicht über 3% haben. Größere harte mechanische, beim Zerreiben im Mörser sich bemerkbar machende Verunreinigungen sollen fehlen. Als Bruttoformel kann man nach Kast $C_{23}H_3O \cdot 0,3 H_2O$ annehmen.

Auf Säure prüft man durch Titrieren mit Lauge (Methylorange) nach Ausschütteln mit Wasser, auf Sand durch Zerreiben mit Öl in einer Reibschale; teerige Stoffe bestimmt man durch Extrahieren mit Benzol, unter Umständen auch Alkohol und Äther, Auswaschen und Wägen des Rückstandes.

An die Zusätze für schlagwettersichere Sprengstoffe, die in Form anorganischer Salze angewendet werden, und zwar als Sulfate, Carbonate, Chloride, Oxalate der Alkalien, Erdalkalien und des Ammoniums, werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Es genügt die allgemeine Reinheit. Einzelne dieser Salze (Schlämkkreide, Soda, Natriumbikarbonat, Natrium- und Ammoniumoxalat, Kalium- und Ammoniumbichromat) sind bereits bei den Rohstoffen für rauchschwaches Pulver behandelt worden, andere, wie Natrium- und Ammoniumchlorid, sind leicht im Handel in reiner Form zu erhalten.

¹⁾ Schweiz. Z. f. Pharm. 1862, Nr. 7, nach Z. anal. Chem. 2, 98 (1863).





Archivo
Nacional
de Chile

Bezüglich der Ammoniumsalze ist zu bemerken, daß diese, wie bereits bei Ammonsalpeter (s. S. 368) erwähnt, während des Lagerens, namentlich bei höherer Temperatur, durch Abspaltung von Ammoniak sauer werden (s. S. 344). Von besonderer Wichtigkeit ist dies wegen der Nichtflüchtigkeit der Schwefelsäure beim Ammonsulfat, das schon unterhalb von 100° Ammoniak verliert, wodurch saures Sulfat entsteht, das z. B. beim Veraschen auf andere Salze einwirkt und dadurch zu Gewichtsverlusten führt.

Zwischenprodukte

Die Betriebsuntersuchungen erstrecken sich vor allem auf die bei den rauchschwachen Treibmitteln erwähnten Stoffe, und zwar werden an Nitrozellulose und Nitroglyzerin dieselben Anforderungen wie für ihre Verwendung zu Schießmitteln gestellt.

Die Untersuchung der aromatischen Mono- und Dinitroverbindungen ist weniger wichtig. Sie betrifft nur den Nachweis freier Säure (Salpeter- oder Schwefelsäure) und grober mechanischer Verunreinigungen, die sich durch Umschmelzen zum größten Teil entfernen lassen, und deren Menge ähnlich wie bei Pikrinsäure (S. 420) festgestellt wird. Andere (chemische) Verunreinigungen, wie niedriger nitrierte Verbindungen, sind gewöhnlich ohne Belang. Über den Grad dieser Verunreinigungen gibt die Bestimmung des Schmelz- oder Erstarrungspunktes genügend Aufschluß.

Die Wärmeprobe (s. S. 418), die mitunter bei diesen Produkten vorgeschrieben ist, wird besser durch den chemischen Nachweis der Salpetersäure (s. Pikrinsäure) ersetzt. Über den Nachweis der verschiedenen Nitroverbindungen durch Farbreaktionen s. S. 408 ff.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$. Mol.-Gew. 123,08; spez. Gew. 1,22; Erstarrungsp. 5,7°; Siedep. 210,85°, unlöslich in Wasser, aber löslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wird wegen seiner Giftigkeit und geringen Viskosität als Sprengmittelzusatz nicht verwendet, auch kommt es als Rohstoff kaum in Frage. Auf eine genauere Angabe seiner Untersuchung, die im allgemeinen wie bei Nitrotoluol gemäß seiner physikalischen Konstanten geschieht, kann daher verzichtet werden. Der Nachweis kann am besten nach Überführung in Anilin, unter Umständen nach vorausgehender Destillation durch Reduktion, oder nach Marpurg¹⁾ durch Rotfärbung nach Erhitzen mit 2 Tr. verflüssigter Karbolsäure, 3 Tropfen Wasser und festem Ätzkali und weitere Zugabe von Chlorkalklösung (Grünfärbung) geführt werden.

Nitrotoluol

Nitrotoluol ist ein Gemenge von o- und p- mit wenig (1 bis 2 %) m-Nitrotoluol. Es ist daher kein einheitliches Produkt und wird gewöhnlich durch die Temperaturgrenzen charakterisiert, innerhalb der

¹⁾ Pharm. Post 23, 258, nach Z. anal. Chem. 32, 235 (1893).

95 cm³ von 100 destillieren. Sie betragen 0,6 bis 4,5° C. Für die Verwendung als Sprengstoffzusatz sind die Isomerieunterschiede ohne Belang.

Anforderungen. Das Nitrotoluol wird in Österreich als Zusatz für ungefrorenbare Nitroglyzerinsprengstoffe verwendet und soll nicht mehr als 1% Feuchtigkeit enthalten, von neutraler Reaktion sein, einen Siedepunkt von nicht über 210° und einen Erstarrungspunkt von höchstens + 4° haben und im Gemisch mit Nitroglyzerin im Verhältnis 36 : 8 bei - 15° nicht dickflüssig werden.

Untersuchung. Man untersucht auf Neutralität durch Ausschütteln mit Wasser und Prüfung des Wassers mit Methylorange; der Siedepunkt wird wie bei Benzol, der Erstarrungspunkt wie bei Kampfer (s. S. 153) angegeben, ermittelt.

Die nicht nitrierten Kohlenwasserstoffe bestimmt Winogradow¹⁾ nach demselben Prinzip, wie es von Lewis für Toluol angegeben wurde, in einem Apparat, der in Abb. 30 dargestellt ist.

Er besteht aus einer etwa 20 cm³ fassenden Bürette mit drei Kugeln, einem Glashahn und einem Glasstöpsel. Die unterste, etwa 25 bis 30 cm³ fassende Kugel A dient zur Füllung mit Schwefelsäure, die Kugel B faßt genau 40 cm³ und ist zur Abmessung des Nitrotoluols bestimmt. Die dritte, obere Kugel C kann beliebig groß sein und dient nur zur Erleichterung des Mischens.

Die Bestimmung erfolgt in der Weise, daß man das Nitrotoluol entweder in der Bürette abmißt oder mittels einer Pipette 50 cm³ eingießt, dann 30 bis 40 cm³ konz. Schwefelsäure hinzufügt. Man schwenkt die Bürette einige Male um und läßt sie in senkrechter Lage ruhig stehen. Das Nitrotoluol löst sich sofort in der Schwefelsäure mit schwarzer Färbung. Die ungelösten Kohlenwasserstoffe schwimmen als klare, schwach gelblich gefärbte Schicht obenauf. Man liest die Zahl der cm³ dieser Flüssigkeit ab, läßt die schwarze Lösung ablaufen, gießt frische Säure zu, schüttelt von neuem, um das in den Kohlenwasserstoffen gelöste Nitrotoluol zu extrahieren. Wenn das Volumen der Kohlenwasserstoffe nicht mehr abnimmt, ist die Bestimmung beendet.

Die Methode ist eine sehr rasche und einfache; ihre Genauigkeit ist für technische Zwecke vollständig ausreichend, besonders wenn

¹⁾ Z. anal. Chem. 63, 120 (1923).



Abb. 30. Apparat von Winogradow zur Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe im Nitrotoluol

204



Archivo
Nacional
de Chile

man eine größere Menge des Nitrotoluols zur Analyse verwendet, was in der Weise geschieht, daß man mehrere Male hintereinander neue Anteile in den Apparat bringt, ohne die nicht nitrierten Kohlenwasserstoffe mit abzulassen.

Dinitrotoluol s. unter Trinitrotoluol.

Nitroxylol soll aus gelben neutralen Kristallen bestehen, die nicht über 0,3% Feuchtigkeit enthalten. Das Benzolunlösliche soll nicht über 0,3%, der Aschengehalt nicht über 0,2% betragen. Die Untersuchung wird wie beim Nitrotoluol bzw. dem Trinitrotoluol (s. S. 429) vorgenommen.

α -Mononitronaphthalin, $C_{10}H_7(NO_2)$, Mol.-Gew. 173,11. Stickstoffgehalt 8,098%, muß von gelber bis rotgelber Farbe, feinkristallinisch sein und einen Erstarrungspunkt von mindestens 56° haben. Das spez. Gew. beträgt 1,33 bei 4° ; der Schmelzp. 61° , der Siedep. 304° . Es ist leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Bezüglich des Gehaltes an Feuchtigkeit, an Benzolunlöslichem und an Asche gelten dieselben Bedingungen wie für Nitroxylol. Der Schwefelsäuregehalt darf 0,25% nicht überschreiten.

Über die Stickstoffbestimmung siehe S. 411 u. 436.

Nitronaphthalin färbt sich nicht mit Natriumhydroxyd oder Ammoniaklösung, dagegen ruft Schwefelsäure eine charakteristische hellrote Färbung hervor.

Für den Nachweis von Nitronaphthalin empfiehlt Schulz¹⁾ Erhitzen mit amerikanischem Harz auf 270° , wobei quantitativ Naphthylamin entsteht, das mit 10%iger Schwefelsäure ausgeschüttelt und durch Oxydation mit Kaliumbichromat in einen azurblauen Niederschlag übergeführt werden kann.

Dinitronaphthalin

Dinitronaphthalin bildet ein schmutzig gelbes bis rotbraunes Kristallpulver und hat als Gemisch von zwei Isomeren einen wechselnden Schmelzpunkt. In der Regel liegt er zwischen 138 und 155° .

Es soll ein feinkristallinisches Pulver darstellen, Klumpen nicht enthalten, wie die vorerwähnten Stoffe neutral sein und (in Österreich) nicht unter 90° , sondern möglichst über 100° erstarren. Mitunter wird auch 140° als Erstarrungspunkt vorgeschrieben. Im übrigen gelten dieselben Bedingungen wie für Nitroxylol, doch wird an Stelle des Benzols Xylol zur Bestimmung der unlöslichen Bestandteile benutzt. Der Stickstoffgehalt, nach Kjeldahl-Williams oder Dumas bestimmt, soll nicht unter 12,5% (theor. 12,84%) betragen.

Ganz ähnliche Bedingungen, wie sie vorstehend schon mehrfach erwähnt worden sind, gelten für das Chlor-m-dinitrobenzol (Schmelzp. = 50°), dessen

¹⁾ Chem.-Ztg. 33, 1093 (1909).

Chlorgehalt man auf einfache Weise durch Kochen mit Soda abspalten und bestimmen kann, und das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin (Schmelzp. 156 bis 157°), die als Ausgangsstoffe für andere Nitroverbindungen, jenes für Dinitrophenol und -anisol, dieses ausschließlich für Hexanitrodiphenylamin benutzt werden.

Glycerindinitrat

Das $\alpha\alpha'$ - und $\alpha\beta$ -Glycerindinitrat wird wie das Nitroglycerin (s. S. 262 ff.) untersucht. Der Stickstoffgehalt beträgt theoretisch 15,39%.

Die beiden isomeren Modifikationen können nach Will¹⁾ in Form des p-Nitrobenzoylestere identifiziert werden. Der Schmelzpunkt des $\alpha\alpha'$ -Glycerindinitrat-p-nitrobenzoylestere ist 94° , der des $\alpha\beta$ -Glycerindinitrat-p-nitrobenzoylestere 81° .

Dinitrochlorhydrin, $CH_2Cl.CH(ONO_2).CH_2(ONO_2)$

Mol.-Gew. 200,63. Spez. Gew. 1,5408 bei 15°

Das Dinitrochlorhydrin ist in seinem Aussehen und seinen chemischen Eigenschaften dem Nitroglycerin ganz ähnlich. Es wird daher wie dieses geprüft. Der Stickstoffgehalt beträgt nach der Theorie 13,97%, er wird im Nitrometer ermittelt. Der Erstarrungspunkt liegt nach den Untersuchungen von Kast bei etwa $+5^\circ$. Über den Gehalt an Nitroglycerin entscheidet die Chlorbestimmung (Theorie = 17,71%), die wie beim Chlorhydrin ausgeführt wird (s. S. 347). Es ist jedoch nötig, die Lösung nach dem Verseifen zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand schwach zu glühen und nach dem Aufnehmen mit Wasser das gebildete Kaliumnitrit mit einigen Tropfen Permanganat zu oxydieren.

Äthylenglykoldinitrat (Dinitroglykol), $\begin{matrix} CH_2.ONO_2 \\ | \\ CH_2.ONO_2 \end{matrix}$

Mol.-Gew. 152,06

Das „Nitroglykol“, das in Amerika zur Herstellung schwergefrierbarer Dynamite viel verwendet wird (etwa 25 bis 30% des Nitroglycerins werden dort durch Nitroglykol ersetzt), wird ähnlich wie das Nitroglycerin untersucht, dem es in seinen Eigenschaften sehr nahe steht. Es gelatiniert wegen seiner geringeren Viskosität Nitrozellulose — auch solche mit hohem Stickstoffgehalt — besser als Nitroglycerin. In Wasser (bei 19° zu 0,61%) und auch in Mischsäure ist es löslicher als dieses. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, schwer in Schwefelkohlenstoff, nicht in Benzin. Es

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 1107 (1908).



Archivo
Nacional
de Chile

gefriert noch schwerer und bei niedrigerer Temperatur. Der Erstarrungspunkt liegt nach Metz bei $-20,05^{\circ}$. Der theoretische Stickstoffgehalt ist 18,43%. Es ist flüchtiger als Nitroglycerin, da der Dampfdruck bei 20° etwa 0,03 bis 0,046 mm (Nitroglycerin nach Crater = 0,0015 mm) beträgt. Im Exsikkator über Schwefelsäure verliert es nach Marquoyrol und Goutal¹⁾ bei 12° C und normalem Druck in Glasschalen von 60 mm Durchmesser und 35 mm Höhe, im Gegensatz zu Nitroglycerin, das unvermindert im Gewicht bleibt, 12 mg in 24 Stunden.

Das spez. Gew. ist nach Angaben der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen bei 15° 1,49, nach Rinckenbach 1,4962, der Brechungsexponent n_D^{20} ist 1,4473.

Wegen seiner ganz ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften läßt sich das Nitroglykol nur schwer vom Nitroglycerin unterscheiden. In Gemischen beider benutzen Marquoyrol und Goutal die obengenannte Flüchtigkeit des Nitroglykols und die Gefrierpunktniedrigung in Benzol zur Bestimmung. Da bei Mischungen beider Stoffe der Gehalt an Dinitroglykol proportional dem Gewichtsverlust und der Gefrierpunktniedrigung (10%ige Lösung von Nitroglycerin in Benzol 2,13, von Nitroglykol $3,06^{\circ}$ C) ist, so kann man aus beiden leicht den Gehalt an Nitroglykol ermitteln. Im ersteren Falle üben häufig vorhandene Beimengungen, wie Vaselin, Diphenylamin, tetrasubstituierte Harnstoffe, 1,2,4-Dinitrotoluol, keinen Einfluß aus, im letzteren beeinflussen Diphenylamin und die Harnstoffe, die beim Eindampfen des Ätherauszuges im Gegensatz zu Vaselin und Dinitrotoluol gelöst bleiben, nur wenig die Gefrierpunktniedrigung, es ist nur nötig, sie gesondert zu ermitteln.

Auch durch Bestimmung des Brechungsexponenten läßt sich nach Rinckenbach²⁾ der Gehalt an Nitroglykol neben Nitroglycerin ermitteln.

Erzeugnis

Bei der Untersuchung der fertigen Sprengstoffe sind folgende Gruppen zu berücksichtigen:

Schießbaumwolle und Gemenge dieser mit Sauerstoffträgern, **aromatische Nitro- und aliphatische Nitratverbindungen**, **Dynamite**, sowie **Ammonsalpeter- und Chlorat- bzw. Perchloratgemische**. Die ersten beiden Gruppen werden für sich nur für militärische Zwecke, im

¹⁾ Bull. soc. chim. [4] 27, 443 (1920).

²⁾ J. ind. eng. chem. 19, 1291 (1927).

Gemisch mit anderen Stoffen auch für gewerbliche Zwecke benutzt, denen die letzten beiden Gruppen ausschließlich dienen. Da die militärischen und gewerblichen Sprengstoffe in verschiedener Form angewandt werden, sind sie im folgenden besonders behandelt.

A. Militärische Sprengmittel

Die militärischen Sprengmittel stellen meist gepreßte oder gegossene Massen dar, die in Behälter, Granaten, Torpedos, Minen, Blechbüchsen eingefüllt oder in Form von Preßkörpern eingesetzt sind. Sie sind von einfachster Zusammensetzung, entweder chemisch einheitliche Stoffe, organische Nitroverbindungen und Nitrate, oder einfache Gemische aus den vorgenannten Stoffen ohne oder mit Sauerstoffträgern. Bezüglich der Probeentnahme gilt das auf S. 3 und 4 Gesagte.

I. Schießbaumwolle, Tonit usw.

Für Sprengzwecke wird die Schießbaumwolle in Gestalt gepreßter Körper von verschiedener Form verwendet, die einen Wassergehalt von 15 bis 20% besitzen und meist äußerlich paraffiniert sind. Die Paraffinschicht entfernt man durch Lösen in Ligroin, den Wassergehalt bestimmt man nach der bei der französischen Marine eingeführten Methode durch Trocknen bei 60° bis zur Gewichtskonstanz, d. h. bis nach weiterem zehnstündigen Trocknen gegenüber der vorhergehenden Wägung kein größerer Unterschied als 0,5% eintritt.

Das im belgischen und englischen Tonit bis zu 50% enthaltene Kalium- und Bariumnitrat wird durch Auslaugen mit heißem Wasser nach den üblichen analytischen Methoden bestimmt.

Zur Untersuchung, die wie bei Nitrozellulose angegeben, ausgeführt wird, entnimmt man aus der Mitte der Körper die erforderliche Menge durch Abschaben.

II. Aromatische Nitroverbindungen

Von den aromatischen Nitroverbindungen kommen als Sprengmittel besonders in Betracht Trinitrophenol (Pikrinsäure), Trinitrokresol („Cresylit“), Trinitrotoluol („Trotyl“), Tetranitromethylanilin („Tetryl“), weniger Hexanitrodiphenylamin, Hexanitrodiphenylsulfid, Dinitrobenzol und die niedriger nitrierten Toluol-, Xylol- und Naphthalinverbindungen. Sie dienen, soweit sie nicht in geringen Mengen als Zusätze zu den gewerblichen Sprengmitteln verwendet werden, ausschließlich militärischen Zwecken. Für ihre Untersuchung sind in den einzelnen Ländern genaue Abnahmebedingungen vor-





Archivo
Nacional
de Chile

geschrieben, die sich in der Regel auf den Gehalt an Feuchtigkeit, Säure, mechanischen und anderen Verunreinigungen, insbesondere anorganischen und organischen Salzen, ferner den Schmelz- und Erstarrungspunkt (Reinheitsgrad) beziehen.

Der Stickstoffgehalt gibt nur über den Nitrierungsgrad und die Identität, nicht aber hinsichtlich des Reinheitsgrades Anhaltspunkte. Über seine Bestimmung siehe unten. Zur Feststellung der Identität können aber in einfacherer Weise die Feststellung des Mischschmelzpunkts und die sonstigen Eigenschaften dienen.

Die analytische Trennung von Gemischen mit Hilfe von Lösungsmitteln ist schwierig durchzuführen, auch wenn es sich um solche von an und für sich löslichen und nicht löslichen Verbindungen handelt, da die Nitroverbindungen sich selbst gegenseitig leicht lösen.

In Ligroin, Petroläther u. a. sind die höher nitrierten Verbindungen in der Kälte schwer löslich. Ein gutes Lösungsmittel ist dagegen Benzol, das dem Alkohol wegen seiner Wasserfreiheit vorzuziehen ist. So gut wie unlöslich in Benzol wie in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln sind Hexanitrodiphenylamin und die höher nitrierten Naphthaline. Diese lösen sich aber in Eisessig, Xylol, Nitrobenzol und -toluol, während das Hexanitrodiphenylamin, außerdem auch in Form seines Pyridinsalzes in Azeton löslich ist. In Azeton sind auch die sonst nur wasser- und alkohollöslichen Salze der sauren Verbindungen (Pikrate, Trinitrokresylate, Hexanitrodiphenylaminsalze) löslich.

Nach Desvergnés¹⁾ soll sich Pikrinsäure und α -Nitronaphthalin durch Tetrachlorkohlenstoff quantitativ trennen lassen.

Auch die Trennung der sauren von den neutralen Nitroverbindungen (Pikrinsäure, Hexanitrodiphenylamin usw. von Trinitrotoluol, -naphthalin usw.) mit Hilfe von wäßrigen Alkalien gelingt nicht ohne weiteres, da diese dabei stark angegriffen werden; jedenfalls darf man dabei nur schwach alkalische Stoffe in sehr verdünnter (höchstens 5%iger) Lösung, z. B. Natriumkarbonat und -phosphat, anwenden.

Alkalilauge ist auch sonst ein Unterscheidungsmittel für die verschiedenen Verbindungen. So werden die meisten aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe im Gegensatz zu Pikrinsäure und Trinitrokresol durch ganz geringe Mengen verd. Alkalilauge intensiv rot gefärbt, und zwar Trinitrobenzol sofort, Trinitrotoluol bei längerem Stehen oder beim Kochen. Saure Verbindungen, wie Pikrinsäure und Trinitrobenzoesäure, bedürfen eines Überschusses an Alkali, um die Gelb- bzw. intensive Rotfärbung hervorzurufen. Man

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 7, 97 (1925).

löst die Nitroverbindungen zur Ausführung der Reaktion in Azeton oder Alkohol (s. nachstehende Tabelle 8). Auch mit Aldehyd treten charakteristische Reaktionen auf.

Tabelle 8

Es färben sich	In Azeton gelöst		In Alkohol gelöst	
	mit 1 T. 10%iger Kalilauge	mit Ammoniak	mit 10%iger Kalilauge	mit Ammoniak
Trinitrophenol	orange violett	—	strohgelb	—
Nitrobenzol	(bei Spuren von Dinitrobenzol)	rosa	rosa	—
Techn. Dinitrobenzol . .	dunkelblau	blaß rötlich	hellbraun	—
m- und p-Nitrotoluol . .	keine Färbung	keine Färbg.	keine Färbg.	—
2,4-Dinitrotoluol	intensiv blau	keine Färbg.	schwach blau	—
2,6-Dinitrotoluol	intensiv rot mit schwach blauem Stich	keine Färbg.	schwach rot	—
α -Trinitrotoluol	bordeauxrot	bordeauxrot	dunkelbraun	hellrot
Trinitroxylol	schwarz, später dunkelviolett	dunkel- braun	dunkelbraun	—
Techn. Trinitronaphthalin	braunrot	braunrot	rotgelb	rotgelb

Nach Giua¹⁾, der das Verhalten der Nitroverbindungen gegen Alkalilauge näher studiert hat, zersetzen sich die aromatischen Trinitroderivate viel leichter als die Di- und Mononitroverbindungen. Es tritt beim Kochen mit 25-, 10- und 2,5%iger Natronlauge Zersetzung unter Ammoniakentwicklung ein. Dinitrobenzol ist unter diesen Umständen auch gegen 25%ige Natronlauge beständig. 2,4-Dinitrotoluol zeigt erst bei langem Kochen Einwirkung. 2,6-Dinitrotoluol und Mononitrotoluol geben nur Rot- bzw. Rosafärbung, aber keine Ammoniakbildung.

Man kann, wie Giua²⁾ früher ausgeführt hat, in dieser Hinsicht zwei Typen von Nitroverbindungen unterscheiden. Die einen, z. B. 1,3-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol, lassen sich durch verd. Säuren zurückverwandeln, die anderen bilden nach Meisenheimer beständige chinoide Additionsprodukte, wie z. B. das symmetrische Trinitrobenzol.

Auch Amine und andere organische Basen geben die genannten Färbungen.

Über weitere Farbreaktionen aromatischer Nitroverbindungen (mit Alkalialkoholen) vgl. die Untersuchungen von van Urk³⁾.

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 17, 138 (1922).

²⁾ Gazz. chim. ital. 45, II, 348 (1915).

³⁾ Chem. Weekbl. 21, 169 (1924).



Archivo
Nacional
de Chile

Durch **Wasserdampfdestillation** lassen sich die Mononitroverbindungen und, wenn auch schwieriger, Dinitrobenzol und Dinitrophenol, auch 3,5-Dinitrotoluol abtrennen.

Bei der Untersuchung binärer Gemische ohne anderweitige lösliche Stoffe kann ferner die **thermische Analyse** gute Dienste leisten, nachdem die beiden Bestandteile qualitativ festgestellt worden sind. Man kann dann aus empirisch hergestellten Kurven den Gehalt an dem einen oder anderen Bestandteil annähernd feststellen.

Diese Methode der thermischen Analyse hat **Kast** für Gemische von Nitrotoluolen, besonders aber für solche aus Pikrinsäure und Trinitrokresol, wie sie als Geschosßfüllungen in Frankreich verwendet werden, mit gutem Erfolg angewandt; sie ist aber im allgemeinen nur für binäre, schwieriger für ternäre Gemische und nur annäherungsweise für technische Produkte brauchbar, da diese stets andere Verunreinigungen in geringer Menge enthalten.

Crismér¹⁾ empfiehlt für dieselben Zwecke die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur.

Auch gewisse Farbreaktionen können zur kolorimetrischen Ermittlung der Bestandteile Anwendung finden. Diese Methode ist aber nur anwendbar, wenn es sich um den Nachweis reiner Stoffe ohne nennenswerte Verunreinigungen handelt.

Der **Nachweis der Nitrogruppe** soll sich nach **Olivier**²⁾ durch die nach dem Lösen in Benzol mit wasserfreiem Aluminiumbromid eintretende intensiv orangerote Färbung ermöglichen lassen. Sicherer scheinen die früher von **Mulliken** und **Barker**³⁾ angegebenen Methoden zu sein. Nach der einen reduziert man in alkoholischer Lösung mit Zink (nach Zusatz einer Spur Chlorcalcium) zu Hydroxylamin und weist dieses durch den Silberspiegel (ammoniakalische Silberlösung) nach; nach der anderen oxydiert man durch Kochen von drei bis vier Tropfen der Verbindung mit 2 cm³ Anilinrotöl (gleiche Teile Anilin, o- und p-Toluidin), 2 cm³ Wasser, 2 cm³ konz. Salzsäure und 1 g Eisenfeile zu Fuchsin, dessen Farbe durch Eingießen der Flüssigkeit in verd. Essigsäure am besten hervortritt. Nitroso- und Azoverbindungen geben jedoch die Reaktion auch, ebenso in gewissen Fällen Nitrate und Nitrite.

Chemische Untersuchung

Feuchtigkeit ermittelt man durch 6- bis 8 stündiges Erhitzen auf 50° oder besser durch 24 stündiges Stehenlassen im Vakuum über konz. Schwefelsäure.

¹⁾ Bull. soc. chim. Belg. 29, 28 (1920).

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 37, 241 (1918).

³⁾ Am. chem. Journ. 21, 271 (1899).

Schmelz- und Erstarrungspunkt. Den Schmelzpunkt bestimmt man nach den üblichen Methoden, wenn man nur kleine Mengen zur Verfügung hat. Da er sich nur bei verhältnismäßig reinen Stoffen scharf festlegen läßt, ist es vorteilhafter, den Erstarrungspunkt zu ermitteln, der auch bei Gemischen bis auf Zehntelgrade scharf bestimmbar ist.

Bei der Bestimmung des Erstarrungspunkts verfährt man nach S. 153 („Kampfer“).

Der **Brechungsindex** läßt sich nur in Ausnahmefällen zur Ermittlung der Zusammensetzung heranziehen.

Stickstoff. Der Stickstoffgehalt kann am genauesten durch Verbrennung nach **Dumas** bestimmt werden. Bei der Verbrennung im Rohr ist wegen der manchmal vor sich gehenden heftigen Zersetzung mit Vorsicht zu verfahren. Nitrometrisch läßt sich der Stickstoff nur nach der Methode von **Berl** und **Jurissen** (s. S. 301) in gleicher Weise wie bei schwer löslichen Zellulosenitratn ausführen. Die auf gewöhnliche Weise (ohne Verbrennung mit Chromschwefelsäure) durchgeführte nitrometrische Stickstoffbestimmung sowie die Methode von **Schlösing-Grandeau** zeigen den Nitrogruppenstickstoff nicht an, doch soll sich die an Stickstoff gebundene Seitengruppe in den Nitro- und Nitrosoaminen (z. B. im Tetryl) nach **Cope** und **Barab**¹⁾ im Nitrometer bestimmen lassen.

Die **Kjeldahl-Methode**, die in mehr oder weniger zulänglicher Form zur Bestimmung des Nitrogruppenstickstoffs vorgeschlagen wurde, wendet man zweckmäßig in der von **Williams**²⁾ empfohlenen Modifikation nach **Wilfahrt-Scovell-Förster-Gunning**³⁾ (s. S. 303) an:

0,5 g der fein gemahlene Probe werden in einen langhalsigen Kjeldahl-Kolben gegeben, mit 50 cm³ konz. Schwefelsäure (in der 2 g stickstofffreie Salizylsäure aufgelöst wurden) übergossen und bis zur vollständigen Auflösung beiseitegestellt. Dies erfordert häufig viele Stunden. Wenn vollständige Lösung eingetreten ist, gibt man allmählich 5 g kristallisiertes Natriumthiosulfat hinzu und erwärmt langsam, bis die heftige Reaktion und das Schäumen vorüber sind. Man setzt dann einen Tropfen Quecksilber hinzu und kocht stark, bis die Flüssigkeit farblos oder blaß bernsteingelb geworden ist. Bei Pikrinsäure enthaltenden Sprengstoffen sind dazu oft 4 bis 5 Stunden nötig. Endlich oxydiert man die organische Substanz voll-

¹⁾ J. am. chem. soc. 38, 2552 (1916).

²⁾ J. Frankl. Inst. 147, 206 (1899).

³⁾ Vgl. auch **Cope**, J. ind. eng. chem. 8, 592 (1916); **Brinton**, **Schertz**, **Crockett** u. **Merkel**, ebenda 13, 636 (1921) (für Nitro-naphthaline).



Archivo
Nacional
de Chile

ständig mit Kaliumpermanganat. Dies kann sehr beschleunigt werden, wenn man etwa 15 Min. nach Beginn des Kochens 5 bis 10 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzufügt. Nach beendeter Oxydation wird der abgekühlte Kolbeninhalt nebst 200 cm³ Wasser und etwas Zink oder Platin (zur Vermeidung des Stoßens) in einen Destillationskolben gegeben. Man fügt etwas Kaliumsulfid-Lösung hinzu, um die Quecksilberverbindungen zu zersetzen, und dann genügend Ätzkali, um den Inhalt alkalisch zu machen, destilliert in n/2-Säure und titriert mit n/10-Lauge.

Die Methode gibt nach Cope bei Pikrinsäure und Trinitrotoluol, nicht aber bei Tetranitroanilin, Tetryl und Dinitronaphthalin gute Ergebnisse.

Eine andere Ausführungsart, die Orndorff-Methode, stammt von Orndorff und Braden. Sie wurde im Kriege ausgearbeitet und wird von Taylor und Rinckenbach¹⁾ folgendermaßen beschrieben:

Man wägt 0,2 bis 0,3 g der Substanz ab und bringt sie in einen 500-cm³-Kjeldahlkolben. Dann fügt man 0,1 bis 0,2 g roten Phosphor und 20 cm³ Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 oder 27 cm³ vom spez. Gew. 1,45 zu. Wenn die Substanz einen hohen Stickstoffgehalt hat, ist es zur Erzielung vollständiger Reduktion und genauer Ergebnisse nötig, zugleich mit dem Jodwasserstoff 1 g Jod hinzuzufügen.

Man läßt nun den Kolben mit Inhalt je nach dem Prozentgehalt an Stickstoff 1 bis 1½ Stunden lang auf einem kochenden Wasserbad stehen, wobei die längere Reaktionsdauer namentlich bei schwer reduzierbaren Verbindungen, wie Tetryl und Tetranitroanilin angebracht ist, und schüttelt dabei öfters um. Dann wird der Kolben vom Wasserbad genommen und 15 Min. lang vorsichtig über kleiner Flamme erhitzt und der Inhalt im schwachen Kochen erhalten. Man läßt abkühlen und fügt 1 g Kupfersulfat, 45 g Kaliumsulfat und 50 cm³ konz. Schwefelsäure unter Kühlung im fließenden Wasser zu, schüttelt den Inhalt durch und erhitzt vorsichtig mit direkter Flamme, wobei das gebildete Jod und die unzersetzte Jodwasserstoffsäure ausgetrieben werden.

Gegen Ende erhitzt man mit voller Flamme, um alles Jod aus dem Kolben zu vertreiben. Wenn der Kolbeninhalt klar und grünlichblau geworden ist, ist die Oxydation beendet.

Nach dem Abkühlen bestimmt man in üblicher Weise das Ammoniak. Vor Inangriffnahme der eigentlichen Bestimmung muß ein blinder Versuch ausgeführt werden.

Eingehende Untersuchungen über den Einfluß der Ortsstellung der Substituenten in aromatischen Nitroverbindungen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl haben Margosches,

¹⁾ Techn. pap. Bur. of Mines 282, 7 (1922); Bull. Bur. of Mines 219, 132 (1923).

Vogel und Kristen¹⁾ angestellt. Sie erstreckten sich zunächst unter Anwendung der Modifikation von Jodlbauer, Förster und Scovell auf Nitrophenole und -benzoesäuren, sowie andere Nitrooxyverbindungen in ihren verschiedenen Isomeren. Später wurden auch höher nitrierte Kohlenwasserstoffe nach der auf den Vorschlag von Daferl zurückgehenden Abänderung der Methode von Flammann und Prager²⁾ geprüft, die zunächst eine Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure vorsieht, worauf dann unter Zusatz von Kupfersulfat mit Schwefelsäure verkohlt wird. Die Versuche führten im allgemeinen zu befriedigenden Ergebnissen und versagten nur bei leichter flüchtigen Verbindungen, wie gewissen Dinitrotoluolen und Nitroxylolen.

Eine titrimetrische Bestimmung des Aminostickstoffs mit Natriumbromit und Jod nach Oxydation mit Kaliumpersulfat, die gleichfalls bei manchen Nitroverbindungen in Frage kommen kann, geben Willard und Cake³⁾ an, und schließlich sei auf eine Methode von Francis und Hill⁴⁾ hingewiesen, die gestattet, gleichfalls durch Titration mit Bromit-Bromat (bei Anwesenheit von Nitrogruppen nach Reduktion dieser mit Titanchlorür) eine Bestimmung der in Metastellung befindlichen NH₂- oder OH-Gruppe bei disubstituierten Benzolderivaten vorzunehmen.

Nach der Methode von Berl und Weiss (S. 302) kann man ebenfalls den Nitrogruppenstickstoff titrimetrisch bestimmen. Diese Methode zeigt auch den Aminostickstoff, z. B. in Dinitroanilin an, so daß durch Kombination der Methoden von Lunge, Berl und Jurrisen, und von Berl und Weiss eine getrennte Bestimmung des Salpetersäureester- (Nitrat-) Stickstoffs, des Nitrogruppenstickstoffs und des Aminostickstoffs ermöglicht ist.

Für denselben Zweck (organische Nitrate neben Nitroverbindungen) kann man auch die Methode von Schulze-Tiemann neben der Kjeldahl-Methode, ebenso — aber nur bei Abwesenheit niedrig nitrierter aromatischer Verbindungen — die Nitrometermethode neben der Kjeldahl-Methode anwenden. Bei Anwesenheit anorganischer Nitrate neben Nitroverbindungen kann die Kjeldahl-Methode auch mit den Methoden von Ulsch und Devarda kombiniert werden.

Utz⁵⁾ empfiehlt, den Nitrogruppenstickstoff der Pikrinsäure durch Kochen mit Alkali und Wasserstoffperoxyd zu Nitratstickstoff zu oxydieren und die nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure frei

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1992 (1919); 55, 1380 (1922); 56, 1943 (1923); Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 18, 39, 73 (1923).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 559 (1905).

³⁾ J. am. chem. soc. 42, 2646 (1920).

⁴⁾ Ebenda 46, 2498 (1924).

⁵⁾ Z. anal. Chem. 47, 140 (1908).



Archivo
Nacional
de Chile

werdende Salpetersäure als Nitronnitrat (s. S. 85) zu fällen. Busch und Blume¹⁾ benutzen zur Bestimmung der Pikrinsäure das schwer lösliche Nitronpikrat. Desvergnés²⁾ löst die Pikrinsäure in Alkohol und benutzt nach Sander die Bildung freien Jods aus einer Kaliumjodid-Jodatlösung zur Bestimmung. Das Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert.

Die Nitrogruppe der aromatischen Verbindungen läßt sich auch unmittelbar titrimetrisch bestimmen. In dieser Hinsicht hatten zuerst Limpricht³⁾ und Altmann⁴⁾ Reduktion mit Zinnchlorürlösung und Zurücktitrieren mit Jod oder Permanganat vorgeschlagen, doch ist diese Methode für Pikrinsäure nicht anwendbar und gibt auch nur bei den niedriger nitrierten Verbindungen unter gewissen Bedingungen mehr oder weniger brauchbare Werte.

Auch die von Green und Wahl⁵⁾ angegebene Methode der Reduktion der Nitrokörper mit Zinkstaub und Ammonchlorid und darauf folgender Titration des unverbrauchten Zinks mit Ferrisulfat und Permanganat ist zunächst nur an Mononitroverbindungen erprobt worden.

Besser eignet sich nach Knecht und Hibbert⁶⁾ Titanchlorür oder Titanosulfat als Reduktionsmittel, die man mit Eisenalaun einstellt und zurücktitriert. Als Indikator dient Rhodanammonium.

Nach English versagt diese Reaktion bei den Mononitroverbindungen und den Chlorsubstitutionsprodukten. In der Tat haben schon vorher Knecht und Hibbert⁷⁾ angegeben, daß das Titanchlorür in stark saurer Lösung als Reduktionsmittel nicht anwendbar ist. Dies wird von van Duin⁸⁾ durch die Bildung eines im Kern chlorierten Amins erklärt. Er empfiehlt daher für solche Fälle die Anwendung von Titanosulfat $[Ti_2(SO_4)_3]$ in schwefelsaurer Lösung. Kolthoff⁹⁾ schlägt für die Nitrobenzolbestimmung Kaliumbromid-Bromat, Jodkalium und Thiosulfat vor.

Die Bestimmung des Nitrogruppenstickstoffs an Stelle der Stickstoffbestimmung nach Dumas (s. oben) ist besonders für die-

¹⁾ Z. angew. Chem. 21, 354 (1908).

²⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 7, 97 (1925).

³⁾ Vgl. Limpricht, Heinzelmann u. Altmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 35 (1878).

⁴⁾ J. prakt. Chem. 63, 370 (1901); vgl. auch Wallerius, Teknisk Tidskrift Kemi 33—35 (1928).

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1080 (1898).

⁶⁾ Ebenda 36, 1549 (1903); 40, 3819 (1907).

⁷⁾ Knecht u. Hibbert, „New reduction methods in volumetric analysis“, London 1918, p. 130.

⁸⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 39, 578 (1920).

⁹⁾ Chem. Weekbl. 22, 558 (1925).

jenigen Nitroverbindungen von Wichtigkeit, die in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind, so daß sie sich nicht durch Umkristallisieren reinigen lassen, und die außerdem aus mehreren Isomeren bestehen und infolgedessen keinen einheitlichen Schmelzpunkt haben, wie z. B. die nitrierten Naphthaline. Die genaue Ausführung der Titrierung mit Titanchlorür ist daher bei diesen (s. S. 436) beschrieben.

Die Titanchlorürrmethode gibt nach van Duin¹⁾ keine genaueren Werte als die von Dumas. Bei ihrer Anwendung ist die Ausführung eines Vorversuchs zur Ermittlung der nötigen Überschußmenge des Reagens und ein blinder Nebenversuch erforderlich.

Rathsburg²⁾ hat ebenso wie van Duin mit der Methode eine große Anzahl der verschiedensten Nitro-, Nitroso-, Diazo- und Azoverbindungen untersucht und dabei nur in einem — für Sprengstoffe zunächst nicht in Betracht kommenden — Fall eine Abweichung feststellen können.

Kolthoff und Robinson³⁾ nehmen die Bestimmung mit Titanchlorür auch potentiometrisch vor. Für die Bestimmung von Pikrinsäure gibt Someya⁴⁾ eine Methode an, die auf der Reduktion der Nitrogruppen mit Chromochlorid und Bestimmung des überschüssigen Reduktionsmittels mit Ferriammonsulfat beruht. Es wurden dabei etwas zu niedrige Werte erhalten.

Eine weitere Methode beruht auf der Reduktion der Nitrogruppe mit Phenylhydrazin und Messen des bei dieser Behandlung abgespaltenen Stickstoffs nach dem Vorschlag von Walther⁵⁾.

Auch die Überführung in Diazoverbindungen und Azofarbstoffe kann zur Bestimmung der Nitrogruppe verwendet werden (s. S. 429).

Schließlich mag hier noch auf eine Methode hingewiesen werden, die in Frankreich⁶⁾ früher vielfach bei Gemischen von solchen Nitrokörpern angewandt wurde, die sich chemisch schwer definieren ließen, z. B. bei Gemischen von höher nitriertem Naphthalin, Xylol usw. Der Nitrierungsgrad wurde nach dieser Methode durch Messung des in der Explosionsbombe entwickelten Drucks ermittelt.

Freie Säure, die aus Mineralsäuren, Phenolen und Karbonsäuren bestehen kann; bestimmt man bei den wasserunlöslichen

¹⁾ Chem. Weekbl. 16, 1111 (1919).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 3183 (1921).

³⁾ Rec. trav. chim. 45, 169 (1926).

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 169, 293 (1928).

⁵⁾ J. prakt. Chem. [2] 53, 436 (1896).

⁶⁾ Vgl. Marquoyrol, Mém. poudr. 21, 378 (1924) und die dort angegebene frühere Literatur.



Archivo
Nacional
de Chile

Nitrokohlenwasserstoffen durch 5 Minuten langes Auskochen von 10 g des fein gepulverten Nitrokörpers mit 50 cm³ Wasser. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird mit 50 cm³ Wasser nachgewaschen, das Gesamtfiltrat auf 100 cm³ gebracht und nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit n/10 Natronlauge titriert. Dabei findet man die organischen Säuren nach Abzug der gewichtsanalytisch bestimmten Schwefelsäure und der auf kolorimetrischem Wege (s. S. 420) ermittelten Salpetersäure.

Bei den wasserlöslichen Verbindungen kann man derart vorgehen, daß man die benzolische Lösung ohne zu filtrieren mit wenig Wasser ausschüttelt, die wäßrige Lösung eindampft und den Rückstand mit Alkohol, der nur die freie Säure löst, aufnimmt, die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und nunmehr die Schwefelsäure in dieser Lösung gewichtsanalytisch bestimmt.

Freie und als lösliches Sulfat gebundene Schwefelsäure ermittelt man außerdem durch Ausfällen in dem oben beschriebenen und zum Kochen erhitzten Wasserauszug mit Bariumchlorid.

Chlor und Schwefel als Substituenten bestimmt man nach der Methode von Carius durch Einschluß im Bombenrohr und Erhitzen mit Salpetersäure mit bzw. ohne Silbernitrat. Bei den Chlornitroverbindungen, die das Chlor den Nitrogruppen benachbart enthalten, kann dieses auch durch Kochen mit Soda unter Ersatz durch die Hydroxylgruppe als Chlorid abgespalten und ermittelt werden.

Wegen Ermittlung der Aminogruppe vgl. man die Literaturangaben. Erwähnt möge hier nur die für primäre Amine besonders kennzeichnende Isonitrilreaktion von A. W. Hofmann werden, die in dem beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und Chloroform auftretenden heftigen Geruch besteht. Über Bestimmung vgl. S. 413.

Hygroskopizität. Die aromatischen Nitroverbindungen, namentlich die nitrierten Kohlenwasserstoffe, weniger die nitrierten Phenole und Karbonsäuren, sind in der Regel nicht hygroskopisch; eine etwa beobachtete Wasseraufnahme ist in der Hauptsache durch Verunreinigungen, Salze und insbesondere freie Schwefelsäure veranlaßt. Die Anwesenheit dieser Bestandteile muß daher bei der Bestimmung, die sich in den meisten Fällen erübrigt, berücksichtigt werden.

Fremde Bestandteile werden durch Lösen oder Extrahieren mit Benzol usw. (s. S. 408 und 429), Abfiltrieren und Wägen des im Dampftrockenschrank getrockneten Filters ermittelt, wobei man zu einer schnellen Durchführung zweckmäßig den von Metz¹⁾ empfohlenen Extraktionsaufsatz verwendet.

¹⁾ Z. anal. Chem. 73, 220 (1928).

Asche wird durch Verbrennen des Filters mit dem unlöslichen Rückstand im Porzellantiegel festgestellt. Pikrate und Nitrokresylate, die nicht nur in Pikrinsäure, sondern auch in Trinitrotoluol und Dinitrobenzol usw. vorhanden sein können, zeigen sich dabei durch Verpuffen an.

Chlorwasserstoff und Oxalsäure fällt man in der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat bzw. nach Versetzen mit Ammoniak und Essigsäure mit Chlorcalcium aus.

Auf **Salpetersäure** prüft man derart, daß man die für die Bestimmung der Schwefelsäure erhaltene Lösung auf 10 cm³ eindampft und 5 cm³ davon in einer Porzellanschale (blinder Versuch!) mit 0,1 cm³ Diphenylaminlösung und 20 cm³ konz. Schwefelsäure zusammenrührt und die dabei eintretende Blaufärbung mit einer sehr verd. Salpeterlösung vergleicht.

In den nicht sauren Nitroverbindungen (Trinitrotoluol, Dinitrobenzol usw.) kann man die freie Gesamtsäure durch Titrieren bestimmen.

Nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung prüft man außerdem auf:

Wasserlöslichkeit durch Versetzen von 1 g mit 100 cm³ Wasser von 15 bzw. 100°, Abfiltrieren und Wägen des getrockneten Rückstandes.

Säure durch Eintauchen von Lackmuspapier in die wäßrige Lösung und gutes Abspülen des Papiers mit neutralem Wasser zwecks Feststellung einer Rotfärbung, und auf

Neigung zur **Bildung von gefährlichen Salzen** durch Einsetzen von entfetteten Bleiplatten in den feucht gehaltenen Nitrokörper (Wasserzusatz bis zur breiartigen Konsistenz) während einer Versuchsdauer von sechs Tagen und Feststellung, ob das Metall angegriffen ist und Krusten entstanden sind, die nach dem Trocknen über der Flamme heftiger verbrennen oder gegen mechanische Beanspruchung empfindlicher sind als die Nitrokörper selbst.

Bei sauren Nitrokörpern werden außerdem die Bleisalze derart hergestellt, daß man 0,5 g mit einer Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 10 cm³ Wasser 5 Minuten lang schüttelt, filtriert, mit Essigsäure ganz schwach ansäuert und dann mit Bleiazetat versetzt, einen etwa entstehenden Niederschlag trocknet und nach der Fallhammerprobe auf Empfindlichkeit prüft.

Ausschwitzprobe. Bei Gemischen von Nitroverbindungen, die für militärische Zwecke zum Füllen von Geschossen verwendet werden sollen, empfiehlt sich auch eine Prüfung auf Aussaigerungsprodukte dadurch, daß man aus der Mischung Blöcke oder Platten gießt, die man höheren Temperaturen bis zu 60° aussetzt. Es dürfen sich dabei keine flüssigen Bestandteile absondern.

221



Archivo
Nacional
de Chile

Chemische Beständigkeit

Die Ermittlung der **Stabilität**, wie sie in England mit Hilfe der Wärmeprobe üblich ist, erübrigt sich im allgemeinen, da die Nitroverbindungen mit Ausnahme der sehr hoch nitrierten (Tetranitroverbindungen) praktisch vollkommen beständig sind und sich ein etwaiger Gehalt an Stickstoffsäuren im Wasserauszug nachweisen läßt. Am einfachsten geschieht die Untersuchung auf chemische Beständigkeit bei den Nitroverbindungen nach der Gewichtsverlustmethode (s. S. 344). Die aromatischen Mono-, Di- und Trinitroverbindungen halten dabei Temperaturen bis zu 150° aus, ohne Zersetzungerscheinungen (Gasabspaltung) zu zeigen. Nur die Tetranitroverbindungen zersetzen sich bei niedrigerer Temperatur. Der Gewichtsverlust durch Sublimation, Verdampfung und Entweichen von Kristallwasser ist dabei zu berücksichtigen.

Statt des Gewichtsverlustes kann man auch die in bestimmten Zeiten abgespaltene Gasmenge messen und außerdem zur Vermeidung der katalytischen Einwirkungen der Gase die Zersetzung im Vakuum vornehmen. Vielfach wird dabei der Apparat von Obermüller (s. S. 242) verwendet, insbesondere hat Farmer¹⁾ mit dieser Methode eingehende Untersuchungen ausgeführt. Auch hier spielt aber, wie bei der Nitrozellulose (s. S. 253) und dem rauchschwachen Pulver (s. S. 305), der physikalische, besonders der Aggregatzustand und die Oberflächengröße eine nicht unerhebliche Rolle. Feuchtigkeit und Stickstoffdioxid wirken auch hier beschleunigend, der Zersetzungskoeffizient (s. S. 254/55) für 5° Temperatursteigerung schwankt ebenso wie bei den organischen Nitraten zwischen 1,8 (Trinitrotoluol) und 2,3 (Pikrinsäure).

Auch die anderen Stabilitätsmethoden wurden für diesen Zweck benutzt, so die Methode von Bergmann-Junk (s. S. 238) von Liljegren²⁾ und diejenige von Philip³⁾.

Nach Versuchen von Metz⁴⁾ ist die Stabilitätsmethode durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration (s. S. 319) auch für die Prüfung von Nitrokörpern (Trinitrotoluol, Tetryl) sowie von Hexogen, Pentaerythrittetranitrat usw. gut geeignet. Die Messungen werden mit je 5 g Sprengstoff durchgeführt.

Vor der Erhitzung empfiehlt sich die Vornahme der Verpuffungsprobe, und zwar, da Explosionen bei den höher nitrierten Verbindungen

¹⁾ J. chem. soc. 117, 1432 (1920) (Trinitrobenzol, -toluol, -phenol, Tetryl); Robertson, ebenda 119, 9 ff. (1921).

²⁾ Vgl. Philip, Researches into the stability of explosives etc.; Ingeniörs vetenskaps akademien, Handlingar Nr. 28, S. 35. Stockholm 1924.

³⁾ A. a. O. S. 49.

⁴⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 24, 245 (1929).

dungen nicht ausgeschlossen sind, nach der S. 342 angegebenen Methode. Beispielsweise tritt bei Tetranitromethylanilin schon bei längerem Erhitzen auf Temperaturen unterhalb von 150° Verpuffung ein.

Mit der Zersetzung erfolgt meist eine Veränderung (Erniedrigung des Schmelz- und Erstarrungspunktes), so daß auch hieraus auf die Beständigkeit geschlossen werden kann.

Auch folgende Prüfung hat sich zur Feststellung der chemischen Beständigkeit von Nitrokörpern, namentlich bei den hoch schmelzenden und verhältnismäßig leicht zersetzlichen höheren Nitronaphthalinen bewährt:

Man erhitzt 10 g des Nitrokörpers im Ölbad auf 120° und leitet einen trockenen Luftstrom darüber, der eine Waschflasche mit Jodkaliumstärkelösung durchstreicht. Abgespaltene Stickoxyde kann man dann an der Blaufärbung der Jodkaliumlösung erkennen und von Zeit zu Zeit durch Thio-sulfat titrimetrisch bestimmen.

Trinitrophenol (Pikrinsäure) und Trinitrokresol

Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol), $C_6H_2.OH.(NO_2)_3$. Mol.-Gew. 229,05

Stickstoff = 18,34 %

Trinitrokresol, $C_6H_4.CH_3OH.(NO_2)_3$. Mol.-Gew. 243,06

Stickstoff = 17,29 %

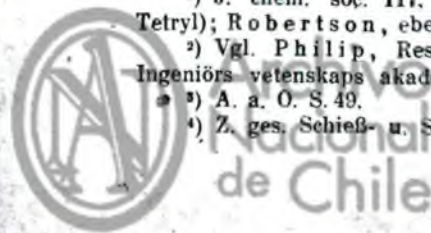
Chemisch reine **Pikrinsäure** schmilzt bei 121,5° und hat einen Erstarrungspunkt von 121,3°, während **Trinitrokresol** bei 107° schmilzt und bei 105° erstarrt. Von **Murmann**, sowie von **Emde** und **Runné** wird der Schmelzpunkt zu 109,5° angegeben, doch weicht der Erstarrungspunkt solcher Produkte erheblich von dem Schmelzpunkt ab.

Anforderungen. Die Anforderungen, die an Pikrinsäure hinsichtlich der Reinheit gestellt werden, sind verschieden.

In Deutschland gelten folgende Bedingungen:

Die **Pikrinsäure** soll von gleichmäßiger kristallinischer Beschaffenheit und Korngröße, sowie von gleichmäßiger Farbe und frei von gröberen Verunreinigungen sein. **Pikrate** dürfen nicht, andere Nitroverbindungen nicht in nennenswerter Menge vorhanden sein. Der Feuchtigkeitsgehalt darf nicht mehr als 0,1 %, in Österreich 0,25 % betragen. Der Erstarrungspunkt soll nicht unter 120° C liegen. Der Gehalt an benzolunlöslichen Bestandteilen soll nicht mehr als 0,15 % (in Österreich 0,35 %), an wasserunlöslichen Bestandteilen 0,1 % betragen. Asche soll nicht mehr als 0,1 % (in Österreich 0,25 %) und darin kein Sand vorhanden sein. Der Schwefelsäuregehalt darf nicht höher als 0,1 %, der Salpetersäuregehalt nicht über 0,004 % liegen. Chlorwasserstoff darf mit Silber-

212





Archivo
Nacional
de Chile

nitrat nicht nachweisbar, Oxalsäure nicht vorhanden sein. In Österreich soll ferner der Bleigehalt nicht mehr als 0,05 % $PbSO_4$ entsprechen, der Gehalt an Eisen nicht höher als 0,005 % sein.

Ähnliche Bedingungen wie in Deutschland gelten in Italien.

In England soll der Schmelzpunkt zwischen 120 und 122,8° C liegen. Feuchtigkeit und mineralische Bestandteile sollen nicht über 0,3 %, Gesamtschwefelsäure nicht über 0,3 %, freie Schwefelsäure nicht über 0,1 %, im Wasser unlösliche Stoffe nicht über 0,2 % vorhanden sein.

In Frankreich (Rußland) wurde früher ein Pikrinsäure gebraucht, von der sich 10 g ohne Rückstand in kochendem Wasser lösen sollten, auch sollten sich beim Kochen von 10 g in 30 g Wasser keine von zusammengeklebten Kristallen herrührende Flocken bilden. Der Gehalt an Schwefelsäure sollte nicht mehr als 0,15 %, an Feuchtigkeit nicht mehr als 0,4 % betragen.

In den Vereinigten Staaten soll die Pikrinsäure von zitronengelber Farbe sein und einen Erstarrungspunkt von mindestens 120° C haben. Sie soll von solcher Feinheit sein, daß sie durch ein 12-Maschensieb mit Öffnungen von 0,147 cm und einer Drahtstärke von 0,0635 cm geht. Als Höchstgehalt für Wasser ist 0,2 %, für Säure (H_2SO_4) 0,1 %, Asche 0,2 %, wasserunlösliche Stoffe 0,2 % vorgeschrieben. Salpetersäure soll abwesend sein.

Untersuchung. Der **Feuchtigkeitsgehalt** wird durch 24 stündiges Trocknen über konz. Schwefelsäure im Vakuum oder durch dreistündiges Trocknen bei 80° bestimmt. In Frankreich trocknet man auch 2 Stunden bei 100°, in Amerika bei 70°.

Bei der Bestimmung der **Gesamtschwefelsäure** muß ein großer Überschuß an Bariumchlorid vermieden werden, auch ist es nötig, die Lösung vor dem (heißen) Filtrieren 20 Stunden stehenzulassen.

Für die Bestimmung der **freien Schwefelsäure** neben den löslichen Sulfaten in der Pikrinsäure und im Trinitrokresol gibt es noch keine einfache und ganz genaue Methode, namentlich wenn es sich um kleine Mengen von Säure handelt.

Richardson¹⁾ schlägt zur Bestimmung freier Schwefelsäure, Salpetersäure und Pikrinsäure nebeneinander vor, zunächst die Gesamtsäure mit n/10-Natronlauge und Methylrot, dann in besonderen Mengen die Pikrinsäure kolorimetrisch und die Salpetersäure gleichfalls kolorimetrisch mit Phenoldisulfosäure nach Richardson und Hollings²⁾ zu ermitteln und aus dem Unterschied die Schwefelsäure zu berechnen.

¹⁾ J. soc. chem. ind. 36, 13 (1917).

²⁾ Ebenda 22, 616 (1903).

In Österreich wird die Schwefelsäure im azetonlöslichen Anteil bestimmt.

Die Bestimmung des **Aschengehaltes** wird in Amerika durch Verbrennen nach dem Anfeuchten der Pikrinsäure mit konz. Schwefelsäure vorgenommen.

Die **Korngröße** wird durch Absieben auf Schüttelsieben ermittelt. Außerdem wird meist durch Absieben einer größeren Menge (mehrerer Kilogramm) eine Siebprobe vorgenommen, die dazu dient, gröbere mechanische Verunreinigungen, die bei der Verarbeitung der Pikrinsäure besonders gefährlich sind, festzustellen. Man verwendet Siebe von 1 mm Maschenweite.

Den **Bleigehalt** bestimmt man durch Behandeln der Asche mit Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Filtrieren und Eindampfen mit Schwefelsäure usw. wie üblich.

Der Gehalt an **Eisen** kann maß- oder gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Dinitrophenol kann man von Pikrinsäure durch scharfes Übertreiben mit Wasserdampf abtrennen oder nach Allen¹⁾ durch Bromieren bestimmen.

Man schüttelt zu diesem Zwecke eine 1 %ige Lösung mit 1 %igem Bromwasser in der Kälte, versetzt mit Jodkaliumlösung im Überschuß und titriert mit Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Methode ist aber nicht sehr genau, da auch Pikrinsäure, allerdings schwerer, angegriffen wird (s. auch S. 426).

Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus heißem Benzol kann man die neben Pikrinsäure vorhandenen anderen Nitroverbindungen, die leichter löslich sind, anreichern, dabei kann man das Trinitrokresol kolorimetrisch (s. S. 424), das Dinitrophenol durch Wasserdampfdestillation bestimmen.

Nitrophenolsulfosäure weist man nach durch Schmelzen mit der dreifachen Menge Natriumkarbonat und Bestimmung der Schwefelsäure unter Berücksichtigung der als solcher bereits vorhandenen und besonders bestimmten Schwefelsäure.

Pyridin und **Naphthalin** lassen sich im Trinitrokresol nach Raschig auf dieselbe Weise wie im Kresol (s. S. 366) bestimmen. Man versetzt vor dem Abdestillieren mit Soda im Überschuß.

Für den **Nachweis** der Pikrinsäure und des Trinitrokresols gibt es eine Reihe von Reaktionen. Sie lassen sich äußerlich schon durch ihre gelbe Farbe besonders in wäßriger Lösung und ihren bitteren Geschmack erkennen.

Die bekannteste Reaktion ist die „Isopurpursäurereaktion“, die in einer Blutrotfärbung beim Erhitzen einer Pikrinsäurelösung mit

¹⁾ J. soc. dyers and colour. 4, 84 (1888).



Archivo
Nacional
de Chile

Cyankaliumlösung und Natriumhydroxyd auf 60 bis 70° besteht. Es ist damit noch $\frac{1}{100\,000}$ g Pikrinsäure nachweisbar.

Mit Kaliumferrocyanid entsteht nach Torti¹⁾ in der Hitze himmelblaue, mit Kaliumferricyanid intensive Rotfärbung, die beide in Rotviolett übergehen.

Ferner kann Pikrinsäure durch Gelbfärbung von Wolle und Seide, durch Rotgelbfärbung mit Ammoniak und Dunkelrotfärbung mit Schwefelammonium, durch einen grüngelben Niederschlag mit ammoniakalischer Kupferlösung oder ammoniakalischer Kupferammonsulfatlösung (Empfindlichkeit 1 : 10 000 in 24 Stunden) nachgewiesen werden. Auch die Entfärbung der konz. wäßrigen gelben Lösung bei vorsichtigem Zusatz von starken Mineralsäuren unter Abscheidung von Kristallen und andererseits die intensive Gelbfärbung eines mit einer benzolischen Lösung getränkten Filtrierpapierstreifens nach Trocknen im Vakuum und Aussetzen der feuchten Luft ist kennzeichnend.

Weiterhin ist Pikrinsäure kenntlich durch den mit Methylenblau entstehenden violetten Niederschlag, durch Rotfärbung mit Ammoniak (oder Cyankali) nach Kochen mit Brom, an der entstehenden Rotfärbung durch Alkali und Traubenzucker nach Braun²⁾.

Durch Kochen mit Zinkstaub in wäßriger Lösung entsteht nach Biginelli³⁾ Triaminophenol, das sich beim Schütteln mit Luft unter Bildung von Monoaminodiaminophenol violett bis blau färbt.

Nach Rodillon⁴⁾ läßt sich ferner die Pikrinsäure nach Reduktion mit Zink und Salzsäure durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd und Übersichten mit Ammoniak an einem entstehenden blauvioletten Ring in dem oberen alkalischen und einen rosavioletten in der unteren sauren Zone nachweisen; beim Mischen wird die saure Flüssigkeit blauviolett.

Nach Kohn-Abre⁵⁾ nimmt die alkoholische Lösung bei Einwirkung von aktiviertem Aluminiumblech eine grüne oder blaugrüne Färbung an, die bei einer Verdünnung von 1 : 100 000 deutlich wahrnehmbar ist und beim Erwärmen mit Salpetersäure gelb wird.

Schließlich kann auch die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes, der meisten Alkaloidsalze, der Salze des Guanidins und besonders des Phenyl- und α -Triphenylguanidins mit charakteristischem Schmelzpunkt als Nachweis dienen.

¹⁾ Boll. chim. farm. 61, 259 (1925).

²⁾ Z. anal. Chem. 4, 185 (1865).

³⁾ Ann. chim. appl. 14, 209 (1924).

⁴⁾ J. pharm. chim. [7] 12, 177 (1915).

⁵⁾ Ann. falsif. 9, 63 (1916).

Mit Kalilauge (10%ig) läßt sich die Pikrinsäure noch aus einer 0,2%igen Lösung nach 5 bis 10 Min. langem Stehen ausfällen, während nach Prelinger¹⁾ α -Triphenylguanidinpikrat in 12 200 T. Wasser löslich ist. Triphenylguanidin gibt noch in einer Verdünnung von 1 T. in 22 000 T. Wasser mit Pikrinsäure nach 8 stündigem Stehen einen Niederschlag.

Die Fällbarkeit durch Alkaloide usw. teilt die Pikrinsäure mit dem Trinitrokresol, wenn auch Unterschiede in der Löslichkeit vorhanden sind.

Nach Beobachtungen von Kast ist Trinitrokresol mit Acridinchlorhydrat noch in einer Lösung von 1 : 100 000, mit Cinchoninsulfat in einer Lösung von 1 : 17 000, Pikrinsäure mit ersterem bei 1 : 50 000, mit letzterem bei 1 : 5000 erkennbar.

Pikrinsäure und Trinitrokresol unterscheiden sich von den anderen Nitroverbindungen durch ihre Löslichkeit in kaltem und besonders heißem Wasser und von ihren Salzen durch ihre Löslichkeit in Benzol. Die wäßrigen Lösungen sind, wie erwähnt, stark gelb gefärbt, die Lösungen der Pikrinsäure infolge deren größerer Löslichkeit jedoch wesentlich intensiver als die des Trinitrokresols.

Die anorganischen Pikrate und Trinitrokresylate verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech, während die reinen Säuren wie auch ihre Verbindungen mit organischen Basen erst schmelzen und dann mit rußender Flamme ruhig abbrennen. Wie diese verhalten sich Trinitrobenzol und -toluol.

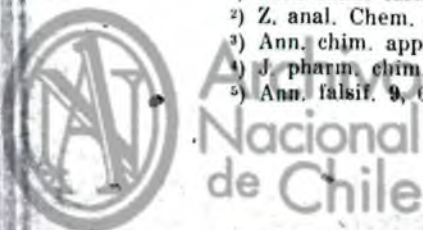
In der Löslichkeit des Kaliumsalzes unterscheidet sich die Pikrinsäure wesentlich vom Trinitrokresol, das ein sehr leicht lösliches Kaliumsalz bildet. Auch in Alkohol ist Kaliumpikrat im Gegensatz zum Trinitrokresylat schwer löslich.

Auf dem Unterschied der Löslichkeit der beiden Nitroverbindungen hat Desvergne²⁾ eine Methode zur gewichtsanalytischen Trennung von Pikrinsäure und Trinitrometakresol aufgebaut, die folgendermaßen ausgeführt wird:

Man löst 25 g der Mischung in 390 cm³ bei 15° gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung durch Erhitzen am Rückflußkühler, bringt nach 5 tägigem Stehen bei 15° die ausgeschiedene Pikrinsäure auf ein gewogenes Filter im Büchnertrichter und trocknet im Vakuum. Will man nicht die Kristallisation abwarten, so kann man auch 100 cm³ der nach dem Abkühlen auf 15° filtrierten Lösung in gewogener Schale verdampfen, die gefundene Gewichtszunahme t durch Multiplikation mit 390/100 auf die Gesamtmenge berechnen, von dem so erhaltenen Wert t' die Menge der in 390 cm³ der gesättigten Lösung enthaltenen Pikrinsäure (p) abziehen und nach der Gleichung $C = (t' - p) \cdot 4$ den Gehalt an Trinitro-m-Kresol errechnen.

¹⁾ Monatsh. Chem. 13, 97 (1892).

²⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 7, 65 (1925).*





Archivo
Nacional
de Chile

Diese Methode ist, wie bereits früher von K a s t festgestellt wurde, nur für trinitrokresol- und pikrinsäurereiche Gemische hinreichend brauchbar, aber jedenfalls etwas genauer als die S. 365 von Qvist angegebene der direkten Bestimmung der freien Säuren durch Auswaschen.

Trinitrokresol gibt dieselben Färbungen mit Schwefelammonium und Cyankalium wie Pikrinsäure, sie treten aber erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen auf.

Schwierig ist die Unterscheidung der beiden Körper bei gleichzeitiger Anwesenheit in wäßriger Lösung. Sie gelingt aber leicht durch eine von K a s t aufgefundenene Reaktion, die auf der Rotfärbung einer wäßrigen Lösung von Kaliumpikrat bei Gegenwart von Kaliumtrinitrokresylat und freiem Alkali beim Erwärmen auf etwa 80° beruht. Das reine Pikrat und Trinitrokresylat zeigen beim Erwärmen mit verd. Kalilauge diese Reaktion nicht. Die Färbung ist um so stärker, je mehr von dem einen oder anderen Bestandteil vorhanden ist. Auf diese Weise lassen sich 0,1 mg Trinitrokresol in 100 cm³ Lösung noch deutlich nachweisen, auch kann damit der Gehalt an Trinitrokresol in Pikrinsäure (und umgekehrt) quantitativ auf kolorimetrischem Wege ermittelt werden.

Man verfährt bei der Bestimmung des Trinitrokresols in Pikrinsäure folgendermaßen:

Eine genau abgewogene Menge (etwa 0,1 g) der zu untersuchenden Pikrinsäure wird in 50 cm³ 1%iger Kalilauge gelöst. Dann erwärmt man auf 80°, kühlt unter Umschütteln in kaltem Wasser ab und läßt zur Ausscheidung des Pikrats längere Zeit stehen. Nun wird die klare Lösung vom ausgeschiedenen Kaliumpikrat abgegossen und in einem Kolorimeter mit Lösungen von verschiedenem bekanntem Gehalt an Trinitrokresol verglichen. Ein Gehalt von 0,05 bis 0,30% Trinitrokresol läßt sich am schärfsten beobachten; bei höherem Gehalt empfiehlt sich Verdünnung mit reiner Pikrinsäurelösung. Eine direkte Verdünnung mit Wasser ist nur in geringem Maße zulässig (1 bis 2 Vol.), da sich die gefärbte Lösung bei stärkerer Verdünnung entfärbt. Die Lösungen sollen stets 18 bis 20° warm sein.

Die anderen Pikrate geben mit Trinitrokresol oder seinen Salzen dieselbe Reaktion. Sonst ist eine Färbung nur bei Pikraten und 2,4-Dinitrotoluol, schwieriger (durch konz. Lauge und beim Stehen) bei Trinitrokresylaten und m-Dinitrobenzol wahrzunehmen.

Die quantitative Bestimmung der Pikrinsäure selbst kann (unter Berücksichtigung des Trinitrokresolgehaltes) in gewissen Fällen schon durch die mehr oder weniger gelbe Farbe der alkalischen Lösung auf kolorimetrischem Wege, schärfer auf dieselbe Weise an der Rot-

färbung nach Zusatz von Traubenzucker¹⁾ (s. S. 422) durch Ausfällen mit Cinchoninsulfat oder besser Acridinchlorhydrat²⁾ (s. auch S. 423), oder durch Titrieren mit Kalilauge und Phenolphthalein, besser mit Methylrot nach Minovici und Kollo³⁾, oder durch ihre Eigenschaft, aus Kaliumjodid und -jodat Jod frei zu machen und demnach durch Titrieren des letzteren nach Feder⁴⁾ und Sander⁵⁾, oder durch Titanchlorid nach Knecht und Hibbert vorgenommen werden. Die Jodkaliummethode wird besonders von Desvergues⁶⁾ als Mittel zur Bestimmung neben anderen Nitroverbindungen für Pikrinsäure und Dinitrophenol empfohlen.

Besser als die Bestimmung mit Acridin oder die Titrierung mit Jod soll nach Busch und Blume⁷⁾ die Fällung mit Nitronazetat in Gegenwart freier Schwefelsäure als Nitronpikrat bei Abwesenheit von Brom- und Jodwasserstoff, Chlor- und Überchlorsäure, salpêtriger, Salpeter- und Chromsäure sein.

Bei Gegenwart von Dinitrophenol fällt nach Cope und Barab dieses gleichfalls als Nitronsalz aus, aber bereits bei Abwesenheit freier Schwefelsäure, so daß man, je nachdem man Schwefelsäure zusetzt oder nicht, Pikrinsäure neben Dinitrophenol bestimmen kann.

Gleichzeitig hat Utz⁸⁾ zur Bestimmung der Pikrinsäure vorgeschlagen, die Nitrogruppe durch Kochen mit Natronlauge unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd in Salpetersäure überzuführen und diese durch Ausfällen mit Nitron zu bestimmen.

Erwähnt möge hier auch eine besondere Methode der Stickstoffbestimmung (s. auch S. 411 ff.) werden, die von Débourdeaux⁹⁾ für nitriertes Phenol vorgeschlagen worden ist und auf der Überführung der Nitrogruppe in Ammoniak beruht. Sie besteht in zwei aufeinander folgenden Destillationen in einem Kolben, der mit einem modifizierten Schlösingschen Apparat verbunden ist, und zwar zuerst mit 50 g Kaliumthiosulfat und 200 cm³ einer Kaliumsulfidlösung und dann zur Entfernung der letzten Spuren von Ammoniak mit 25 cm³ Kalilauge und 250 cm³ Wasser. Das Ammoniak wird in überschüssiger reiner Salzsäure aufgefangen und das Ammoniumchlorid gewichtsanalytisch bestimmt.

¹⁾ Dehn u. Hartman, J. am. chem. soc. 36, 403 (1914).

²⁾ Anschütz, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 438 (1884).

³⁾ Bull. sect. de l'acad. Roumaine 3, 61 (1914/15).

⁴⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. M. 12, 216 (1906).

⁵⁾ Z. angew. Chem. 27, 192 (1914).

⁶⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 7, 97 (1925).

⁷⁾ Z. angew. Chem. 21, 354 (1908).

⁸⁾ Z. anal. Chem. 47, 140 (1908).

⁹⁾ Compt. rend. 138, 905 (1904).



Archivo
Nacional
de Chile

Einen Analysengang über die chemische Untersuchung des Nitriervorgangs bei der Fabrikation von Pikrinsäure haben *Marqueyrol* und *Loriette*¹⁾ angegeben, ferner haben *Marqueyrol* und *Carré*²⁾ Angaben über die Bestimmung unvollkommen nitrierten Phenols in den Mutterlaugen einerseits mit Brom (s. oben), andererseits durch Abdampfen mit Salpetersäure und Überführen in Pikrinsäure, und *Richardson*³⁾ Angaben über Untersuchung der Pikrinsäureabwässer gemacht.

Die Bromierung wendet *Desvergnés*⁴⁾ auch für die Bestimmung der verschiedenen Nitrierungsprodukte des Phenols an. Das Brom wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumbromidbromat gebildet. Das vorhandene Trinitrophenol wird nach Versetzen mit Soda in schwefelsaurer Lösung als Nitronpikrat ausgefällt (s. oben).

Über Stickstoffbestimmung s. S. 411 ff.

Über Stabilität s. S. 418 u. 431.

Über Trennung von α -Nitronaphthalin vgl. auch S. 408.

Trinitrotoluol, Dinitrotoluol und Dinitrobenzol

Trinitrotoluol, $C_6H_2 \cdot CH_3(NO_2)_3$; Mol.-Gew. 227,06. Dinitrotoluol, $C_6H_3 \cdot CH_3(NO_2)_2$; Mol.-Gew. 182,068. Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$; Mol.-Gew. 168,08

Stickstoff: Trinitrotoluol 18,5%; Dinitrotoluol 15,39%; Dinitrobenzol 16,67%

Das Trinitrotoluol kommt in Form verschiedener Produkte von wechselnder Reinheit in den Handel, die vor allem durch ihren Schmelzpunkt gekennzeichnet sind. Man unterscheidet technische Produkte für gewerbliche Sprengstoffe von 72 bis 74° und 77 bis 79° und das reine umkristallisierte für militärische Sprengmittel benutzte von 80 bis 81° Schmelzpunkt. Die organischen Verunreinigungen bestehen bei den niedriger schmelzenden Produkten hauptsächlich aus Dinitrotoluolen, bei den höher schmelzenden aus den isomeren Trinitrotoluolen. Auch können durch Oxydation beim Nitrieren entstandene Dinitrokresole und Nitrobenzoesäuren, sowie geringe Mengen Trinitrobenzol vorhanden sein. Nach *Muraour* sind auch noch andere phenolartige Oxydationsprodukte im Rohtrinitrotoluol zugegen, die sehr explosive Bleisalze bilden und Veranlassung zu Explosionen geben sollen, wenn sie sich in Rohrleitungen absetzen, sowie Diphenyl- oder Stilbenderivate. Wenn das verwendete Toluol

¹⁾ Mém. poudr. 18, 42 (1921).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 27, 138 (1920).

³⁾ J. soc. chem. ind. 36, 13 (1917).

⁴⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 7, 35 (1925).

nicht frei von Benzol und Xylol war, können auch Dinitrobenzol und Trinitrometaxylole als Verunreinigungen vorkommen. Durch weitgehende Oxydation entsteht auch das Tetranitromethan (s. S. 429), während Sulfosäuren bei mangelndem Salpetersäuregehalt auftreten. Schließlich können auch geringe Mengen anorganischer, aus der Schwefelsäure und der Einwirkung der Nitriersäure auf die Apparatenteile stammender Salze, wie Bleisulfat, das *Copisarow* für besonders bedenklich hält, vorhanden sein.

Beim Dinitrotoluol unterscheidet man das kristallisierte und das flüssige oder halbflüssige Produkt. Das letztere wird auch als „flüssiges Trinitrotoluol“ bezeichnet, weil es aus den Mutterlaugen beim Umkristallisieren des technischen Trinitrotoluols gewonnen wird. Soweit es das als Rohstoff für die Trinitrotoluolfabrikation verwendete Tropföl darstellt, ist es von wechselnder Zusammensetzung und besitzt einen Erstarrungspunkt, der zwischen 25 und 58° schwanken kann, gewöhnlich aber 33 bis 35° beträgt.

Anforderungen. Die Anforderungen an diese Produkte sind dieselben wie bei Pikrinsäure, mit dem Unterschiede, daß beim umkristallisierten Trinitrotoluol eine höchstens schwach gelbe Farbe, eine bestimmte Korngröße (die je nach dem Verwendungszweck wechselt und durch Absieben festgestellt wird), ein Erstarrungspunkt von mindestens 79,6° (chemisch rein 81°) (in Österreich 80,8°, in den Vereinigten Staaten 79,7°, für Trinitrotoluol zu Zündladungen 80,4°) und ein Gehalt an benzolunlöslichen Bestandteilen von weniger als 0,15% [Österreich 0,15%¹⁾], an Asche von nicht über 0,1%, an Schwefelsäure von nicht über 0,02% (Vereinigte Staaten 0,01%), an Feuchtigkeit von nicht über 0,1% vorgeschrieben ist.

Bei den technischen Rohprodukten sind die entsprechenden Erstarrungspunkte, bei dem festen Rohdinitrotoluol als Sprengstoffzusatz ist gelbe bis braune Farbe, ein Stickstoffgehalt von mindestens 14,6%, ein Erstarrungspunkt von 56° vorgeschrieben. Außerdem sollen bei den zuletzt genannten beiden Sorten und beim „flüssigen Trinitrotoluol“ (Stickstoffgehalt mindestens 15,5%) die benzolunlöslichen Bestandteile nicht über 0,2% (Österreich 0,3%), der Aschengehalt nicht über 0,15% (Österreich 0,1%), Schwefelsäure nicht über 0,1% betragen. Auch sollen sie eine klare, nicht zu dunkel gefärbte und bei längerem Erhitzen (2 Stunden) nicht erheblich dunkler werdende Schmelze geben. In den Vereinigten Staaten ist für um-

¹⁾ In den Vereinigten Staaten wird ein Höchstgehalt an in 95%igem Alkohol unlöslichen Stoffen von 0,10% verlangt.





Archivo
Nacional
de Chile

kristallisiertes Trinitrotoluol (Schmelzp. 79°) 18,2%, für Rohtrinitrotoluol (Schmelzp. 75,5°) 18,0% Stickstoff vorgeschrieben.

Mitunter — z. B. in Österreich — wird auch die Prüfung auf Sprengwirkung im Trauzlschen Bleizylinder vorgeschrieben, wobei man als Normalwert 285 cm³ erhält, da manche Sorten wegen eines größeren oder geringeren Gehaltes an harten Körnern, deren Menge auch durch Absieben festgestellt wird, schwer detonierbar sind.

Ferner wird manchmal auch ein bestimmtes kubisches Gewicht (1,59) im gegossenen Zustand verlangt.

In den anderen Ländern gelten ähnliche Bedingungen, die meist den deutschen nachgebildet sind.

Für das zur Herstellung des Chloratsprengstoffs Cheddit verwendete Dinitrotoluol ist in Frankreich ein Schmelzpunkt von nicht unter 60° festgesetzt¹⁾.

Das Dinitrobenzol soll, wenn es in der Form gegossener Stücke angeliefert wird, von gleichmäßiger, hellgelber Farbe und gleichmäßiger kristallinischer Beschaffenheit sein und möglichst aus m-Dinitrobenzol bestehen, und daher nur geringe Mengen der isomeren Dinitrobenzole, nicht aber Mononitrobenzol (kenntlich am Geruch) und andere aromatische Nitroverbindungen und keine Pikrate und Nitrokresylate enthalten. Der Erstarrungspunkt darf nicht unter 81° liegen (Schmelzpunkt des reinen m-Produktes = 90°). Die sonstigen Bedingungen sind denen für Dinitrotoluol entsprechend.

Ein Dinitrobenzol von 80° Erstarrungspunkt enthält etwa 6,5% o- und 1,5% p-Dinitrobenzol.

Untersuchung. Zur Untersuchung der Nitrotoluole und -benzole ist folgendes zu bemerken:

Siebprobe. In den Vereinigten Staaten ist vorgeschrieben, daß vom unkristallisierten Trinitrotoluol mindestens 90% durch ein Sieb von 12 Maschen pro Zoll, beim Rohtrinitrotoluol 90% durch ein Sieb von 10 Maschen pro Zoll gehen.

In Deutschland wird die Siebprobe (s. „Pikrinsäure“, S. 421) bei den Lieferungen vorgenommen, die durch Verpressen verarbeitet werden.

Erstarrungspunkt. Nach Versuchen von Metz²⁾ erniedrigen kleine Mengen an Wasser den Erstarrungspunkt von Trinitrotoluol erheblich (z. B. 0,5% Wasser um 1,3° C). Für die Bestimmung des Erstarrungspunktes ist daher gut getrocknetes Material zu verwenden.

¹⁾ Mém. poudr. salp. 13, 145 (1905/06).

²⁾ Jahresber. der Chem.-Techn. Reichsanstalt 4, 102 (1924/25).

Die **Feuchtigkeit** kann beim Dinitrobenzol wegen dessen Flüchtigkeit nur durch Stehenlassen im Vakuum, nicht durch Erhitzen bestimmt werden. Bei Mononitrotoluol oder bei solches enthaltendem „flüssigen“ Dinitrotoluol treten auch bei dieser Art der Feuchtigkeitsbestimmung Verluste ein. Trinitrotoluol kann man bei 50° trocknen.

Freie Mineral- und organische Säuren (Phenol, Karbonsäuren) bestimmt man nach der S. 417 angegebenen Methode. In Österreich bestimmt man die Schwefelsäure im azetonlöslichen Anteil.

Nach Copisarow¹⁾ rührt eine saure Beschaffenheit des Trinitrotoluols nicht allein von zurückgebliebener Schwefelsäure her, da zwei bei der Reinigung gleich behandelte Proben wechselnde Azidität haben können und die Ergebnisse der Titration mit Phenolphthalein mit der Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat häufig nicht übereinstimmt. In der Tat bestätigten die von ihm angestellten Versuche die Anwesenheit saurer organischer, insbesondere phenolartiger Stoffe.

Bei der Bestimmung der **benzolunlöslichen** Bestandteile wird das Filter, wenn nennenswerte Mengen freier Schwefelsäure vorhanden sind, beim Trocknen zerstört. Man vermeidet dies durch Zusatz von etwas Benzidin zur Benzollösung, das ein unlösliches Sulfat liefert. Man hat dann, wie vorstehend angegeben, die freie Schwefelsäure für sich zu bestimmen und die Menge des Benzidinsalzes vom Benzolunlöslichen abzuziehen.

Zugleich mit der Salpetersäure wird auch ein im nicht umkristallisierten Produkt stets vorhandener Tetranitromethangehalt nachgewiesen.

Saure organische Nitroverbindungen (Nitrokresole und -benzoesäuren) erkennt man beim Eindampfen und Veraschen des alkalisch gemachten wäßrigen Auszuges an Verpuffungserscheinungen.

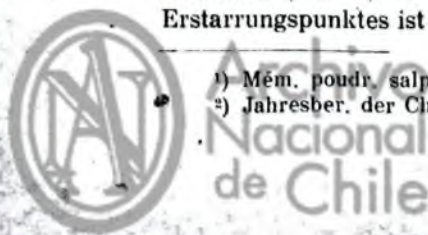
Für den **Nachweis** der Nitrotoluole und -benzole gibt es verschiedene Reaktionen, die aber meist nicht eindeutig und namentlich in Mischungen sehr unzuverlässig sind.

Den Nachweis des Dinitrobenzols kann man durch Überführen mit Zinkstaub und Salzsäure in m-Phenylendiamin und Anstellung der Nitritreaktion führen. Überhaupt ist die Überführung der niedrig nitrierten Stoffe in Aminverbindungen (Anilin, Toluidin) ein brauchbares Mittel zur Charakterisierung und titrimetrischen Bestimmung, besonders wenn man die Stoffe diazotiert und mit Aminonaphtholsulfosäure in Azofarbstoffe überführt.

Weiter gibt Dinitrobenzol bei Gegenwart von Dinitrothiophen, das meist vorhanden ist, mit einem Tropfen Kalilauge in alkoh-

¹⁾ Chem. News 113, 37 (1916).

2A





Archivo
Nacional
de Chile

lischer Lösung nach V. Meyer und Stadler¹⁾ rote Färbung. Bei Zusatz eines Überschusses von Alkali und von Säure verschwindet die Färbung und erscheint wieder beim vorsichtigen Neutralisieren (s. auch S. 409).

Nach Gettler²⁾ gibt o- und m-Dinitrobenzol in absolutem Alkohol mit 3 Tropfen 30%iger Natronlauge und der doppelten Raummenge 1%iger Fruktoselösung violette, allmählich verblassende Färbung, die bei keiner anderen Nitroverbindung erhalten wird.

Ein Mittel zur Unterscheidung von Dinitrotoluol und Trinitrotoluol ist Kalilauge oder Ammoniak in Gegenwart von Azeton und Aldehyd (s. S. 409).

Eine quantitative Unterscheidung kann durch Verbrennung auf nassem Wege mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach Friedemann³⁾ vorgenommen werden. Das nicht verbrauchte Bichromat wird dabei mit Thiosulfat zurücktitriert. (1 g Bichromat entspricht 103,2 mg Dinitrotoluol und 128,7 mg Trinitrotoluol.)

Auch die drei isomeren (α -, β -, γ -) Trinitrotoluole lassen sich nach Will, Knöffler und Beetz⁴⁾ mit Azeton und Ammoniak unterscheiden. Nach Marquoyrol, Koehler, Jovinet⁵⁾ wendet man dazu (für β -, γ -, δ -) besser an Stelle von Ammoniak alkoholische Natronlauge und gereinigtes Azeton an.

Die Anwesenheit von isomerem Trinitrotoluol, das zwei Nitrogruppen in o-Stellung zueinander enthält, verrät sich nach Robertson⁶⁾ im α -Trinitrotoluol, das mit pyridin- oder rhodanammoniumhaltigem Ammonsalpeter gemischt ist, durch stürmische Gasentwicklung in der Kälte. Diese Beobachtung kann somit zum Nachweis solcher isomerer Verbindungen dienen.

Nach Muraour⁷⁾ kann man die Bestimmung der isomeren asymmetrischen Trinitrotoluole im Rohtrinitrotoluol durch Behandeln mit Natriumsulfit und Zurücktitrieren mit Jod vornehmen. Man verfährt dabei folgendermaßen:

Man bringt 20 g des feingepulverten und gesiebten Trinitrotoluols in einen Kolben zu 30 cm³ einer Natriumsulfitlösung, die 3% wasserfreies Salz enthält. Man verstopft den Kolben und schüttelt kräftig, um eine innige Berührung herbeizuführen, läßt eine halbe Stunde stehen, schüttelt von neuem und läßt wiederum höchstens ebenso lange stehen. Man filtriert dann,

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2780 (1884).

²⁾ J. pharm. exp. therapeutics 21, 161 (1923).

³⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 24, 208 (1929).

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 713 (1914).

⁵⁾ Mém. poudr. 18, 68 (1921).

⁶⁾ J. chem. soc. 119, 27 (1921).

⁷⁾ Bull. soc. chim. [4] 35, 376 (1924).

nimmt 5 cm³ des Filtrats ab und titriert mit einer n/10-Jodlösung. Das Ende der Titrierung macht sich durch Entfärbung der Lösung bemerkbar. Unter Umständen kann man auch als Indikator einen Tropfen Tetrachlorkohlenstoff verwenden, der sich durch überschüssiges Jod violett färbt. 1 cm³ der Jodlösung entspricht 0,0063 g Sulfit oder 0,01135 asymmetrischem Trinitrotoluol.

Die Methode läßt sich auch zur Bestimmung von Trinitro-o- und -p-xylool im Trinitro-m-xylool, das im Gegensatz zu jenen selbst bei 70° der Einwirkung von Natriumsulfitlösungen widersteht, verwenden.

Über die Trennung des Trinitrotoluols vom Tetryl s. S. 432, über die quantitative Trennung von Dinitrobenzol und Trinitroxylol mit Nitrosodimethylanilin vgl. die Angaben von Secareanu¹⁾.

Zur Bestimmung des Tetranitromethans läßt sich die Methode von Baillie, Macbeth und Maxwell²⁾ verwenden, die auf der Reduktion von Hydrazin in Gegenwart von Kalilauge zu Stickstoff unter Bildung von schwerlöslichem Nitroformkalium beruht. 0,2 cm³ Stickstoff entsprechen etwa 0,0035 g Tetranitromethan.

Bezüglich der chemischen Stabilität unterscheiden sich die isomeren Trinitrotoluole nach Farmer (s. S. 418) nicht vom symmetrischen, sie sind jedoch nicht so stabil wie Pikrinsäure.

Trinitrochlorbenzol

Das Trinitrochlorbenzol, das als Sprengstoff für sich bis jetzt nicht benutzt wird und als Ausgangsstoff für das Hexanitrodiphenylsulfid dient, wird wie Trinitrotoluol usw. untersucht. Bei der Untersuchung ist zu beachten, daß das Chloratom sehr labil und leicht durch die Hydroxyl-, Methoxyl- usw. Gruppe ersetzbar ist. Es geht daher schon beim Kochen mit Wasser teilweise in Pikrinsäure über. Das Chlor ist daher leicht bestimmbar (s. S. 416). Mit Ammoniak geht es in Trinitroanilin über, mit Anilin färbt es sich rotgelb und bildet das (unsym.) Trinitrodiphenylamin (Schmelzp. 180 bis 181°). Diese Reaktionen können zur Kennzeichnung dienen. Der Schmelzpunkt (in reinem Zustand 83°) soll 80 bis 82°, der Erstarrungspunkt 80° betragen.

Trinitroanisol

Anforderungen. Trinitroanisol soll von hellgelber bis grünelber Farbe sein. Es darf einen schwach sauren Geruch besitzen. Der Erstarrungspunkt soll nicht unter 64,8° liegen. Die benzolunlöslichen Bestandteile sollen nicht mehr als 0,15% betragen, der Aschengehalt nicht mehr als 0,1%. Pikrate dürfen nicht vorhanden sein. Der Schwefelsäuregehalt darf 0,02%, der Salpetersäuregehalt 0,004% nicht übersteigen.

Die Untersuchung erfolgt nach S.410ff. und wie bei Trinitrotoluol.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 834 (1931).

²⁾ J. chem. soc. 117, 880 (1920).





Archivo
Nacional
de Chile

Tetranitromethylanilin (Trinitrophenylmethylnitramin, Tetryl), $C_6H_2(NO_2)_3N \cdot CH_3 \cdot NO_2$. Mol.-Gew. 287,09

Tetranitromethylanilin ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol, Azeton und Toluol, allmählich, aber vollständig löslich (mit roter Farbe) in Ammoniakflüssigkeit.

Anforderungen. Tetranitromethylanilin soll von gleichmäßiger Beschaffenheit und Farbe sein. Andere Nitrokörper dürfen in nennenswerter Menge nicht vorhanden sein. Der Feuchtigkeitsgehalt darf nicht mehr als 0,05 % (in den Vereinigten Staaten 0,10 %) betragen. Der Schmelzpunkt soll nicht unter 127° (Amerika 128,5°), der Erstarrungspunkt nicht unter 125° C liegen. Die benzolunlöslichen Bestandteile dürfen nicht mehr als 0,25 % (Amerika 0,40 %), der Aschengehalt nicht mehr als 0,15 % betragen. Der Säuregehalt (siehe unten) darf 0,01 % nicht übersteigen. In den Vereinigten Staaten unterscheidet man zwischen Oberflächen- und adsorbierter Säure; von ersterer dürfen höchstens 0,01 %, von letzterer 0,10 % vorhanden sein. Der Feuchtigkeitsgehalt soll 0,10 % nicht übersteigen.

In Tetrachlorkohlenstoff ist das Tetryl nach Taylor und Rinckenbach¹⁾ viel schwerer löslich als Trinitrotoluol und kann dadurch von diesem getrennt werden.

Man dampft dazu einen bestimmten Teil der durch Kochen des Gemisches mit Tetrachlorkohlenstoff und Abkühlen auf 0° erhaltenen Lösung ein und findet den Prozentgehalt an Trinitrotoluol nach der Formel $A(100C - 0,0073B)/B \times$ Gewicht der Probe. Darin ist C das Gewicht des Abdampfdruckstandes, A das Gewicht des gesamten angewandten und B dasjenige des in der eingedampften Probe enthaltenen Tetrachlorkohlenstoffs.

Untersuchung. Die Untersuchung erfolgt nach S. 410 ff. und wie bei Trinitrotoluol. Über Bestimmung des Stickstoffs der Seitengruppe s. S. 411.

Nach Lehmsiedt²⁾ ist der Nitraminstickstoff mit Hilfe des Nitrometers bestimmbar. Der Sprengstoff wird dabei in konz. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Die Nitrometerbestimmung läßt sich auch zur Analyse von Tetryl-Trinitrotoluolgemischen anwenden. Nach Desvergnés³⁾ tritt jedoch beim Lösen des Tetryls in heißer Schwefelsäure eine teilweise Zersetzung ein.

Die Bestimmung nach Schulze-Tiemann gibt ebenfalls richtige Werte, doch ist hierbei mehrstündiges Kochen erforderlich.

¹⁾ J. ind. eng. chem. 15, 280 (1923).

²⁾ Z. angew. Chem. 39, 379 (1926).

³⁾ Ann. chim. anal. appl. [2] 8, 353 (1926).

Bei der Stickstoffbestimmung durch Reduktion mit Titanchlorid (s. S. 436) tritt bei Siedehitze der ganze Nitrogruppenstickstoff in Reaktion¹⁾; der Gesamtstickstoff (24,40 %) kann nach Dumas ermittelt werden.*

Zur Bestimmung des Tetryls verwenden Crismer und Timmermans²⁾ die kritische Lösungstemperatur in 95 %igem Alkohol.

Bei der Bestimmung des Säuregehaltes ist zu beachten, daß das Tetryl beim Kochen in alkalischer Lösung zu Pikrinsäure oxydiert wird und daß auch beim reinsten Produkt eine saure Reaktion nachzuweisen ist.

In Amerika bestimmt man die „Oberflächensäure“ durch Schütteln einer gewogenen Menge Tetryl mit kaltem Wasser und Titration mit $n/20$ -Alkalilauge (Phenolphthalein als Indikator): die Gesamtsäure wird durch Ausschütteln der Lösung des Tetryls in Benzol mit Wasser und Titration mit Lauge bestimmt. Die „adsorbierte Säure“ ergibt sich aus der Differenz Gesamtsäure—Oberflächensäure.

Den Wassergehalt ermittelt man durch zweistündiges Trocknen bei 100° oder besser durch 48 stündiges Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure.

Den Schmelzpunkt bestimmt man auf die übliche Weise.

Bei der Ermittlung des Erstarrungspunktes ist eine Überhitzung wegen der leichten Zersetzlichkeit, die schon bei Temperaturen über 130° zu Explosionen führen kann, zu vermeiden. Das Glycerinbad darf daher nicht über 135 bis 140° angeheizt, der Sprengstoff nicht über 129 bis 130° erwärmt werden.

Aus diesem Grunde ist auch die Ermittlung der chemischen Beständigkeit beim Tetryl von besonderer Bedeutung, zumal diese leicht durch einen Säuregehalt und die natürlichen Verunreinigungen beeinträchtigt wird.

Nach Knowles³⁾ rührt eine nach der manometrischen Methode von Obermüller (s. S. 242) ermittelte Unbeständigkeit hauptsächlich von nebenbei gebildetem Tetranitrophenylmethylnitramin, dem höheren Nitrierungsprodukt des Tetryls, her, das sich durch Waschen mit Sodalösung unter Bildung von styphninsäurem Natrium entfernen läßt.

Auch Farmer⁴⁾ ermittelte die Stabilität durch die bei 120° im Vakuum auftretende Gasentwicklung. Er hat dabei nachgewiesen,

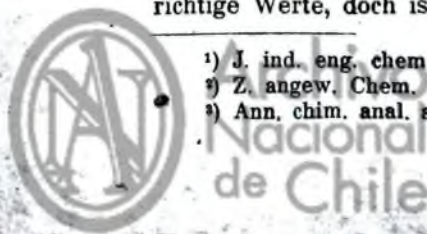
¹⁾ Rathsburg, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 3183 (1921).

²⁾ Bull. soc. chim. Belg. 29, 34 (1920).

³⁾ J. ind. eng. chem. 12, 246 (1920).

⁴⁾ J. chem. soc. 117, 1603 (1920).

218





Archivo
Nacional
de Chile

daß das bei dieser Temperatur allmählich in den flüssigen Zustand übergehende Produkt sich wesentlich (50mal) schneller zersetzt als das feste und daß Zusätze, die den Schmelzpunkt erniedrigen, auch eine schnellere Gasentwicklung verursachen.

Der Temperaturkoeffizient beträgt bei festem Tetryl nach Farmer 1,9 für 5°.

Zu derselben Schlußfolgerung kommt Hinshelwood¹⁾, der aber im Gegensatz zu Knowles der Ansicht ist, daß die Autokatalyse der Bildung von Pikrinsäure zuzuschreiben ist.

Metz, der die Beständigkeit von Tetryl auf potentiometrischem Wege feststellte (s. oben), fand, daß Tetryl einen scharfen, zwischen 120 und 132° liegenden Zersetzungspunkt hat.

Hexanitrodiphenylamin. $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$
Mol.-Gew. 439,11

Anforderungen. Das Hexanitrodiphenylamin muß aus dem reinen, kristallinischen sechsfach nitrierten Diphenylamin bestehen und frei von nennenswerten Mengen niedrig schmelzender Beimengungen, sowie von Feuchtigkeit und frei von Säuren (Schwefel- und insbesondere Salpetersäure) sein, die wegen der schwierigen Reinigung (Unschmelzbarkeit) häufig vorhanden sind. Seine Schmelz-(Zersetzungs-)Temperatur darf nicht unter 230° liegen. Es soll eine rein gelbe Farbe haben.

Die Untersuchung des Hexanitrodiphenylamins bereitet einige Schwierigkeiten, da es sich bereits unterhalb seines Schmelzpunktes zersetzt und da es in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist.

Man bestimmt den Lösungsrückstand in Azeton-Pyridin auf folgende Weise:

10 g feingepulvertes Hexanitrodiphenylamin werden mit etwa 30 cm³ eines Gemisches von Pyridin und Azeton (1 Volumenteil Pyridin, 5 Volumenteile Azeton) übergossen. Unter schwacher Selbsterwärmung (Neutralisationswärme) und Umrühren löst sich der Sprengstoff sofort auf; nach dem Erwärmen (2 bis 3 Min.) auf dem Dampfbad filtriert man durch ein gewogenes Filter, wäscht zunächst mit einigen cm³ der Pyridin-Azetonlösung, alsdann mit erwärmtem Azeton bis zum farblosen Ablauf nach. Nach einstündigem Trocknen bei 100° wird das Filter gewogen.

Bei der titrimetrischen Bestimmung des Säuregehaltes muß der saure Charakter des Hexanitrodiphenylamins und die Löslichkeit in Wasser, die allerdings nur gering ist, berücksichtigt werden.

¹⁾ J. chem. soc. 119, 721 (1921).

Über Stabilität im Vergleich mit Trinitrotoluol und Tetryl vgl. die Untersuchungen von Marshall¹⁾.

Der Stickstoffgehalt (22,33 %) wird nach Dumas bestimmt; der Nitrogruppenstickstoff (19,14 %) auch mit Titanchlorid (s. S. 436).

Trinitroresorcin, Styphninsäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$
Mol.-Gew. 245,054

Das Trinitroresorcin vom Schmelzpunkt 175,5° löst sich in Wasser, Alkohol und Äther, und als starke Säure in Alkalien unter Bildung von Salzen. Es fällt aus wäßriger Lösung mit Salzsäure, verhält sich also ähnlich wie Pikrinsäure und kann wie diese untersucht werden.

Feuchtigkeit ermittelt man durch dreitägiges Stehen über Schwefelsäure.

Der Stickstoff wird nach Dumas oder durch Reduktion mit Titanchlorid (s. S. 436) bestimmt.

Hexanitrodiphenylsulfid, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$
Mol.-Gew. 456,162

Anforderungen. Das Hexanitrodiphenylsulfid muß aus dem reinen sechsfach nitrierten symmetrischen Diphenylsulfid bestehen und von reiner orangegelber Farbe sein. Der Schmelzpunkt (rein 233 bis 234°) darf nicht unter 225° liegen. Der Gehalt an Feuchtigkeit darf nicht mehr als 0,1 %, der an wasserlöslichen Bestandteilen nicht mehr als 0,25 % betragen. Der Säuregehalt, titrimetrisch ermittelt und als Schwefelsäure berechnet, darf 0,04 % nicht überschreiten.

Die Untersuchung erfolgt wie beim Trinitrotoluol, die Schwefelbestimmung nach Carius (s. S. 416).

Trinitronaphthalin, $C_{10}H_6(NO_2)_3$. Mol.-Gew. 263,07

Von den höher nitrierten Naphthalinen wird in der Technik nur das Trinitroprodukt verwendet.

Anforderungen. Trinitronaphthalin soll von gelber bis braungelber Farbe und von gleichmäßiger feinkörniger, pulverförmiger Beschaffenheit sein. Größere Verunreinigungen dürfen nicht vorhanden sein. Der Feuchtigkeitsgehalt darf nicht über 0,5 % betragen. Der Lösungsrückstand in einem Gemisch von 60 T. Azeton und 40 T. Nitrobenzol darf nicht mehr als 0,2 % betragen; der Aschengehalt

¹⁾ J. ind. eng. chem. 12, 336 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile

nicht mehr als 0,15 %. Der Schwefelsäuregehalt soll 0,1 %, der Salpetersäuregehalt 0,004 % nicht übersteigen. Der Stickstoffgehalt soll nicht unter 15 % liegen.

Untersuchung. Das Trinitronaphthalin ist ein in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer, in Alkohol leichter lösliches Gemisch verschiedener Isomere von unbestimmtem Schmelzpunkt. Von den drei in Betracht kommenden Isomeren löst sich die 1-, 3-, 5- (Schmelzp. 122°) leicht und die 1-, 3-, 8-Verbindung (Schmelzp. 218°) wenig in Chloroform, die 1-, 4-, 5-Verbindung (Schmelzp. 154°) zu 0,64 %. Mit Kalilauge gibt Trinitronaphthalin in Lösung eine scharlachrote Färbung (s. auch S. 409). Die allgemeine Reinheit läßt sich nach den vorstehend beschriebenen Methoden, nicht aber der Nitrierungsgrad und damit die Einheitlichkeit feststellen. Für diese Verbindungen ist die Bestimmung des Stickstoffgehaltes (15,976 %) durch Titration mit Titanchlorid nach Knecht und Hibbert (s. S. 414) von Wichtigkeit. Sie gestaltet sich nach einer von den Farbfabriken Leverkusen ausgearbeiteten Methode¹⁾ für Trinitronaphthalin folgendermaßen:

0,2 g Trinitronaphthalin werden mit 25 cm³ reinem Alkohol durch Erhitzen am Rückflußkühler in Lösung gebracht; gleichzeitig wird ein lebhafter Kohlensäurestrom durchgeleitet. Sobald alles gelöst ist, fügt man durch den Kühler 25 cm³ Salzsäure 1,125 hinzu und erhitzt wieder zum Sieden; hierbei soll eine klare Lösung entstehen. Alsdann entfernt man den Kolben etwas vom Stopfen des Kühlers, läßt genau 50 cm³ einer eingestellten Titanlösung, die etwa 56 g TiCl₃ im l enthält, mittels Pipette einfließen und verbindet den Kolben wieder mit dem Kühler; auch während dieser Operation soll beständig Kohlensäure durch den Kolben streichen. Man erhitzt nun zum Sieden und erhält das Sieden während 5 Min. im Gange; dann kühlt man den Kolben durch Einstellen in Eis schnell ab. Den abgekühlten Kolben entfernt man jetzt vom Kühler und titriert sogleich das überschüssige Titan mit Eisenlösung (10,05 g FeCl₃/l); gegen Ende der Titration fügt man 10 cm³ Rhodanlösung (100 g NH₄CNS/l) hinzu. Während der Titration wird die anfangs dunkle Farbe der Lösung allmählich heller; der Endpunkt ist dann auf ein bis zwei Tropfen genau zu erkennen an dem Eintreten einer schmutzigen Rotfärbung. Auch diese Rücktitration wird unter Kohlensäure ausgeführt.

Die Eisenlösung wird durch Auflösen von 10,08 g Blumendraht oder 70,6 g Ferroammonsulfat in Salzsäure unter Einleiten von Chlor hergestellt und iodometrisch kontrolliert.

¹⁾ Vgl. auch English, J. ind. eng. chem. 12, 994 (1920).

Berechnung des Resultates

Es seien:

25 cm³ Titan-Lösung = a cm³ Eisen-Lösung (Titerstellung),

0,2 g Trinitronaphthalin angewandt,

b cm³ Eisenlösung zum Zurücktitrieren verbraucht,

dann ist:

$$(2a - b) \cdot 0,21 = \% \text{ Nitrostickstoff bzw.}$$

$$(2a - b) \cdot 1,316 = \% \text{ Trinitronaphthalin.}$$

III. Aliphatische Nitratverbindungen

Die festen aliphatischen Nitratverbindungen spielen neben den aromatischen Nitroverbindungen als militärische Sprengmittel auch heute noch eine verhältnismäßig geringe Rolle. Während der seit langem bekannte Nitromannit infolge seines hohen Herstellungspreises nur sehr wenig angewandt wurde, ist das ebenfalls seit längerer Zeit bekannte Pentaerythrittetranitrat durch die Aufindung rationeller synthetischer Herstellungsverfahren für die Ausgangsstoffe dieses Sprengstoffes (Form- und Azetaldehyd) in letzter Zeit wieder stärker in den Vordergrund getreten.

Mannithexanitrat, Nitromannit, C₆H₈(NO₃)₆

Mol.-Gew. 452,12

Mannithexanitrat besteht aus weißen, in Wasser unlöslichen Kristallen vom spez. Gew. 1,604. Der Schmelzpunkt liegt bei 113°. In Alkohol und Äther ist der Sprengstoff löslich, durch Schwefelammonium und Eisen in Gegenwart von Säuren wird er zu Mannit reduziert.

Die Bestimmung von Feuchtigkeit wird wie unter Pikrinsäure angegeben, ausgeführt; der Stickstoffgehalt kann mit Hilfe des Nitrometers ermittelt werden; die Methode Schulze-Tiemann liefert infolge teilweiser Flüchtigkeit des Nitromannits beim Erhitzen zu geringe Werte. Über die Reinheit gibt die Feststellung des Schmelzpunktes Aufschluß.

Pentaerythrittetranitrat, Nitropentaerythrit, C(CH₂.ONO₂)₅

Mol.-Gew. 316,13

Nitropentaerythrit stellt weiße, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther schwer, in Azeton leicht lösliche Kristalle dar. Auch in 75 %iger Essigsäure ist der Sprengstoff löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 141 bis 142° C. In warmem Nitroglycerin ist Nitropentaerythrit nach Stettbacher etwas löslich und läßt sich damit (im Verhältnis 70 : 30) zu einer steifen, plastischen Masse



Archivo
Nacional
de Chile

vermengen. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 120° tritt Zersetzung unter Stickstoffdioxidentwicklung ein. Bei längerem Erhitzen auf 75° sublimiert ein geringer Teil des Sprengstoffs.

Zur Prüfung auf **Fremdbestandteile** löst man den Nitropentaerythrit in Azeton. Es soll hierbei eine klare Lösung ohne Rückstand entstehen.

Asche soll nicht mehr als 0,1% vorhanden sein.

Feuchtigkeit wird in der unter Pikrinsäure angegebenen Weise ermittelt. Es soll nicht mehr als 0,2% Feuchtigkeit vorhanden sein. Zur Feststellung des **Säuregehaltes** löst man in säurefreiem Azeton auf und gießt die Lösung in Wasser, wobei der Sprengstoff wieder ausgefällt wird. Man filtriert ab und prüft das Filtrat auf Schwefelsäure und Salpetersäure mit Bariumchlorid bzw. Diphenylamin.

Der **Reingehalt** wird am besten durch den Schmelzpunkt gekennzeichnet, der nicht unterhalb von 137° liegen soll.

Die Prüfung auf **chemische Beständigkeit** kann nach dem **Abeltest** ausgeführt werden. Bei der Lagerung bei 100° erwies sich der Nitropentaerythrit nach Versuchen von Metz¹⁾ nach 8 Stunden noch als sehr beständig, bei 120° traten jedoch schon nach 4 Stunden braune Dämpfe auf. Die quantitative Bestimmung der Stabilität kann nach Angaben von Metz durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration auf elektrometrischem Wege (s. S. 319) vorgenommen werden.

Den **Stickstoffgehalt** (theor. Gehalt 17,72%) ermittelt man nach **Dumas** oder mit Hilfe des Nitrometers. Der Nitropentaerythrit löst sich dabei in konz. Schwefelsäure nach kurzem Stehen in der Kälte vollständig auf. Die Stickstoffbestimmung nach **Schulze-Tiemann** gibt infolge geringer Verflüchtigung beim Erhitzen zu niedrige Werte.

B. Gewerbliche Sprengmittel

Die gewerblichen Sprengmittel sind in der Regel plastisch oder pulverförmig und in Papierhülsen patroniert. Es sind stets Gemische, und zwar von äußerst mannigfaltiger Zusammensetzung aus zwei Hauptkomponenten, Sauerstoffträgern und Kohlenstoffverbindungen mit verschiedenartigen Zusätzen. Die einzelnen Gruppen lassen sich meist schon äußerlich unterscheiden:

Dynamite, d. h. nitroglyzerinhaltige Sprengstoffe mit höherem Nitroglyzeringehalt (über 12%) haben ein glattes, glänzendes Aussehen und den charakteristischen süßlichen Geruch des Nitroglyzerins.

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 24, 245 (1929).

Ammonsalpetersprengstoffe haben meist das Aussehen eines trockenen Pulvers und besitzen den Geruch nach aromatischen Nitroverbindungen, die einen Hauptbestandteil bilden.

Chloratsprengstoffe besitzen weiße bis hellgelbe Farbe. Sie sind teils plastisch, teils körnig und fühlen sich im ersteren Fall wegen ihres Gehaltes an nitrierten und nicht nitrierten Kohlenwasserstoffen, ebenso wie die Dynamite, fettig an und besitzen daher auch teilweise den Geruch der Nitrokörper. Mitunter, wie z. B. in Frankreich, sind sie gefärbt.

Eine qualitative Unterscheidung gelingt meist durch Reiben einer ganz kleinen Menge im Porzellanmörser, eine Prüfung, die zweckmäßig stets vor der chemischen Untersuchung vorgenommen wird, um über die Handhabungssicherheit Aufschluß zu erhalten. Chloratsprengstoffe, etwas schwieriger die Dynamite, geben hierbei ein knatterndes Geräusch durch Auftreten kleiner Explosionen. Ammonsalpetersprengstoffe lassen keine Einwirkung erkennen.

I. Allgemeine Untersuchung

a) Qualitative Analyse

Bevor die Untersuchung des Sprengstoffs vorgenommen wird, wird die äußere Beschaffenheit der Patrone festgestellt, insbesondere darauf geachtet, ob Feuchtigkeitseinwirkungen oder Ausschwitzungen von Nitroglyzerin bzw. Nitroverbindungen sich zeigen. Zur Analyse behandelt man den Sprengstoff durch aufeinanderfolgendes Ausziehen mit Äther, Alkohol oder besser statt dieser beiden Lösungsmittel mit Benzol, das den Vorzug hat, fast wasserfrei zu sein, darauf mit kaltem Wasser, Eindampfen der Lösung und qualitative Prüfung des Rückstandes.

Ist **Nitroglyzerin** vorhanden, was man, wie erwähnt, schon am Geruch erkennt, so prüft man das im Ätherextrakt zurückbleibende Öl, indem man einen Tropfen mit einem Stückchen Filtrierpapier aufsaugt. Beim Aufschlagen mit einem Hammer auf das auf den Amboß gelegte Papier erfolgt dann ein scharfer Knall, der auch beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen auftritt. Gibt man einen Tropfen des Öles in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Eisensulfat und erwärmt diese, so erhält man die Stickoxydreaktion. Bringt man einen Tropfen Nitroglyzerin in eine mit verd. Schwefelsäure angesäuerte und mit wenig Zinkspänen versetzte Lösung von Jodkaliumstärkelösung, so wird die Flüssigkeit blau. Weiter entwickelt sich beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure und Quecksilber Stickoxyd. Nitroglyzerin ist ferner mit Wasserdämpfen flüchtig und kann im wäßrigen Destillat nachgewiesen werden. Schließlich macht es sich auch bei



Archivo
Nacional
de Chile

vorsichtigem Erhitzen im Reagenzglas (Verpuffungsprobe), ebenso wie andere Salpetersäureester (Nitrozellulose), durch Auftreten roter Dämpfe bei 180 bis 200° bemerkbar.

Wenn der ölige Extrakt offensichtlich gleichförmig ist und keinen weiteren besonderen Geruch zeigt, so kann man annehmen, daß er nur aus Nitroglycerin besteht.

Auf vorhandene **Nitrokörper** prüft man den nitroglycerinhaltigen Auszug durch die mit Natron- oder Kalilauge eintretende Färbung. **Mononitronaphthalin** weist man nach Storm¹⁾ im Ätherextrakt nach, indem man einen Tropfen davon zu einer Mischung von gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Wasser hinzufügt, es entsteht eine brillantrote Färbung.

Nennenswerte Mengen von **Schwefel**, **Paraffin** oder **Harz** scheiden sich aus dem Nitroglycerin aus. Um sie nachzuweisen, preßt man zwischen Filtrierpapier ab. Der Schwefel ist dann an seiner Kristallform sowie an dem Geruch beim Entzünden zu erkennen. Wenn man das von Äther oder Benzol befreite Extrakt mit kaltem 90%igem Alkohol behandelt, so bleiben die **Nitrokörper** und **Naphthalin** mit ihrem kennzeichnenden Geruch und Schmelzpunkt (unter Umständen nach dem Umkristallisieren), sowie **Paraffin** zurück. Etwa vorhandenes **Harz** läßt sich durch Kochen mit 5 bis 10%iger Sodalösung verseifen und aus der Seife durch Fällen mit Salzsäure, wiederholtes Lösen in Äther und Abdunsten isolieren. Falls alle drei Stoffe gleichzeitig vorhanden sind, so dekantiert man zuerst das Nitroglycerin und preßt den Rückstand zwischen Filterpapier sorgfältig ab; man scheidet sodann durch Kochen mit Sodalösung zuerst das Harz ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und trocknet ihn. Einen Teil desselben behandelt man mit Königswasser, um etwa vorhandenen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln und als Bariumsulfat nachzuweisen; einen anderen Teil kocht man mit Schwefelammoniumlösung, wobei sich **Schwefel** unter Bildung von Ammoniumpolysulfid löst, das **Paraffin** aber nach dem Erkalten als Kruste auf der Flüssigkeit schwimmt und sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und weiter geprüft werden kann.

Öl und **Harz** kann man auch im Ätherextrakt durch Abfiltrieren und Ausziehen des Rückstands auf dem Filter mit 70%iger Essigsäure, in der sie unlöslich sind, feststellen.

Den nach dem Extrahieren erhaltenen Rückstand prüft man mikroskopisch, wobei **Kieselgur**, **Getreide-**, **Holzmehl** und **Holzkohle** durch Färbung und Struktur erkenntlich sind. Die Mehlsorten unter-

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 96, 14 (1916).

scheidet man durch die Verschiedenheit der Zellenstruktur der Stärkekörner.

Nach Le Roy¹⁾ können geringe Mengen **Holzmehl** neben Mehlen verschiedener Cerealien mit Phloroglucin festgestellt werden, indem man 1 g Phloroglucin in 15 cm³ Äthylalkohol (von 90 bis 95 %) auflöst und 10 cm³ sirupöse Phosphorsäure und 15 cm³ Wasser hinzufügt. Man zerreibt 0,5 cm³ dieses Reagens mit einer kleinen Menge der Probe in einer Porzellanschale und erwärmt gelinde. Dabei färben sich die Holzfasern rosa- bis karminrot.

Maismehl ist bei Abwesenheit anderer Stoffe nach Storm²⁾ von Weizenmehl durch den Geruch von geröstetem Mais zu unterscheiden, wenn man 1 g mit 15 cm³ Glycerin kocht, oder wenn man 10 cm³ einer 1,8%igen Kalilauge ungefähr 2 Min. im Reagenzglas mit der Probe stehenläßt und annähernd mit verd. Salzsäure neutralisiert. Weizenstärke bildet dann eine gelatinöse Masse, nicht aber Maisstärke.

Aluminium erkennt man an seiner Farbe und metallischen Beschaffenheit,

Calciumsilicid an der metallischen bleigrauen Farbe und schuppig kristallinen Struktur und besonders an dem Umstand, daß sich mit Salzsäure neben Wasserstoff Siliciumwasserstoff entwickelt.

Braunkohle und **Steinkohle** werden durch die Natur ihrer trockenen Destillationsprodukte (s. schwarzpulverähnliche Sprengmittel) unterschieden.

Wenn man den Rückstand verascht, so findet man neben der Holz- oder Kohlenasche die etwa sonst noch vorhandenen **Mineralsubstanzen**, die sich ihrerseits auf bekannte analytische Weise erkennen lassen. Durch Behandeln mit Salzsäure, die man nachher gut auswäscht, weil sie die organischen Stoffe beim Trocknen angreift, entfernt man die **Karbonate**.

Ammoniak (Ammonsalpeter) weist man auf übliche Weise (mit Alkalilauge) nach.

Chlorate erkennt man im Wasserauszug an dem Auftreten eines Chlorgeruchs beim Versetzen mit konz. Salzsäure. Durch konz. Schwefelsäure entzünden sich die meisten Chloratsprengstoffe.

Unlösliche Sulfate kann man nach Denigès³⁾ auf nassem Wege mit Mercuriazetatnitrat in schwach salpetersaurer Lösung an

¹⁾ Ann. chim. anal. 4, 221 (1899); Storm, Bull. Bur. of Mines 96, 16 (1916).

²⁾ A. a. O.

³⁾ Bull. soc. chim. [4] 23, 36 (1918).



Archivo
Nacional
de Chile

einem gelben Niederschlag, der bei Calcium-, Strontium-, Barium- und Bleisalzen verschieden ist, nachweisen.

Auf den **Feinheitsgrad**, der auf die Entmischbarkeit des Sprengstoffs, im besonderen aber auf die Wettersicherheit von Einfluß ist, prüft man die Zusätze (Zumischpulver) in den Vereinigten Staaten ¹⁾ derart, daß man alle löslichen organischen Stoffe (Nitroglycerin, Öle, Nitroverbindungen usw.) mit Schwefelkohlenstoff auszieht. Man nimmt dazu so viel Sprengstoff, daß mindestens 10 g Rückstand bleiben. Man wägt dann genau 10 g ab und reibt diese durch einen Siebsatz von verschiedener Maschenweite, bestimmt die auf jedem Sieb zurückbleibende Menge und nimmt damit auch die mikroskopische Untersuchung vor (s. S. 450).

b) Quantitative Analyse

Feuchtigkeitsgehalt. Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts bringt man 10 g einer gut zerteilten Probe in einen Vakuumexsikator über Chlorcalcium, und trocknet, bis ein konstantes Gewicht erreicht ist, was meist in 48 Stunden der Fall ist (s. auch S. 456).

Benzol- und Ätherextraktion. Die benzol- bzw. ätherlöslichen Bestandteile ermittelt man dadurch, daß man eine gewogene Menge (5 bis 10 g) entweder auf ein getrocknetes und gewogenes Filter in einen Trichter gibt und durch häufiges Aufgießen von Benzol, bei Anwesenheit von Nitroglycerin besser mit Äther, auslaugt, oder mit diesen Lösungsmitteln in einem *Erlenmeyer* kolben unter häufigem Umschütteln digeriert und abfiltriert, wonach man noch mehrmals nachwäscht. Der Auszug wird in einem gewogenen Bechergläse auf einem Wasserbade vorsichtig (zur Vermeidung von Verlusten) abgedunstet; von dem Augenblick an, wo er sich trübt, ist er zu beobachten, bis die Trübung wieder verschwunden ist. Wenn dies der Fall ist, bringt man das Becherglas unter die Vakuumglocke über Chlorcalcium, um es von den letzten Spuren Lösungsmittel und Feuchtigkeit zu befreien (s. auch S. 452).

Im Extrakt, welches das Nitroglycerin und andere zum Teil in diesem gelöste Stoffe (s. S. 283) enthält, kann man das **Nitroglycerin** unmittelbar durch eine Stickstoffbestimmung bei Abwesenheit von Mononitroverbindungen und anderer nitrierbarer Stoffe (s. S. 301) mit Hilfe des Nitrometers oder nach *Schulze-Tiemann* (s. S. 218) bestimmen, nachdem man es nach dem Vorschlag von *Liebschütz* ²⁾ in Essigsäure gelöst hat.

¹⁾ Vgl. *Taylor u. Rinckenbach*, Bull. Bur. of Mines 219, 118 (1923).

²⁾ Mon. scient. 41, 14 (1893).

Man verfährt am besten derart, daß man den Benzolauszug in 50 cm³ Essigsäure (auf 1 bis 2 g Nitroglycerin) löst, und davon 10 cm³ aus einem kleinen in $\frac{1}{10}$ cm³ eingeteilten Meßzylinder nach Vertreiben der Luft und danach die nötige Menge Eisenchlorür und Salzsäure in das Kölbchen einsaugt. Die erhaltenen Werte sind für die technische Analyse genügend genau. (S. auch S. 284).

Den **Gesamt- (Nitrat- und Nitro-) Stickstoff** bestimmt man nach *Berl und Jurrisen* (s. S. 301).

Nach *Kessler, Röhm und Lutz* ¹⁾ versagen bei Gegenwart von **Stärkenitrat** die gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung des Nitratstickstoffs. Sie schlagen daher alkalische Verseifung und Reduktion der dabei erhaltenen Nitate mit *Devarda*-Legierung (s. S. 86), Überdestillieren und Titrieren des erhaltenen Ammoniaks vor. Bei Gegenwart von Nitroglycerin und Nitroglykol muß man zur vollständigen Verseifung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmen, was bei Nitrozellulose und Nitrostärke nicht nötig ist.

Zur Bestimmung der anderen Bestandteile des Äther- usw. Auszugs nimmt man das Nitroglycerin mit 90 %igem Alkohol oder nach *Storm* ²⁾ mit 70 %iger Essigsäure (s. S. 440) auf, dekantiert und spült das zurückbleibende Gemenge von **Nitroverbindungen, Paraffin, Harz, Schwefel** usw. mit Alkohol ab oder sammelt es auf einem Filter, trocknet und wägt es. Um Schwefel von Vaselin, Paraffin oder Öl zu trennen, behandelt man mit wenig Äther oder Petroläther, in denen der Schwefel nur wenig löslich ist, oder erwärmt das Gemenge mit einer wäßrigen Lösung von Schwefelammonium, läßt erkalten, durchsticht die Paraffinschicht, dekantiert, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt das Paraffin. Die Menge des Nitroglycerins und des Schwefels wird dann aus der Differenz gefunden.

Zur gesonderten **Bestimmung des Harzes**, das in der verd. Essigsäure neben Nitroglycerin löslich ist, wird der Auszug nach dem Trocknen gewogen und mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei wird das Nitroglycerin zerstört, während das Harz in Lösung geht und durch Dekantieren und Nachwaschen mit Wasser von dem Rest getrennt und in der Lösung durch Salzsäure gefällt werden kann. Die Fällung sammelt man auf einem bei 100° getrockneten Filter, wäscht, trocknet und wägt, oder stellt die Menge durch Titrieren nach *Snelling und Storm* ³⁾ fest. Zu diesem Zweck wird das Harz in einer neutralisierten Äther-Alkohol-

¹⁾ Z. angew. Chem. 35, 145 (1922).

²⁾ Bull. Bur. of Mines 96, 46 (1916).

³⁾ Ebenda 51, 41 (1913); 96, 47 (1916).

224



Archivo
Nacional
de Chile

mischung mit n/10-Kalilauge und Phenolphthalein titriert. 1 cm³ n/10-Kalilauge entspricht 0,034 g Harz (Kolophonium).

Äußerst schwierig sind die **Nitroverbindungen** mit Lösungsmitteln abzusondern. Eine Trennung in ihre Einzelbestandteile gelingt damit nicht ohne weiteres (s. S. 408). Im übrigen muß man sich mit dem qualitativen Nachweis der Einzelbestandteile an Hand des wechselnden Schmelzpunktes begnügen. Auf Einheitlichkeit prüft man mittels des Mischschmelzpunkts, d. h. Prüfung der Unveränderlichkeit des Schmelzpunkts nach Zusatz reiner Stoffe.

Für die Trennung von **Nitroglycerin** und **Nitroverbindungen** voneinander und der Nitroverbindungen unter sich kann die S. 284 erwähnte Methode von Hyde benutzt werden.

Hyde¹⁾ hat diese Methode durch Anwendung eines kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparats verbessert, welcher aus einem System hintereinandergeschalteter Extraktionsröhren, einem Kühler und einem Erhitzungskolben besteht. Die Extraktionsröhren sind im unteren Teil mit Schwefelkohlenstoff, im oberen mit verdünnter Essigsäure beschickt. Die Röhren sind so angeordnet, daß der Schwefelkohlenstoff beständig im Kreislauf durch die verdünnte Essigsäure tropft und so die darin gelösten Nitroverbindungen je nach ihrer leichteren oder schwereren Löslichkeit aufnimmt, während das Nitroglycerin bzw. die in Schwefelkohlenstoff schwerer löslichen nitrierten Verbindungen in der Essigsäure zurückbleiben. Die abgetrennten Nitroverbindungen sammeln sich schließlich im Erhitzungskolben an. Da die Verdünnung der Essigsäure und die Extraktionszeit für jede Untersuchung wechselt, da ferner häufig eine wiederholte Fraktionierung nötig und der Apparat sehr kompliziert ist, eignet sich die Methode nur für solche Fälle, wo eine ständige Untersuchung von Sprengstoffen derselben oder wenigstens ganz ähnlicher Zusammensetzung vorgenommen werden muß.

Dickson und Easterbrook²⁾ empfehlen, zur Trennung von Nitrokörpermischungen und Nitroglycerin folgendermaßen vorzugehen:

Der bei der Verdunstung des Ätherextrakts erhaltene Rückstand wird in 40 cm³ Methylalkohol gelöst, mit 25 cm³ konz. Salzsäure und 25 cm³ einer gesättigten Lösung von Eisenchlorür für jedes Gramm Nitroglycerin versetzt und 24 Stunden stehengelassen. Das Nitroglycerin wird hierbei zerstört. Dann wird die Lösung mit Äther extrahiert, das Extrakt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und verdunsten gelassen. Der Rück-

¹⁾ J. am. chem. soc. 35, 1173 (1913); vgl. auch Storm, Bull. Bur. of Mines 96, 47 (1916).

²⁾ Analyst 47, 112 (1922).

stand (Nitrokörper) wird dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Naphthalin bestimmt Küppers durch Verseifen der ätherlöslichen Bestandteile mit alkoholischer Kalilauge, Eingießen in Wasser, Aufnehmen des ausgeschiedenen Naphthalins mit Äther und Feststellung des Schmelzpunkts nach Verdunsten des Äthers.

Nach der Äther- usw. Extraktion wird der **Rückstand** auf einem Filter getrocknet und gewogen, sodann mit kaltem Wasser behandelt, die Lösung eingedampft, mindestens 5 Stunden bei 95 bis 100° (wegen der schwer trocknenden vegetabilischen Mehle) oder kurze Zeit bei 120° getrocknet und der nunmehr erhaltene Rückstand gewogen. Das Ausziehen mit kaltem Wasser ist deshalb nötig, weil heißes Wasser teilweise Koagulation von stärkemehlhaltigen Stoffen und Oxydation von Metallen (Aluminium usw.) bewirkt.

Nach den Ermittlungen des Bureau of Mines¹⁾ ist Maismehl zu 2 bis 3%, Weizenmehl zu 10 bis 15%, Holzmehl zu 2 bis 3% in kaltem Wasser löslich.

In dem erhaltenen Rückstand bestimmt man **Sulfate, Chloride, Karbonate, Oxalate** usw. gewichtsanalytisch oder titrimetrisch auf übliche Weise.

Sind lösliche **Karbonate** vorhanden, so wird der wäßrige Auszug, falls er keine chloresäuren Salze enthält, wieder mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft, bei 120° getrocknet und abermals gewogen. Hierdurch werden die Karbonate in Nitrate verwandelt, ohne daß etwaige organische Extraktivstoffe verändert werden. Aus der Differenz der beiden zuletzt ermittelten Gewichte kann man unter Berücksichtigung der Umwandlung zu Nitrat die Menge der vorhandenen Kohlensäure berechnen.

Die trockene Masse wird hierauf geglüht, nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet, abgedampft, wieder geglüht und gewogen. Man hat dann alle durch Wasser extrahierbaren Salze als Nitrate vorhanden, die organischen Extraktivstoffe aber zerstört. Die Differenz der beiden letzten Wägungen gibt sonach den Gehalt an organischen Extraktivstoffen.

Andererseits kann man nach Joulie²⁾ durch Glühen mit Ammoniumchlorid die Nitrate in Chloride überführen und dann das Chloridion nach Mohr titrieren. Sulfate dürfen aber nach Fresenius in diesem Fall nicht vorhanden sein.

¹⁾ Vgl. Storm, Bull. Bur. of Mines 96, 57 (1916).

²⁾ Compt. rend. 76, 280 (1873).

225



Archivo
Nacional
de Chile

Um die **Alkalimetalle** neben großen Mengen von Ammonsalzen zu bestimmen, verdampft man nach J á m b o r ¹⁾ auf dem Wasserbad, bis sich eine feste Kruste bildet, läßt abkühlen, versetzt mit dem halben Volumen konz. Schwefelsäure und kann dann schließlich die Ammonsalze zugleich mit der Schwefelsäure ohne Spritzen oder Stoßen abrauchen.

Nach J a n n a s c h ²⁾ läßt sich **Ammonchlorid** durch Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), **Ammonnitrat** ebenso nach Zusatz gleicher Mengen Salzsäure, **Ammonsulfat** wie Ammonnitrat oder mit Wasserstoffperoxyd (statt Salzsäure) neben Salpetersäure vertreiben.

Der naheliegende Gedanke, etwa vorhandene Ammonsalze aus der Differenz nach dem Abrauchen zu finden, ist nicht ohne weiteres durchführbar, weil sich z. B. Kaliumperchlorat mit den Ammonsalzen zu Ammonperchlorat umsetzt, das sich als solches verflüchtigt.

Es ist auch zu beachten, daß beim Erhitzen von Ammonsalzen, außer Ammonoxalat, Stickstoffverluste durch Stickoxydulentwicklung eintreten.

Nitrat bestimmt man am besten nach S c h u l z e - T i e m a n n (s. S. 218) oder durch Überführen in Ammoniak, **Chromat** evtl. durch Titration oder gewichtsanalytisch.

Wenn in dem wäßrigen Extrakt neben Karbonaten auch **chlor-saure Salze** enthalten waren, so muß man darin durch Versetzen mit Calciumnitrat die Kohlensäure als Calciumkarbonat, und in einem Teile desselben nach Eindampfen und Glühen, besser nach Reduktion mit schwefliger Säure, die Chlorsäure in Form von Chlorsilber ausfällen. **Perchlorat** bestimmt man im Wasserauszug durch Schmelzen, wie dies bei Salpeter (S. 7 ff.) angegeben ist.

Oxalat fällt man mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung und titriert nach Auflösen des Calciumoxalats in verd. Schwefelsäure mit Permanganat.

Zur **Trennung der verschiedenen Salze** empfehlen S t o r m und H y d e ³⁾ neben der analytischen Feststellung der einzelnen Ionen die Methode von S o n s t a d t ⁴⁾, d. h. die Anwendung spezifisch schwerer Flüssigkeitsgemische aus Bromoform ($D = 2,88$) und Chloroform ($D = 1,49$), um — wenigstens qualitativ — angeben zu können, in welcher Weise die Ionen miteinander verbunden sind.

¹⁾ Z. anal. Chem. 49, 733 (1910).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 606 (1912).

³⁾ Techn. Pap. Bur. of Mines 78, 5 (1914); Storm, Bull. Bur. of Mines 96, 18 (1916).

⁴⁾ Chem. News 29, 127 (1874).

Bei einer Dichte von 1,8 gelingt es, Chlornatrium und Natriumnitrat, die sich in der Flüssigkeit absetzen, von Ammonchlorid und -nitrat zu trennen.

Mitunter läßt sich auch schon durch Sichten mit Hilfe von Sieben eine gewisse Trennung erzielen, da nicht alle Bestandteile in gleich feiner Verteilung vorhanden sind.

Bei der Berechnung ist zu beachten, daß die zu Sprengstoffen verwendeten Salze nicht chemisch rein sind, sondern meist nur 97 bis 98% Reingehalt haben.

Über Unterscheidung von **Dextrin, Gummi, Leim** s. unter „Zündmittel“, S. 488/89.

Bei genauen Analysen ist es nötig, die gewonnenen Auszüge wiederholt mit den verschiedenen Lösungsmitteln zu behandeln und die einzelnen Bestandteile nach besonderen Methoden für sich zu ermitteln, da gewisse Stoffe auch in anderen Mitteln als den zu ihrer Extraktion verwendeten löslich sind und sich gegenseitig auflösen. So werden z. B. Bestandteile des Holzmehls (Harze), die im Rückstand bleiben sollen, schon durch die organischen Lösungsmittel und andere auch durch das heiße Wasser ausgelaugt (s. S. 445), ferner ist Kollodiumwolle in Kampfer und Nitrokörper enthaltendem Alkohol löslich. Auch auf die anorganischen Salze trifft dies zu; so sind Natriumnitrat und Ammonnitrat auch in Azeton, Alkohol-Äther, Glycerin usw., Kaliumperchlorat in wäßrigen Lösungen von Ammonsalzen löslich, wie überhaupt bei den wäßrigen Lösungen auch auf Doppelsalzbildung geachtet werden muß. Es ist daher auch aus diesem Grunde nötig, die Einzelbestimmungen in bestimmten Anteilen der Lösungen und Extrakte vorzunehmen.

In dem **Rückstand des Wasserauszugs** können Erdalkalikarbonate, Nitrozellulose, Holzmehl, Holzkohle, Ruß, Getreidemehl oder ähnliche organische Stoffe, sowie andere unlösliche Aufsaugstoffe enthalten sein.

Man entfernt und bestimmt **Aluminium** und die **unlöslichen Karbonate** mit Salzsäure, **Calciumoxalat** nach Lösen in verd. Schwefelsäure durch Titrieren mit Permanganat unter Berücksichtigung anderer etwa vorhandener und im Wasserauszug befindlichen Oxalate.

Die **organischen Stoffe** ermittelt man indirekt, nachdem man die Salzsäure sorgfältig mit Wasser ausgewaschen hat, durch Veraschen, wodurch man direkt das Gewicht der unlöslichen mineralischen Stoffe erhält. Sollten mehrere mineralische Aufsaugstoffe gleichzeitig vorhanden sein, so kann man sie nach bekannten Methoden einzeln bestimmen.



Archivo
Nacional
de Chile

Nitrozellulose und Nitrostärke findet man durch Behandeln des Rückstandes mit Azeton und Eindampfen.

Schwieriger ist die Trennung organischer Stoffe voneinander, man muß sich hier meist mit der Schätzung unter Zuhilfenahme des Mikroskops und der Elementaranalyse begnügen.

Stärke bestimmt man durch Hydrolyse mit Salzsäure¹⁾, die jedoch auch in ähnlicher Weise auf einen Teil (5 bis 7%) der Zellulose des Holzmehls usw. einwirkt.

Bei der Ermittlung der **Getreidemehle** ist zu beachten, daß der Kleber durch die Wasserbehandlung ausgewaschen worden ist.

Am Schlusse empfiehlt es sich, den organischen unlöslichen Rückstand zu **veraschen**²⁾. Beträgt der so gefundene Aschengehalt mehr als 0,5%, so ist dies ein Zeichen, daß die Extraktion nicht vollständig war.

Auf **Feuchtigkeit und Hygroskopizität** untersucht man nach S. 355/56 und 340 durch dreitägiges Trocknen über Schwefelsäure, doch ist zu beachten, daß die auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure eintretende Gewichtsabnahme auf die Verdunstung leicht flüchtiger Verbindungen (Nitroglycerin, namentlich aber Mononitrotoluol usw.) zurückzuführen ist und daß der dadurch eintretende Verlust von der Trockenzeit und der Temperatur abhängig ist.³⁾

Bei Anwesenheit kristallwasserhaltiger Salze bestimmt man den Wassergehalt besser als Differenz der anderen Bestandteile.

Chemische Beständigkeit. In Deutschland und nach internationalem Übereinkommen prüft man die brisanten Sprengmittel ebenso wie die schwarzpulverähnlichen durch längeres Erhitzen auf 75° (s. S. 344). Die nitroglycerinhaltigen Sprengmittel stehen bei dieser Prüfung den Ammonsalpeter- und Chloratsprengstoffen nach, da das Nitroglycerin sich bald zersetzt. Auch Ammonsalpetersprengstoffe werden schnell sauer, kenntlich an der Rötung von Lackmuspapier (s. S. 344).

Nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung sollen in 48 Stunden keine wesentlichen Veränderungen und Zersetzungserscheinungen eintreten.

Lagerversuche nimmt man wie bei den Schwarzpulversprengmitteln (S. 344) vor.

Über die besondere Prüfung siehe nachstehend unter II und III.

Prüfung auf Sauerstoffgleichheit und Abwesenheit schädlicher Zersetzungsprodukte. Von den gewerblichen Sprengstoffen, ins-

¹⁾ Snelling u. Storm, Bull. Bur. of Mines 51, 47 (1913); 96, 68 (1916).

²⁾ Vgl. Storm, Bull. Bur. of Mines 96, 75 (1916).

besondere den im Bergwerksbetrieb benutzten, verlangt man eine vollständige Verbrennung zu Wasser und Kohlendioxyd, damit in den Verbrennungsgasen kein Kohlenoxyd auftritt. Ebensowenig darf sich freie Salzsäure (aus Ammonperchlorat oder Dinitrochlorhydrin) bilden, sie muß vielmehr durch die vorhandenen oder bei der Verbrennung entstehenden basischen Stoffe (Alkali- und Erdalkalibarbonate und -oxyde) vollständig gebunden werden. Zur Gewährleistung dieser Bedingungen muß sich aus der Zersetzungsgleichung ein geringer Sauerstoff- und Alkaliüberschuß ergeben.

Zur Berechnung der Sauerstoffgleichheit haben Taylor und Rinkenbach¹⁾ eine Tabelle aufgestellt, aus der die verfügbare oder zur Verbrennung nötige Sauerstoffmenge jedes einzelnen der üblichen Sprengstoffbestandteile abgelesen werden kann, so daß durch einfache Multiplikation mit dem Prozentgehalt im Sprengstoff und Addition der so erhaltenen Sauerstoffwerte die Sauerstoffbilanz berechnet werden kann (s. Anhang).

II. Dynamite und schlagwettersichere Nitroglycerinsprengstoffe

Zusammensetzung. Über die allgemeine Zusammensetzung der Nitroglycerinsprengstoffe siehe Kast, Spreng- und Zündstoffe, S. 286 ff. Im besonderen ist hier folgendes zu erwähnen:

Zur Verhinderung des Gefrierens, einer der unangenehmsten Eigenschaften der Nitroglycerinsprengstoffe, oder, richtiger ausgedrückt, zur Herabsetzung des Gefrierpunktes des Nitroglycerins, werden Nitroverbindungen, insbesondere Nitrotoluole verwendet. Besser erfüllt diesen Zweck das für sich und gemischt mit Nitroglycerin verwendete Dinitrochlorhydrin; dagegen sind das gleichfalls dafür empfohlene Dinitroglycerin und die nitrierten Polyglycerine nicht in nennenswerter Menge in den Handel gekommen oder, soweit sie verwendet wurden, wieder aufgegeben worden. Dinitroglykol, das schon im Krieg an Stelle von Nitroglycerin Verwendung fand, wird dagegen heute in wachsender Menge als Zusatz zu schwer gefrierbaren Nitroglycerinsprengstoffen benutzt.

Als **Stabilisatoren** gebraucht man Calcium- und Natriumkarbonat (Soda), in Amerika, besonders bei den Ammonsalpeter enthaltenden Dynamiten, auch Zinkoxyd. Talkum dient zur Regelung der Aufsaugefähigkeit.

Zur Verminderung der großen Empfindlichkeit der Dynamite gegen mechanische Einwirkungen dienen Kampfer, Harze, Vaseline und Paraffin.

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 103 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

In den Vereinigten Staaten verwendet man auch Fette zur Verminderung der Hygroskopizität der ammonsalpeterhaltigen Dynamite (s. S. 368).

Zur Erzielung einer gleichmäßigen Farbe dienen Erdfarbstoffe, wie Bolus, Ocker, Umbra, auch Ultramarin.

Zur Erhöhung der Wettersicherheit werden in Dynamiten kristallwasserhaltige Salze, wie Gips, Borax, Magnesiumsulfat, Kupfersulfat und Alaun, auch heute noch in den Vereinigten Staaten verwendet.

Probenahme. Bezüglich der Probenahme hat Hess darauf aufmerksam gemacht, daß beim Gefrieren und Auftauen von Dynamitpatronen durch das dabei stattfindende Ausschwitzen des Nitroglycerins Veränderungen in der Zusammensetzung eintreten.

Anforderungen. Von den Dynamiten verlangt man in erster Linie, daß sie das Nitroglycerin beim Lagern sowohl in der Sommerwärme als auch in der Winterkälte festhalten. Sie dürfen sich daher nicht fettig bzw. schmierig und klebrig anfühlen. Bei Ablösen der Patronenhülle dürfen nur Spuren von Nitroglycerin an der inneren Oberfläche haften bleiben. Beim Durchbrechen der Patrone sollen die Dynamite — mit Ausnahme von Sprenggelatine, die gummiartig zäh ist — ein körniges Aussehen zeigen.

Beim Abbrennen sollen die Patronen nicht zur Detonation kommen, was mitunter an einzelnen Sorten beobachtet worden ist.

Qualitative Analyse

Die Untersuchung hat zunächst qualitativ mit Rücksicht auf die mutmaßliche Zusammensetzung zu erfolgen. In der Regel kann man die einzelnen Typen schon an der äußeren Beschaffenheit erkennen: Sprenggelatine ist gummiartig zähe und durchscheinend; Gelatinedynamit mehr oder weniger durchscheinend und elastisch; Gurdynamit plastisch, aber leicht zerbröckelnd; Mischdynamit pulverförmig.

Im übrigen gibt aufeinanderfolgendes Ausziehen mit Äther, Alkohol, Wasser, Salzsäure und wiederum Wasser, Eindampfen der Lösungen und Prüfung des Rückstandes auf die vorgenannten Bestandteile, ferner Prüfung des unlöslichen Rückstandes unter dem Mikroskop [Kieselgur, Talkum, Caput mortuum, Holzmehl, Getreidemehl usw.¹⁾] die nötigen Anhaltspunkte.

¹⁾ Über mikroskopische Abbildungen und Art der Ausführung der mikroskopischen Untersuchung vgl. Snelling u. Storm, Bull. Bur. of Mines 51, 50 u. 52 (1913); 96, 20 u. 74 (1916).

Bei Abwesenheit von Nitroverbindungen prüft man nach Storm¹⁾ auf Nitropolyglyzerin durch Bestimmung der Löslichkeit in einer Mischung von 60 T. Eisessig und 40 T. Wasser, in der Nitropolyglyzerin viel weniger löslich ist als Nitroglycerin (s. S. 453).

Nitrozucker findet man nach Taylor und Rinckenbach²⁾, wenn man einen Teil des Ätherextraktes in Methylalkohol löst und etwas Zink und verd. Salzsäure zusetzt. Nach der Reaktion läßt man absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und prüft auf Zucker mit Fehlingscher Lösung.

Polarimetrisch kann man Nitrozucker nach Lösen in 7% Nitrobenzol enthaltendem Alkohol durch die Drehung feststellen.

Für Nitroglykol und Propylenglykoldinitrat gibt es keinen eindeutigen Nachweis. Ihre Anwesenheit im Ätherextrakt läßt sich aber an dem stetigen Gewichtsverlust erkennen, der beim Stehen des Ätherextraktes bei gewöhnlicher Temperatur, besonders aber im Vakuum eintritt. Dabei muß der Stickstoffgehalt vorher und nachher berücksichtigt werden, der bei Anwesenheit von Propylenglykoldinitrat etwas erhöht wird, bei Anwesenheit von Nitroglykol gleich bleibt.

Im Wasserextrakt ist auf die Anwesenheit von Borax besonders zu achten, da sich dieses leicht der Beobachtung entzieht.

Von den mineralischen Beimengungen charakterisiert sich die Kieselgur außer unter dem Mikroskop (durch die Diatomeenpanzer) auch dadurch, daß sie sich in kochendem Alkali löst und daraus durch Zusatz von Salzsäure und Ammoniak gefällt wird.

Quantitative Analyse

In den Vereinigten Staaten wird der quantitativen Analyse das sogenannte Richt- („straight“) Dynamit als Vergleich zugrunde gelegt³⁾. Es besteht aus:

- 40% Nitroglycerin,
- 44% Natriumnitrat,
- 15% Holzmehl,
- 1% Calciumkarbonat.

Die Untersuchung auf Feuchtigkeit und flüchtige Bestandteile (Alkohol, Azeton), Asche, Nitroglycerin, Vaseline, Fette, Kampfer, anorganische Salze, Zellulose und Nitrozellulose, Schwefel usw. erfolgt wie bei den Schieß- und den schon genannten Sprengmitteln.

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 96, 14 u. 53 (1916).

²⁾ Ebenda 219, 123 (1923).

³⁾ Taylor u. Rinckenbach, ebenda 219, 133 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

Nach Snelling und Storm (a. a. O., S. 34) ist es nicht nötig, die Probe vor der Ätherextraktion zu trocknen, da der durch die wasserlöslichen Salze entstehende Fehler zu vernachlässigen ist.

Im amerikanischen Bureau of mines wendet man für die Ätherextraktion den Wileyschen Apparat an¹⁾, der aus einer etwa 45 mm weiten, 250 mm langen, unten geschlossenen Glasröhre besteht, in deren oberen Teil ein Kugelkühler eingehängt ist. In der Mitte der Röhre ist ein Goochtiiegel an einem Drahtgestell befestigt, der die Sprengstoffprobe enthält.

Noch einfacher ist das wiederholte Auslaugen im Becherglas und Abfiltrieren oder Absaugen durch den Goochtiiegel.

Nach der Extraktion trocknet man den Rückstand auf dem Wasserbad, die Temperatur darf jedoch, wenn der Sprengstoff Ammonsalpeter, Nitrostärke und Nitrozellulose enthält, nicht über 70° betragen, oder darf wenigstens nur kurze Zeit (1/2 Stunde) zur endgültigen Trocknung auf 100° erhöht werden.

Um Verluste zu vermeiden, die beim Vertreiben des vom Äther beim offenen Abdampfen aufgenommenen Wassers eintreten können, verdunstet man den Äther in einem geschlossenen Gefäß durch einen trockenen Luftstrom. Man kann dazu die Apparatur von Hyde²⁾ benutzen, die darin besteht, daß man die in einem Becherglas befindliche ätherische Lösung unter eine zweifach tubulierte Glasglocke setzt und durch ein durch den einen Tubus eingeführtes, etwa 1 cm über der Ätheroberfläche mündendes Glasrohr sorgfältig getrocknete Luft einbläst, die durch den zweiten Tubus abgeleitet wird.

Man erhält nach dem Eindunsten des Äthers und Wägen aus der Gewichts-differenz des lösemittelfreien Extrakts mit dem ursprünglichen Gewicht die Menge des Extrakts, vermehrt um das Gewicht der ursprünglich vorhandenen Feuchtigkeit und zum Teil auch des etwa vorhanden gewesenen Kristallwassers.

Die Wasserextraktion nimmt man auch hier mit kaltem Wasser vor und filtriert, wenn größere Mengen von Stärke vorhanden sind, nach Storm³⁾ durch einen porösen Tontiegel („Alundum-tiegel“) an Stelle des Goochtiiegels, um diese zurückzuhalten.

Im unlöslichen Rückstand bestimmt man Kollodiumwolle durch Ausziehen mit Äther-Alkohol, Nitrozellulose im allgemeinen mit Essigester und Azeton, wenn man nicht vorzieht, die Nitrozellulose

¹⁾ Vgl. Snelling u. Storm, Bull. Bur. of Mines 51, 30 (1913); Storm, ebenda 96, 34 (1916).

²⁾ Storm, ebenda 96, 35 (1916).

³⁾ Ebenda 96, 55 (1916).

von Anfang an mit diesen Mitteln in Lösung zu bringen und mit Chloroform wiederholt auszufällen; welche Methode die bessere ist, muß vorher ausprobiert werden.

Bei genauen Analysen ist es nötig, die gewonnenen Extrakte wiederholt mit den verschiedenen Lösungsmitteln zu behandeln, da gewisse Stoffe auch in den anderen Mitteln als den zu ihrer eigenen Extraktion verwendeten löslich sind (s. S. 447). Ferner nehmen Ammonnitratlösungen auch in Wasser sonst unlösliche Stoffe, wie Metalle und Metalloxyde, z. B. das in amerikanischen Dynamiten enthaltene Zinkoxyd auf. Im letzteren Fall entstehen auch beim Trocknen wegen der Bildung von Zinknitrat Ammoniakverluste. Ist Zinknitrat im Rückstand zugegen, so darf es bei der weiteren Behandlung nur so weit erhitzt werden, daß das Zinknitrat gerade schmilzt, da sonst weitere Verluste durch heftige Entwicklung von Stickoxyden und Verspritzen eintreten.

Zur Bestimmung des Zinks selbst führt man es in Karbonat über und wiegt es als Oxyd.

Für die Bestimmung der Polyglyzerine im Nitroglyzerin kann man nach Storm¹⁾ drei Methoden anwenden:

1. Bestimmung des Stickstoffgehalts;
2. Bestimmung des Molekulargewichts;
3. Bestimmung der Löslichkeit.

Zur Vorbereitung muß man bei allen drei Methoden den Ätherauszug zwecks Entfernung von Harzen, Schwefel und anderen auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Art von Schaum bildenden Stoffen filtrieren.

Aus dem Umstand, daß reines Nitroglyzerin 18,5%, Tetranitrodiglyzerin 16,19% Stickstoff enthält, kann man durch die Stickstoffbestimmung den Gehalt an diesem ermitteln.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wendet man zweckmäßig die Siedepunktserhöhung von Äthylazetat an, die von Hyde²⁾ genauer beschrieben wurde. Die oben erwähnte dritte Methode beruht auf der bereits S. 451 angegebenen verschiedenen Löslichkeit der beiden Stoffe in verd. Essigsäure.

Nach Taylor und Ripkenbach³⁾ löst sich 1 g Nitroglyzerin in etwa 10,5 cm³ 70%iger Essigsäure, während eine Mischung von Nitroglyzerin und Nitropolyglyzerin 20 bis 150 cm³ erfordert.

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 96, 51 (1916).

²⁾ VIII. intern. Congr. f. angew. Chem. New York 4, 59 (1912).

³⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 134 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

Über die genauere Ausführung der letzten beiden Methoden vgl. die angegebenen Literaturstellen.

Nitrozucker bestimmt man nach Taylor und Rinckenbach¹⁾ polarimetrisch.

Man löst 2 g des von Äther befreiten Extraktes in absolutem Äthylalkohol, der 7 Vol.-% Nitrobenzol enthält, auf. Die Lösung fügt man in ungefähr drei Anteilen zu, bringt sie in einen 50-cm³-Kolben, füllt auf und filtriert durch ein trockenes Filter: Man füllt eine 200-mm-Röhre mit dem Filtrat, polarisiert und multipliziert die gefundenen Grade mit 4,188.

Die Bestimmung des Nitroglycerins im **Gurdynamit** gelingt leicht mit Hilfe einer Stickstoffbestimmung im Nitrometer.

Crismer und Motteu²⁾ schlagen vor, die Sättigungs- bzw. kritische Lösungstemperatur in Alkohol dazu zu benutzen.

Für **Sprenggelatine** und **Gelatinedynamit** im besonderen hat Hess³⁾ einen Analysengang angegeben, der nachstehend beschrieben ist:

a) Qualitative Untersuchung

Man schneidet aus der Mitte der Patrone eine Scheibe heraus, zerteilt sie möglichst fein mit Hilfe eines Holzmessers in kleine Würfel und übergießt sie in einem kleinen Kölbchen mit einem Gemenge aus 2 T. wasserfreiem Äther und 1 T. wasserfreiem Alkohol. Hierbei gehen **Nitroglycerin**, **Kollodiumwolle** sowie etwa vorhandene Beimengungen von **Kampfer**, **Harz**, **Paraffin** und **Schwefel** in Lösung. Der Auszug wird mit einem Überschuß von Chloroform versetzt, wodurch die **Kollodiumwolle** ausfällt. Die überstehende Lösung wird abgegossen und der Rückstand zwischen Filterpapier ausgepreßt. Die ausgeschiedene Kollodiumwolle erkennt man an ihrer Entzündlichkeit, sowie an ihrem Verhalten gegen Schwefelnatriumlösung, von welcher sie in der Wärme gelöst wird. Beim Kochen mit Salzsäure und Eisensulfat muß sie die Stickoxydreaktion geben. Die abgegossene Lösung wird auf 30° erwärmt, wodurch der größte Teil des Äthers, Alkohols und Chloroforms sich verflüchtigt. Sodann steigert man die Temperatur bis auf 80°, wodurch diese Lösungsmittel vollständig entfernt werden. Den Rückstand behandelt man in derselben Weise, wie oben angegeben.

Falls man in dem von **Chloraten** und **Nitraten** befreiten Rückstand noch **Schießwolle** vermutet, so kann man sie erkennen:

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 134 (1923).

²⁾ Chem.-Ztg. 20, 41 (1896).

³⁾ Mitt. Art. Gen. Wes. 10, Not. S. 122 (1879).

1. durch Beobachtung unter dem Mikroskop im polarisierten Licht. (Die Schießwolle zeigt blaue Farbe, während die nicht nitrierte Zellulose ein rotgelbes Farbenspiel erkennen läßt.)

2. durch Kochen des Rückstandes mit Salzsäure und Eisensulfat, wobei das Zellulosenitrat die Stickoxydreaktion gibt.

3. durch Kochen des Rückstandes mit alkoholischer Kalilauge und Filtrieren. Wird das Filtrat mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, so läßt es freie Salpetersäure und salpetrige Säure erkennen.

Auf **Quecksilber** aus Sublimat, das wegen seines ungünstigen Einflusses auf den **Abeltest** verboten ist, wird in England in Dynamiten nach der Methode von Dupré¹⁾ geprüft:

4 g Sprengstoff werden mit Talkum zerrieben in die Vakuumröhre eingeführt und nach der Spektralmethode (s. S. 192 und 297/98) geprüft. Da der Sprengstoff viel Feuchtigkeit enthält, ist die Einführung eines Stückchens Chlorcalcium in jeden Teil des Apparats vorteilhaft. Das Talkum muß vor dem Versuch für sich geprüft werden.

Mann²⁾ nimmt die Prüfung auf Quecksilberchlorid derart vor, daß er 200 g Sprengstoff mit 400 g Talkum zerreibt, 250 g Wasser hinzufügt und 24 Stunden stehenläßt. Die Lösung wird dann filtriert, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und ein Strom von 1,5 Ampère unter Verwendung einer Goldkathode und Platinanode 3 bis 6 Stunden durchgeleitet. Die Kathode mit dem Quecksilber wird abgelöst, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und sorgfältig bei niedriger Temperatur getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme ist Quecksilber. Dann wird die Kathode in ein Reagenzglas gebracht, erhitzt und das im kalten Teil der Röhre kondensierte Quecksilber, wie S. 192 angegeben, mit Jod nachgewiesen.

Nach Hargreaves u. Rowe³⁾ werden 100 g Sprengstoff mit Talkum zerrieben und unter Durchsaugen eines Luftstromes in einem Wassertrockenschrank erwärmt. Die Destillationsprodukte werden in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser aufgefangen, worauf dann die Lösung wie vor elektrolysiert wird (0,5 Amp., 2 Volt).

b) Quantitative Untersuchung

Eine wie oben angegeben zerkleinerte Probe läßt man 5 bis 6 Tage lang im Exsikkator über Chlorcalcium zur Bestimmung des **Feuchtigkeitsgehaltes** stehen.

¹⁾ Ann. rep. inspect. explos. 32, 18 (1907); Arms a. explos. 16, 122 (1908).

²⁾ Explos. rep. f. Western Australia f. 1909, nach Arms a. explos. 16, 108 (1908).

³⁾ J. soc. chem. ind. 26, 813 (1907).



Archivo
Nacional
de Chile

Über die beste Methode zur Bestimmung der Feuchtigkeit im Dynamit haben Snelling und Storm¹⁾ eingehende Untersuchungen angestellt. Sie fanden, daß das Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure, Calciumchlorid u. ä. am empfehlenswertesten ist.

Man führt die Trocknung derart aus, daß man eine 2-g-Probe auf einem Uhrglas von 7,5 cm Durchmesser gleichmäßig ausbreitet und 72 Stunden im Exsikkator beläßt. Die Temperatur soll etwa 20°C betragen. Bei nur 24 stündigem Trocknen erhält man etwas zu niedrige Werte, die man mit dem Faktor 1,111 multipliziert. Im Vakuumexsikkator erhält man nach 24 Stunden gleichfalls nur angenäherte Werte.

Die wettersicheren Nitroglyzerinsprengstoffe enthalten mitunter erhebliche Mengen Wasser als Kristallwasser, die in Verbindung mit dem mit Wasserdampf flüchtigen Nitroglyzerin und den gleichfalls zum Teil flüchtigen Nitroverbindungen (Mononitrotoluol und solches enthaltende „flüssige“ Dinitrotoluole und Mononitrobenzol) die Ergebnisse der Feuchtigkeitsbestimmung stark beeinflussen können. Es bleibt in diesen Fällen, wenn man genauere Werte erhalten will, nur übrig, den Wassergehalt aus der Differenz zu bestimmen.

Das beste Mittel, um das Nitroglyzerin und die Kollodiumwolle aus dem gelatinösen Sprengmittel zu entfernen, ist auch hier die Behandlung mit Äther-Alkohol.

Trotz aller Vorsicht ist bei Verwendung des Soxhlet'schen Apparates ein Verdunsten des Nitroglyzerins kaum zu vermeiden. Man ist deshalb von diesem Extraktionsapparate wieder abgekommen und verwendet einfach einen Erlenmeyer-Kolben, in welchen man etwa 5 g des fein verteilten gelatinösen Sprengstoffs mit 200 cm³ Äther-Alkohol übergießt und unter häufigem Schütteln einige Stunden lang oder über Nacht stehen läßt. Die Lösung versetzt man mit einem Überschuß von Chloroform und filtriert das zurückbleibende Gemenge durch ein trocknes und gewogenes Leinenfilter. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad bei etwa 30° von Äther-Alkohol befreit. Falls darin Kampfer enthalten ist, wird der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Man kann auch das Äther-Alkohol-extrakt sofort filtrieren und erst im Filtrat die Nitrozellulose durch Chloroform fällen, doch ist dies wegen der gelatinösen Natur der Lösung nicht genau.

Der Rückstand auf dem Filter kann Nitrozellulose sowie Zumschpulver enthalten. Man trocknet ihn bei 60° im trockenen Luftstrom und wägt. Sodann verfährt man, wie oben bei der Bestimmung löslicher Salze (Salpeter, chlorsaure Salze usw.) und orga-

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 51, 19 (1913); 96, 22 (1916).

nischer Extraktivstoffe angegeben. Einen Teil des Rückstandes kocht man mit einer konz. Lösung von Schwefelnatrium, wodurch die hochnitrierte Zellulose in Lösung geht. Man filtriert die Lösung durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser, trocknet und wägt. Aus dem Gewichtsverlust berechnet sich der Gehalt an Zellulose-nitrat. Nach Moir¹⁾ ist Schwefelnatrium nur bei Abwesenheit von Holzmehl anwendbar, da es alle Bestandteile des Holzmehls außer Zellulose löst, die ihrerseits Natriumsalze adsorbiert.

Aus einem anderen Teile des Rückstandes zieht man mit verd. Salzsäure die etwa vorhandenen Karbonate von Calcium oder Magnesium aus und bestimmt im Auszuge die Basen, während der gewaschene, getrocknete und gewogene Rückstand sodann organische und mineralische Aufsaugestoffe enthält. Letztere lassen sich durch Veraschen bestimmen. Da die Extraktion der Salpetersäureester aus dem Gelatinedynamit niemals ganz genaue Resultate ergibt, und die Bestimmung der Zumschpulver besser mit größeren Mengen vorgenommen wird, so empfiehlt es sich, eine größere Menge des Sprengmittels vorzubereiten und stets bestimmte Teile desselben gesondert zur Ermittlung der einzelnen Bestandteile zu benutzen. Man wird so zu genaueren Resultaten gelangen und kann eine Analyse in viel kürzerer Zeit beendigen.

Auch die unmittelbare Extraktion der Kollodiumwolle mit Äther-Alkohol und das Ausfällen mit Chloroform ist nicht unter allen Umständen empfehlenswert, da man hierbei nur kleine Mengen anwenden kann. Es ist vielfach besser, zuerst die Extraktion mit Äther, dann mit Wasser vorzunehmen und im Rückstand die Nitrozellulose (und Nitrostärke) durch Lösen in Äther-Alkohol oder Azeton zu bestimmen. Unter Umständen muß evtl. vorhandener im Äther nicht ganz gelöster Schwefel mit Schwefelkohlenstoff gelöst werden, wobei beim Eindampfen und Trocknen wegen dessen leichter Entzündlichkeit besondere Vorsicht geboten ist. Scheiding²⁾ schlägt vor, die Sprenggelatine zuerst mit Äther allein zu behandeln, wodurch nur das Nitroglyzerin entfernt wird. Hierauf wird der Salpeter mit kochendem Wasser und aus dem Rückstande durch kalten Essigäther die Nitrozellulose ausgezogen. Wenn der Gehalt an Schießwolle zu bestimmen ist, so extrahiert man vor der Essigätherextraktion mit Äther-Alkohol und dann erst mit Essigäther.

Moir³⁾ schüttelt dagegen wegen der schwierigen Filtrierbarkeit zur genauen Bestimmung der Nitrozellulose den Sprengstoff in einem

¹⁾ VIII. intern. Congr. f. angew. Chem. New York 4, 83 (1912).

²⁾ Z. angew. Chem. 1890, S. 614.

³⁾ VIII. intern. Congr. f. angew. Chem. New York 4, 83 (1912).



Archivo
Nacional
de Chile

Meßzylinder mit Äther-Alkohol oder Äther-Azeton mehrere Stunden lang, läßt absitzen, dekantiert und verdampft die obere Hälfte der Lösung, wobei er das Ungelöste mit seinem halben scheinbaren Volumen in Rechnung setzt. Der Rückstand von Holzmehl und Salpeter kann dann durch kaltes Wasser getrennt werden.

Vom **Dinitrochlorhydrin** und anderen **Glyzerin- und ähnlichen Nitraten** läßt sich das Trinitroglyzerin notdürftig durch vorsichtige Destillation im Vakuum trennen. Besser bestimmt man die nitrierten Chlorhydrine durch Ermittlung ihres Chlorgehalts (s. S. 347 u. 405).

Glyzerin, das in den Nitroglyzerinsprengstoffen in Form der Leim-Glyzeringelatine vorhanden sein kann, bestimmt man nach einem der unter „Glyzerin“ angegebenen Verfahren.

Auf **Chemische Beständigkeit** (Stabilität) prüft man die Dynamite ebenso wie das Nitroglyzerin (s. S. 265) nach dem Abeltest.

In den deutschen Dynamitfabriken des Nobelkonzerns führt man die **Jodkaliumpstärkprobe** bei Gurdynamit derart aus, daß man 3g in ein Reagenzglas von 16cm Länge und 15mm lichter Weite einfüllt (ohne jedoch die Wände mit dem Sprengstoff zu berühren) und den Glasstab mit dem Probepapier so einstellt, daß der untere Rand des Papiers sich etwa in der Mitte des Rohrs befindet und etwa 10mm vom Deckel des Wasserbades absteht. Das Bad ist zur gleichzeitigen Prüfung von 9 Proben eingerichtet und besteht aus einem zylindrischen Kupfergefäß von 12 cm Höhe und 18 cm Durchmesser mit gewölbtem Boden. Man füllt das Bad bis zum Rande mit Wasser und senkt die Proberöhren 70 mm tief in das Wasser ein. Gurdynamit soll die Probe 15 Min. aushalten.

In England wird dagegen das Nitroglyzerin im Gurdynamit und ähnlichen Sprengmitteln, aus denen es sich durch Wasser verdrängen läßt, für sich geprüft.

Man bringt zu diesem Zweck 13g Gurdynamit aus der Mitte der Patrone — fein zerteilt — in einen Trichter von 5,5 cm Durchmesser, der vorher mit einem 5,5-cm-Filter ausgelegt worden ist. Die Oberfläche wird mit Hilfe eines flachköpfigen Glasstabs oder Stöpsels geglättet und der Trichter auf eine Proberöhre gesetzt und mit destilliertem Wasser gefüllt. Der Stiel des Trichters darf dabei die Wandung der Proberöhre nicht berühren, sondern muß frei hängen. Wenn 2 cm³ Nitroglyzerin in der Proberöhre angesammelt sind, wird der Trichter entfernt. Das Nitroglyzerin ist dann zur Prüfung fertig. Wenn Wasser mit dem Nitroglyzerin durchgegangen sein sollte, so muß eine frische Probe Dynamit extrahiert werden.

Von **Karbonit** und ähnlichen Nitroglyzerinsprengstoffen, aus denen das Nitroglyzerin nicht in befriedigender Weise mit Wasser

verdrängt werden kann, wird eine Menge von 3,2 g aus der Mitte der Patrone mit Hilfe eines Aluminiumlöffels und -trichters in die Proberöhre eingefüllt und durch leichtes Beklopfen der Röhre mit dem Finger und Zusammenpressen mit dem Glasstab auf eine Schichthöhe von 3 cm gebracht.

Bei Sprenggelatine, Gelatinedynamit usw. werden in England 3,2 g unter Vermeidung der Berührung mit den Händen innig mit 6,5 g fein gepulvertem gut gewaschenem und lufttrockenem Talkpulver, und zwar Sprenggelatine 1¹/₂, Gelatinedynamit 1 Min. und Gelignit ¹/₂ Min. zerquetscht und dann sämtlich ¹/₂ Min. nachgerieben. Dies kann leicht durch sorgfältiges Zusammenmischen der beiden Materialien in einem hölzernen Mörser mit einem hölzernen Pistill ausgeführt werden.

Das Talkpulver soll von guter Handelsqualität und nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen in einem Wassertrockenschrank unter einer Glasglocke so lange feuchter Luft ausgesetzt worden sein, bis es etwa 0,5 % Feuchtigkeit aufgenommen hat. Sein kubisches Gewicht soll beim losen Einfüllen in einen Meßzylinder $0,47 \pm 0,02$ betragen.

Die Talkum-Sprengstoffmischung wird nach und nach in eine Proberöhre von den für die Nitrozellulose-Wärmeprobe (S. 229) beschriebenen Abmessungen mit Hilfe eines Hornspatels und Aluminiumtrichters so eingebracht, und mit dem Glasstab zusammengedrückt, daß die Röhre, wenn sie die ganze Mischung enthält, bis zu 5 cm Höhe angefüllt ist.

Die Erhitzungstemperatur muß 71,1°, die Mindestzeit für gutes extrahiertes Nitroglyzerin 15 Min., für Karbonit 7 Min., für Sprenggelatine 10 Min. betragen.

Ganz ähnlich lautet die belgische Vorschrift, nach der als Probezeit für das Nitroglyzerin 15 Min., für Sprenggelatiné usw. 8 Min. bei 70° gilt. Die Dynamite mit ausziehbarem Nitroglyzerin dürfen dabei nicht mehr als 3 % Natrium- oder Kaliumkarbonat oder nicht mehr als 1,5 % Ammoniumkarbonat, die anderen nicht mehr als 0,1 % Kalium-, Natrium- und Ammoniumkarbonat oder nicht mehr als 1 % Calcium- oder Magnesiumkarbonat enthalten.

In Frankreich verlangt man für das aus Gurdynamit extrahierte Nitroglyzerin eine Beständigkeit von 20 Min. bei 65°.

Bei der Beurteilung der Sprengstoffe ist zu beachten, daß nach F. H. und P. V. Dupré¹⁾ solche mit Natronsalpeter eine niedrigere Testzeit ergeben als solche mit Kalisalpeter.

¹⁾ Ann. rep. inspect. explos. 40, 8 (1915) u. f.; 41, 4 (1916).



Archivo
Nacional
de Chile

Ein gleichmäßiger physikalischer Zustand der Probe ist für den Ausfall der Prüfung sehr wichtig, da nach Smart¹⁾ die Oberflächengröße auf die Abspaltung der Zersetzungsprodukte des Nitroglycerins von Einfluß ist (s. auch S. 265).

Moir²⁾ hält die Anwendung der Jodkaliumprobe nach der englischen Methode bei Bergwerksdynamiten für ungeeignet, weil diese einerseits wegen der Sprengstoffbestandteile, und andererseits wegen der im Talkum enthaltenen Verunreinigungen ganz unbefriedigende Ergebnisse liefert. Ein weiterer Fehler liegt im Reagens: die große Empfindlichkeit beeinträchtigt den Wert der Prüfung. Bekannt ist der Einfluß des Sublimats, das schon bei einer Menge von 1 : 50 000 die Wirkung des Probepapiers verschleiert, und auch schon 1 % Wasser setzt im Gelignit die Empfindlichkeit um 50 % herab. Auch das Kiefernholzmehl im Dynamit wirkt durch seinen Gehalt an Terpenen, die die Stickoxyddämpfe absorbieren, ungünstig. Ein vorausgehendes Trocknen des Sprengstoffs, das im Dunkeln geschehen muß, erzeugt neue Fehler, da die Absorptionsmittel mit der Zeit Nitroglycerindämpfe aufnehmen. Gleichfalls ungünstig wirken helles Tageslicht und niedriger Luftdruck, während Ausziehen des Nitroglycerins mit Wasser den Test erhöht. Moir schlägt daher Illosvays Reagens (s. S. 232) als Indikator vor und hält den Jodtest nur bei Sprenggelatine und Gurdynamit, nicht aber bei den Bergwerkssprengmitteln für anwendbar.

In den Vereinigten Staaten wird gleichfalls der Abetest nach der englischen Methode für Dynamite angewandt, daneben ist für wettersichere Sprengstoffe (permissible explosives) auch die internationale 75°-Probe (s. S. 344) immer mehr auf Kosten des ersteren in Aufnahme gekommen. Die Abelprobe wird mit 2 g-Proben ausgeführt, und zwar muß der Sprengstoff bei $71 \pm 0,5^\circ$ 10 Min. aushalten.

In Österreich ist vorgeschrieben, daß Nitroglycerinsprengstoffe, die bereits 6 Monate lagern, an Stichproben zu prüfen sind. Man laugt die Proben mit lauwarmem Wasser aus und prüft das Wasser mit Jodkaliumstärkepapier. Man vergleicht dabei mit reinem Wasser und wiederholt die Prüfung alle Monate.

Für die Prüfung bei 75° verwendet man Wägegläser von 30 mm Durchmesser und 50 mm Höhe, die lose mit einem Uhrglas bedeckt und mit dem Sprengstoff (10 g) 48 Stunden erhitzt werden. Vor und nach dem Erhitzen wird eine etwa eingetretene Zersetzung (rote Dämpfe usw.) beobachtet und der Gewichtsverlust festgestellt.

¹⁾ J. soc. chem. ind. 32, 967 (1913).

²⁾ VIII. intern. Congr. f. angew. Chem. New York 4, 79 (1912).

Dynamite gehen bei 75° schon nach 2 Tagen in Zersetzung über (s. auch S. 448), und noch mehr ist dies der Fall bei Wettersprengstoffen, die neben Nitroglycerin Chloride enthalten (Natrium- und Kaliumchlorid). Diese Sprengstoffe halten nach Beobachtungen von Kast die Probe bei 75° kaum 24 Stunden aus, wenn sie kein Holzmehl enthalten. Es tritt nach kurzer Zeit Abspaltung von Chloroxyden ein. Es empfiehlt sich, für solche Gemische auch eine Lagerung bei 50° auszuführen.

Die quantitative Feststellung der Beständigkeit von Dynamit ist nach Metz (a. a. O.) auf potentiometrischem Wege durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration möglich.

Die **Verpuffungstemperatur** bestimmt man nach S. 342, es empfiehlt sich wegen der Heftigkeit der manchmal eintretenden Explosionen, die Prüfung zuerst mit ganz geringen Mengen (0,05 g) vorzunehmen und die Menge allmählich zu steigern.

Die Dynamite prüft man außerdem auf die Möglichkeit des **Ausschwitzens** von Nitroglycerin, das mitunter dann eintritt, wenn diese Sprengstoffe Feuchtigkeitseinflüssen bzw. erhöhtem Druck oder erhöhter Temperatur ausgesetzt werden oder wenn sie gefrieren und wieder auftauen. Durch das Ausschwitzen werden die Dynamite gefährlicher in der Handhabung, auch tritt dabei mitunter eine Erhöhung der kubischen Dichte ein, die einen ungünstigen Einfluß auf die Detonierbarkeit hat. Das Ausschwitzen kann eine Folge mangelhafter Bindung des Nitroglycerins durch die Kollodiumwolle sein, oder durch Zusammensintern und damit Auspressen flüssiger Stoffe, durch fehlerhaftes Patronenpapier, sowie durch Verflüssigung einzelner Bestandteile infolge gegenseitiger Löslichkeit bei erhöhter Temperatur, oder schließlich durch Wasseraufnahme und Verdrängung des Nitroglycerins verursacht sein.

Man prüft daher diese Sprengstoffe nach zwei Richtungen, einmal auf das Eintreten von Flüssigkeitsausscheidungen, und dann auf Veränderlichkeit der äußeren Patronenform unter den genannten Bedingungen und befestigt nach einer ursprünglich englischen Vorschrift für diese Prüfung zylindrische Patronenstücke, die man der Hülle entnommen hat, und die ebenso hoch wie breit und an den Enden flach geschnitten sind, mit einer senkrecht hindurchgeführten Nadel auf einer ebenen Unterlage in einem 29,4 bis 32,2° warmen Raum und mißt nach 6 Tagen (144 Stunden) die Höhe. Sie darf sich um nicht mehr als ein Viertel vermindert haben und die obere abgeschnittene Seite soll ihre Flachheit und Schärfe der Kanten bewahren.

Außerdem wird in England verlangt, daß eine Absonderung einer Substanz, die weniger konsistent ist als die Masse des übrig-



Archivo
Nacional
de Chile

bleibenden Anteils der Materialien, von der Hauptmasse der Sprengelatine oder des Gelatinedynamits nicht eintritt, wenn das Material dreimal hintereinander abwechselnd zum Frieren und Auftauen gebracht oder der vorher beschriebenen Verflüssigungsprobe unterworfen wurde.

In Frankreich prüft man im Thermostaten bei 40 bis 50° und in einer durch feuchte Sägespäne feucht gehaltenen Atmosphäre 20 bis 30 Tage lang. Ferner nimmt man ein wiederholtes Gefrieren und Auftauen der Patrone vor.

Das gleiche geschieht in England, wo auch die oben erwähnte Prüfung auf äußere Veränderung eingeführt ist. Bei Sprengstoffen, die nicht gelatiniertes Nitroglycerin enthalten, stellt man dort einzelne Patronen senkrecht auf und ermittelt nach einigen Wochen durch Analyse, ob das Nitroglycerin noch gleichmäßig verteilt ist oder ob es sich im unteren Teil der Patronen angesammelt hat. Ist das letztere der Fall, so wird der Sprengstoff nicht zugelassen.

Barthelemy¹⁾ hält es bei den gelatinierten Dynamiten für völlig ausreichend, wenn eine in nicht geleimtem Pergamentpapier eingeschlagene Patrone zum Gefrieren gebracht, dann langsam bei mittlerer Temperatur aufgetaut und einige Stunden in etwas wärmerer Atmosphäre belassen wird und wenn dabei aus der Umhüllung keine Spur von Nitroglycerin austritt.

In den Vereinigten Staaten führt man die Prüfung auf Aufschwätzen bei 40° derart aus, daß man eine Patrone, deren Umhüllung man am unteren Ende mehrmals durchstoßen hat, auf einem in einem kleinen Glaszylinder befindlichen Drahtdreifuß aufstellt und während 6 Tagen beobachtet, ob Nitroglycerintropfen aus dem unteren Teil der Patrone austreten.

Außerdem suchte man die Prüfung dadurch vorzunehmen, daß man eine Probe einem bestimmten Preßdruck aussetzte, doch hatte diese Art der Prüfung keine befriedigenden Ergebnisse; sie wurde daher durch die „Zentrifugiermethode“ ersetzt, die von Beistle²⁾ ausprobiert und von Snelling verbessert wurde. Man führt sie jetzt in Amerika folgendermaßen aus:

Zwei Sprengstoffproben von je 8 g werden in Porzellan-Gooch-Tiegel gebracht, die unmittelbar über zwei anderen, nicht durchlochten, etwas Baumwolle enthaltenden Tiegeln in starren Metallbügeln festgehalten werden. Die Bügel bilden die beiden Arme der Zentrifuge und sind so lang, daß der Boden des untersten Tiegels

¹⁾ VII. Intern. Congr. London 1909, Sect. III b, p. 173.

²⁾ Rep. Chief. Insp., Bur. for the safe transportation of explosives, Febr. 1909, p. 27; nach VIII. intern. Congr. New York 4, 7 (1912); Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 5, 213 (1910).

einen Kreis von 14 cm beschreibt. Sie werden 5 Min. lang 600 Umdrehungen pro Minute bei einer Temperatur von 20° ausgesetzt. Sodann bestimmt man den Gewichtsverlust des Sprengstoffs. Er soll nicht mehr als 5% betragen.

Die Vernichtung der Untersuchungsproben von **Dynamit**, **Schießwolle** und dergleichen erfolgt durch Verbrennen in kleinen Stückchen oder Häufchen auf einem Holzbrett unter dem Abzug, bei größeren Mengen am besten durch Auslegen im Freien in langen Strecken und Anzünden mittels Zündschnur, so daß der Wind die Flamme vom Sprengstoff wegbläst. Nitroglycerin läßt man von Sägespänen gleichmäßig aufsaugen und zündet diese in dünner Schicht an. In Metallgefäßen darf das Abbrennen wegen der Gefahr der einseitigen Überhitzung nicht vorgenommen werden. Alkalische Verseifung¹⁾ erzeugt etwas Glycerindinitrat, das noch explosive Eigenschaften besitzt.

III. Ammonsalpeter- und Chloratsprengstoffe

Über die Zusammensetzung dieser Sprengstoffklassen vgl. Kast, Spreng- und Zündstoffe, S. 321 und 329, sowie S. 351 und 362; über nicht zulässige Beimengungen, wie z. B. Chlorate bei Ammonsalpetersprengstoffen und saure Verbindungen (Pikrinsäure, Mineralsäuren als Verunreinigungen von Nitroverbindungen usw.) neben Nitraten und Chloraten, Kaliumpermanganat neben Ammonsalpeter, reduzierende Metalle (Magnesium, Zink usw.) neben Chloraten ebenda S. 220, 221, 231, 320, 353 und 374. Es ist auf solche Bestandteile bei der Untersuchung besonders zu achten, da sie im Laufe der Zeit Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung verursachen und zu Zersetzungen und Selbstentzündungen Veranlassung geben können. Auch greifen etwa frei werdende Säuren die Patronenumhüllung an und beeinträchtigen dadurch die Handhabungssicherheit. Weniger bedenklich sind Veränderungen, die vor sich gehen, wenn nebeneinander vorhandene Salze sich gegenseitig umsetzen (s. a. a. O., S. 367) und dadurch die Hygroskopizität erhöhen und die Detonationsfähigkeit herabsetzen.

Besondere Anforderungen. Für **Chloratsprengstoffe** gelten namentlich in England besonders strenge Bedingungen. Chloride dürfen darin, als Chlorkalium berechnet, nicht mehr als 0,25% enthalten sein. Auch dürfen sie nicht zu empfindlich sein, so daß sie durch einen gleitenden Stoß mit einem Besenstiel aus weichem Holz

¹⁾ Berl und Delpey, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 1421 (1910).





Archivo
Nacional
de Chile

auch nicht teilweise zur Entzündung gebracht werden. Ebensowenig dürfen sie durch Lagern empfindlicher werden. Ferner dürfen keine Stoffe vorhanden sein, die das Chlorat reduzieren oder Chlorsäure frei machen können.

Untersuchung. Die Untersuchung erfolgt wie bei den schwarzpulverähnlichen Sprengmitteln und nach den allgemeinen (S. 439), sowie nach den für Dynamit angegebenen Gesichtspunkten.

Auf innige Vermengung prüft man Chloratsprengstoffe durch Zerdrücken einer kleinen Probe zwischen zwei Glasplatten, Chloratkörner machen sich dann durch weiße Flecken kenntlich.

Der **Feuchtigkeitsgehalt** wird durch Trocknen von 2 g der Durchschnittsprobe im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium bestimmt.

Chlorid, Chlorat und Perchlorat bestimmt man durch Ausfällen des Chloridions mit Silbernitrat im Überschuß in mit Salpetersäure angesäuerter Lösung, Zusatz von einigen cm³ 40%igen Formaldehyds und Kochen, wobei das Chlorat durch das überschüssige Silbernitrat als Chlorid ausgefällt wird, einstündiges Stehenlassen auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Reduktion, Filtrieren, Eindampfen und Schmelzen im Tiegel mit trockenem Natriumkarbonat, Auflösen der geschmolzenen Masse in verd. Salpetersäure, wobei wiederum Chlorsilber zurückbleibt.

Wenn es sich nur um die Feststellung von Chlorat neben Perchlorat handelt, so ist es einfacher, die Reaktion von Virgili für Chlorat und die Reaktion mit Methylenblau für Perchlorat anzuwenden (s. S. 9/10 und 80).

Chlorat neben Nitrat bestimmt man durch Reduktion der Chlorsäure mit schwefliger Säure (s. S. 380), Vertreiben der überschüssigen schwefligen Säure, Oxydieren der Lösung mit Wasserstoffperoxyd, Bestimmung des Chlorids als Chlorsilber in einem Teil und gravimetrische Bestimmung des Nitrats mit Nitron in einem anderen Teil (s. auch S. 339). Statt der schwefligen Säure kann man auch den bereits oben erwähnten Formaldehyd als Reduktionsmittel benutzen.

Zucker ¹⁾ und ähnliche wasserlösliche organische Stoffe machen sich beim Eindampfen des wäßrigen Auszugs und Erhitzen im Tiegel über dem Bunsenbrenner durch Schwärzung bemerkbar.

Genauer ermittelt man den Zucker durch Kochen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung, Neutralisieren nach der so herbeigeführten Inversion mit Kalilauge und Kochen mit Fehlingscher Lösung.

¹⁾ Storm, Bull. Bur. of Mines 96, 66 (1916). Taylor u. Rinckenbach, ebenda 219, 142 (1923).

Nach Giua ¹⁾ soll man die **Nitroverbindungen** vom **Vaselin** und **Paraffin** durch Behandeln des Äther- (Benzol-) Auszugs mit 10%iger Alkalilauge abscheiden können, doch führt diese Methode nach seinen eigenen Angaben nicht in allen Fällen zum Ziel.

Nitrostärke läßt sich nach Storm ²⁾ im Rückstand unter dem Mikroskop neben Nitrozellulose erkennen und von nicht nitrierter Stärke durch einen Tropfen einer Lösung von Jod in Jodkalium durch die intensive Blaufärbung unterscheiden.

Wenn keine anderen flüchtigen Stoffe (Ammonperchlorat, Salmiak, Mononitroverbindungen usw.) vorhanden sind, kann man Naphthalin und Dinitrobenzol durch Erhitzen des Äther- usw. Rückstands auf 120 bis 130°, Ammonnitrat durch Erhitzen auf 200° verjagen.

Zur Prüfung auf Nitroglyzerin extrahiert man mit Äther, bringt einen Tropfen des Extraktes auf Filtrierpapier und untersucht durch Aufschlagen mit dem Hammer auf Detonationsfähigkeit. Quantitativ bestimmt man das Nitroglyzerin, indem man dasselbe in ätherischer Lösung mittels Natriumalkoholat in Ammoniak überführt.

Zu 80 cm³ der ätherischen Lösung, welche etwa 2 g Nitroglyzerin enthält, wird ein Überschuß von Natriumalkoholat (2,5 g Natrium auf 50 cm³ Alkohol) zugegeben. Dann wird 6 Stunden lang erhitzt, der Äther abgedunstet, der Rückstand mit Wasser in einen Ammoniakbestimmungsapparat gebracht und in diesem die Reduktion mit einem Gemisch von 50 g Zink-Eisen (2 T. Zink, 1 T. Eisen) und 50 cm³ 40%iger Natronlauge vorgenommen. 1 cm³ $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure entspricht 0,007 57 g Nitroglyzerin.

Die **Chlorate** und **Perchlorate** bestimmt Giua im Wasserauszug mit Nitron, doch ist dies nur möglich, wenn die beiden Salze nicht miteinander vermischt und (was in der Regel der Fall ist) kein Nitrat zugegen ist (s. auch S. 446).

Über die Bestimmung des Kaliumperchlorats neben Ammonsalpeter haben Wogrinz und Kuber ³⁾ Untersuchungen angestellt und gezeigt, daß sich die Methoden für Kalisalpeter (s. S. 7 ff.) mit Ausnahme derjenigen von Tschernobajeff und Winteler ohne weiteres verwenden lassen. Bunge ⁴⁾ vertreibt aus dem mit Quarzpulver (evtl. platiniiert) vermischten Rückstand des Wasserauszuges die Ammonsalze durch Abrauchen. Im übrigen verfährt man bei der Bestimmung wie auf S. 82/83 angegeben.

¹⁾ Annuario di chim. scient. e industr. 1921, nach Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 17, 137 (1922).

²⁾ Bull. Bur. of Mines 96, 15, 74 (1916).

³⁾ Chem.-Ztg. 43, 21 (1919).

⁴⁾ Ebenda 54, 915 (1930).



Archivo
Nacional
de Chile

Das **Aluminium** wird an seinem metallischen Aussehen erkannt und durch Behandeln des in kaltem Wasser unlöslichen Rückstandes mit kalter Salzsäure und Ausfällen als Hydroxyd bestimmt. Durch heißes Wasser tritt Zersetzung ein, namentlich, wenn das Aluminium in Pulverform vorhanden ist.

Neben der chemischen Untersuchung ist bei den Zusätzen, besonders bei Aluminium, auch auf die **Art der Verteilung** innerhalb des Gemenges zu achten, da mit dieser manchmal ein besonderer Zweck verfolgt wird.

Gleichzeitig mit dem Aluminium werden durch Salzsäure Calcium- und Magnesiumkarbonat, metallisches Zink, Zinkoxyd (s. S. 453), Eisenoxyd, Mangandioxyd teilweise, und Calciumsilicid ausgezogen und das als solches und in vegetabilischen Mehlen vorhandene Stärkemehl (s. S. 448) hydrolysiert. Um diese Stoffe vollständig zu lösen, ohne das Holzmehl allzusehr (mehr als 10%) anzugreifen, behandelt man nach Storm besser mit kochender verd. Salzsäure (1:100).

In der Lösung werden die anorganischen Stoffe nach den üblichen Methoden bestimmt.

Freier **Ammonsalpeter** läßt sich in Gemischen — soweit sie keine Magnesiumsalze (über 1% MgO) und Natronsalpeter, sowie kein Wasser enthalten, das durch Trocknen vorher entfernt werden muß — nach einem Verfahren von Neundlinger dadurch feststellen, daß man bei 0° gasförmiges trockenes Ammoniakgas darüber leitet. Die Methode beruht auf der von Divers beobachteten Eigenschaft des wasserfreien Ammonnitrats, große Mengen Ammoniak unter Verflüssigung zu absorbieren („Diverssche Flüssigkeit“, Siedep. 23°). Bei 0° werden auf 100 T. Ammonnitrat ziemlich genau 50 T. Ammoniak aufgenommen, was ungefähr der Formel $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 7\text{NH}_3$ entspricht. Die Bestimmung geschieht folgendermaßen:

Das Salz wird gepulvert, so daß es durch ein Sieb von 58 Maschen/cm² geht und 3 Stunden im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Hierauf werden 50 g des trockenen Salzes in ein 250-cm³-Kölbchen mit Rührer, Gasleitungsrohr und Thermometer gebracht und das Kölbchen in Eiswasser von 0° gestellt. Sobald die Temperatur im Kolben auf +2° gefallen ist, wird ein gleichmäßiger Strom von trockenem Ammoniak über das Salz unter Rühren geleitet. Unter Erwärmen findet die Absorption des Ammoniaks statt, wobei das Salz je nach dem Gehalt an Ammonnitrat krümelig, schmierig, breiig oder flüssig wird. Nach 2 Stunden ist meist die Anfangstemperatur wieder erreicht und die Aufnahme von Ammoniak nur noch minimal. Nach Lösen des Salzes in Eiswasser kann in demselben das aufgenommene Ammoniak titrimetrisch bestimmt werden. Auf Grund der Ergebnisse von empirischen Mischungen erhält man den Ammon-

nitratgehalt in guter Übereinstimmung mit der Theorie, wenn man die Gewichtsprozente Ammoniak mit 2 multipliziert.

In nitroglyzerinhaltigen Ammonsalpetersprengstoffen ermittelt man das Ammonnitrat in dem nach Extraktion des Nitroglyzerins mit Äther verbliebenen Rückstand durch Lösen in heißem Wasser. Weiteres siehe unter Ammonsalpeter, S. 369 ff.

Der **Patronenhülle** ist bei der Untersuchung gleichfalls einige Aufmerksamkeit zuzuwenden, weil gewisse Hüllen (paraffiniertes Papier, Öl-, Wachspapier, Stanniol) schlagwetterzündend wirken können.

Schließlich ist auch auf Änderung in der **physikalischen Beschaffenheit** das Augenmerk zu richten, insofern als z. B. manche plastische Sprengmittel mit der Zeit hart und dadurch schwer detonierbar werden.

Die **Beständigkeitsprüfung** geschieht wie bei den übrigen Sprengmitteln. Die nitroglyzerinhaltigen Ammonsalpetersprengstoffe verhalten sich dabei weniger stabil als die reinen Ammonsalpeter- und Chloratsprengmittel. Es beruht dies darauf, daß Ammoniumsalze beim Lagern Ammoniak abspalten und sauer werden, und das Nitroglyzerin selbst ein längeres Erhitzen auf höhere Temperatur nicht verträgt.

In England müssen reine Ammonsalpetersprengstoffe, wie Ammonit, Bellit, Roburit, der Wärmeprobe für Nitrozellulose genügen. Chloratsprengstoffe müssen, je nachdem sie Nitroglyzerin oder flüssige Nitroverbindungen enthalten, derjenigen für Dynamite oder Nitrozellulose entsprechen.

IV. Flüssiglufisprengstoffe

Die Flüssiglufisprengstoffe (Oxyliquite) werden unmittelbar am Verbrauchsort hergestellt durch Tränken von Patronen aus verbrennbaren organischen Stoffen mit flüssiger Luft, deren Sauerstoffgehalt durch Verdunstenlassen des Stickstoffs auf 95 bis 98% angereichert wird. Als brennbare Stoffe sind Holzmehl, Baumwolle, Lampenruß, Kohlenstaub und Holzkohle in feinsten Verteilung in Verwendung, denen man auch zur Erhöhung der Wirkung Öle, Paraffin, flüssige Kohlenwasserstoffe, Naphthalin, Aluminium, Silizium und Silizide, Gichtstaub usw. zugesetzt hat. Die flüssigen Kohlenstoffträger kommen dabei zum Teil durch Kieselgur aufgesaugt zur Anwendung. In neuerer Zeit spielen vor allem Korkmehl und ein Polymerisationsprodukt des Azetyls, das sogenannte „Carben“, als Patronenfüllstoff eine Rolle. Letzteres übertrifft die vorgenannten Kohlenstoffträger hinsichtlich des beim Tränken mit flüssiger Luft aufgenommenen Energiebetrages.



Archivo
Nacional
de Chile

Für die Verwendung der **Kohlenstoffträger** ist neben ihrer **chemischen Zusammensetzung**, die genau zu ermitteln ist, die **Saugfähigkeit** von ausschlaggebender Bedeutung. Aus diesem Grunde ist die Anwendung der Kohlenstoffträger in Pulverform Vorbedingung. Die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen ergibt sich aus der Elementaranalyse. Nach Lisse¹⁾ enthält z. B. das Carben 91,74 % C, 6,68 % H, 0,17 % S, 0,12 % H₂O, 0,80 % O, 0,49 % Asche.

Die Saugfähigkeit kann durch Tränken mit Wasser und Feststellung der Gewichtszunahme, die Korngröße durch Absieben bzw. mikroskopisch ermittelt werden.

Naphthalin und Öle können durch Extraktion entfernt werden, **Kieselgur** bleibt beim Veraschen zurück. Zur Prüfung der unlöslichen Kohlenstoffträger bedient man sich am zweckmäßigsten des Mikroskops.

Von den **Patronenhülsen** wird neben einer ausreichenden Festigkeit bei -180° eine gute Durchlässigkeit für flüssigen Sauerstoff verlangt. Nur gewisse langfaserige Papiersorten haben diese Eigenschaften gleichzeitig. Es werden deshalb auch Doppelhülsen verwendet, von denen die innere (dickere) ein besonders hergestelltes lockeres Gefüge hat und daher gut aufsaugt und isoliert, während die äußere Schutzhülle der Patrone die nötige Festigkeit verleiht.

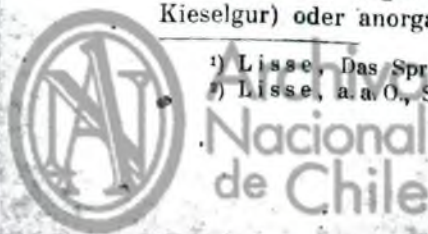
Der Wert der **flüssigen Luft** hängt naturgemäß von ihrem **Sauerstoffgehalt** ab, den man am besten auf gasanalytischem Wege durch Absorption mit Kupferspänen neben Ammoniak und Ammonchlorid, alkalischer Pyrogallol- oder Natriumhydrosulfidlösung, weißem Phosphor usw. ermittelt. Es kann dafür aber auch eine besondere Meßeinrichtung („Meßscheide“) verwendet werden²⁾, bei welcher ein mit einem Ableseinstrument durch ein Kabel verbundenes Widerstandsthermometer direkt in das Transportgefäß eingeführt und die Temperatur der flüssigen Luft gemessen wird. Der Apparat gestattet, den Sauerstoffgehalt der flüssigen Luft am Meßinstrument unmittelbar in Prozenten abzulesen.

3. Explosionsprodukte

Die bei der Explosion hinterbleibenden Rückstände können aus festen und gasförmigen Stoffen bestehen. Feste Rückstände entstehen in der Regel bei Anwesenheit indifferenten Stoffe (z. B. Kieselgur) oder anorganischer Zusätze im Sprengstoff. Die Zusam-

¹⁾ Lisse, Das Sprengluftverfahren, Berlin 1924, S. 33.

²⁾ Lisse, a. a. O., S. 13.



mensetzung der gasförmigen Explosionsprodukte hängt von der Art des Sprengstoffs und den Explosionsbedingungen ab. An Gasen, die fast stets in den Schwaden vertreten sind, sind Wasserdampf, Kohlendioxyd und Stickstoff zu nennen, denen bei unvollständiger Explosion Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan in mehr oder weniger großen Mengen, mitunter auch Stickoxyde, Schwefelwasserstoff und Ammoniak beigemengt sind. Bei Sauerstoffüberschuß des Sprengstoffs ist auch Sauerstoff in den Verbrennungsprodukten enthalten; im allgemeinen ist jedoch die Zusammensetzung des Sprengstoffs so berechnet, daß „Sauerstoffgleichheit“ besteht.

Die Zusammensetzung der gasförmigen Bestandteile der Explosionsprodukte ermittelt man nach den üblichen gasanalytischen Methoden [z. B. Kohlendioxyd durch Absorption mit Kalilauge, Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol, Kohlenoxyd mit ammoniakalischem Kupferchlorür, Methan und Wasserstoff durch Verbrennen unter Messung der Volumkontraktion und der gebildeten Kohlen-säure (aus dem Methan) durch Absorption mit Kalilauge].

Die Analyse der festen Explosionsrückstände ergibt sich aus der Natur der Sprengstoffbestandteile.

Zur Berechnung der „Sauerstoffgleichheit“ haben Taylor und Rinkenbach¹⁾ eine Tabelle angegeben, in der der „verfügbare Sauerstoff“ einer Reihe von Sprengstoffen und Sprengstoffbestandteilen angegeben ist (s. Anhang).

III. Zündmittel

Unter die Gruppe der Zündmittel sind solche Sprengstoffe oder Sprengstoffgemische zu rechnen, die unmittelbar durch mechanische oder Wärmeeinwirkung zur Explosion kommen und dadurch die Explosion anderer Sprengstoffe einzuleiten vermögen. Bei der Verwendung der **Zündsätze**, die zur Zündung von Schießmitteln dienen, ist die bei der Schlag- oder Reibungszündung auftretende Stichflamme ausschlaggebend für die Wirksamkeit, während die **Knallsätze**, die vornehmlich als Sprengkapselsätze zur Detonationseinleitung der Sprengmittel Anwendung finden, durch den bei ihrer Zündung auftretenden Gasdruck und ihre Brisanz wirken. Als Zündmittel für **Zündschnüre** kommen einerseits flammengebende Gemische (Schwarzpulver) und andererseits detonierende Sprengstoffe für die sogenannten „detonierenden Zündschnüre“ (Trinitrotoluol, Knallquecksilber, Pentaerythrittrinitrat usw.) in Frage.

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 103 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

Während die Zündsätze meist aus Mischungen bestehen, sind die Knallsätze einheitlicher Natur. Für die Verwendung der Zündmittel ist eine große Lagerbeständigkeit Vorbedingung; Stoffe, die chemisch aufeinander einwirken können, sind auszuschließen.

Die wichtigsten Bestandteile der Zündmittel sind, wenn es sich um Detonationsübertragung oder mechanische Zündung handelt, das Knallquecksilber und das Bleiazid; daneben spielen neuerdings einige andere Sprengstoffe, wie Bleitritinitroresorzinat, Tetrazen usw. eine Rolle. Zur Verstärkung der Flammenwirkung werden den Zündsätzen für Zündhütchen Kaliumchlorat und Schwefelantimon, zur Erhöhung der Empfindlichkeit Glaspulver oder neuerdings auch Calciumsilizid zugesetzt. Für „rostfreie“ Zündhütchen verwendet man statt Kaliumchlorat Bariumnitrat. Als Bindemittel dienen Gummi arabicum, Kolophonium oder Schellack. Häufig werden den Zündmitteln auch kleine Mengen Per- und Dioxyde, Chromate, Carbonate, Rhodanide, Nitrozellulose und auch Nitroverbindungen beigemischt. Bei einfacher Feuerübertragung dient meist Schwarzpulver als Zündstoff.

Ausgangsstoffe

Die chemische Prüfung der meisten Ausgangsstoffe für Zündmittel ist bereits oben besprochen, oder wird noch bei den Feuerwerkssätzen oder Zündhölzern behandelt werden.

Als Rohstoffe für die Gewinnung des Knallquecksilbers kommen Quecksilber, Salpetersäure und Alkohol, für Bleiazid Natriumazid und Bleiazetat bzw. Bleinitrat, als Zusatzstoffe für Zündsätze daneben die oben erwähnten Stoffe in Betracht.

Quecksilber, Hg. At.-Gew. 200,6

Eigenschaften. Quecksilber stellt ein silberweißes, flüssiges Metall vom spez. Gew. 13,59 dar. Der Schmelzpunkt liegt bei $-38,87^{\circ}$, der Siedepunkt bei $357,3^{\circ}$ C. Schon bei 0° ist Quecksilber etwas flüchtig. Erhitzt, oxydiert es sich langsam zum Oxyd, das bei höherer Temperatur wieder in Metall und Sauerstoff zerfällt. Quecksilber löst sich in Salpetersäure, sowie in der Hitze in konz. Schwefelsäure auf, Salzsäure löst das Metall nicht. Mit den meisten Metallen bildet es teils flüssige, teils feste Legierungen, die Amalgame.

Anforderungen. Für die Zwecke der Knallquecksilberherstellung kommt nur reines Metall in Betracht, das sehr wenig mechanische Verunreinigungen enthalten darf. Diese sollen durch Wasser leicht entfernbar sein. Das Metall darf nicht von einer

Schmutzhaut überzogen sein, sondern muß eine glänzende Oberfläche besitzen, die auch bei längerem Stehen an der Luft erhalten bleiben soll. Fremdmetalle dürfen nicht über 0,1 % vorhanden sein.

Untersuchg. Reinheitsprüfung. Nach Merck¹⁾ muß Quecksilber in Salpetersäure vollständig löslich sein. Ferner soll Quecksilber (5 g) mit 5 cm³ Wasser und 4,5 g Natriumthiosulfat im Reagenzglas 1 Min. lang gekocht, seinen Glanz nicht verlieren und höchstens einen schwach gelblichen Stich annehmen.

Eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis fremder Metalle im Quecksilber gibt Gore²⁾ an. Diese Methode beruht auf der Potentialmessung des zu prüfenden Metalls gegen absolut reines Quecksilber unter verd. Säure oder Kochsalzlösung.

Rückstand. Zur Prüfung auf Fremdmetalle verdampft man 20 g Quecksilber in einer Porzellanschale mit flachem Boden, wobei nicht mehr als 20 mg Rückstand (0,1 %) hinterbleiben sollen.

Fremdmetalle. Die Bestimmung und Trennung der das käufliche Quecksilber verunreinigenden Metalle ist sehr umständlich.

Nach Fresenius³⁾ löst man 100 g Quecksilber in reiner Salpetersäure und erhitzt nach der Lösung noch längere Zeit. Der unlösliche Rückstand, der Zinn- und Antimonoxyd, sowie Gold enthalten kann, wird abfiltriert. Die erhaltene Quecksilbernitratlösung wird mit konz. Schwefelsäure abgedampft und die überschüssige Salpetersäure vertrieben. Darauf wird mit Wasser verdünnt und in eine 3—4-Literflasche gespült, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt, weiterhin gelbes Schwefelammonium zugegeben und 24 Stunden auf dem Wasserbad digeriert. Im Filtrat werden durch Ansäuern Antimon, Zinn und Arsen neben Schwefel, der durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff wieder entfernt wird, abgeschieden. Den auf dem Filter verbliebenen Sulfidniederschlag löst man in Salpetersäure 1,2 unter Zusatz von 1 g Ammonnitrat, kocht eine Stunde, filtriert und vertreibt wie vorher die Salpetersäure mit Schwefelsäure. Eventuell vorhandenes Blei wird nach Wasser- und Alkoholzusatz als Sulfat abgeschieden und filtriert. Das Filtrat des Bleisulfats wird, um den Alkohol zu vertreiben, gekocht und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der ausfallende Niederschlag kann aus Wismut-, Kupfer- und Cadmiumsulfid bestehen. Das Filtrat dieses Niederschlages wird schließlich mit Schwefelammonium,

¹⁾ Merck, Prüfung der chem. Reagenzien auf Reinheit, S. 309, Darmstadt 1922.

²⁾ Chem. News 61, 40 (1890).

³⁾ Z. anal. Chem. 2, 343 (1863).



Archivo
Nacional
de Chile

Ammoniak und Chlorammonium versetzt, wobei eventuell vorhandenes Zink und Eisen nach 24 stündigem Stehen ausfallen.

Nachweis. Über den Nachweis kleiner Mengen Quecksilber ist unter Nitrozellulose eingehend berichtet worden (s. S. 191 ff.).

Salpetersäure

Über die Untersuchung der zur Knallquecksilberdarstellung dienenden Salpetersäure vgl. S. 87 ff. Die Säure soll insbesondere rein und farblos sein und mindestens 62 % HNO_3 enthalten. Verdampfungsrückstand soll nicht über 0,05 %, Schwefelsäure nicht, Chlorwasserstoff und Eisen nur in Spuren vorhanden sein.

Über die Untersuchung von **Alkohol** ist unter Schießmitteln eingehend berichtet worden.

Natriumazid, NaN_3 . Mol.-Gew. 65,03

Das zur Gewinnung des Bleiazids dienende Natriumazid wird aus Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Natriumäthylat oder aus Hydrazinsulfat und Natriumhydroxyd durch Einwirkung von Alkohol und Amylnitrit nach Stollé hergestellt.

Eigenschaften. Das Natriumazid stellt ein weißes bis gelbliches, nicht hygroskopisches Salz von der Dichte 1,846 (bei 20°) dar. In 100 T. Wasser lösen sich bei 15,2° 40,7 T., in 100 g absolutem Alkohol bei 0° 0,22 g, bei 16° 0,3153 g Azid, in Äther ist Natriumazid unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Beim Erhitzen auf der Metallplatte schmilzt es nicht, bleibt bis 350° ohne Veränderung und verpufft bei hoher Temperatur.

Nach Tiede beginnt die Zersetzung bereits bei 330°. Im Vakuum erhitzt, zerfällt das Azid in Natrium und Stickstoff.

Anforderungen. Das für die Bleiaziddarstellung verwendete Natriumazid soll einen Reinheitsgehalt von mindestens 99 % haben, der Gehalt an freiem Natriumhydroxyd soll 0,3 % nicht übersteigen.

Untersuchung. Natriumgehalt. Die Bestimmung des Natriums erfolgt durch Behandeln mit Schwefelsäure als Sulfat. Man darf dabei nach Curtius und Rissom¹⁾ nicht unmittelbar im Platintiegel mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad eindampfen, sondern muß die Substanz zunächst mit sehr verd. Säure unter häufiger Erneuerung des Wassers längere Zeit digerieren und dann erst vollständig eindampfen.

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 58, 268 (1898).

Stickstoffgehalt. Für die Bestimmung des Azidstickstoffs sind eine große Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden. Die Bestimmung kann auf trockenem und nassem Wege vorgenommen werden.

a) Bestimmung auf trockenem Wege

Die Bestimmung des Azidstickstoffs im Natriumazid kann ohne Gefahr nach der Methode von Dumas durch Erhitzen mit Kupferoxyd oder Bleichromat vorgenommen werden.

b) Bestimmung auf nassem Wege

Die Bestimmung des Azidstickstoffs auf nassem Wege kann nach Curtius und Rissom sowie auch nach Reith und Bouwman¹⁾ durch Erhitzen des Natriumazids mit Schwefelsäure erfolgen, wobei der Stickstoffwasserstoff ausgetrieben und in einer gemessenen Menge kohlenstofffreier n/10-Kali- oder Barytlauge aufgefangen wird. Durch Zurücktitrieren mit n/10-Schwefelsäure oder -Salzsäure stellt man die Menge unverbrauchter Lauge fest.

Man bringt etwa 0,5 g der abgewogenen Substanz mittels eines langen Trichterrohres auf den Boden eines Fraktionierkolbens von 300 cm³ Inhalt, der einerseits mit einem Tropftrichter und andererseits mit einem langen Kühler verbunden ist, der in eine mit einer abgemessenen, überschüssigen Menge von 0,1 n-Kalilauge beschickte Vorlage mündet. Aus dem Tropftrichter läßt man etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure, mit 150 cm³ Wasser verdünnt, zufließen und füllt hierauf den Trichter mit 50 cm³ Wasser auf. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis noch etwa 50 cm³ Flüssigkeit als Rückstand vorhanden sind. Dann läßt man von neuem 50 cm³ Wasser aus dem Trichter zufließen und destilliert nochmals bis auf 50 cm³ ab. Der Inhalt der Vorlage wird nun unter Zusatz von Phenolphthalein mit n/10-Salzsäure zurücktitriert.

Nach Feigl und Chargaff²⁾ kann man auch den Stickstoffwasserstoff mit Wasserdampf übertreiben.

West³⁾ hat die Methode vereinfacht. Er treibt den Stickstoffwasserstoff aus dem Azid mit einem gemessenen Überschuß n/10-Schwefelsäure durch Kochen aus und titriert die unverbrauchte Schwefelsäure mit n/10-Lauge, Phenolphthalein als Indikator, zurück.

Nach Dennis⁴⁾ löst man das Azid in einem großen Überschuß von Wasser, säuert mit Schwefelsäure schwach an und verdünnt die

¹⁾ Pharm. Weekbl. 67, 475 (1930).

²⁾ Z. anal. Chem. 74, 379 (1928).

³⁾ J. chem. soc. 77, 705 (1900).

⁴⁾ J. am. chem. soc. 18, 947 (1896).



Archivo
Nacional
de Chile

Lösung auf ein bekanntes Volumen. In einem aliquoten Teil fällt man den Stickstoffwasserstoff mit Silbernitrat, sammelt das ausgefallene Silberazid auf einem gehärteten Filter, wäscht mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Silberreaktion und löst den Niederschlag auf dem Filter mit heißer Salpetersäure. Aus dieser Lösung fällt man das Silber mit Salzsäure und wägt als Chlorsilber. Da nach Dennis und Isham¹⁾ Silberazid in freier Salpetersäure löslich ist, auch wenn letztere in sehr kleinen Mengen zugegen ist, muß auf Abwesenheit dieser Säure bzw. ihrer Salze in der ursprünglichen Azidlösung und in der Schwefelsäure geachtet werden.

Thiele²⁾ fällt aus einer essigsauren Lösung des Azids mit Silbernitrat Silberazid aus, filtriert ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und titriert, wie bei der Chlorbestimmung, mit n/10-Rhodan-ammoniumlösung, Ferriammoniumsulfat als Indikator, bis zur bleibenden Rötung.

Gleichfalls auf argentometrischem Wege ermittelt Majrich³⁾ den Azidstickstoff: Zu einer n/10-Alkali-azidlösung wird in der Hitze etwas Kaliumchromat zugegeben und mit n/10-Silbernitratlösung bis zur schwachen Rotfärbung titriert. Die Genauigkeit dieser Methode soll mindestens 0,2 % betragen.

Auf gasvolumetrischem Wege kann der Azidstickstoff nach einer eigenartigen von Raschig⁴⁾ aufgefundenen Reaktion bestimmt werden. Diese beruht auf der oxydierenden Wirkung von Jod, das in Gegenwart von Thiosulfat oder Sulfid den Azidstickstoff zu elementarem Stickstoff oxydiert.

Die Bestimmung wird nach Versuchen von Metz am besten in einem besonderen von Kempf konstruierten Apparat⁵⁾ (Abb. 31 u. 32) durchgeführt, der aus einer 50 cm³ fassenden, mit Dreiweghahn versehenen Meßbürette besteht, die einerseits mit einem Niveauröhr und andererseits durch ein aufgeschliffenes, zweimal rechtwinklig gebogenes Kapillarrohr mit einem weithalsigen Fläschchen in Verbindung steht. Um die Zersetzungsflüssigkeit in das Reaktionsfläschchen einfließen lassen zu können, ohne daß sich dabei infolge der Gasverdrängung der für die eigentliche Gasentwicklung zur Verfügung stehende Raum in der Bürette verringert, ist ein zylindrischer Tropftrichter seitlich angeordnet (Abb. 32). Sein Stiel führt von außen direkt auf den Boden des Fläschchens, sein Oberteil kann durch ein

¹⁾ J. am. chem. soc. 29, 18 (1907).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 2681 (1908).

³⁾ Chemnický obzor 5, 3 (1930).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 32, 1203 (1908); Ber. deutsch. chem. Ges. 48, 2088 (1915).

⁵⁾ Der Apparat kann von W. Herbig, Berlin NW 40, Paulstraße 18, bezogen werden.

S-förmig gekrümmtes Rohr R, das mit einem Loch in der Schliffkappe des Fläschchens kommuniziert, mit diesem verbunden werden. Als Sperrflüssigkeit dient mit Stickstoff gesättigtes Wasser oder 50%ige Kalilauge.

Es empfiehlt sich, das Azid in fester Form neben festem Thiosulfat (0,1 g auf 0,07 g Natriumazid) und 1 g Natriumazetat anzuwenden und 10 cm³ n-Jodlösung zufließen zu lassen. Arbeitet man in sehr verdünnter wäßriger Lösung, so verläuft die Umsetzung nicht quantitativ, wie Sommer und Pincas¹⁾ und Metz feststellen

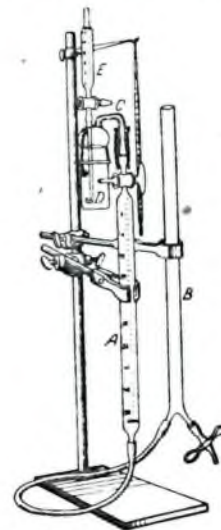


Abb. 31. Apparat zur gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung in Aziden

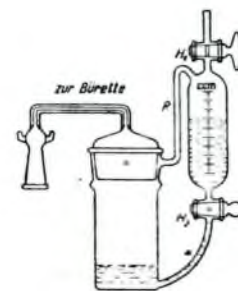


Abb. 32. Zersetzungsgefäß zum Stickstoffbestimmungsapparat

konnten. Auch bei Weglassung des Natriumazetats findet man zu wenig Stickstoff, da sich bei der Oxydation des Azids durch Jod bei Anwesenheit von Thiosulfat freie Schwefelsäure bildet, die eine quantitative Umwandlung verhindert. Es sei noch erwähnt, daß nach Metz²⁾ auch andere Schwefelverbindungen, z. B. Tri-, Tetra- und Pentathionate, wie auch unlösliche Sulfide usw. die gleichen katalytischen Wirkungen wie Thiosulfat zeigen.

Copeman³⁾ gibt eine Modifikation des Raschigschen Verfahrens an, indem er die wäßrige Azidlösung abwechselnd mit n/10-

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 48, 1963 (1915).

²⁾ Z. anal. Chem. 76, 347 (1929).

³⁾ J. South African Chem. Inst. 1927, S. 18.



Archivo
Nacional
de Chile

Jod- und $n/10$ -Thiosulfatlösung titriert. Diese Methode gibt jedoch infolge teilweiser Oxydation der Schwefelverbindungen zu Sulfat zu hohe Werte.

Feigl und Chargaff verwenden an Stelle von Thiosulfat Schwefelkohlenstoff als Katalysator und gestalten die Methode zu einer maßanalytischen um:

In einem Kolben von 500 cm³ Inhalt läßt man 0,5 cm³ Schwefelkohlenstoff und 6 bis 8 cm³ reinstes Azeton und dann einen mäßigen Überschuß von $n/10$ -Jodlösung einfließen. Hierauf wird ein bestimmtes Volumen der zu analysierenden Azidlösung eingetragen. Beim Umschütteln erfolgt stürmische Stickstoffentwicklung. Wenn die Gasentwicklung beendet ist (nach 5 bis 10 Min.), wird mit 250 cm³ Wasser verdünnt und der Jodüberschuß mit $n/10$ -Arsenigsäurelösung zurücktitriert.

Statt Jod und Thiosulfat verwenden Sommer und Pincas zur Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure eine wäßrige Ceriammoniumnitratlösung, die in neutraler und saurer, auch verdünnter Lösung den Azidstickstoff quantitativ zu elementarem Stickstoff oxydiert. Die Bestimmung kann im Wagner-Knopfschen Azotometer, sowie ebenfalls in dem oben angegebenen Apparat vorgenommen werden.

Copeman beschreibt dazu ein besonderes Anhängeläschen.

Bei den vorgenannten gasvolumetrischen Methoden ist auf absolute Temperaturkonstanz beim Ablesen vor und nach dem Versuch zu achten. Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\frac{V(b-f) \cdot 0,001251 \cdot 100}{760(1+0,00367t) \cdot 0,042} = \% \text{NaN}_3,$$

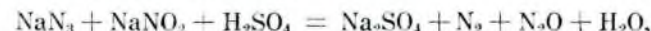
wobei V = das beim Barometerstand b und der Temperatur t gemessene Stickstoffvolumen, f = die Wasserdampfspannung (bei Messung über Wasser) bei der Temperatur t , 0,001251 = das Gewicht 1 cm³ trockenen Stickstoffs in g bei 0° und 760 mm, $(1+0,00367t) = \frac{273}{273+t}$ = Temperaturkorrektur für Gasausdehnung, 0,042 = die von 0,06503 g Natriumazid (Einwage) bei Normalverhältnissen abgegebene Stickstoffmenge in g bedeuten.

Die Oxydation des Azidstickstoffs durch Cerisalze liegt auch der maßanalytischen Methode von Martin¹⁾ zugrunde. Sie wird so durchgeführt, daß man auf die Azidlösung einen Überschuß von Cerisulfatlösung einwirken läßt und das von dem Überschuß aus Jodkalium in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Um

¹⁾ J. am. chem. soc. 49, 2133 (1927).

den Sauerstofffehler auszuschalten, wird das Reaktionsgefäß mit Kohlensäure oder Stickstoff ausgespült; mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit der Stickstoffwasserstoffsäure benutzt man eine Flasche mit eingeschlipfem Stopfen, in die die saure Cersalzlösung schnell hineingegeben wird. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln ist die Methode auf 0,1 % genau.

Schließlich geben Gleu und Roell¹⁾ eine azidimetrische Bestimmungsmethode an, die in der Weise vorgenommen wird, daß man die Natriumazidlösung mit Natriumnitrit im Überschuß versetzt, das gegen Phenolphthalein neutrale Gemisch in überschüssige $n/10$ -Schwefelsäure fließen läßt und nach kurzem Umschütteln den Überschuß an Säure mit $n/10$ -Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Die Umsetzung erfolgt nach der folgenden Gleichung:



d. h. es verschwinden immer 2 Säureäquivalente auf 1 Molekül Stickstoffwasserstoffsäure. Die mit dieser Methode erhaltenen Werte stimmten innerhalb von 1 % mit den theoretischen überein. Die Methode empfiehlt sich besonders dann, wenn neben dem Azid von vornherein schon Nitrit vorhanden ist.

Reith und Bouwman (a. a. O.) benutzen ebenfalls die Umsetzung mit Natriumnitrit zur titrimetrischen Azidbestimmung: Man versetzt 5 cm³ der Azidlösung (150 bis 200 mg HN₃) mit 20 cm³ Ferrichloridlösung und 10 cm³ 4-n-Schwefelsäure und titriert mit einer 1 %igen Natriumnitritlösung bis zum Umschlag der roten Farbe (undissoziiertes Ferriazid) in eine Gelbfärbung (Farbe des Ferrichlorids).

Gehalt an freiem Alkali. Die Bestimmung des Gehaltes an freiem Alkali wird durch Lösen einer Probe von 0,5 bis 0,6 g Substanz in 50 cm³ Wasser und Titrieren mit $n/5$ -Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator vorgenommen.

Nachweis. Zum Nachweis der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze kann die sehr empfindliche Reaktion mit Jod und Thiosulfat dienen, wobei, wenn es sich um sehr kleine Mengen Azid handelt, die Stickstoffentwicklung unter dem Mikroskop festgestellt werden kann. Ferner ist die Rotfärbung mit Ferrisalzen nach Curtius und Rissom, wie Versuche von Dennis und Browne²⁾ ergaben, sehr empfindlich (1 : 100 000 T. Wasser), wenn man einen Überschuß an Ferrisalz anwendet.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 179, 235 (1929).

²⁾ J. am. chem. soc. 26, 603 (1904).



Archivo
Nacional
de Chile

Bleiazetat, essigsäures Blei, Bleizucker, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Mol.-Gew. 379,32

Eigenschaften. Das Bleiazetat kommt in Form von großen, an der Luft verwitternden Kristallen in den Handel. Die Dichte ist 2,50, der Schmelzpunkt liegt bei 75°. Das wasserfreie Salz schmilzt gegen 280°. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Essigsäure, Kohlensäure und Azeton unter Hinterlassung von pyrophorem Blei. In 100 g Wasser von 25° lösen sich 50 g, von 40° 100 g und von 100° 200 g Salz, in Alkohol von 25° lösen sich 3,3 g, von 100° 100 g Salz/100 g Lösungsmittel, in Glycerin von 15° 20 g/100 g Lösungsmittel. Die wäßrige Lösung bläut Lackmuspapier.

Reinheitsprüfung. Das zur Bleiazidherstellung verwendete Bleiazetat soll möglichst frei von Fremdmetallen, insbesondere Kupfer sein. Man prüft qualitativ durch Fällen einer Lösung von 1 g Bleiazetat in 5 cm³ ausgekochtem Wasser, die im übrigen klar oder höchstens schwach opalisierend sein soll, mit 10 cm³ verd. Schwefelsäure. Das Filtrat soll sich beim Übersättigen mit Ammoniak nicht blau färben (Kupfer) und keinen rotgelben Niederschlag geben (Eisen).

Gehaltsbestimmung. Nach Merck¹⁾ löst man 5 g Bleiazetat in 100 cm³ ausgekochtem Wasser. 10 cm³ dieser Lösung versetzt man im Meßkolben von 200 cm³ Inhalt mit 50 cm³ n/10-Oxalsäurelösung, schüttelt 5 Min. um, füllt mit Wasser auf und filtriert. 100 cm³ des Filtrats versetzt man mit 10 cm³ Schwefelsäure (1,84) und titriert den Überschuß an Oxalsäure bei 80° mit n/10-Kaliumpermanganatlösung zurück.

1 cm³ n/10-Oxalsäurelösung = 0,018 965 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Gewichtsanalytisch kann das Blei als Sulfat bestimmt werden, indem man die wäßrige Lösung des Azetats mit überschüssiger verd. Schwefelsäure und hierauf mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, nach einigen Stunden filtriert, zunächst mit schwefelsäurehaltigem, dann mit reinem Alkohol auswäscht, bei 100° trocknet und auf dem Teclubrenner glüht.

Auch auf elektrolytischem Wege läßt sich das Blei, und zwar in salpetersaurer Lösung, als Bleidioxid abscheiden.

Ein Kupfergehalt kann elektrolytisch festgestellt werden.

Das **Bleinitrat** für die Azidherstellung soll von rein weißer Farbe sein und nach dem Trocknen bei 80° einen Reinheitsgehalt von mindestens 99 % haben. Über die Untersuchung s. S. 371/72.

¹⁾ E. Merck, Prüfung der chem. Reagenzien auf Reinheit. Darmstadt, 1922, S. 58.

Antimontrisulfid, Schwefelantimon, Stibnit,
Grauspießglanz, Sb_2S_3 . Mol.-Gew. 339,8

Das den Zündsätzen zum Zwecke der Verstärkung der Zündflamme beigemengte Schwefelantimon findet sich in der Natur als Grauspießglanz und wird auch auf künstlichem Wege gewonnen. Infolge seiner großen Härte kann es das dem Zündsatz zur Erhöhung der Empfindlichkeit beigemischte Glaspulver teilweise oder ganz ersetzen.

Der Grauspießglanz kommt in Form von hexagonalen, flachprismatischen Nadeln mit geschärften Kanten und spitzem Ende vor. Das spez. Gew. beträgt 4,62, der Schmelzpunkt 546° C. Schwefelantimon löst sich nicht in Wasser; in Alkalien, Alkalisulfiden und Salzsäure ist es dagegen löslich. Für die Zündhütchenfabrikation ist in Deutschland künstliches Antimontrisulfid verboten.

Anforderungen. Das Schwefelantimon wird in der Regel in Stücken bezogen und soll von blaugrauer Farbe, metallisch glänzend, sehr spröde und von strahligem Gefüge sein. Graphit, Quarz usw. sollen nicht vorhanden, in Königswasser dürfen höchstens 0,5 % unlöslich sein. Für Schwefelantimon zu Feuerwerkssätzen kann die Grenze für unlösliche Bestandteile auf 2 bis 3 % erhöht werden. Feuchtigkeit soll nicht mehr als 0,2 % enthalten sein, Arsen- und Eisenverbindungen sowie freie Säure (Schwefelsäure) sollen fehlen.

Nach Cushman¹⁾ genügt für die Verwendung in Zündern auch ein 80 %iges Schwefelantimon, das noch etwa 18 % Antimontrioxyd enthält. Sulfide von Blei und Eisen als Verunreinigungen des Schwefelantimons sind nach seiner Ansicht unschädlich.

Qualitative Untersuchung

Die Prüfung auf freie Säure wird in der wäßrigen Aufschlammung mit blauem Lackmuspapier vorgenommen; eine Rötung darf nicht eintreten.

Prüfung auf Blei, Kupfer, Arsen. Die durch Erwärmen von 1 g Schwefelantimon mit 10 g Salzsäure hergestellte Lösung wird zu gleichen Teilen in zwei Reagenzgläser filtriert. Die eine Hälfte der Lösung wird nach Zugabe von etwas verd. Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt. Es darf hierbei nur eine schwache Trübung, keinesfalls ein weißer kristallinischer Niederschlag entstehen. Wird die so gewonnene Flüssigkeit darauf mit 5 g Ammoniak versetzt und filtriert, so darf sie eine schwach bläuliche,

¹⁾ J. ind. eng. chem. 10, 376 (1918).



Archivo
Nacional
de Chile

aber keine stark blaue Färbung zeigen. Die zweite Hälfte der Lösung wird mit 1 g Salzsäure vermischt, der Mischung 0,5 g Zinnchlorür zugesetzt und erwärmt. Hierbei ist eine schwache, aber keine starke Bräunung zulässig.

Quantitative Untersuchung

Feuchtigkeit. Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes wird durch mehrtägiges Trocknen einer Probe von 5 g über konz. Schwefelsäure im Vakuum ermittelt. Trocknet man bei 100°, so genügt eine Trockendauer von 5 Stunden. Die Temperatur darf indessen nicht über 100° ansteigen.

Unlöslicher Rückstand. Den unlöslichen Rückstand ermittelt man durch Erwärmen von 1 bis 2 g Schwefelantimon mit Königswasser. Da beim Verdünnen leicht Antimonoxychlorid ausfällt, verwendet man zum Filtrieren zweckmäßig Jenaer Glasfiltergeräte und wäscht zuerst mehrmals mit Königswasser, dann mit Salzsäure und schließlich mit Wasser nach.

Blei und Eisen. Cushman bestimmt Blei und Eisen auf folgende Weise: 5 g der Probe werden mit 60 cm³ Salpetersäure 1,4 behandelt und eingedampft, dann gibt man 5 cm³ konz. Salpetersäure zu, verdünnt auf 100 cm³ und filtriert. Im Filtrat fällt man das Blei durch Zugabe von 10 cm³ Schwefelsäure (1 : 1) und erwärmt bis zum Entweichen weißer Dämpfe. Nach dem Erkalten fügt man Wasser zu, filtriert das ausgeschiedene Bleisulfat durch einen Goochtiiegel und trocknet bei 250°. Zu dem Filtrat des Bleiniederschlages gibt man 3 g Chlorammonium, erhitzt zum Kochen und fällt das Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd aus. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammoniak. Schließlich löst man in 20 cm³ Schwefelsäure, gibt 1 g Zink hinzu und titriert nach der Auflösung mit n/30-Kaliumpermanganat.

Arsen. Zur quantitativen Trennung des Arsens von Antimon bedient man sich in der Regel der Flüchtigkeit des Arsenrichlorids im Gegensatz zu Antimonrichlorid. Man destilliert die Lösung des Chlorids mit rauchender Salzsäure unter Zusatz von etwas Hydrazinsulfat und Bromkalium und bestimmt das Arsen in der Vorlage entweder titrimetrisch mit Kaliumbromatlösung oder gewichtsanalytisch als Magnesiumammoniumarseniat. Einen zweckmäßigen Destillationsaufsatz, der das Mitübergehen von Antimonchlorid hierbei sicher verhindert, haben Hahn und Wolf¹⁾ beschrieben. Järvinen²⁾

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 1858 (1924).

²⁾ Z. anal. Chem. 62, 184 (1922).

destilliert das Arsen unter Zusatz von Kaliumbromid und Natriumsulfid über. Zintl und Wattenberg¹⁾ sowie Rathsburg²⁾ benutzen zur Trennung von Arsen und Antimon die potentiometrische Maßanalyse. Erstere bestimmen Arsen + Antimon mit Bromat und dann das Antimon allein, nachdem es unter potentiometrischer Kontrolle mit Titan-3-chlorid reduziert wurde, letzterer titriert zunächst das Antimon mit Cerisulfatlösung und dann das Arsen durch Weiter-titrieren mit Kaliumbromatlösung oder mit Cerisalz-lösung bis zum Auftreten des Potentialsprunges.

Freier Schwefel. Nach Hutin³⁾ bestimmt man den freien Schwefel im Schwefelantimon durch 6- bis 8 stündiges Extrahieren oder Auskochen mit Azeton und Verdunsten. McNabb und Wagner⁴⁾ verwenden Tetrachlorkohlenstoff als Extraktionsmittel.

Sulfidschwefel. Zur Ermittlung des Sulfidschwefelgehaltes wird nach v. Bacho⁵⁾ das Schwefelantimon mit Säure zersetzt, der entweichende Schwefelwasserstoff in 3 bis 4 %iger Kali- oder Natronlauge aufgefangen und darin jodometrisch bestimmt.

McNabb und Wagner leiten den aus 0,2 bis 0,25 g Schwefelantimon entwickelten Schwefelwasserstoff durch ammoniakalische Cadmiumlösung. Das ausgeschiedene Cadmiumsulfid wird filtriert, gewaschen und, in Wasser aufgeschlämmt, in Gegenwart von 50 cm³ n/10-Jodlösung mit 40 cm³ Salzsäure zersetzt. Der Überschuß an Jod wird mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Sulfatschwefel. Die Bestimmung der löslichen Sulfate kann so vorgenommen werden, daß man 10 g Schwefelantimon mit 100 cm³ Wasser kurze Zeit kocht und das angesäuerte Filtrat mit Bariumchlorid fällt.

Gesamtschwefel. In den meisten Fällen wird die Bestimmung des Sulfidschwefels der des Gesamtschwefels vorzuziehen sein. Dieser kann auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Kalium-Natriumkarbonat und Kaliumnitrat oder nach Hintz⁶⁾ in einer Lösung des Sulfids in geschmolzenem Kaliumhydroxyd durch den elektrischen Strom oxydiert, oder auf nassem Wege nach Cushman durch Oxydation einer Probe von 0,5 g mit einer Mischung aus 1 cm³ Wasser, 9 cm³ Eisessig und 6 cm³ Brom bestimmt werden. Nach Verdunsten und Aufnehmen mit Salzsäure wird bei der letzteren Methode das

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 472 (1923).

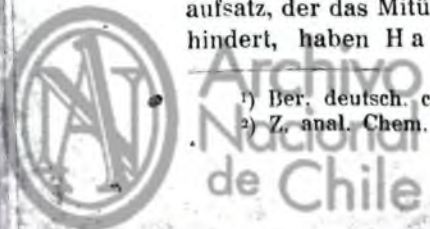
²⁾ Ebenda 61, 1664 (1928).

³⁾ Ann. chim. anal. appl. 21, 32 (1916).

⁴⁾ J. ind. eng. chem. anal. edition 1, 32 (1929).

⁵⁾ Monatsh. Chemie 37, 85 (1916).

⁶⁾ Z. anal. Chem. 30, 615 (1891).





Archivo
Nacional
de Chile

Antimon mit Aluminium abgeschieden und im Filtrat die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Antimongehalt. Der Gehalt an Antimon kann nach Cushman durch Lösen von 0,3 g Schwefelantimon in 35 cm³ Salzsäure 1,19 in der Wärme, 20 Minuten langes Erhitzen der Lösung mit je 20 cm³ konz. Salz- und Schwefelsäure und 100 cm³ Wasser, Verdünnen auf 600 cm³ und Titrieren mit n/10-Permanganatlösung nach vorhergegangener Neutralisation mit Soda bestimmt werden.

Mc Nabb und Wagner¹⁾ nehmen die Antimonbestimmung in der nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs mit Salzsäure (s. oben) hinterbliebenen salzsauren Antimontrichloridlösung auf ähnliche Weise vor. Die Lösung wird mit 120 cm³ verd. Schwefelsäure (40 cm³ konz. Säure im Liter) versetzt, rasch abgekühlt und mit n/10-Permanganat bis zur ersten Rötung titriert. (1 cm³ $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄ = 0,006 089 g Sb.) Das gewichtsanalytisch zu bestimmende Eisen ist in Abzug zu bringen.

Taylor und Rinckenbach²⁾ ermitteln den Antimongehalt in einer Lösung von 0,2 g Schwefelantimon in Salzsäure durch Fällen mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung. Der Niederschlag von Antimontrisulfid wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und in einer Porzellanschale mit überschüssigem Schwefelammonium und Ammoniak zum Kochen erhitzt. Nach Zugabe des doppelten Volumens heißes Wassers und kurzem Stehen wird filtriert und der eventuell verbleibende Rückstand gut mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, noch einmal kurz Schwefelwasserstoff durchgeleitet, der ausgefallene Niederschlag von Trisulfid und Schwefel filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Durch Erhitzen auf eine 500° nicht übersteigende Temperatur wird das Sulfid in Antimontrioxyd übergeführt und nach Abkühlen gewogen.

Rupp, Siebler und Brachmann³⁾ bestimmen das Antimon im Grauspießglanz durch Lösen von 0,2 g der Probe in 10 cm³ 15%iger Natronlauge in der Wärme. Nach Filtrieren und Einengen versetzt man mit 25 cm³ 25%iger heißer Salzsäure und erhitzt bis zur Wiederrücklösung der Fällung. Man verdünnt auf 100 cm³, erwärmt auf 80 bis 90°, fügt einen Tropfen Methylorange zu und titriert mit n/10-Kaliumbromat nach Györy⁴⁾ auf Entfärbung (1 cm³ n/10-KBrO₃ = 0,008 50 g Sb₂S₃). In der salzsauren Lösung kann das Antimon nach Lehmann

¹⁾ J. ind. eng. chem. anal. edit. 2, 251 (1930).

²⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 56 (1923).

³⁾ Pharm. Zentralh. 66, 33 (1925).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 32, 415 (1893).

und Lokau¹⁾ auch jodometrisch oder mit Hilfe von Chloramin titriert werden.

Nach Caffin²⁾ gibt die elektrolytische Antimonbestimmung in der cyankalium- bzw. natriumsulfithaltigen Lösung des Sulfids in Schwefelnatrium zu hohe Werte.

Hutin³⁾ gibt eine Schnellmethode zur Prüfung des Schwefelantimons an. Sie beruht auf der Bestimmung der Feuchtigkeit, des freien, Sulfat- und Gesamtschwefels, sowie des Antimons durch Reduktion im Wasserstoffstrom.

Glaspulver

Das den Zündsäzen zur Erhöhung der Empfindlichkeit beigemengte Glaspulver wird in den Fabriken zum Teil durch Zerkleinern von in Stückform angeliefertem Glas hergestellt, zum Teil in Pulverform bezogen. Das Stückglas muß ein Alkalisilikat ohne lebhaften Glanz und starkes Lichtbrechungsvermögen (Bleiglas usw.) sein. Es soll farblos sein und grobe Verschmutzungen nicht enthalten. Zur Prüfung der Alkalität des Glaspulvers übergießt man eine Probe mit heißem destillierten Wasser. Nach höchstens sechsmaligem Übergießen soll das abfließende Wasser rotes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Zur Feststellung der Korngröße nimmt man eine Siebprobe vor.

Schellack

Der als Bindemittel bei der Zündhütchenfabrikation benutzte Schellack wird in ungebleichtem Zustand verwendet und soll aus klaren, durchsichtigen Blättchen von orangegelber Farbe bestehen, hart und spröde sein, eine gute Bindekraft haben und gegen Einwirkung von Feuchtigkeit widerstandsfähig sein. Der Schellack des Handels ist häufig durch Kolophonium verfälscht, dessen Bestimmung ziemlich schwierig ist. Auch Kopale und Kunstharze werden zugesetzt.

Eigenschaften. Die chemische Zusammensetzung des Schellacks ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Als wesentliche Bestandteile sind die eigentliche, wenig erforschte Harzsubstanz und das aus Ceryl und Myricylalkohol und ihren Palmitin-, Öl-, Cerotin- und Melissylsäure-Estern bestehende Schellackwachs zu nennen. Die Schellacke sind in Alkohol bis über 95 % löslich, in Äther nur bis zu 18 %, in

¹⁾ Arch. Pharm. 252, 408 (1914).

²⁾ Mon. scient. [5] 4, I, 148 (1914).

³⁾ Ann. chim. anal. appl. 21, 3 (1916).



Archivo
Nacional
de Chile

Petroläther zu 2 bis 6 %, in Chloroform bis zu 15 %, in Benzol zu 10 bis 20 %. Der Schmelzpunkt liegt bei 115 bis 120° C. Das spez. Gew. beträgt 1,009 bis 1,036, die Säurezahl 40 bis 70 (zumeist 55 und 65), die Verseifungszahl 201 bis 203, die Esterzahl 135 bis 190, die Jodzahl 10 bis 18.

Untersuchung: Unlösliche Bestandteile. 10 g Schellack werden mit 50 cm³ 95 %igem, auf 60° erwärmtem Alkohol behandelt. Spätestens nach 15 Min. muß sämtlicher Schellack ohne Rückstand gelöst sein. Für zu pyrotechnischen Zwecken benutzten Schellack waren früher bei der deutschen Heeresverwaltung noch 3 % alkoholunlösliche Bestandteile zulässig. Ferner sollen 10 g Schellack, mit 100 cm³ kaltem Alkohol behandelt, bei öfterem Umschütteln innerhalb spätestens 1½ Stunden unter Hinterlassung einer flockigen, wachsähnlichen Masse von weniger als 1 g Gewicht gelöst sein ¹⁾.

Feuchtigkeit. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt zunächst durch Trocknen bei niedriger Temperatur, um Schmelzen zu verhüten. Man steigert dann die Temperatur und erhitzt zuletzt auf 95° bis zur Gewichtskonstanz. Die Trocknung kann auch durch 24- bis 48 stündiges Stehenlassen im Vakuum über Schwefelsäure vorgenommen werden.

Asche. Beim Veraschen von 2 bis 3 g Schellack in der Platinschale sollen nicht mehr als 1 % Aschebestandteile zurückbleiben.

Mineralsäure. 5 g Schellack werden nach Wolff ²⁾ in 30 bis 50 cm³ neutralem Alkohol gelöst und mit 300 bis 400 cm³ Wasser verdünnt. Die erhaltene Lösung wird mit Aminoazobenzol versetzt und mit n/10-Natronlauge bis zum Umschlag nach Gelb und dann nach Zugabe von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung titriert.

Kolophonium kann qualitativ durch die Storch-Morawskische Reaktion oder die Halphen-Reaktion, mit der noch 0,1 % Harz bestimmt werden können, nachgewiesen werden. Nach Wolff ³⁾ löst man eine Probe Schellack in etwa 3 cm³ Alkohol, schüttelt die Lösung mit 3 cm³ Petroläther, gibt Wasser zu, kehrt um, läßt absetzen, gießt die Petrolätherschicht ab und schüttelt sie mit einigen Tropfen einer 3 %igen Kupferazetatlösung. Ist Kolophonium vorhanden, dann färbt sich die Petrolätherschicht smaragdgrün.

Kolophonium kann vom Schellack mit Äther oder Benzin getrennt werden. 10 g Schellack werden zweimal mit je 30 g Lösungsmittel, jedesmal 10 Min., gekocht. Der Verlust an Schellack darf nicht mehr als 5 % betragen.

¹⁾ J. B. Centralstelle Neubabelsberg I, 97 (1900).

²⁾ Rev. Fett- u. Harzind. 21, 142 (1914).

³⁾ Kunststoffe 15, 159 (1925).

Empfehlenswerter ist es nach Wolff, den Schellack nacheinander mit Petroläther, Äther und Benzol auszuziehen und die Menge des Benzolextraktes zu bestimmen, die zwischen 4 und 5 % liegen soll.

Nach McIlhiney ¹⁾ löst man 2 g Schellack in 20 cm³ Eisessig unter gelindem Anwärmen, läßt abkühlen und fügt langsam 100 cm³ Petroläther zu. Der Schellack verbleibt in der Säure, während Kolophonium in den Petroläther übergeht. Aus diesem kann es durch Verdunsten gewonnen werden. Die Methode gibt bei geringen Gehalten (1 bis 3 %) Kolophonium keine genauen Resultate.

Nach Wiesner ²⁾ soll die Trennung besser mit einer wäßrigen Lösung von Kochsalz oder Rohrzucker vom spez. Gew. 1,08 bis 1,09 bei 15° durchzuführen sein. Der feingepulverte und gesiebte Schellack wird mit einer solchen Lösung gut geschüttelt und stehen gelassen. Das Kolophonium sammelt sich oben an und kann abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Auch diese Methode kann wohl nicht Anspruch auf besondere Genauigkeit erheben; wo eine solche erforderlich ist, führt nach Langmuir ³⁾ die Bestimmung der Jodzahl zum Ziel:

Man löst 0,2 g pulverisierten Schellack in einem 250-cm³-Kolben bei gelinder Wärme in 20 cm³ Eisessig, setzt 10 cm³ Chloroform hinzu, kühlt auf 21 bis 24° C ab, läßt 20 cm³ Wijsche Lösung (7,8 g Jodtrichlorid und 8,5 g Jod in 1 l wasserfreiem Eisessig) zulaufen, verschließt den Kolben, läßt 1 Stunde im Dunkeln stehen, gibt 10 cm³ einer 10 %igen Jodkaliumlösung zu und titriert mit n/10-Thiosulfat. Die Ausführung eines blinden Versuchs ist notwendig. Reiner Schellack zeigt etwa die Jodzahl 18 (nach Wolff 4 bis 10), Harz die Jodzahl 228. Der Harzgehalt eines Schellacks ergibt sich aus $x = \frac{100(a - 18)}{228 - 18}$, wobei a die gefundene Jodzahl des fraglichen Schellacks bedeutet.

Nach Ulzer und Defris ⁴⁾ kann man auch die Gladding-Methode ⁵⁾, die auf der Löslichkeit der harzsauren Silbersalze in Äther beruht, zur Trennung verwenden.

Wachs im Schellack bestimmt Stillwell ⁶⁾ durch Lösen von 5 g des feingepulverten Materials in 150 cm³ kochender 2 %iger

¹⁾ J. am. chem. soc. 30, 867 (1908).

²⁾ Lohmann, Die Fabrikation der Lacke und Firnisse, Berlin 1890, S. 43.

³⁾ J. soc. chem. 21, 12 (1905).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 36, 24 (1897).

⁵⁾ Am. chem. J. 3, 414 (1881/82).

⁶⁾ J. ind. eng. chem. anal. edit. 2, 387 (1930); vgl. auch ebenda, S. 420.



Archivo
Nacional
de Chile

Sodalösung. Das nach dem Erkalten unlöslich gebliebene Wachs wird nach dem Filtrieren und Auswaschen mit 70 %igem Alkohol ausgezogen.

Auch die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl kann zur Reinheitsbestimmung herangezogen werden [Wolff¹⁾]. Kolo-phonium erhöht die Säurezahl des Schellacks und erniedrigt die Verseifungszahl.

Zur weiteren Prüfung auf Verfälschungen werden 10 g Schellack in 250 g einer auf ungefähr 60° C erwärmten 2 %igen Boraxlösung 5 Stunden lang unter häufigem Umschütteln digeriert. Der hierbei bleibende grünlich gefärbte Rückstand darf nicht mehr als 1 g betragen. 3 g Schellack sollen ferner mit 50 cm³ 5 %igem Ammoniak, sowie mit 25 cm³ 5 %iger Natronlauge behandelt, sich vollkommen lösen.

Nach 1½ stündigem Digerieren von 10 g Schellack mit 60 cm³ Ammoniak in der Kälte und Zugabe von 10 cm³ Essigsäure zu 15 cm³ der abfiltrierten Lösung bis zur sauren Reaktion darf weder ein Niederschlag noch eine starke Trübung eintreten.

Charakteristisch für gebleichten Schellack ist sein Chlorgehalt, der allerdings sehr wechselt und deshalb nicht für eine quantitative Bestimmung herangezogen werden kann.

Gummi arabicum

Das arabische Gummi, das aus den Stämmen und Zweigen von Acacia senegal und anderen afrikanischen Acaciaarten ausgeflossene, an der Luft erhärtete Gummi, besteht in reiner Form aus durchscheinend weißlichen, glasartig glänzenden, tropfenförmigen Stücken, die oft von rissigem Gefüge sind. Es ist geruchlos, luftbeständig und infolge seiner Sprödigkeit leicht zu pulverisieren. Mit kaltem Wasser gibt es eine fast klare, dickschleimige, schwach sauer reagierende Flüssigkeit, aus der bas. Bleiazetat beim Erwärmen einen weißen, grobflockigen Niederschlag ausfällt. Durch Alkohol und Eisenchloridlösung wird die wäßrige Lösung zu einer steifen Gallerte verdickt. Nach Williams²⁾ betragen die Gesamt-Kaliumaufnahme 5,67 bis 8,97, die Jodaufnahme 0 bis 0,51, der Trockenverlust 8,13 bis 12,44 %.

Wegen des hohen Preises ist Gummi arabicum vielfach mit Kirschharz, Dextrin usw. verfälscht, auch wird es oft, um ihm ein besseres Aussehen zu verleihen, mit schwelliger Säure gebleicht. Solches Gummi ist zur Herstellung von Zündmitteln unbrauchbar.

¹⁾ Farbenztg. 18, 1500 (1913).

²⁾ Chem. News 58, 224 (1888).

Die chemische Prüfung erstreckt sich auf die Ermittlung unlöslicher Bestandteile, des Asche- und Säuregehaltes, sowie der Feststellung eines Gehaltes an fremden Gummiarten usw.

Untersuchung: Unlösliche Bestandteile. 20 g Gummi arabicum werden in heißem Wasser gelöst. Die Menge des Rückstandes darf nicht mehr als 0,2 g betragen.

Aschegehalt. 20 g Gummi arabicum werden im Porzellantiegel verascht. Die Asche soll eine weiße Farbe haben und nicht über 0,8 % betragen.

Schwefelsäure. Zur Prüfung auf Schwefelsäure werden 5 g Gummi in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Die Lösung darf mit Bariumchlorid keinen Niederschlag geben.

Reinheit. Nach Fromm¹⁾ soll eine Lösung von gutem arabischem Gummi der Dichte 1,035 bei 15° eine Viskosität nach Engler von 2,0 bei 20° und im 1 dm-Rohr eine optische Drehung von wenigstens — 2° 30' zeigen. Die Lösung soll ferner Bleiessig verdicken und alkalische Kupferlösung nicht erheblich reduzieren.

Waters und Tuttle²⁾ verwenden zur Gehaltsbestimmung eine Lösung von 50 g Kupferazetat in 1000 cm³ 50 %igem Alkohol.

Die zu prüfende Gummilösung soll etwa 0,5 %ig sein. Zu 50 cm³ der Gummilösung fügt man das gleiche Volumen Alkohol und 25 cm³ Kupferreagens, läßt den Niederschlag absetzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit vorerst mit 50 grädigem ammoniakhaltigem Alkohol, dann mit 70 grädigem, endlich mit 95 grädigem, sammelt den Niederschlag auf gewogenem Filter, trocknet bei 105° bis zur Gewichtskonstanz, verascht im Porzellantiegel und wägt die Asche. Dieses Gewicht, abgezogen von dem des getrockneten Niederschlags, ergibt die Menge Gummi. In Rechnung gestellt muß auch die enthaltene natürliche Feuchtigkeit werden, die durch Trocknen im Wasserstoffstrom bei 105° bestimmt werden kann.

Säuregehalt. Zur Bestimmung des Säuregrades werden nach Fromm 50 cm³ einer Lösung der Dichte 1,035 unter Anwendung von Phenolphthalein direkt mit n/10- oder n/20-Natronlauge titriert. Ein gutes Gummi soll hierbei mindestens 2,1 cm³ n/10-Lauge verbrauchen. Auch aus dem p_H-Wert der Lösung kann der Säuregehalt ermittelt werden.

Fremde Gummiarten. Auf das Vorhandensein fremder Gummiarten läßt schon die Beschaffenheit der wäßrigen Lösung schließen. Diese darf nicht schleimig und fadenziehend sein.

¹⁾ Z. anal. Chem. 40, 143 (1901).

²⁾ Pharm. J. 1916, I, 577.



Archivo
Nacional
de Chile

Für die Prüfung von Gummi arabicum neben Senegalgummi und Dextrin hat Liebermann¹⁾ einen ausführlichen Arbeitsgang angegeben:

Man verwendet eine Lösung des pulverisierten Gummis in lauwarmem Wasser. Es sollen hierbei nur kleine rötliche Holzpartikelchen zurückbleiben. Senegalgummi hinterläßt meist schwärzliche Teilchen; Kirschgummi löst sich nur zum Teil in Wasser, es bleibt eine gequollene gallertartige Masse zurück, die nur bei anhaltendem Kochen löslich ist. Die wäßrige Lösung versetzt man hierauf mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfersulfatlösung, erwärmt schwach und filtriert. Hierbei geben beide Gummisorten einen bläulichen Niederschlag, der beim arabischen Gummi viel beträchtlicher ist, sich zusammenballt und an die Oberfläche steigt, während der Niederschlag mit Senegalgummi geringer, weniger flockig ist und in der Flüssigkeit verteilt bleibt. Das Filtrat, das Dextrin enthalten kann, wird stark gekocht. Ausfallendes Kupferoxydul (oder gelbes Hydrat) zeigt Dextrin an. Der mit Kalilauge und Kupfersulfat erhaltene Niederschlag enthält die Gummisäuren. Er wird mit Wasser gewaschen, in verd. Salzsäure gelöst und die Lösung mit viel Alkohol gefällt. Man läßt $\frac{1}{2}$ bis 1 Tag absetzen, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht die am Boden des Gefäßes befindliche durchscheinende Gummischeibe mit Alkohol, läßt den Alkohol verdunsten und löst in heißem Wasser. Wie oben angegeben, fällt man wieder mit Kalilauge und Kupfersulfat. Ballt sich dabei der Niederschlag zusammen, so liegt arabisches Gummi vor. Die wäßrige Lösung wird dann beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb. Ballt sich der Niederschlag nicht zusammen, so handelt es sich um Senegalgummi oder ein Gemenge von Senegal- und arabischem Gummi. Im ersteren Fall gibt die wäßrige Lösung beim Kochen mit Kalilauge keine oder nur schwach gelbliche Färbung, im zweiten Falle eine bernsteingelbe Farbe.

Armani und Barboni²⁾ benutzen zum Nachweis des arabischen Gummis die Oxydasereaktion mit Guajakol und Wasserstoffperoxyd [vgl. Payet³⁾] oder bei erhitztem Gummi die Fällbarkeit mit neutralem Bleiazetat nach Chauvin⁴⁾.

Bei Anwesenheit von Leim, der durch den Geruch beim Verbrennen oder durch Tanninfällung erkannt wird, kann die Farbenreaktion mit Alkali und Orthonitrophenylpropionsäure herangezogen werden. Diese beruht auf der Abspaltung reduzierender

¹⁾ Chem.-Ztg. 14, 665 (1890).

²⁾ Ann. chim. anal. appl. 1, 138 (1914).

³⁾ Z. anal. Chem. 44, 453 (1905).

⁴⁾ Monit. scient. [5] 1, 317 (1911).

Zucker beim Erhitzen von Gummi mit Salzsäure. Bei Gegenwart von Dextrin, Stärke, Glukose ist diese Reaktion zum Nachweis von Gummi ebensowenig brauchbar wie die Furfurolprobe im Destillat der mit Salzsäure erhitzten Klebstoffe. Dagegen gelingt die Unterscheidung des Gummis von Dextrin, Stärke, Zucker usw. auf folgende Weise: Wird das salzsaure furfurolhaltige Destillat von Gummiarten mit Benzidinazetat versetzt, so färbt es sich gelb; auf Zusatz von 30%iger Kalilauge entsteht ein gelber oder bräunlichgrüner Niederschlag. Versetzt man nun diese Mischung tropfenweise mit konz. Essigsäure und schüttelt bis zur Lösung des Niederschlages, so nimmt sie eine prächtige kirschrote, violett schillernde Farbe an. Die rote Farbe ist charakteristisch nur für Gummiarten, während die Gelbfärbung mit Benzidin in allen Fällen eintritt. Durch die genannte Farbenreaktion konnten 5% Gummi in verschiedenen Klebstoffgemischen nachgewiesen werden. Über weitere Methoden vgl. Congdon¹⁾, sowie Cook und Woodman²⁾.

Stärke und Dextrin. Nach dem D. A. B. VI prüft man auf Stärke und Dextrin durch Anreiben von 1 g Gummi mit 10 cm³ Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von 1 Tropfen Jodlösung. Es darf weder eine blaue noch weinrote Färbung entstehen. Auch dann nicht, wenn man das Gemisch aufkocht und nach dem Erkalten mit einem zweiten Tropfen Jodlösung versetzt. Ein quantitatives Trenungsverfahren für Dextrin und Gummi arabicum hat Hamy³⁾ angegeben. Bezüglich der Ausführung sei auf das Original verwiesen. Nach Hager⁴⁾ wird Gummilösung durch Zusatz von Oxalsäure trübe und milchig, Dextrin bleibt ziemlich klar.

Zucker. Werden 2 g gepulvertes arabisches Gummi mit 10 cm³ verd. Alkohol eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln stehengelassen, so dürfen 5 cm³ des Filtrats beim Abdampfen und Trocknen bei 100° höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen.

Erzeugnis

A. Initialsprengstoffe

Knallquecksilber, Quecksilberfulminat, Fulminat, Hg(CNO)₂
Mol.-Gew. 284,63

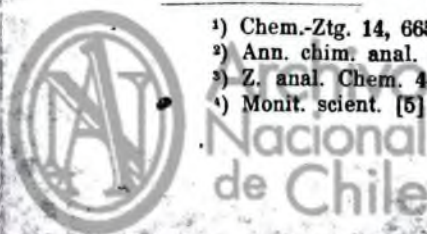
Das Knallquecksilber stellt noch heute den wesentlichsten Bestandteil der meisten Zündsätze — vor allem der militärischen — sowie auch der militärischen Sprengkapselfüllungen dar, und die

¹⁾ J. ind. eng. chem. 7, 606 (1915).

²⁾ Ebenda 10, 530 (1918).

³⁾ Ann. fals. 22, 24 (1929).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 11, 350 (1872).





Archivo
Nacional
de Chile

Versuche, es hierin zu ersetzen, haben bisher noch keine großen Erfolge gezeigt. Besonders als Zündmittel in Zündhütchen findet es nach wie vor ausgedehnte Verwendung, während seine Anwendung zu Bergbausprengekapseln seit der Einführung der kombinierten und der Bleiazidkapseln zurückgegangen ist. Das Knallquecksilber wird selten allein angewendet, sondern in den Knallsätzen der Sprengkapseln mit Sauerstoffträgern (meist Kaliumchlorat), in den Zündhütchensätzen neben Kaliumchlorat, Schwefelantimon und Glaspulver, unter Umständen auch neben Mehlpulver, Nitraten, Nitrokörpern, Dioxyden usw.

Eigenschaften. Knallquecksilber, das Quecksilbersalz der Knallsäure, besteht in reiner Form aus weißen bis grauen monoklinen, wasserfreien, nicht hygroskopischen Kristallen vom spez. Gew. 4,42. In 100 T. Wasser lösen sich bei 12° 0,07 g, bei 49° 0,175 g und bei 100° 0,77 g auf. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Oxyd. Alkohol löst Knallquecksilber stärker als Wasser, besonders leicht löst es sich dagegen in wäßrigem Ammoniak und in mit Ammoniak gesättigtem Azeton. Es ist aus diesen Lösungen mit Essigsäure wieder fällbar. Ferner ist Knallquecksilber löslich in Jodkalium-, Cyankalium- und Rhodankaliumlösung unter Doppelsalzbildung, in Natriumthiosulfatlösung unter Zersetzung, sowie in Pyridin. Aus der Lösung in Cyankalium ist es mit Salpetersäure, aus der Pyridinlösung mit Wasser wieder fällbar. Gegen verd. Säuren ist Knallquecksilber ziemlich beständig. Konz. Salzsäure bildet Knallsäure, Hydroxylaminchlorhydrat, Ameisensäure und Quecksilberchlorid; rauchende Salpetersäure Stickoxyd, Kohlendioxyd, Essigsäure und Quecksilbernitrat. Mit konz. Schwefelsäure tritt Explosion ein (Howard). Zersetzend wirken weiterhin Alkalien, Anilin, Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide. Bei längerem Erhitzen auf 50° tritt bereits Zersetzung ein, die bei 100° sehr beträchtlich ist. Knallquecksilber verpufft bei 150 bis 165° C.

Anforderungen. Das Knallquecksilber soll eine Reinheit von nicht unter 98% besitzen und in Cyankalium oder Pyridin nicht mehr als 2% Rückstand hinterlassen. Die Farbe des technischen Knallquecksilbers variiert zwischen hellgelb und dunkelbraun. Es soll nicht über 1% freies Quecksilber enthalten und ferner frei von Oxalaten und Chloriden, sowie von neutraler Reaktion sein.

Untersuchung. Die qualitative Prüfung des Knallquecksilbers erstreckt sich auf die Feststellung der neutralen Reaktion mit Lackmuspapier, das man auf das feuchte Salz aufdrückt, oder mit Methylorangelösung. Leicht zersetzliche Verbindungen (lösliche einwertige Quecksilbersalze) werden am Auftreten einer bläulichen

Färbung beim Verreiben des feuchten Salzes mit der halben Menge Natriumbikarbonat, Kalomel an der Schwarzfärbung des beim Lösen in konz. Salzsäure verbliebenen Rückstandes mit Ammoniak erkannt. Auf Chloride prüft man im heißen wäßrigen Auszug mit Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure.

Unlösliche Bestandteile. Die Bestimmung der unlöslichen Bestandteile nimmt man durch Lösen von 2 g Knallquecksilber in Pyridin vor. Den Rückstand sammelt man auf einem Filter, das bei niedriger Temperatur getrocknet wird.

Feuchtigkeit. Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure bzw. Calciumchlorid — ohne Anwendung von Vakuum — ermittelt.

Freies Quecksilber. Nach Taylor und Rinkenbach¹⁾ bestimmt man das freie Quecksilber im unlöslichen Rückstand auf folgende Weise:

Man behandelt den Rückstand mit einer Lösung von 3 g Jodkalium und 6 g Natriumthiosulfat in 50 cm³ Wasser, filtriert und stellt nach einstündigem Trocknen bei 80 bis 90° das Rückstandsgewicht fest. Dieses stellt den Betrag an freiem Quecksilber dar. Die organischen Quecksilberverbindungen werden in Quecksilberjodid verwandelt und entfernt.

Qualitativ läßt sich Quecksilber im Rückstand durch Goldfolie nachweisen (s. S. 191).

Nicolardot und Boudet²⁾ bestimmen das Quecksilber durch Schütteln des Fulminats mit einer 5%igen Ammoniumhyposulfatlösung, wobei es als Pulver oder in Form glänzender Kügelchen zurückbleibt.

Ungesättigte Nebenprodukte. Ungesättigte Nebenprodukte im Knallquecksilber geben sich nach Rathsburg³⁾ durch einen mehr oder weniger starken Verbrauch an n/50-Kaliumpermanganat, besonders in saurer Lösung, zu erkennen. Reines, umkristallisiertes Knallquecksilber verbraucht im Gegensatz zu rohem Knallquecksilber kein Permanganat.

Auch die Reaktion mit Jod kann zur Schätzung des Reinheitsgrades dienen, da das rohe Salz nach der Einwirkung bzw. Titration mit Jodlösung rote Kriställchen von Quecksilberjodid in mehr oder weniger großer Menge enthält, umkristallisiertes Produkt dagegen nicht oder in weit geringerem Maße.

¹⁾ Bull. Bur. of mines 219, 63 (1923).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 25, 119 (1918).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 3185 (1921).



Archivo
Nacional
de Chile

Oxalate. Der Oxalatgehalt des Knallquecksilbers kann nach Solonina¹⁾ durch Lösen in Ammoniak, Ausfällen des Quecksilbers mit Schwefelammonium und Fällen der Oxalsäure im Filtrat mit Calciumchloridlösung festgestellt werden. Rathsburg hat das Verfahren vereinfacht. Er löst 3 g Knallquecksilber in 20%igem Ammoniak und scheidet die Hauptmenge des Fulminats mit Essigsäure wieder aus. Im Filtrat kann die Oxalsäure wie oben bestimmt werden. Rathsburg stellte einen Gehalt von ungefähr 3% Quecksilberoxalat, Solonina einen solchen von 5,76% im Knallquecksilber fest.

Quecksilber. Die quantitative Bestimmung des Quecksilbers kann in einer Lösung des Knallquecksilbers in schwach verdünnter warmer Salzsäure entweder nach Rose²⁾ durch Fällen als Chlorür mittels phosphoriger Säure oder als Sulfid mit Schwefelwasserstoff erfolgen. Im letzteren Falle filtriert man über einen Goochtiigel und trocknet bei 110° C. Auch auf elektrolytischem Wege läßt sich der Quecksilbergehalt feststellen, indem man zu der schwach sauren Lösung etwas Salpetersäure zusetzt und unter Verwendung von Drahtnetzelektroden mit 0,05 bis 0,1 Amp. und 3,5 bis 5 Volt elektrolysiert.

Losanitsch³⁾ gibt folgende Vorschrift an:

0,4 bis 0,5 g des bei 75° getrockneten Knallquecksilbers werden mit 2,5 bis 3,5 cm³ Salpetersäure 1,40 vorsichtig erwärmt, nach 10 Min. wird zum Sieden erhitzt, bis die nitrosen Gase verschwunden sind. Man verdünnt mit Wasser und elektrolysiert in der Kälte bei anfänglich 0,4 Amp. und 1,9 bis 2,0 Volt, später bei 0,25 Amp. und 2,6 Volt. Nach 6 Stunden ist das Metall vollständig abgeschieden.

Langhans⁴⁾ elektrolysiert bei rotierender Elektrode 1½ Stunde mit 0,8 bis 1,2 Amp. und 2 Volt. Die Elektrolyse kann in Lösungen des Knallquecksilbers in Cyankalium, Ammoniak und Pyridin vorgenommen werden. Nicht geeignet sind dagegen Lösungen in Jodkalium und Thiosulfat.

Knallsäurebestimmung. Für die Bestimmung des Knallsäuregehaltes im Quecksilberfulminat fehlt bisher eine befriedigende Methode. Es sind zwar einige Verfahren angegeben worden, doch sind die danach erhaltenen Ergebnisse nicht sehr genau. So geben beispielsweise Divers und Kawakita⁵⁾ eine Methode an, nach

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 5, 72 (1910).

²⁾ Pogg. Ann. 110, 529 (1860).

³⁾ Monatsh. Chemie 35, 307 (1904).

⁴⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 17, 141 (1922).

⁵⁾ J. chem. soc. 45, 17 (1884).

der die beim Lösen des Knallquecksilbers in rauchender Salzsäure gebildete Ameisensäure, ein Zersetzungsprodukt der primär entstehenden Knallsäure, mit Kalilauge titriert wird. Gleichzeitig wird ein blinder Versuch mit derselben Menge rauchender Salzsäure ausgeführt. Nach Langhans¹⁾ kann man auch mit 20%iger Salzsäure arbeiten, doch lieferte das Verfahren in dieser Abänderung keine absolut genauen Ergebnisse.

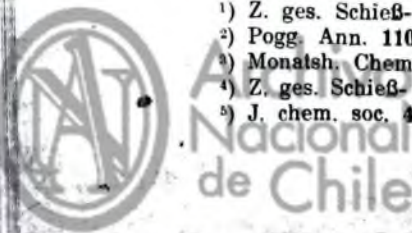
Versuche von Langhans, das bei der Zersetzung der Knallsäure entstehende Hydroxylamin zu ermitteln und so ein Verfahren zur Wertbestimmung des Knallquecksilbers zu entwickeln, führten ebenfalls nicht vollständig zum Ziel. Die Bestimmung wird so vorgenommen, daß man zu der Lösung des Knallquecksilbers in rauchender Salzsäure so viel Jodkalium zusetzt, bis das entstehende Quecksilberjodid wieder in Lösung geht, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, 5 Min. lang kocht, mit Soda neutralisiert, mit Schwefelsäure ansäuert, dann mit Magnesiumkarbonat alkalisch macht und mit n/10-Jodlösung titriert. Die nach dieser Methode gewonnenen Werte liegen etwas zu hoch.

Auch die reduzierende Wirkung des Hydroxylamins auf Ammoniummetavanadinat kann zur Analyse benutzt werden. Man kocht die Lösung des Fulminats in Salzsäure mit 1%iger Vanadinatlösung und titriert nach Zugabe von Mangansulfat mit n/20-Permananganatlösung bei Anwesenheit eines großen Überschusses an freier Schwefelsäure. Statt Ammonvanadinat kann auch Ferriammonsulfat oder Ferrichlorid verwendet werden. Die nach den beiden letzten Methoden erhaltenen Werte weichen um 2,5 bis 3,5% vom theoretischen ab.

Reinheitsprüfung. Zur Reinheitsprüfung des Knallquecksilbers wird meist die von Brownson²⁾ empfohlene Methode verwendet, die auf der Bildung freien Alkalis bei der Zersetzung des Knallquecksilbers mit Natriumthiosulfat beruht, das mit n/10-Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert wird. Das Einstellen der Schwefelsäure erfolgt mit reinem Knallquecksilber, erhalten durch Lösen des gewöhnlichen Produktes in reiner Cyankaliumlösung, Ausfällen mit verd. Salpetersäure, Waschen und Trocknen bei 80 bis 90°. 0,04 bis 0,05 g dieses gereinigten Präparates werden in einem 100 cm³-Meßkolben durch Schütteln (genau 2½ Min.) mit 50 cm³ Wasser und 1 g Natriumthiosulfat gelöst, dann wird zur Marke aufgefüllt. Von der Lösung werden 25 cm³ entnommen und mit n/10-Schwefelsäure und Methylorange titriert.

¹⁾ Z. anal. Chem. 57, 401 (1918).

²⁾ Chem. News 89, 303 (1904); Z. angew. Chem. 1904, S. 1489.





Archivo
Nacional
de Chile

Nach Marshall¹⁾ geht die Alkalität der alkalischen Lösung beim Stehen zurück, was durch Anwendung eines großen Überschusses von Thiosulfat oder besser von Jodkalium vermieden wird.

Die Methode von Brownson ist nach Versuchen von Kast nur bei reinem Knallquecksilber brauchbar, insbesondere wirken schon geringe Mengen von Oxydulsalzen, wie sie im sogenannten „weißen“, unter Zusatz von Salzsäure hergestellten Knallquecksilber vorhanden sind, störend, indem z. B. aus dem vorhandenen Mercurchlorid durch Einwirkung von Thiosulfat Quecksilbersulfid entsteht. Bei größeren Mengen Chlorür versagt die Methode vollständig. Auch Solonina²⁾ hält das Verfahren nur bei reinem Knallquecksilber für brauchbar, während Philip³⁾ auf Grund eingehender Versuche, bei denen jedoch der vorerwähnte Fehler nicht mitberücksichtigt wurde, die Methode, die etwas abgeändert wurde, für anwendbar hält.

Die Titration kann nach dieser sogenannten „Boforsers Methode“ dabei alkalimetrisch und jodometrisch ausgeführt werden.

3 g reines Jodkalium werden in 50 cm³ n/10-Natriumthiosulfatlösung gegeben und rasch 0,3 g Knallquecksilber zugesetzt. Man schüttelt bis zur Lösung, gibt Methylorange zu und titriert mit n/10-Schwefelsäure. Dann gibt man etwas Stärke zu und titriert mit n/10-Jodlösung. Die Ausführung eines blinden Versuchs ist zu empfehlen. 1 cm³ Thiosulfat entspricht 0,014 23 g Quecksilberfulminat, 1 cm³ Säure 0,007 115 g. Die alkalimetrische Bestimmung gibt mitunter etwas höhere Werte als die jodometrische.

Gutes graues Knallquecksilber zeigt hiernach eine Reinheit von 98 bis 99,5%, weißes eine etwas geringere, mit Ammoniak und Essigsäure gereinigtes 100% an.

Taylor und Rinckenbach⁴⁾ lösen das Knallquecksilber in einer Jodkaliumlösung auf, geben 20%ige Thiosulfatlösung zu, schütteln um und titrieren sofort mit n/10-Salzsäure.

F. H. und P. V. Dupré⁵⁾ empfehlen, um das Zurückgehen der Alkalität zu verhindern, statt des teuren Jodkaliums bei der Titration Borsäure zuzusetzen. Sie verwenden auf 0,3 g Knallquecksilber 25 cm³ 20%ige Thiosulfatlösung und 1 g Borsäure.

Nachweis. Zum Nachweis des Knallquecksilbers können eine Reihe von Reaktionen dienen:

¹⁾ Marshall, Explosives, S. 702, London 1917.

²⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 5, 71 (1910).

³⁾ Ebenda 7, 109 (1912).

⁴⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 62 (1923).

⁵⁾ Analyst 46, 42 (1921).

Nach Langhans¹⁾ tritt bei Zugabe einer Lösung von 1 cm³ Brom in 100 cm³ Chloroform zu einer Lösung von Knallquecksilber in Pyridin eine rotgelbe Färbung auf, bei größerem Zusatz eine schmierige gelbe Fällung.

Ferner tritt bei Zusatz von in Natriumthiosulfat gelöstem Knallquecksilber zu einer 5%igen Ferroammonsulfat- und einer 10%igen Thiosulfatlösung eine rote Färbung auf, die sich bald in eine olivgrüne verwandelt; nach einiger Zeit fällt ein gelblicher Niederschlag aus²⁾. Beim Versetzen einer 2%igen Natriumnitritlösung mit einer Lösung von Knallquecksilber in Cyankalium entsteht nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure eine ziemlich beständige blau- bis smaragdgrüne Färbung.

Wird Knallquecksilber mit einigen cm³ einer Lösung von 5 bis 6 cm³ Brom und 10 g Kaliumhydroxyd in 100 cm³ Wasser geschüttelt, so tritt eine himmel- bis kornblumenblaue Färbung von Bromnitrosomethan auf.

Ammonmetavanadinat wird durch in Salzsäure gelöstes Knallquecksilber zu blauem Vanadylsalz reduziert.

Durch Zugabe von Natriumsulfantimonat zu einem alkoholisch-wässrigen Knallquecksilbergemisch entsteht eine gelbe Fällung, die später olivgrün und schwarz wird. Im Filtrat bildet sich mit Salpetersäure ein roter, mit Äther extrahierbarer Farbstoff³⁾.

Beim Übergießen mit Phenylhydrazin färbt sich Knallquecksilber zuerst olivgrün, dann grau, schließlich rotbraun unter Abscheidung von Quecksilber. Wird nach einigen Stunden das Phenylhydrazin mit Alkohol verdünnt und mit verd. Schwefelsäure versetzt, so tritt eine rotviolette Färbung ein. Die letztere Reaktion geht auch in frischen Lösungen, nicht aber bei Gegenwart von Ammoniak vor sich.

Aus den Lösungen fällt ferner Schwefelwasserstoff schwarzes Quecksilbersulfid.

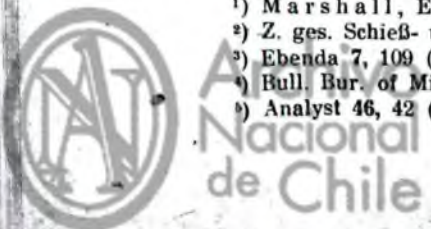
Bleiazid, Pb(N₃)₂. Mol.-Gew. 291,2

Neben dem Knallquecksilber hat das Bleiazid als Initialsprengstoff für Sprengkapseln, besonders nach Einführung der kombinierten „Tetrylkapsel“, eine wachsende Bedeutung erlangt. Das technische Bleiazid, das aus Bleiazetat oder Bleinitrat und Natriumazid hergestellt wird, stellt in der Regel kein reines Salz dar; es besteht normalerweise aus 90 bis 95% neutralem Azid; der Rest ist

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 15, 236 (1920).

²⁾ Z. anal. Chem. 57, 401 (1918).

³⁾ Ebenda 60, 93 (1921).





Archivo
Nacional
de Chile

basisches Salz. (Basisches Azid wird aus dem Grunde verwendet, weil ein über 95% neutrales Salz enthaltendes Azid infolge seiner zu großen Empfindlichkeit die Verarbeitung zu gefährlich gestalten würde.)

Eigenschaften. Das reine Salz hat ein spez. Gew. $D_{10,5} = 4,80$. Es ist in Wasser von 18° zu 0,023 g, von 80° zu 0,090 g/100 cm³ löslich. Bleiazid löst sich ferner in Bleiazetatlösung, in Essigsäure in der Wärme, sowie in Alkalilauge unter Zersetzung. In feiner Verteilung als gefälltes Produkt ist es verhältnismäßig ungefährlich, größere Kristalle, wie sie sich besonders beim Umkristallisieren aus Wasser bilden, detonieren dagegen mitunter von selbst. Im Licht färbt sich Bleiazid in kurzer Zeit gelb. Eine Verminderung der Wirksamkeit tritt jedoch dadurch nicht ein, da die gefärbte Schicht das Kristallinnere vor weiterer Einwirkung des Lichtes schützt. Das Bleiazid zersetzt sich hierbei langsam unter Stickstoffentwicklung. Unter der Einwirkung von Kohlensäure und Wasser, sowie bei längerem Erhitzen des trockenen Salzes auf 50° und auch beim Kochen mit Wasser tritt ebenfalls Zersetzung ein. Die Verpuffungstemperatur liegt bei 320 bis 340° C.

Anforderungen. Das für die Sprengkapsel- und Zündhütchenfabrikation verwendete Bleiazid soll aus kleinen schwach gelblich-weißen bis bräunlichen Knöllchen bestehen. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes soll etwa 90 bis 95% Bleiazid ergeben. Außer basischem Azid (5 bis 9%) dürfen nur Spuren von Fremdstoffen vorhanden sein. Das Bleiazid soll ferner an Dextrin, das mitunter zugesetzt wird, nicht über 1% enthalten und nicht unter 300° verpuffen.

Untersuchung. Feuchtigkeit und Säuregehalt werden wie bei Knallquecksilber angegeben ermittelt (s. S. 490 u. 491).

Kupfer kann in salpetersaurer Lösung, wie unter Bleiazetat mitgeteilt, nachgewiesen werden (s. S. 478). Das Bleiazid soll vollkommen frei von Kupfer sein.

Blei. Wenn es sich um reines, d. h. fremdmetallfreies Bleiazid handelt, kann der Bleigehalt nach Metz¹⁾ einfach so ermittelt werden, daß man das Azid in einem großen Porzellantiegel auf dem Wasserbad mit Schwefelsäure abdampft und diese zuletzt auf dem Luftbad abraucht. Nach schwachem Glühen hinterbleibt Blei als Sulfat.

Man kann fernerhin den Bleigehalt dadurch feststellen, daß man 0,3 g des Azids in verd. Salpetersäure auflöst, auf dem Wasserbade zur Vertreibung der Stickstoffwasserstoffsäure zur Trockne ver-

¹⁾ Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt V, 143 (1926).

dampft und in dem zurückbleibenden Nitrat das Blei in üblicher Weise als Sulfat ausfällt und bestimmt (s. Bleiazetat, S. 478). Auch als Chromat, sowie auf elektrolytischem Wege als Dioxyd kann das Blei abgeschieden werden.

Stickstoff. Die Bestimmung des Azidstickstoffs kann zum Teil nach den unter Natriumazid beschriebenen Methoden vorgenommen werden (s. S. 473 ff.), vor allem liefert die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung nach Sommer und Pincas brauchbare Werte (siehe S. 476). Nach Metz¹⁾ verwendet man als Oxydationsmittel eine neutrale oder schwach salpetersaure Ceriammonnitratlösung; Cerisulfat ist wegen der allzu langen Umsetzungsdauer nicht brauchbar. Nach Marshall²⁾ muß die Cerlösung bei Anwesenheit von Chloriden neutral sein, da sonst Chlor entwickelt wird.

Der theoretische Gehalt an Stickstoff beträgt für reines neutrales Salz 28,87%.

Die Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-A.-G. verfährt bei der Analyse des Bleiazids folgendermaßen:

a) 0,5 bis 0,6 g Bleiazid werden in einem 250 cm³ fassenden Meßkolben mit etwa 150 cm³ Wasser übergossen und 5 cm³ 2 n-Salpetersäure hinzugefügt. Hierauf wird bis zur Lösung geschüttelt und durch Zugabe von 50 cm³ n/10-Silbernitratlösung die Stickstoffwasserstoffsäure als Silberazid ausgefällt. Zur Verminderung der Löslichkeit des Silberazids setzt man noch 10 cm³ 2 n-Natriumazetatlösung zu, füllt zur Marke auf und läßt 2 Stunden stehen. Nun wird durch ein trockenes Filter filtriert und in 100 cm³ des Filtrats der Überschuß des Silbernitrats unter Zusatz von 10 cm³ verd. Salpetersäure und einigen Tropfen Ferriammonsulfat mit Rhodanammoniumlösung zurücktitriert.

b) 1,455 g Bleiazid werden in den äußeren Teil eines Gasentwicklungsfläschchens gegeben. In den inneren Teil kommen 5 cm³ 6 n-Natronlauge. Das durch ein Trichterchen eingeführte Bleiazid spült man mit 15 cm³ dest. Wasser nach, gibt dann 15 cm³ n-Salpetersäure zu und verschließt schnell das Fläschchen mit einem Gummistopfen, um keinen Stickstoffwasserstoff zu verlieren. Durch Bewegen des Gläschens bringt man das Bleiazid in Lösung, wobei darauf zu achten ist, daß aus dem inneren Gefäß keine Natronlauge ausfließt. Nach vollständiger Lösung des Bleiazids wird kräftig geschüttelt, so daß sich der Inhalt der beiden Gefäßteile vereinigt. Hierbei bildet sich ein Niederschlag von Bleihydroxyd, während der

¹⁾ Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt V, 143 (1926).

²⁾ Marshall, Explosives, Bd. II, S. 688, London 1917.



251



Archivo
Nacional
de Chile

Stickstoffwasserstoff in Natriumazid übergeführt wird. Den Inhalt des Gefäßes bringt man nun in einen 100-cm³-Meßkolben, in den vorher 1,5 g Natriumbikarbonat zur vollständigen Ausfällung des Bleihydroxyds eingeführt waren. Nun wird bis zur Auflösung des Bikarbonats geschüttelt, auf 15° gebracht, zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. In 10 cm³ des Filtrats wird der Stickstoffgehalt nach Raschig ermittelt (s. Natriumazid S. 474).

Die Bestimmung des Stickstoffwasserstoffs im Bleiazid durch Austreiben mit Schwefelsäure nach Curtius und Rissom (siehe S. 473) ist nicht möglich, da das Bleiazid hierbei nur langsam angegriffen und bei längerem Kochen unter Abspaltung von Gas und Bildung von Ammonsalzen zersetzt wird.

Marqueyrol und Lorette¹⁾ treiben den Stickstoffwasserstoff aus dem Bleiazid mit Essigsäure aus, fangen in Silbernitratlösung auf und wägen das ausfallende Silberazid. Diese Methode erscheint jedoch infolge der großen Empfindlichkeit des trockenen Silberazids nicht ganz ungefährlich.

Bleitrinitroresorzinat, Trizinat, PbC₆H₃O₈N₃

Mol.-Gew. 450,27

dient als Aufladung in den Bleiazidsprengkapseln zur Erhöhung der Zündfähigkeit durch den Flammenstrahl der Zündschnur, sowie auch als Bestandteil gewisser Zündsätze. Es bildet orangegelbe durchsichtige Kristalle, die wahrscheinlich dem hexagonalen System angehören. Das gefällte Trizinat enthält 1 Mol. Wasser, das sich erst durch längeres Erhitzen auf 140° abspalten läßt und wahrscheinlich als Konstitutions- und nicht als Kristallwasser anzusehen ist. Bezüglich der Konstitution des Sprengstoffs nimmt v. Herz²⁾ einen chinoiden Charakter an. Das spez. Gew. bei 17° beträgt 3,1, die Löslichkeit in Wasser von 17° 0,7 g/l. In Chloroform, Benzol, Salzsäure und Eisessig von Zimmertemperatur ist der Sprengstoff unlöslich, in Bromoform, Methanol und Salpetersäure löst er sich dagegen. Von Ammoniak und Natronlauge wird er nicht angegriffen.

Die Untersuchung des Bleitrinitroresorzinsats beschränkt sich zu meist auf die Bestimmung des Bleigehaltes als Sulfat. Der theoretische Gehalt ist 44,2%. Daneben kann nach Rathsburg³⁾ auch der Nitrokörperrest mit Titanosalz nach der Methode von Knecht und Hibbert (a. a. O., S. 414 ff.) ermittelt werden.

¹⁾ Bull. soc. chim. [4] 23, 401 (1918).

²⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 13, 368 (1918).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 3183 (1921).

Nacional
de Chile

Guanyl-nitrosamino-guanyl-Tetrazen, Tetrazen, C₂H₈ON₁₀ Mol.-Gew. 188,17

wird seit neuerer Zeit als Ersatz des Knallquecksilbers, besonders in rostfreien Zündsätzen (zum Teil in Verbindung mit Bleitrinitroresorzinat) häufig verwendet. Es wird nach Rathsburg¹⁾ aus Aminoguanidinsalzen und Alkalinitriten gewonnen.

Der Sprengstoff (Stickstoffgehalt 74,5%) ist in reinem Zustande von farblosem bis schwach gelblichem, feinkristallinem Aussehen. Unter dem Mikroskop lassen die Kristalle die Form von Schwertklingen erkennen. Das spez. Gew. beträgt 1,7 bei 18°, die Löslichkeit in Wasser von 22° ist 0,2 g/l.

Die Verpuffungstemperatur ist 137° C. Tetrazen ist etwa so schlagempfindlich wie Knallquecksilber, jedoch wesentlich weniger empfindlich gegen Reibung als dieses. In mäßig konz. Schwefel- und Salzsäure löst es sich und kann durch Wasserzusatz wieder abgeschieden werden.

Da eine analytische Bestimmungsmethode für Tetrazen bisher nicht beschrieben ist, begnügt man sich in der Praxis meist mit der Prüfung auf Schlagempfindlichkeit und der mikroskopischen Untersuchung.

Beim Kochen mit Wasser wird aus dem Tetrazen Stickstoff entwickelt; die Stickstoffabspaltung ist jedoch nicht quantitativ...

B. Knall- und Zündsätze

Probenahme. Befindet sich der zu untersuchende Satz in Zündhütchen, Kapseln usw., so muß er daraus unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln herausgelöst werden. Dies geschieht bei Zündhütchen durch Herausquetschen mit einer Zange, wobei Zange und Hand mit einem Tuche umwickelt werden. Sprengkapseln müssen auf mechanischem Wege hinter einer Schutzwand aufgeschnitten oder durch Ausquetschen entleert werden. In der Chemisch-Technischen Reichsanstalt wurde hierfür ein besonderer Apparat konstruiert, der es gestattet, die einzelnen Preßschichten gesondert freizulegen²⁾.

1. Knallsätze

Die Analyse der Knallsätze erfolgt meist durch aufeinanderfolgende Extraktion der Einzelbestandteile. Es ist darauf zu achten,

¹⁾ D.R.P. 362 433.

²⁾ Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt VIII, 145 (1929).



Archivo
Nacional
de Chile

ob der Satz aus einer Mischung (Knallquecksilber und Chlorat) oder aus verschiedenen, räumlich getrennten Schichten (Nitrokörper im unteren Teil, Knallsatz oder Bleiazid mit oder ohne Auflage anderer Stoffe wie Schwarzpulver, Schießbaumwolle usw. im oberen Teil) besteht.

Nach dem Ausquetschen des Knallsatzes stellt man zunächst sein Gewicht fest; es soll für Kapsel 1 0,3 g, für Kapsel 3 0,54 g, für Kapsel 6 0,98- bis 1,05 g und für Kapsel 8 1,85 bis 2,05 g betragen.

Qualitative Untersuchung. Knallquecksilbersätze erkennt man unter dem Mikroskop oder nach Sprenger¹⁾ an Metallflecken und Quecksilbertröpfchen, die beim Abbrennen hinterbleiben. Chlorat kann mit Wasser extrahiert und nach Verdunsten mit konz. Schwefelsäure nachgewiesen, Trinitrotoluol und Tetryl können durch Ermittlung des Erstarrungspunkts erkannt werden. Bleiazid unterscheidet sich von Knallquecksilber durch seinen um 130 bis 140° höher liegenden Verpuffungspunkt.

Zum Nachweis des Knallquecksilbers und des Bleiazids in den Sätzen sind die oben angegebenen Reaktionen nach Entfernung der Nebenbestandteile durch Extraktion brauchbar.

Quantitative Untersuchung. Feuchtigkeit. Die Sprengkapselsätze müssen vollkommen trocken sein; schon geringe Gehalte an Feuchtigkeit beeinträchtigen die Sprengwirkung erheblich. Nach Taylor und Rinkenbach²⁾ bestimmt man die Feuchtigkeit des ausgequetschten Satzes durch dreitägiges Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure, wobei man zur Vermeidung einer Verflüchtigung von eventuell im Knallquecksilber enthaltenem freiem Quecksilber gleichzeitig eine Schale mit Quecksilber im Exsikkator aufstellt.

Trennung von Knallquecksilber und Kaliumchlorat. Die Trennung des Knallquecksilbers vom Kaliumchlorat, das in den Bergbausprengkapseln zu 20%, in den deutschen militärischen Sprengkapseln zu 12 bis 13% enthalten ist, kann entweder mit Hilfe von Pyridin oder mit Wasser vorgenommen werden. In wasserfreiem Pyridin löst sich Knallquecksilber bei mehrfachem Digerieren vollständig, es hinterbleibt Kaliumchlorat, das mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen werden kann. Behandelt man das auf dem Filter befindliche Chlorat mit Wasser, so bleiben die pyridinunlöslichen Beimengungen des Knallquecksilbers zurück. In der Pyridinlösung kann das Quecksilber nach Verdünnen mit Wasser als Sulfid mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, in der wäßrigen Lösung das Chlorat nach einer der auf S. 377 ff. angegebenen Methoden ermittelt werden.

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 12, 73 (1917).

²⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 156 (1923).

Bei der Trennung mit Wasser ist nach Hagen¹⁾ zu beachten, daß das Knallquecksilber etwas löslich ist; man fällt es daher mit Schwefelwasserstoff aus und wandelt das Chlorat im Filtrat nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Salpeter-Schwefelsäure in Kaliumsulfat um und raucht ab. Die als Sulfid abgeschiedene Quecksilbermenge wird, auf Knallquecksilber berechnet, zur Hauptmenge addiert.

Kaliumchlorat kann in der wäßrigen Lösung nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs auch mit Formaldehyd reduziert und mit Silbernitrat als Chlorsilber oder nach Langhans²⁾ mit Nitron gefällt werden.

Marqueyrol³⁾ bestimmt den Knallquecksilbergehalt durch wiederholtes Extrahieren von 1 bis 1,5 g Knallsatz auf einem Filter mit je 25 bis 30 cm³ 5%iger Cyankaliumlösung und Elektrolysieren des Extrakts.

Bindemittel, das mitunter in kleinen Mengen zugesetzt wird, ergibt sich indirekt als Differenz.

Will man die Einzelbestandteile des Knallsatzes auf Verunreinigungen prüfen, so kann man folgendermaßen vorgehen:

Zur Prüfung auf **Oxalate** im Knallquecksilber löst man den Knallsatz in Ammoniak, gibt etwas Calciumchloridlösung und Ammonnitrat zu und filtriert den nach 12 stündigem Stehen gebildeten Niederschlag von Calciumoxalat ab.

Freie Säure kann durch Lackmus nachgewiesen und durch Titrieren mit n/10-Natronlauge festgestellt werden. **Chloride** (und Salzsäure) fällt man im wäßrigen Auszug als Chlorsilber. **Bromat** im Kaliumchlorat wird im wäßrigen Auszug einer Probe von 2 g Knallsatz nach S. 375 bzw. 376 ermittelt.

Untersuchung von Knallsatz-Trinitrotoluol- bzw. -Tetryl-Sprengkapseln

In den sogenannten kombinierten Sprengkapseln, bestehend aus Knallquecksilber-Kaliumchlorat und Trinitrotoluol oder Tetryl, können die beiden Sprengstoffschichten in den meisten Fällen auf mechanischem Wege getrennt werden. Die Analyse der Primärladung erfolgt in der vorbeschriebenen Weise, während der Sekundärsprengstoff auf Schmelz- und Erstarrungspunkt, Säure- und Stickstoffgehalt geprüft wird (s. S. 428 ff. und 432 ff.).

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 6, 312 (1911).

²⁾ Ebenda 16, 59 (1921).

³⁾ Bull. soc. chim. 27, 448 (1920).



Archivo
Nacional
de Chile

Wenn eine vollkommene Trennung beider Sprengstoffschichten nicht möglich ist, kann die Analyse des Sprengkapselsatzes nach Taylor und Rinckenbach¹⁾ auf folgende Weise ausgeführt werden:

Man bringt den Inhalt von 2 bis 3 Kapseln auf ein gewogenes Filter und zieht Kaliumchlorat und einen Teil des Knallquecksilbers mit Wasser aus. Im Filtrat bestimmt man Quecksilber und Chlorat, wie oben angegeben. Das Filter wird darauf 5 Stunden bei 70° getrocknet und gewogen. Mit 30%iger warmer Salzsäure extrahiert man nun die Hauptmenge des Knallquecksilbers, wäscht fünfmal mit Wasser nach und trocknet den Rückstand 3 Stunden bei 110° C. Der Gewichtsverlust stellt das Knallquecksilber, der Rückstand Trinitrotoluol bzw. Tetryl dar. Durch Lösen des Rückstandes in Azeton, Benzol usw. können eventuell vorhandene unlösliche Verbindungen festgestellt werden. Die aus den Lösungen wieder abgeschiedenen Sprengstoffe können auf Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt geprüft werden.

Untersuchung von Bleiazid-Trinitrotoluol- bzw. -Tetryl-Sprengkapseln

Auch in diesen Sprengkapseln sind Primärladung und Sekundärsprengstoff räumlich getrennt angeordnet und können für sich untersucht werden. Falls eine mechanische Trennung nicht gelingen sollte, kann die Trennung auf chemischem Wege durch Herauslösen des Nitrosprengstoffs mit absolutem Äther, o-Nitrotoluol oder einem anderen Lösungsmittel erfolgen. Der bei 70° getrocknete Rückstand stellt Bleiazid dar.

Dem Bleiazid wird in neuerer Zeit meist etwas Bleitrinitroresorzinat zur Erhöhung der Empfindlichkeit gegen den Flammenstrahl der Zündschnur zugesetzt. Die Trennung der beiden Sprengstoffe kann durch Ermittlung des Gesamtbleigehalts sowie des Gehaltes an Azidstickstoff vorgenommen werden; der Gehalt an Bleitrinitroresorzinat ergibt sich dann aus der Differenz.

Trennung anderer Knallsätze

Mitunter wird Knallquecksilber in Verbindung mit Nitrozellulose zu Zündzwecken verwendet. Die Trennung wird mit 30%iger Salzsäure vorgenommen, worin Knallquecksilber vollständig löslich ist. Für einen Knallquecksilber-Chlorat-Nitromannit-Nitrozellulosesatz haben Taylor und Rinckenbach eine Trennungsmethode angegeben. Pikrinsäure im Knallsatz kann von Kaliumchlorat durch Behandeln mit Äther oder Benzol getrennt werden.

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 162 (1923).

2. Zündsätze

Für die Verwendung eines Initialsprengstoffs als Sprengkapsel-füllung ist in erster Linie neben genügender Empfindlichkeit gegen Flammenwirkung eine möglichst große Brisanz Vorbedingung, während diese bei der Verwendung zu Zündsätzen weniger ausschlaggebend ist. Unter Umständen ist hier sogar eine allzu große Brisanz unerwünscht. Ein Zündsatz soll dagegen neben der Schlagempfindlichkeit, die durch die Verwendung eines Initialsprengstoffs als wesentlichem Bestandteil gewährleistet ist, vor allem eine entsprechend große Zündflamme liefern. Zu diesem Zweck setzt man den meisten Zündsätzen Schwefelantimon zu, das schon mit Kaliumchlorat allein eine kräftige Zündflamme ergibt. Glaspulver bzw. Calciumsilizid werden zur Erhöhung der Empfindlichkeit zugemischt.

Die Zündsätze sind viel mannigfaltiger zusammengesetzt als die Knallsätze; man unterscheidet knallquecksilberhaltige und knallquecksilberfreie Sätze. Sogenannte „rostfreie“ Mischungen enthalten oft Nitroverbindungen, Tetrazen, Bariumsätze und andere Oxydationsmittel (Bichromate, Bleidioxid usw.), Artilleriezündhütchen neben dem eigentlichen Zündsatz eine Schwarzpulveraufladung. Man weist diese Stoffe auf üblichem Wege nach. Ferrocyanverbindungen machen sich durch Hinterlassen einer roten Asche beim Verbrennen, Rhodansätze durch Rotfärbung mit Eisenchlorid, schwarzpulverhaltige Sätze durch Zurückbleiben von Kohleteilchen beim Lösen in Königswasser kenntlich.

Untersuchung. Zur Feststellung des **Ladungsgewichtes**, d. h. der Satzmenge in 1000 Hütchen, werden 30 bis 40 Stück vor und nach der Entleerung genau gewogen. Bei Stanniolabdeckung sind die gut gereinigten Blättchen mit den leeren Hütchen zu wägen.

Der **Feuchtigkeitsgehalt** der Sätze wird im allgemeinen nicht ermittelt, da die Zündsätze, um sie gegen Einwirkung von Feuchtigkeit zu schützen, in dem Hütchen mit einer Schellack- bzw. Kollodiumschicht sicher abgedeckt sind. Bei der Aufklärung von Versagern spielt dagegen der Feuchtigkeitsgehalt eine Rolle und wird meist durch dreitägiges Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure festgestellt. Trocknen schwarzpulverhaltiger Sätze bei 100° ergibt infolge Sublimation von Schwefel falsche Werte.

Analyse eines aus Knallquecksilber, Schwefelantimon, Kaliumchlorat und Glaspulver bestehenden Zündsatzes

Wenn es sich um eine rasche Kontrolle des Mischungsverhältnisses der einzelnen Bestandteile des Zündsatzes handelt, die bereits vorher auf Reinheit geprüft worden sind, kann die Analyse durch

254



Archivo
Nacional
de Chile

aufeinanderfolgendes Ausziehen des auf einem Jenaer Glasfiltertiegel befindlichen Satzes mit warmem Pyridin, Wasser, konz. Salzsäure bzw. warmem Königswasser vorgenommen werden, wobei jeweils nach den einzelnen Extraktionen getrocknet wird und die Gewichtsverluste festgestellt werden. Pyridin löst Knallquecksilber und Schellack, Wasser Kaliumchlorat, Salzsäure bzw. Königswasser Schwefelantimon auf. Glaspulver bleibt auf dem Tiegel zurück. Nach dem Ausziehen mit Pyridin wird mit Äther, nach dem Extrahieren mit Wasser bzw. Königswasser mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Quecksilber und Antimon können in den Auszügen als Sulfide, Chlorat als Chlorsilber abgeschieden werden.

Genauer bestimmt man das Knallquecksilber im Zündsatz nach der Methode von *Brownsdon* (s. unter Knallquecksilber, S. 493). Die Satzmenge soll dabei so bemessen sein, daß etwa 0,05 g Knallquecksilber darin enthalten sind.

Nach der Bestimmung des Knallquecksilbers durch Lösen in 25 cm³ Wasser, Zugabe von 0,5 g Natriumthiosulfat und Titrieren mit 0,05 n-Schwefelsäure wird abfiltriert, gut ausgewaschen, das Antimonsulfid in ein Reagenzglas gebracht und mit 5 cm³ starker Salzsäure bis zur Lösung gekocht. Man verkocht den Schwefelwasserstoff, setzt 2 bis 3 cm³ gesättigte Weinsäurelösung zu, spült in einen 250-cm³-Erlenmeyerkolben über, neutralisiert annähernd mit Soda, fügt einen Überschuß von Bikarbonat und etwas Stärkelösung zu und titriert mit n/20-Jodlösung. Kaliumchlorat usw. bestimmt man indirekt aus der Differenz.

Besser verfährt man bei der Knallquecksilberbestimmung nach *Philip*¹⁾ derart, daß man den Inhalt eines Zündhütchens bzw. 0,03 bis 0,05 g Zündsatz mit 30 cm³ n/100-Thiosulfatlösung, die 50 g Jodkalium/l enthält, kurze Zeit digeriert, bis alles Knallquecksilber herausgelöst ist. Man neutralisiert mit Schwefelsäure und titriert das unverbrauchte Thiosulfat mit n/100-Jodlösung.

*Jones und Wilcox*²⁾ entziehen dem fein zerriebenen Zündsatz das Knallquecksilber mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Azeton durch mehrstündiges Stehenlassen. Darauf wird mit Azeton nachgewaschen, getrocknet und der Gewichtsverlust festgestellt. Das Kaliumchlorat wird mit Wasser extrahiert und der Rückstand als Schwefelantimon zur Wägung gebracht, eventuell auf Glaspulver usw. untersucht.

Die letztgenannte Methode wird von *Recchi*³⁾ als ungenau verworfen. Er schlägt daher vor, das Knallquecksilber nach Be-

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 7, 181 (1912).

²⁾ J. soc. chem. ind. 24, 382 (1905).

³⁾ Rendic. soc. chim. Roma 2, 81 (1904).

handeln des Zündsatzes mit Wasser und Erwärmen mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff in Quecksilbersulfid überzuführen. Man filtriert und nimmt die Trennung des Quecksilbersulfids vom Schwefelantimon durch Ausfällen des ersteren aus der gemeinsamen Natriumsulfidlösung mit Schwefelwasserstoff in der Wärme vor. Besser fällt man die Sulfide mit Salzsäure wieder aus und trennt nach den üblichen Methoden. Das Kaliumchlorat wird in der von Quecksilbersulfid und Schwefelantimon filtrierten Lösung als Silberchlorid bestimmt, Glaspulver bleibt beim Lösen der Sulfide in Natriumsulfid zurück.

Nach einer früher bei der deutschen Heeresverwaltung verwendeten Methode¹⁾ wurde der Zündsatz mit heißem Wasser erschöpfend ausgezogen. Im Filtrat fällte man nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff. Im Filtrat hiervon wurde nach Eindampfen mit Schwefelsäure das Kalium als Sulfat bestimmt. Der beim ersten Behandeln des Zündsatzes mit Wasser erhaltene Rückstand und die mit Schwefelwasserstoff erhaltene Fällung wurden unter Zusatz von Weinsäure in Königswasser gelöst und die Lösungen vereint. Der verbleibende Rückstand ist Glaspulver. Die abfiltrierte Lösung wurde ammoniakalisch gemacht; ohne Rücksicht auf eine durch das Ammoniak entstandene Fällung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei Quecksilbersulfid ausfiel, während Antimonsulfid in Lösung blieb. Die Bestimmung der beiden Bestandteile erfolgte nach bekannten Methoden; das Antimon wurde in einer Lösung des mit Salzsäure wieder gefällten Sulfids in Natriumsulfidlösung elektrolytisch bestimmt.

*Hagen*²⁾ behandelt den Zündsatz zunächst mit Salpetersäure 1,2, dann mit rauchender Salpetersäure kalt und später in der Wärme, wodurch das Antimonsulfid in Antimonsäure verwandelt wird. Man bringt letztere nach Zusatz von Weinsäure mit Salzsäure in Lösung und filtriert vom Glaspulver ab. Im Filtrat wird das Quecksilber mit Schwefelammonium als Sulfid gefällt. Antimon wird aus der Ammoniumsulfantimonatlösung mit Salzsäure als Sulfid gefällt, das mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt wird. Kaliumchlorat wird im Filtrat als Sulfat oder in einer besonderen Probe im wäßrigen Auszug nach Einleiten von Schwefelwasserstoff und Abrauchen mit Salzsäure als Chlorid bestimmt.

*Utescher*³⁾ fällt aus schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, löst die Sulfide nach Zugabe von Weinsäure mit Salz-

¹⁾ J.-B. Militärversuchamt 13, 66 (1908).

²⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 6, 313 (1911).

³⁾ Ebenda 6, 402 (1911).



Archivo
Nacional
de Chile

und Salpetersäure, filtriert vom Glaspulver ab und bestimmt im Filtrat das Quecksilber elektrolytisch, Antimon in dem vom Quecksilber befreiten Elektrolyten nach Zusatz von Natriumsulfid ebenfalls elektrolytisch. Die Metalle können auch als Sulfide bestimmt werden; Kaliumchlorat wird als Sulfat zur Wägung gebracht.

Nicocardot und Boudet¹⁾ digerieren 0,1 bis 0,2 g Zündsatz mit 10 cm³ Schwefelammonlösung 2 Stunden in der Kälte, dann 1 Stunde lang bei 60°. Das Knallquecksilber wird dadurch in Sulfid übergeführt, das auf einem Filter abfiltriert, mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Glaspulver wird mit dem Quecksilbersulfid gewogen und nach dessen Verflüchtigung als solches isliert. Zum Filtrat der Quecksilberfällung werden 7 g Ammonsulfid zugesetzt, und durch 10 Min. langes Kochen das Antimon als Trisulfid abgeschieden, mit heißem Wasser gewaschen und bei 100 bis 105° getrocknet. Im Filtrat der Antimonfällung wird Chlorat als Sulfat ermittelt. Das Antimon-sulfid wird zur Prüfung auf Reinheit wie das Quecksilbersulfid verflüchtigt.

Heaven²⁾ bestimmt den Knallquecksilbergehalt nach Brownson (s. S. 493 und 504), filtriert das Schwefelantimon ab und stellt dessen Gehalt titrimetrisch fest. In der Thiosulfatlösung wird das Quecksilber als Sulfid abgeschieden, Chlorat wird mit Ferrosulfat reduziert und das gebildete Chlorid mit Silber- und Rhodanlösung titriert.

Taylor und Rinckenbach³⁾ erhitzen den Zündsatz mit verd. Schwefelsäure, leiten Schwefelwasserstoff ein und filtrieren Quecksilbersulfid, Schwefelantimon und Glaspulver ab. Im Filtrat wird Kaliumchlorat als Sulfat bestimmt. Die Sulfide werden in Salz- und Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure gelöst, Glaspulver bleibt hierbei zurück und wird abfiltriert. Quecksilber und Antimon werden mit Schwefelwasserstoff gefällt und mit Schwefelammon getrennt. Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgt als Sulfid, die des Antimons nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure als Oxyd.

Einen besonderen Zersetzungsapparat zum Aufschluß des Satzes mit Salzsäure beschreibt Wogrinz⁴⁾. Er trennt das Quecksilber vom Antimon mit Schwefelammonium, bestimmt das Chlorat als Sulfat, das Glaspulver direkt durch Wägung.

¹⁾ Bull. soc. chim. [4] 23, 163 (1918).

²⁾ J. soc. chem. ind. T. 37, 143 (1918).

³⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 168 (1923).

⁴⁾ Z. angew. Chem. 32, 79 (1919).

Wenn die Entfernung des Zündsatzes aus den Hütchen aus irgendeinem Grunde nicht möglich ist, z. B. wenn nur wenige Hütchen eines unbekanntes oder gefährlichen Satzes vorliegen, dann kann die Analyse nach Langhans¹⁾ derart durchgeführt werden, daß man die geladenen Hütchen in 30 bis 40%iger Salpetersäure löst, zur Trockne verdampft, Salzsäure zusetzt, vom Glaspulver abfiltriert und die Sulfide mit Schwefelwasserstoff fällt. Nach Digerieren mit Alkalisulfidlösung bleibt Kupfersulfid zurück, das abfiltriert wird. Die Bestimmung des Kupfers erfolgt am besten elektrolytisch in Cyankaliumlösung. Die Sulfide von Quecksilber und Antimon werden aus der Alkalisulfidlösung mit Schwefelsäure gefällt und mit Schwefelammonium getrennt. Die Bestimmung des Chlorats erfolgt auf übliche Weise.

Analyse eines aus Knallquecksilber (Bleiazid), Bariumnitrat (Bariumperoxyd), Schwefelantimon, Trinitrotoluol und Glaspulver bestehenden Zündsatzes

Zur Analyse dieses Zündsatzes extrahiert man zunächst das Trinitrotoluol mit heißem trockenem Benzol²⁾ oder wasserfreiem Äther³⁾. Das Filtrat wird eingedampft, bei 60° getrocknet und gewogen. Die Prüfung des Trinitrotoluols auf Reinheit wird durch Feststellung des Schmelzpunktes vorgenommen. Der auf dem Filter zurückgebliebene Satz wird mit Wasser und verd. Salzsäure erwärmt und in die erhaltene Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Trennung des Glaspulvers, Quecksilber- und Antimonsulfids kann dann nach Recchi (s. S. 504/05) vorgenommen werden. Bariumnitrat ermittelt man im Filtrat der Sulfidfällung nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs als Sulfat in üblicher Weise. (Bei Zündsätzen, die verschiedene Bariumverbindungen, z. B. Peroxyd neben Nitrat enthalten, ermittelt man neben dem Bariumgehalt in einer besonderen Probe den Nitratgehalt nach Schulze-Tiemann. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt den Gehalt an Bariumperoxyd.)

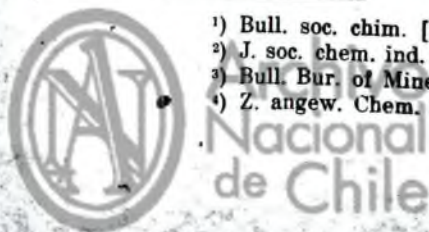
Ein etwas anderer Trennungsgang wird von Tietze⁴⁾ beschrieben: Etwa 1 g Zündsatz, genau gewogen, wird unter Zusatz von etwa 0,5 g Kochsalz mit Wasser angeschlämmt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, fügt einige Tropfen Salzsäure zu und leitet unter Erwärmen Schwefelwasserstoff ein. Man filtriert ab und be-

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 16, 58 (1921).

²⁾ J.-B. Militärversuchsamt 13, 78 (1908).

³⁾ Marquoyrol u. Lorient, Bull. soc. chim. [4] 23, 401 (1918).

⁴⁾ J.-B. Militärversuchsamt 16, 40 (1911).



Nacional
de Chile

256



Archivo
Nacional
de Chile

stimmt im Filtrat Barium als Sulfat. Der Rückstand auf dem Filter wird mit Natriumsulfid und Natronlauge erwärmt. Nach dem Auswaschen mit natriumsulfidhaltigem Wasser bleibt auf dem Filter Glaspulver neben schon teilweise zersetztem Trinitrotoluol zurück. Die Menge des ersteren wird durch Veraschen und Glühen festgestellt, die Bestimmung des Trinitrotoluols durch Extrahieren mit Benzol erfolgt in einer besonderen Probe. Aus der Lösung der Sulfide in Natriumsulfid wird in der Siedehitze mit Ammoniumchlorid und Schwefelammonium Quecksilbersulfid ausgefällt, während Antimon in Lösung bleibt und in üblicher Weise isoliert werden kann.

Marqueyrol und Loriette¹⁾ ziehen nach Entfernung des Trinitrotoluols das Bariumnitrat mit Wasser und anschließend das Knallquecksilber mit 10 cm³ 5%iger Cyankaliumlösung aus, in welcher das Quecksilber auf elektrolytischem Wege ermittelt wird. (Eventuell vorhandenes Bleiazid, das bei dieser Behandlung unlöslich zurückbleibt, wird durch Essigsäure in der Siedehitze zersetzt und der entwickelte Stickstoffwasserstoff in Silbernitratlösung aufgefangen. Das ausfallende Silberazid wird abfiltriert, getrocknet und gewogen, s. S. 498.)

Analyse verschiedener anders zusammengesetzter Zündsätze

Für die Analyse einer Reihe anders zusammengesetzter Zündsätze geben Taylor und Rinkenbach²⁾ mehrere Methoden an, die hier nur kurz erwähnt werden sollen:

1. Ein Zündsatz, bestehend aus Kaliumchlorat, Schwefelantimon, Bleirhodanid und Trinitrotoluol kann auf folgende Weise untersucht werden: Man entfernt das Trinitrotoluol durch Extrahieren mit Äther, Kaliumchlorat und Bleirhodanid durch Ausziehen mit einer Kaliumnitratlösung; Schwefelantimon bleibt unlöslich zurück. Die Kaliumchlorat und Bleirhodanid enthaltende Lösung wird mit überschüssiger n/10-Silbernitratlösung erhitzt und nach längerem Stehen das abgeschiedene Silberrhodanid gewogen. Im Filtrat bestimmt man das Chlorat nach Reduktion als Silberchlorid.

2. Aus einem aus rotem Phosphor, Bleipikrat und Bariumnitrat bestehenden Satz löst man mit Wasser und Salzsäure Bariumnitrat und Bleipikrat. Roter Phosphor bleibt zurück und wird nach dem Trocknen bei 70° gewogen. In dem sauren Filtrat fällt man das Blei mit Schwefelwasserstoff, filtriert und isoliert das Metall als Sulfat. Barium wird im Filtrat der Schwefelwasserstofffällung ebenfalls als Sulfat bestimmt.

3. Kaliumchlorat, Schwefelantimon, Bleinitrat und Trinitrotoluol im Zündsatz trennt man durch Extrahieren mit Äther zur Entfernung des Trinitrotoluols und Behandeln mit Wasser, wobei die Salze in Lösung gehen, während Antimonsulfid zurückbleibt. Bleinitrat wird durch Überführen in Sulfat, Chlorat als Silberchlorid bestimmt.

4. Besteht der Zündsatz aus Knallquecksilber, Bleipikrat, Schwefelantimon, Bariumnitrat und Bariumkarbonat, so kann die Trennung so vor-

¹⁾ Marqueyrol u. Loriette, Bull. soc. chim. [4] 23, 401 (1918).

²⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 169 (1923).

genommen werden, daß man die salzsaure Lösung des Zündsatzes mit Schwefelwasserstoff fällt und die Sulfide abfiltriert. Barium wird im Filtrat als Sulfat abgetrennt. Die Sulfide werden mit Salpetersäure behandelt, wobei Quecksilbersulfid hinterbleibt, das nach Befreiung von Schwefel mit Schwefelkohlenstoff gewogen wird. Aus der salpetersauren Lösung scheidet man zunächst das Blei als Sulfat und im Filtrat das Antimon als Sulfid ab.

5. Ein aus Knallquecksilber, Schwefelantimon, Bariumnitrat, Pikrinsäure und Glaspulver bestehender Zündsatz wird zur Entfernung der Pikrinsäure mit wasserfreiem Äther behandelt. Man stellt den Gewichtsverlust sowie die Reinheit der nach Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Pikrinsäure durch den Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt fest. Darauf wird mit Wasser ausgezogen und in einem Teil dieses Extraktes Barium als Sulfat bestimmt. In einem zweiten Teil ermittelt man das mit Wasser in Lösung gegangene Knallquecksilber. Den nach Extrahieren mit Wasser verbliebenen Rückstand behandelt man mit verd. Schwefelsäure und fällt Quecksilber und Antimon im Filtrat als Sulfide. Glaspulver bleibt ungelöst zurück. Das Quecksilbersulfid wird vom Antimonsulfid mit Schwefelammonium getrennt.

Lagerbeständigkeit. Man lagert die Hütchen mehrere Wochen trocken und feucht (bei verschiedener relativer Feuchtigkeit, S. 340/41), bei gewöhnlicher Temperatur und bei 50 bis 60° im Thermostaten und prüft danach auf Schlagempfindlichkeit und Flammenlänge, zweckmäßig mit dem Fallapparat von Metz¹⁾. Die Analyse des Zündsatzes nach der Lagerung gibt kein gutes Bild über die Lagerbeständigkeit.

IV. Feuerwerksstoffe

In diesem Abschnitt soll einiges über Untersuchung von Rohstoffen und Erzeugnissen der unter der Gruppe der Feuerwerksstoffe zusammengefaßten Mischungen für Leucht-, Rauch- und Brandsätze, für Knall- und Alarmzeichen sowie für Lustfeuerwerkskörper mitgeteilt werden.

Der Zusammensetzung nach sind die Feuerwerkssätze meist schwarzpulverartige Nitrat- oder Chloratgemische, die in verschiedenster Anordnung mehr oder weniger langsam abbrennen. Zur Herbeiführung besonderer Effekte (Leuchtwirkung, Flammenfärbung, Funken- und Rauchbildung usw.) erhalten sie besondere Zusätze, die meist empirisch erprobt sind und sehr stark wechseln können.

Ausgangsstoffe

Bei der Herstellung der Feuerwerkssätze muß auf besondere Reinheit der Rohstoffe Wert gelegt werden, da der Effekt (Glanz und Färbung der Flamme) beim Abbrennen durch Verunreinigungen beeinträchtigt wird und da gewisse Verunreinigungen der Rohstoffe beim Lagern Selbstentzündung hervorrufen können.

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 23, 260 (1928).



Archivo
Nacional
de Chile

Besonders für militärische Leucht- und Knallmunition, die meist längere Zeit gelagert wird, ist eine Reinheitsprüfung unentbehrlich. Die zur Verwendung kommenden Chemikalien dürfen keine Stoffe enthalten, welche die Wirkung der fertigen Sätze und ihre Lagerfähigkeit schädlich beeinflussen. Sie müssen insbesondere säurefrei, trocken und luftbeständig sein¹⁾. An die Rohstoffe für Luftfeuerwerkssätze, die in der Regel bald nach der Herstellung verwendet oder nur kurze Zeit gelagert werden, brauchen dagegen nicht die gleich strengen Anforderungen gestellt zu werden.

Als Bestandteile der Sätze dienen einerseits leicht brennbare Stoffe, wie Kohle, Ruß, Milchzucker, Schwefel, Harze (besonders Schellack, weniger Kolophonium), Gummi acaroides, Teer usw., andererseits Sauerstoffträger zur Unterhaltung der Verbrennung. Als Zusätze zum Zwecke der Flammenfärbung werden Karbonate, Sulfate, Oxalate der Alkalien und Erdalkalien, Borax, Kryolith, Ammoniumchlorid, Alaun, ferner lösliche Barium- und Strontiumsalze, sowie Kupfersalze [Kupferammoniumsulfat und -nitrat, basisches Kupferazetat, basisches Kupferkarbonat (Bergblau) und Schweinfurter Grün] verwendet. Ferner werden zur Erhöhung des Glanzes der Flamme Metallpulver, wie Aluminium, Magnesium, Antimon neben Sulfiden (Antimon- und Arsensulfid), weiter Kalomel, Mangan- und Bleiverbindungen (Braunstein, Bleinitrat und -dioxid), seltener auch Lithium-, Nickel- und Wismutsalze u. a. m. beigemischt. Zur Erzielung besonderer Effekte (Funken) dienen Kohlestückchen, fein geraspelte Metalle oder Metallfitter und auch Porzellanpulver, als Rauchstoffe für gefärbten Rauch Ruß, Naphthalin, Anthracen, Eisenoxyd und organische Farbstoffe der verschiedensten Art.

Im folgenden sind die hauptsächlichsten verwendeten Rohstoffe näher behandelt.

Sämtliche Rohstoffe müssen einen geringen Feuchtigkeitsgehalt und neutrale Reaktion aufweisen, da sonst leicht zu Entzündung führende Zersetzungen der fertigen Sätze eintreten können.

Alkalisalze

Über die Untersuchung der zu Feuerwerkssätzen verwendeten Alkalisalze ist bereits oben eingehend berichtet worden, vgl. z. B. über Untersuchung von Kaliumnitrat S. 6 ff., über Natriumnitrat S. 79 ff., Kaliumchlorat S. 373 ff., Natriumchlorat S. 380, Kaliumperchlorat S. 382/83, Natriumkarbonat S. 174 ff. und Natriumoxalat S. 177/78.

¹⁾ Vgl. auch Lorentz, Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 25, 64 (1930).

In den Vereinigten Staaten werden nach Faber¹⁾ an einige der genannten Stoffe zur Herstellung militärischer Feuerwerkssätze folgende Anforderungen gestellt:

Kaliumnitrat: Reinheitsgehalt 99%; Höchstgehalt an Feuchtigkeit 0,2%, an Calcium- und Magnesiumoxyd 0,5%, an Eisenoxyd 0,5%, an Natriumsalzen 0,25% Na₂O. Ferner wird neutrale Reaktion verlangt.

Kaliumchlorat: Reinheitsgehalt 99,5%, Höchstgehalt an Bromaten 0,1%, an Calciumoxyd 0,25%, an Natriumsalzen 0,25% Na₂O, an Feuchtigkeit 0,2%. Das Kaliumchlorat soll weder Hypochlorit noch organische oder oxydable Substanzen enthalten.

Kaliumperchlorat: Reinheitsgehalt 99%, Höchstgehalt an Bromaten 0,1%, an Calcium- und Magnesiumoxyd 0,2%, an Natriumsalzen 0,1% Na₂O, an Feuchtigkeit 0,2%.

Kaliumpermanganat, Übermangansäures Kalium, KMnO₄, Mol.-Gew. 158,03

Kaliumpermanganat stellt dunkelviolette, fast schwarze metallglänzende und trockene Kristalle von der Dichte 2,703 dar. Die verdünnte wäßrige Lösung ist neutral. Beim Erhitzen wird oberhalb 200° Sauerstoff abgespalten. In Wasser ist Kaliumpermanganat bei 20° zu 6,51, bei 60° zu 21,99 und bei 75° zu 32,35 T. in 100 T. löslich. Das Salz ist auch in Eisessig, Pyridin, Azeton, Methylalkohol verhältnismäßig leicht löslich.

Untersuchung. Den Feuchtigkeitsgehalt ermittelt man durch Trocknen bei 125° C, unlösliche Bestandteile durch Lösen einer 20-g Probe in Wasser und Abfiltrieren durch einen gewogenen Goochiegel.

Sulfate und Chloride sollen im Permanganat nur in geringer Menge vorhanden sein. Zur Sulfatbestimmung löst man 2 g Permanganat in Wasser, setzt Alkohol zu und erhitzt zum Sieden. Der Niederschlag wird abfiltriert und gewaschen; das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid versetzt. Chloride bestimmt man auf die gleiche Weise durch Ansäuern des Filtrats mit Salpetersäure und Fällung mit Silbernitrat.

Chlorate werden nach Merck²⁾ wie folgt bestimmt: 2 g Permanganat werden mit etwas Paraffin im Platintiegel erhitzt, bis bei

¹⁾ B. Faber, Military Pyrotechnics, Vol. 3, Washington 1919. (Die im folgenden als amerikanische Anforderungen angegebenen Grenzzahlen für die Reinheit der Chemikalien sind diesem Werke entnommen.)

²⁾ Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, S. 190, Darmstadt 1922.



Archivo
Nacional
de Chile

neuem Zusatz von Paraffin ein Verglimmen nicht mehr eintritt. Nach Abkühlen wird in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, 5 cm³ Salpetersäure zugegeben und das gebildete Chlorid mit Silberlösung gefällt.

Nitrate sollen in der mit Oxalsäure entfärbten Lösung mit der Ferrosulfatreaktion nicht nachzuweisen sein.

Der Reingehalt kann auf titrimetrischem Wege ermittelt werden. Man titriert entweder mit einer eingestellten Ferroammoniumsulfatlösung in schwefelsaurer Lösung in der Kälte bis zur Entfärbung, oder man setzt Jodkalium und Schwefelsäure zu und titriert mit n/10-Thiosulfatlösung.

Natrium-Aluminiumfluorid, Kryolith, $AlF_3 \cdot 3 NaF$

Mol.-Gew. 210,10

dient neben Natriumoxalat und Natriumborat zur Herstellung gelber Leuchtsätze. Das natürlich vorkommende, zumeist aus Grönland stammende Mineral besitzt ein spez. Gew. von 2,96 und schmilzt beim Glühen. Bei längerem Schmelzen über dem Gebläse sowie beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entweicht Fluorwasserstoff. Durch Behandlung mit Natronlauge wird Kryolith in Natriumfluorid und Natriumaluminat übergeführt. In der Pyrotechnik wird meist auf synthetischem Wege hergestellter Kryolith verwendet.

Die Untersuchung des Kryoliths erstreckt sich auf die Feststellung des Feuchtigkeitsgehaltes, der in der Regel unter 0,1 % liegt, sowie der neutralen Reaktion. Die Korngröße des Materials soll unter 0,15 mm liegen.

Strontiumnitrat, Salpetersaures Strontium, $Sr(NO_3)_2$

Mol.-Gew. 211,7

Das zur Herstellung roter Leuchtsätze und Bengalfeuer verwendete Salz kristallisiert in wasserfreien Oktaedern vom spez. Gew. 2,93. Der Schmelzpunkt liegt bei 645°. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Sauerstoffentwicklung. Die Löslichkeit in Wasser (100 T.) beträgt bei 0° 39,5 T., bei 20° 70,8 T., bei 60° 94,0 T. und bei 100° 101,1 T. In Alkohol löst sich Strontiumnitrat zu 1 T. in 8500 T., in Alkohol-Äther (1 : 1) im Verhältnis 1 : 60 000 T.

Anforderungen. Das Strontiumnitrat muß von rein weißer bis schwach gelblicher Farbe und in Wasser möglichst vollständig löslich sein. Die Lösung darf, mit verd. Schwefelsäure ausgefällt, im Filtrat keinen festen Rückstand hinterlassen. Der Auszug des feingeriebenen Pulvers mit 95 %igem Alkohol muß mit rein roter Flamme brennen. Bezüglich Korngröße siehe Bariumchlorat.

In Amerika wird für Strontiumnitrat ein Reinheitsgehalt von 99 %, ferner ein Höchstgehalt an Feuchtigkeit von 0,2 %, an Calcium- und Magnesiumoxyd, sowie Eisenoxyd von 0,5 %, an Natriumsalzen von 0,25 % Na_2O gefordert.

Untersuchung. Zur Feststellung des Reinheitsgehaltes kann der Strontiumgehalt ermittelt werden.

Zu der möglichst neutralen Lösung wird ein reichlicher Überschuß an verd. Schwefelsäure und hierauf ebensoviel Alkohol zugesetzt, als wäßrige Lösung vorhanden ist. Nach 12 stündigem Stehenlassen wird filtriert, zunächst mit 50 %igem Alkohol, der etwas verd. Schwefelsäure enthält, und dann mit reinem Alkohol gewaschen. Man verascht zunächst das Filter, setzt die Hauptmenge zu und glüht schwach.

Die Bestimmung des Strontiums kann auch durch Fällen als Karbonat mit Ammoniumkarbonat oder als Oxalat in schwach ammoniakalischer Lösung mit Ammonoxalat und Überführen in Strontiumoxyd vorgenommen werden.

Den Nitratgehalt stellt man nach einem der auf S. 84 ff. angegebenen Verfahren fest.

Eisen wird wie üblich, Natrium in Filtrat der Strontiumfällung als Sulfat bestimmt.

Strontiumoxalat, Oxalsaures Strontium, SrC_2O_4

Mol.-Gew. 175,65

muß in kaltem Wasser fast unlöslich sein (0,09 g/l Wasser bei Zimmertemperatur). Es soll von weißer bis schwach gelblicher Farbe, ferner neutral sein, mit verd. Schwefelsäure nicht aufbrausen und eine rein rote Flammenfärbung zeigen. Mit Salzsäure (1,19) soll es eine klare Lösung geben, die nur einen unbedeutenden Rückstand hinterlassen soll. Der Feuchtigkeitsgehalt soll 0,6 % nicht übersteigen. Eisen, Chlor, Sulfat dürfen höchstens in Spuren anwesend sein. Das Strontiumoxalat muß mehlförmig sein und darf beim Reiben zwischen den Fingern eine Körnerform nicht erkennen lassen. Die Korngröße soll unter 0,15 mm liegen. Die Bestimmung des Strontiumgehaltes kann in der unter Strontiumnitrat beschriebenen Weise vorgenommen werden. Den Oxalatgehalt ermittelt man am besten auf titrimetrischem Wege mit Kaliumpermanganatlösung bei 60° in einer Lösung des Oxalats in verd. Schwefelsäure.

Bariumchlorat, Chlorsaures Barium, $Ba(ClO_3)_2 + 1 H_2O$

Mol.-Gew. 322,3

wird in der Feuerwerkerei in Mischung mit Schellack, Milchzucker oder anderen brennbaren Stoffen zur Herstellung grüner Leucht-

Kast-Metz, Spreng- und Zündstoffe



Archivo
Nacional
de Chile

sätze viel verwendet. Das Salz, das ein spez. Gew. von 3,16 hat, zersetzt sich bei 300 bis 310°. In trockenem Zustand verpufft es beim Erhitzen auf höhere Temperatur mit Knall. In 100 T. Wasser lösen sich bei 0° 22,8 T., bei 20° 37 T., bei 60° 77,5 T. und bei 100° 126,4 T. Bariumchlorat. In Alkohol ist das Salz wenig löslich.

Anforderungen. Bariumchlorat muß in Wasser möglichst vollständig und klar löslich sein. Die Lösung muß neutral reagieren und darf nach Ausfällen des Bariums mit verd. Schwefelsäure beim Abdampfen keinen festen Rückstand hinterlassen. Mit brennbaren Körpern gemischt, muß das Salz beim Erhitzen heftig verpuffen und die Flamme grün färben. Der **Feuchtigkeitsgehalt**, durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bestimmt, soll nicht mehr als 0,6%, in Amerika 0,2%, betragen. Eisen und Calcium sollen fehlen, Chlor und Sulfat dürfen nur in Spuren vorhanden sein. Nach einer früheren deutschen Heeresvorschrift mußte Bariumchlorat für Feuerwerksätze eine solche Feinheit besitzen, daß es durch ein Haarsieb von 324 Maschen/cm² durch einfaches Schütteln hindurchgesiebt werden konnte.

In Amerika ist ein Reinheitsgehalt von 99,5% Ba(ClO₃)₂ · H₂O, sowie ein Höchstgehalt an Bromat von 0,1%, an Natriumsalzen von 0,25% Na₂O und an Kaliumsalzen von 0,25% K₂O vorgeschrieben. Das Material soll außerdem frei von Hypochloriten sein.

Die Feststellung des **Chloratgehaltes** kann nach einer der auf S. 377 ff. genannten Methoden erfolgen, die des **Bariumgehaltes** wird durch Ausfällen mit Schwefelsäure in üblicher Weise vorgenommen. **Bromat** bestimmt man nach S. 375.

Bariumnitrat (Barytsalpeter)

Über Untersuchung s. S. 177. Bezüglich Korngröße, unlöslichen Rückstand und Fremdbestandteile gelten die gleichen Anforderungen wie für Bariumchlorat. Der Feuchtigkeitsgehalt soll 0,2% nicht übersteigen. Außerdem soll der Auszug des feingeriebenen Pulvers mit 95%igem Alkohol keine rote oder rötlichgelbe Flammenfärbung geben.

In Amerika wird eine Reinheit von 99%, ein Höchstgehalt an Eisenoxyd, sowie an Calcium- und Magnesiumoxyd von 0,5%, an Natriumsalzen von 0,15% Na₂O verlangt.

Bleiazetat (Bleizucker)

Über Untersuchung siehe S. 478. Bei der deutschen Heeresverwaltung war für Bleiazetat zur Herstellung von Feuerwerkskörpern vorgeschrieben, daß die opalisierende Lösung in 3 T. Wasser mit Kaliumferrocyanid keinen gefärbten Niederschlag geben durfte.

Kupferverbindungen

werden für blaue Leuchtsätze benutzt. Wasserfreies Kupfersulfat und Kupfernitrat kommen nur wenig in Anwendung, häufiger Kupferammoniumnitrat und -sulfat, vor allem aber Bergblau (basisches Kupferkarbonat), Schweinfurter Grün und basisches Kupferazetat. Die beiden genannten Kupferammoniumsalze werden meist aus Ammoniak und den entsprechenden Kupfersalzen entweder selbst hergestellt oder in reiner Form aus dem Handel bezogen. Eine Reinheitsprüfung erübrigt sich daher. Bergblau und basisches Kupferazetat sind ebenfalls in ziemlich reiner Form im Handel erhältlich. Man begnügt sich im allgemeinen mit der **qualitativen Reinheitsprüfung**, die sich auf die Feststellung der Neutralität, der Löslichkeit in verd. Salzsäure, bzw. Wasser, sowie der Abwesenheit anderer Metalle (wie insbesondere von **Natrium**, das die Flammenfärbung der aus den Salzen hergestellten Sätze beeinträchtigt) beschränkt. Evtl. nimmt man eine quantitative Bestimmung des **Kupfergehaltes** vor, und zwar scheidet man entweder das **Metall** als Sulfid ab, das man in Sulfür bzw. Oxyd überführt, oder man schlägt es auf elektrolytischem Wege nieder.

Quecksilberchlorür, Kalomel, Hg₂Cl₂

Mol.-Gew. 472,1

wird vielfach den grünen Leuchtsätzen zur Aufhellung des Farbtons sowie zur Herabminderung der Empfindlichkeit zugesetzt.

Das Salz stellt ein weißes Pulver von der Dichte 6,56 bis 7,41 dar, das sich am Licht zersetzt. Beim Erhitzen färbt es sich gelb. In 100 g Wasser von 20° lösen sich 0,38 · 10⁻⁴, von 43° 7,0 · 10⁻⁴ g Kalomel. Mit Ammoniak übergossen, färbt sich Kalomel schwarz. Im Filtrat bringt nach Übersättigen mit Salpetersäure Silbernitrat einen weißen Niederschlag hervor.

Anforderungen. Das in der Feuerwerkerei verwendete Kalomel soll von rein weißer Farbe sein und darf sich weder in Wasser, noch in Alkohol lösen. Es muß vollkommen sublimierbar (0,2g dürfen beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen) und in Salpetersäure löslich sein. Aus dieser Lösung darf nach dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff beim Abdampfen und Glühen kein Rückstand hinterbleiben. Im wäßrigen Auszug sollen Salze des zweiwertigen Quecksilbers und fremde Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff nicht nachweisbar sein. Beim Erwärmen mit Natronlauge soll Ammoniakgeruch nicht auftreten. Ferner darf das Filtrat eines Auszuges von 1g Kalomel mit 10 cm³ Wasser mit Silbernitratlösung höchstens eine schwach opalisierende Lösung ergeben.



Archivo
Nacional
de Chile

Kalomel soll gegen Lackmus neutral reagieren, der **Feuchtigkeitsgehalt** soll 0,1 % nicht übersteigen.

Untersuchung. Den **Quecksilbergehalt** bestimmt man nach Lösen des Quecksilberchlorürs in starker Salpetersäure und Abdampfen auf dem Wasserbad durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als Sulfid nach S. 492. Der **Chlorgehalt** kann nach Überführen in Natriumchlorid durch 15 Min. langes Kochen mit Natronlauge als Chlorsilber bestimmt werden. Nach dem Erkalten filtriert man von Quecksilberoxyd ab, wäscht mit kaltem Wasser nach, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und fällt mit Silbernitratlösung in üblicher Weise.

Über eine jodometrische **Gehaltsbestimmung** vgl. Lunge-Berl, Chem.-Techn. Untersuchungsmeth. III, 1048 (1923).

Arsenverbindungen werden an einer Dunkelfärbung beim Schütteln von 1 g Kalomel mit 5 cm³ Salzsäure erkannt.

Aluminiumpulver („Pyroschliff“)

Über Untersuchung siehe S. 394 ff.

Das Aluminiumpulver zur Herstellung von Feuerwerkskörpern soll insbesondere nicht mehr als 0,4 % Feuchtigkeit (in Amerika 1 %) und 0,6 % Fett (in Amerika 2 %) enthalten. Der Gehalt an **wirk-samem Metall**, durch Messung des mit Natronlauge entwickelten Wasserstoffs ermittelt (s. S. 397), soll nicht unter 90 % (in Amerika 95 %),* normalerweise bei 93 bis 96 % liegen. In Salzsäure (1,12) sollen nicht mehr als 1 %, in 25 %iger Natronlauge nicht mehr als 6 %, normalerweise etwa 2 bis 3 % unlösliche Bestandteile zurückbleiben.

Ferner darf in Amerika Aluminium für militärisch-pyrotechnische Zwecke nicht mehr als 1 % Aluminiumoxyd, 1 % Eisen, bzw. 0,5 % Silizium enthalten.

Magnesium, Mg. At.-Gew. 24,32

Magnesium in Pulverform wird neben Aluminium vor allem* zur Herstellung von Blitzlicht, weißen Leuchtsätzen und Magnesium-fackeln verwendet.

Das Metall hat ein spez. Gew. von 1,75, der Schmelzpunkt liegt bei 650°, der Siedepunkt bei 1120° C. An der Luft erhitzt, entzündet sich Magnesium in Pulverform bei etwa 550° und verbrennt unter Oxyd- und Nitridbildung.

Es entwickelt, wie Aluminium, in Pulverform schon mit Wasser von Zimmertemperatur Wasserstoff. Bei 100° ist die Zer-
setzung durch Wasser, wohl infolge Ausbildung einer schützenden

Oxydschicht, etwas geringer. In Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure ist Magnesium unter Wasserstoffentwicklung löslich.

Anforderungen. Das in der Feuerwerkerei verwendete Magnesiumpulver soll metallisch glänzend und möglichst rein sein. Der Gehalt an Eisen soll 1 % nicht übersteigen. Andere fremde Beimengungen, wie Fette und Öle, sind nur in Spuren gestattet. Die Korngröße des Magnesiums soll nicht zu gering sein, es wird in der Regel Magnesiumpulver verwendet, das auf einem Sieb von 1650 Maschen/cm² zurückbleibt.

Untersuchung. Die Feststellung des Gehaltes an **Ölen und Fetten** wird, wie unter Aluminium (S. 394) angegeben, durch Extrahieren mit Äther vorgenommen. Der Gehalt an „**wirk-samem Metall**“ wird durch Zersetzen mit Salzsäure und Messen des dabei entwickelten Wasserstoffvolumens (über Ausführung s. S. 397) oder auf titrimetrischem Wege durch Reduktion von Ferrisulfat und Titrieren des entstandenen Ferrosulfats mit Permanganat ermittelt (s. S. 397). Der Metallgehalt soll etwa 98 % betragen. Das Handelsmagnesium enthält in der Regel nur sehr geringe Mengen an Verunreinigungen, von denen die hauptsächlichsten Eisen und Silizium sind. Außerdem finden sich meist kleine Mengen (0,01 %) Aluminium und etwas Chlorid vor. Kupfer, Zink, Calcium sind meist nicht nachweisbar. Die in Salzsäure unlöslichen Bestandteile sollen nicht mehr als 0,1 % betragen.

Die **quantitative Analyse** des Magnesiums erstreckt sich in der Regel nur auf die Feststellung der Verunreinigungen, der Magnesiumgehalt ergibt sich dann als Differenz. Aus der salzsauren Lösung isoliert man Kupfer als Sulfid, Aluminium, Eisen und Mangan fällt man in der viel Ammonsalze enthaltenden Lösung mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd. Man löst die Hydroxyde in Salzsäure, fällt Mangan durch Kochen mit Kaliumchlorat und trennt im Filtrat Eisen und Aluminium mit Hilfe von Natriumazetat. Zink kann im Filtrat der Hydroxydfällung in essigsaurer Lösung als Sulfid abgeschieden werden.

Genauere Angaben über die Analyse des Handelsmagnesiums sind von Guérin¹⁾ gemacht worden. Hiernach wird der **Chlorgehalt** in Mengen von 0,01 % und darunter auf kolorimetrischem Wege durch Vergleichen der aus einer Lösung von 5 g Magnesium in 10 %iger Schwefelsäure mit Silbernitrat erhaltenen Trübung mit Fällungen aus Magnesiumchloridlösungen bekannten Gehaltes ermittelt. Bei größeren Gehalten wird die Bestimmung gewichts-analytisch durch Ausfällen des Chlors als Silberchlorid und Wägen.

¹⁾ Ann. chim. anal. [II] 8, 34 (1926).



Archivo
Nacional
de Chile

des aus dessen Lösung in Cyankalium elektrolytisch abgeschiedenen Silbers durchgeführt.

Silizium wird durch Lösen des Metalls in einem verd. Salpeter-, Salz- und Schwefelsäuregemisch bestimmter Zusammensetzung, Abrauchen, Filtrieren nach dem Verdünnen mit Wasser und Veraschen bestimmt. Auswage als SiO_2 . **Eisen** kann in kalter schwefelsaurer Lösung mit Permanganat titrimetrisch bestimmt werden. **Kupfer** bleibt beim Lösen in verd. Schwefelsäure unlöslich zurück. Es wird in Salpetersäure gelöst und kann nach Zugabe von Ammoniak kolorimetrisch bestimmt werden. Bei größeren Gehalten löst man das Magnesium in Salpetersäure und scheidet das Kupfer elektrolytisch ab. **Blei** fällt man in üblicher Weise als Sulfat. **Aluminium** erhält man durch Ausfällen (zusammen mit Eisen und eventuell Mangan) aus stark ammonchloridhaltiger Lösung mit Ammoniak und Trennen der Hydroxyde mit Natronlauge. **Zink** kann elektrolytisch auf einer Kupferelektrode, Calcium als Oxalat abgeschieden werden.

Zum **Nachweis** kleiner Magnesiummengen kann nach Eisenlohr¹⁾ die Blaufärbung mit alkoholischer Alkannalösung dienen. Hahn, Wolf und Jäger²⁾ stellten fest, daß die Reaktion mit 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon eintritt. In alkalischer Lösung tritt mit Magnesiumlösungen blauviolette Färbung auf; bei Gegenwart geringer Mengen Magnesium schlägt die Farbe in kornblumenblau über. Ammonsalze stören die Reaktion, deren Empfindlichkeit zwischen $0,5 \mu$ bis $1 \mu\text{g Mg cm}^3$ Lösung liegt. Nach Feigl³⁾ kocht man die alkoholische, mit Kalilauge versetzte Magnesiumlösung mit Diphenylkarbazid und filtriert. Das Magnesium bleibt als rote unlösliche Verbindung auf dem Filter zurück.

Zinkstaub,

ein lockeres, graues, aus Zink (bis zu 90 %) und Oxyd bestehendes, bei der Zinkdestillation anfallendes Pulver, wird wegen der hellen Lichtwirkung ebenfalls zur Herstellung von Fackeln und weißen Leuchtsätzen verwendet. Wie bei Aluminium und Magnesium spielt auch hier der **Metallwert** eine wesentliche Rolle. Er kann, wie oben beschrieben, gasvolumetrisch oder titrimetrisch bestimmt werden. Auch auf gewichtsanalytischem Wege kann der Metallwert bestimmt werden, indem man nach Fresenius⁴⁾ den mit Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff mit Luft über Kupfer-

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 1476 (1920).

²⁾ Ebenda 57, 1394 (1924).

³⁾ Mikrochemie 2, 186 (1924).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 17, 465 (1878).

oxyd verbrennt und das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr absorbiert.

M e r c k¹⁾ gibt für die Wertbestimmung des Zinkstaubs folgende Methode an:

1 g Zinkstaub wird in einem verschließbaren Fläschchen mit einigen Glasperlen und einer Mischung von 30 cm^3 einer Kaliumjodatlösung ($15,25 \text{ g KJO}_3/300 \text{ cm}^3$ Wasser) und 100 cm^3 Natronlauge (30 %) 5 Min. lang kräftig geschüttelt, dann in einen 100 cm^3 -Kolben übergeführt und zur Marke aufgefüllt. 100 cm^3 der Lösung werden im Joddestillationsapparat nach Hinzugabe von 50 cm^3 verd. Schwefelsäure (1,112) und Verdrängen der Luft durch Kohlensäure destilliert und das Jod in Jodkaliumlösung (1 : 5) aufgefangen. Man destilliert, bis der Retorteninhalte farblos ist und titriert das überdestillierte Jod mit $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung, von der $1 \text{ cm}^3 = 0,01634 \text{ g Zn}$ entspricht.

Eine Verfälschung des Zinkstaubs durch **Karbonate** kann beim Einleiten des mit Säure entwickelten Gases in Barytwasser an einer Fällung von Bariumkarbonat erkannt werden.

Eine quantitative Bestimmung der Verunreinigungen (Blei, Eisen usw.) erübrigt sich in der Regel.

Antimon, Sb. At.-Gew. 121,7

Antimon wird am besten in geschmolzenem Zustand in Form von Platten bezogen und in den Fabriken selbst gepulvert. Es besitzt metallischen Glanz und eine bläulichweiße Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 630° , der Siedepunkt bei 1440° , das spez. Gew. bei 6,67. Das sehr spröde Metall ist gegen Salzsäure oder verd. Schwefelsäure beständig, Salpetersäure oxydiert es zu Antimonsäure. Beim Erhitzen auf 700 bis 800° verbrennt es zu Antimonoxyd.

Das geschmolzene Metall muß ein feinblättriges kristallines Gefüge aufweisen und darf höchstens 1 % Beimengungen enthalten. Blei soll nicht über 0,5 %, Arsen nicht über 0,25 % vorhanden sein.

Untersuchung. Zur Analyse löst man 5 g Metall in 60 bis 70 cm^3 Königswasser (1 : 5) durch schwaches Erwärmen. Zu der erkalteten Lösung setzt man eine Lösung von 20 g Kalium-Natriumtartrat in 300 cm^3 Wasser zu, übersättigt eben mit Ammoniak und gibt 10 cm^3 einer 2 %igen Natriumsulfidlösung zu. Man erwärmt auf 40 bis 50° und filtriert den Niederschlag der Sulfide von **Blei, Kupfer und Wismut** ab. Durch Extrahieren mit heißer Natriumsulfidlösung entfernt man mitausgefallenes Antimonsulfid, löst dann die Sulfide in heißer verd. Salpetersäure, der etwas Schwefelsäure zugesetzt wird und

¹⁾ E. M e r c k, Prüfung der chem. Reagenzien auf Reinheit, S. 357, Darmstadt 1922.



Nacional
de Chile

262



Archivo
Nacional
de Chile

dampft ein. Nach Abfiltrieren des Bleisulfats übersättigt man das Filtrat mit Ammoniak und Ammonkarbonat. Wismut fällt aus und wird als Oxyd gewogen. Aus dem Filtrat kann das Kupfer isoliert werden. Arsen bestimmt man am besten in einer besonderen Probe durch Destillation mit Ferrochlorid und Salzsäure. Man fängt das übergehende Arsenetrichlorid in rauchender Salzsäure auf und scheidet es daraus mit Schwefelwasserstoff als Sulfid ab. Der Antimongehalt ergibt sich aus der Differenz. Qualitativ prüft man auf Arsen durch die Lötrohrprobe. Die Bestimmung des Antimons selbst kann titrimetrisch mit Permanganat oder Kaliumbromat (s. S. 482) oder elektrolytisch vorgenommen werden.

Antimontrisulfid

Über Untersuchung siehe S. 479 ff. In Amerika wird für Schwefelantimon zur Herstellung militärischer Feuerwerkssätze ein Mindestgehalt von 70 % Trisulfid (nach dem Schwefelgehalt berechnet), sowie ein Höchstgehalt an Antimonoxyd von 25 %, an in Königswasser unlöslichen Bestandteilen von 4 %, an Feuchtigkeit von 0,25 % verlangt.

Diese Toleranzen sind jedoch sehr weitgehend und können für ein gutes Handelsprodukt wesentlich verschärft werden.

Mangandioxyd, Braunstein, MnO_2

Mol.-Gew. 86,93

wird manchen Feuerwerks- und Treibsätzen als Oxydationsmittel zugesetzt. Es findet sich in natürlicher Form als Pyrolusit, hat ein eisenschwarzes bis stahlgraues Aussehen und eine Dichte von 4,8 bis 5,0. Beim Erhitzen auf 530° gibt Braunstein Sauerstoff ab. Mit Salzsäure wird beim Erwärmen Chlor entwickelt. Konz. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, in der Siedehitze bildet sich neben Mangansulfat Sauerstoff.

Die Untersuchung des Braunsteins beschränkt sich im allgemeinen auf die Bestimmung des Gehalts an Feuchtigkeit, Karbonat sowie „aktivem“ Sauerstoff, der nicht unter 90 % liegen soll. Außerdem wird Wert auf feinste Mahlung gelegt.

Der Braunstein soll auf unglasiertem Porzellan einen schwarzen, nicht aber einen braunen Strich geben und in Salzsäure ohne bedeutenden Rückstand löslich sein.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit wird durch Trocknen des Materials bei 100° vorgenommen.

Der **Karbonatgehalt** wird durch Austreiben der Kohlensäure mit verd. Schwefel- oder Salpetersäure entweder gewichtsanalytisch (durch Absorption mit Natronkalk) oder gasvolumetrisch festgestellt.

Besonders wichtig ist eine hochprozentige Qualität des Braunsteins, d. h. ein möglichst hoher **Gehalt an „aktivem“ Sauerstoff**. Als solcher ist der über MnO hinaus vorhandene, mit Salzsäure Chlor entwickelnde Sauerstoff anzusehen (1 T. aktiver Sauerstoff = 5,433 T. MnO_2). Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs kommen eine Reihe von Methoden in Betracht, von denen die titrimetrische mit Natriumoxalat und Schwefelsäure und Zurücktitrieren mit Permanganat erwähnt werden soll. Zu der wäßrigen Lösung einer bestimmten Menge Oxalat gibt man die abgewogene Menge Braunstein und dann verd. Schwefelsäure zu. Man erhitzt, bis die schwarzen Teile des Braunsteins verschwunden sind, und titriert den Überschuß an Oxalat mit $n/2$ -Permanganatlösung zurück.

Man kann auch den Braunstein mit konz. Salzsäure erhitzen, das dabei entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung auffangen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titrieren.

Sehr gebräuchlich ist ferner eine Methode, nach der eine abgewogene Menge Braunstein mit einer bestimmten Menge eingestellter schwefelsaurer Ferrosulfatlösung (100 g krist. $FeSO_4$, 100 cm³ konz. H_2SO_4 /11 Wasser) in einem mit Bunsenventil verschlossenen Kolben so lange erhitzt wird, bis vollkommene Zersetzung eingetreten ist. Nach dem Erkalten titriert man den Überschuß an Ferrosulfat mit $n/2$ -Permanganatlösung zurück. Auch auf gasvolumetrischem Wege durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd und Auffangen des entwickelten Sauerstoffs kann der Reinheitsgehalt ermittelt werden. Letztere Reaktion kann auch auf titrimetrischem Wege durchgeführt werden, indem man den Überschuß an Wasserstoffperoxyd mit Permanganatlösung zurücktitriert.

Milchzucker, Lactose, Lactobiose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$

Mol.-Gew. 360,26

wird in der Feuerwerkerei als leicht verbrennlicher organischer Stoff von großer Oberfläche sehr viel verwendet. Milchzucker wird durch Eindampfen süßer Molken im Vakuum erhalten, schmeckt nur wenig süß und ist in Wasser in der Kälte in 6 T., in der Wärme in 2½ T. löslich. In Alkohol, Äther und Chloroform ist er unlöslich. Der Wassergehalt wird erst beim Trocknen auf 125° abgegeben. Die frisch bereitete Lösung des Milchzuckers zeigt eine Drehung von +85 bis 90°, die allmählich auf 55,3° sinkt.

Milchzucker reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Durch Alkalien wird er gelb gefärbt. Mit Phenylhydrazin gibt er ein Osazon, das bei 213 bis 215° unter Zersetzung schmilzt und sich in 80 bis 90 T. heißem Wasser löst. Durch Salpeter-



Archivo
Nacional
de Chile

säure wird Milchzucker in Schleimsäure übergeführt. Verd. Mineralsäuren spalten Milchzucker in d-Glykose und d-Galaktose.

Anforderungen. Der zu Feuerwerkszwecken verwendete Milchzucker soll ein rein weißes Pulver darstellen, das mit Wasser eine farblose klare Lösung ohne Rückstand bilden soll. Die wäßrige Lösung muß Fehlingsche Lösung sofort reduzieren. Der mit Ammoniak und basischem Bleiazetat entstehende Niederschlag färbt sich erst nach längerem Stehen etwas rötlich. Der Feuchtigkeitsgehalt soll unter 0,1 %, der Aschegehalt nicht über 0,2 % liegen. Milchzucker soll von neutraler Reaktion sein und eine Korngröße von weniger als 0,15 mm aufweisen.

Den **Reinheitsgehalt**, d. h. den Gehalt an Milchzucker, stellt man am einfachsten und schnellsten auf polarimetrischem Wege in 10%iger Lösung fest.

Brennbare organische und anorganische Zusatzstoffe

Schellack. Über Anforderungen und Untersuchung siehe S. 484 ff.

In Amerika ist ein Höchstgehalt an Feuchtigkeit von 1,5 %, an alkoholunlöslichen Bestandteilen von 4 % und an Asche von 1,5 % vorgeschrieben. Die Jodzahl der Probe soll nicht größer als 25 sein. Sand darf nur in Spuren vorhanden sein.

Gummi acaroides, Laccain, Schwarzes Harz, Holzpech usw. dienen neben Schellack als leicht verbrennliche Substanzen in vielen Leuchtsätzen.

Gummi acaroides, Akaroidharz, ist ein australisches Harz, das von Xanthorrhoea-Arten gewonnen wird. Es stellt ein rotbraunes Pulver dar, das in Alkohol weitgehend, in Äther zum Teil löslich und in Benzol unlöslich ist.

Der Gummi acaroides soll sich in Alkohol mit rotbrauner Farbe vollständig lösen. Er soll neutral reagieren, nicht über 3 % Asche und nicht über 4 % Feuchtigkeit (durch Trocknen über Schwefelsäure bestimmt) enthalten. Ungefähr die gleichen Anforderungen gelten für Laccain, ein schellackartiges Kunstharz, Holzpech und schwarzes Harz.

Stearin soll in Benzol klar löslich, ferner neutral sein und nicht über 0,05 % Asche bzw. 0,1 % Feuchtigkeit enthalten.

Lampenruß, Kienruß soll ein feines glänzendes, tiefschwarzes Pulver darstellen, dessen Aschegehalt nicht über 0,8 %, und dessen Feuchtigkeitsgehalt nicht über 2 % liegen soll. Wie die vorgenannten organischen Stoffe soll er von neutraler Reaktion und frei von Schwefelsäure sein.

Feine Kohle soll nicht über 6 % Asche und 5 % Feuchtigkeit enthalten.

Schwefel soll vollkommen frei von Säure sein. Aus diesem Grunde werden Schwefelblumen in der Feuerwerkerei nicht verwendet, da sie meist Schwefelsäure enthalten und in chlorathaltigen Sätzen infolge Chlorsäureabspaltung Veranlassung zur Selbstentzündung geben können. In Amerika wird eine Reinheit des Schwefels von 99,9 % verlangt. Säure soll zum Zeitpunkt der Verarbeitung nicht mehr als 0,02 %, Feuchtigkeit nicht mehr als 0,2 % vorhanden sein. Über die Untersuchung siehe S. 11 ff.

Dextrin

Anforderungen. Das Dextrin soll ein hellbraunes, trockenes Pulver von weizenmehlähnlicher Konsistenz darstellen, das neutral reagieren, sich in Wasser klar lösen und einen Aschegehalt von unter 1 % aufweisen soll. Es muß aus reiner Stärke gefertigt und frei von unzersetztem Stärkemehl sein. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Feststellung des Wassergehaltes, der Azidität, des Gehaltes an Asche, an in kaltem und heißem Wasser löslichen und unlöslichen Bestandteilen, sowie unter Umständen auf die Ermittlung des Gehaltes an reinem Dextrin und der Viskosität.

Untersuchung. Die Bestimmung des **Wassergehaltes** wird durch 4 stündiges Trocknen bei 105° oder durch Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum vorgenommen. Der **Säuregehalt** wird in einer Lösung von 100 g Dextrin in 1 l Wasser durch Titration mit n-Lauge bestimmt.

Der **Aschegehalt** wird durch Veraschen von 10 g Dextrin in der Platinschale ermittelt.

Die in kaltem Wasser **löslichen Bestandteile** können durch Behandeln des Dextrins mit einer gemessenen Menge Wasser von Zimmertemperatur, Eindampfen und Trocknen eines aliquoten Teils des Filtrats bestimmt werden, die in heißem Wasser **unlöslichen Bestandteile** stellt man durch Kochen einer gewogenen Menge Dextrin mit Wasser und Abfiltrieren durch ein gewogenes Filter fest.

Die **Viskosität** ermittelt man mit einer 20%igen Lösung im Englerschen Viskosimeter.

Stärke kann mit Jodlösung nachgewiesen werden. Reines Dextrin gibt hierbei nur rote bis braune Färbung. Besser fällt man jedoch nach Burkard¹⁾ die Stärke aus schwach alkoholischer Lösung mit Gerbsäure. Aus dem Niederschlag kann mit konz. Alkohol die Gerbsäure wieder herausgelöst werden, wobei die Stärke hinterbleibt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 11, 1158 (1887).



Archivo
Nacional
de Chile

Zucker, von dem 2 bis 5% im Dextrin vorhanden sein können, kann man polarimetrisch nachweisen. Nach Reichardt und Bittmann¹⁾ wird Zucker von Salzsäure invertiert, während Dextrin unverändert bleibt. Biard und Pellet²⁾ haben zur quantitativen Bestimmung von Dextrin neben Rohr- und Traubenzucker genaue Angaben gemacht. Über die Analyse von Handelsdextrin vgl. auch Browne und Bryan³⁾.

Die Bestimmung des Gehaltes an reinem Dextrin kann indirekt durch Feststellung des Gehaltes an Zucker und Asche in der kalten wäßrigen Lösung und Abziehen dieser Bestandteile von der angewandten Dextrinmenge vorgenommen werden.

Auf direktem Wege ist die Bestimmung des reinen Dextrins nach Roussin möglich:

Die zur Sirupdicke eingedampfte wäßrige Lösung einer gewogenen Menge Dextrin wird mit 10 Vol. 90%igem Alkohol versetzt, wobei das Dextrin ausfällt, das mit dem gleichen Alkohol gewaschen, dann getrocknet und gewogen wird. Hiervon löst man 1 g in 10 cm³ Wasser und versetzt die Lösung mit 30 cm³ 56%igem Alkohol, 4 Tropfen 20%iger Ferrichloridlösung und einigen Zehntelgrammen Kreidepulver (zur Fällung von Gummi). Man filtriert, wäscht mit 56%igem Alkohol aus und fällt aus dem Filtrat das Dextrin mit 96%igem Alkohol. Nach 24 Stunden gießt man den Alkohol ab, löst das Dextrin in wenig Wasser und dampft in einem gewogenen Schälchen zur Trockne.

Über Unterscheidung von Dextrin und Gummi arabicum siehe S. 488/89. Von Leim läßt sich Dextrin nach Bornträger⁴⁾ durch Erhitzen mit Flußsäure unterscheiden. Bei Anwesenheit von Leim soll starker Buttersäuregeruch auftreten.

Fertige Sätze

Die Grundlage der meisten Feuerwerkssätze bilden die sogenannten Fundamentalsätze: Schwarzpulver (Korn-, Treibladungs-, Naßbrand-, Mehlpulver usw.), der Salpeterschwefel, der sogenannte graue Satz und der Kohlensatz.

A. Fundamentalsätze

Schwarzpulver dient als Korn- (Treibladungs-) Pulver zu Ausstoßladungen beim Herausschleudern von Leuchtsternen aus Bomben, Mörsern usw., oder zu Knalleffekten (Kanonenschläge). Hier

¹⁾ Z. anal. Chem. 28, 229 (1889).

²⁾ Chem.-Ztg. 7, 1533 (1883).

³⁾ J. soc. chem. ind. 30, 230 (1911).

⁴⁾ Öst. Chem.-Ztg. 3, 188.

ist lebhaft, rasche Verbrennung und schnelle Gasentwicklung ausschlaggebend für die Wirkung. Der Salpetergehalt der Treibladungspulver schwankt innerhalb der Grenzen von 70 bis 78%, je nach dem Verwendungszweck. Der Feuchtigkeitsgehalt soll 1% nicht übersteigen. „Naßbrandpulver“ enthält etwa 72 bis 74% Salpeter.

Wenn langsames Abbrennen verlangt wird, verwendet man Mehlpulver, dessen Korngröße unter 0,5, in der Regel sogar unter 0,25 mm liegt. Die Zusammensetzung des Pulvers schwankt in weiten Grenzen — es werden Pulver von 60 bis 74% Salpetergehalt benutzt. Geeignet sind z. B.: Pulver, die aus 60,2 T. Kalisalpeter, 18,4 T. Schwefel, 21,4 T. Erlenholzkohle oder aus 70 T. Salpeter, 18 T. Schwefel und 12 T. Kohle bestehen.

Über die chemische Untersuchung der Schwarzpulversätze siehe S. 16 und 337 ff.

Salpeterschwefel, ein Gemisch aus 3 T. Kalisalpeter und 1 T. Schwefel entwickelt bei der Verbrennung nur wenig Gas und stellt die Grundlage für die meisten Leuchtsätze, sowie den sogenannten grauen Satz dar. Die Bestimmung des Salpeters und Schwefels wird wie bei Schwarzpulver (vgl. S. 16 ff.) vorgenommen.

Grauer Satz wird durch Beimengen von 7 T. Mehlpulver auf 100 T. Salpeterschwefel hergestellt. Analyse s. unter Schwarzpulver.

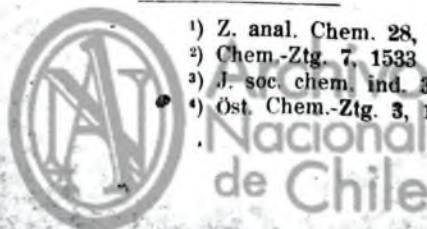
Kohlensätze sind Mehlpulver, denen mehr oder weniger große Mengen Kohle zugesetzt werden („faule oder matte Sätze“). Sie stellen die Schwärmersätze dar. Hierher gehören auch die sogenannten „grünen Sätze“ (faule Sätze mit größeren Schwefelgehalten), sowie die Treibsätze (aus Mehlpulver, Salpeter und Kohle bestehend) und die Funkensätze.

Die Treibsätze dienen zur Herstellung von Raketen und müssen große Mengen Gas entwickeln, die Funkensätze für die sogenannten Bränder, die entsprechend montiert, als Sonnen, Kaskaden, Feueräder usw. einen wesentlichen Bestandteil des Lustfeuerwerks bilden. Die Untersuchung dieser Sätze geschieht in der unter Schwarzpulver angegebenen Weise. Mitunter gibt man den Funkensätzen auch Metallspäne zu (Brillantsätze).

Kaliumchloratschwefel besteht aus einer Mischung von 135 T. Kaliumchlorat (zum Teil auch Kaliumperchlorat) und 35 T. Schwefel und wird Leuchtsätzen beigemischt.

B. Leucht- und Buntfeuersätze

Die als Gruppe der Leucht- und Buntfeuerwerkssätze zusammengefaßten Feuerwerksmischungen zersetzen sich bei der Entzündung unter Feuererscheinung, wobei je nach der Natur der





Archivo
Nacional
de Chile

beigemischten brennenden und färbenden Bestandteile das ausgestrahlte Licht seine Entstehung den in starkes Glühen geratenen festen oder gasförmigen Körpern verdankt. Die Leucht- und Buntfeuersätze werden meist empirisch erprobt, wobei auf die Geschwindigkeit des Abbrennens (bei Sternen muß sie am größten, bei offenen-Flammen am geringsten sein) sowie auf andere Faktoren, z. B. Schlackenbildung usw. besonderer Wert zu legen ist. Im folgenden sollen einige Angaben über die Analyse von Leucht- und Buntsternen mitgeteilt werden, wobei natürlich aus der Fülle der in Frage kommenden Mischungen nur einige wenige, die sich als besonders zweckmäßig erwiesen haben, behandelt werden können.

a) Weiße Leuchtsätze

Analyse eines aus Bariumnitrat, Schwefel, Aluminium (und Dextrin oder Harz) bestehenden Satzes: Man löst 1 g des Satzes nach Langhans¹⁾ in verd. Salzsäure, wobei Schwefel zurückbleibt, der abfiltriert und gewogen wird. Im Filtrat fällt man Barium als Sulfat und dann Aluminium mit Ammoniak als Hydroxyd. Fällt man das Aluminium vor dem Barium aus, so findet man meist zu wenig Barium, da das Aluminiumhydroxyd Bariumsalze einschließt.

Man kann auch den Satz mit Wasser behandeln und das Bariumnitrat durch Eindampfen ermitteln. Aluminium kann danach mit Salzsäure gelöst und so vom Schwefel getrennt werden. Die Extraktion des Bariumnitrats muß indessen schnell vor sich gehen, da bei längerem Stehen auch Aluminium in Lösung geht.

Ist in dem Satz noch Dextrin enthalten, so verfährt man nach der zweiten Methode und bestimmt durch Eindampfen zunächst Bariumnitrat + Dextrin und darauf das Bariumnitrat für sich als Sulfat, wobei sich der Dextringehalt aus der Differenz ergibt.

Harz bleibt mit dem Schwefel zurück und kann durch Extrahieren des letzteren mit Schwefelkohlenstoff rein erhalten werden.

Wenn der Satz statt Aluminium Magnesium enthält, löst man in Salzsäure und verfährt nach der ersten Methode, da nach Langhans beim Extrahieren des Bariumnitrats mit heißem Wasser Magnesium und Schwefel miteinander reagieren.

Der Nitratgehalt kann im wäßrigen Auszug nach S. 84 ff. ermittelt werden.

Analyse eines aus Bariumnitrat, Schellack und Aluminium (bzw. Magnesium) bestehenden Satzes. Man löst den Satz in Salzsäure und trennt im Filtrat Barium von Aluminium, bzw. Magnesium, wie oben beschrieben. Schellack bleibt unlöslich zurück. Man kann auch

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 17, 43 (1922).

zuerst Bariumnitrat mit Wasser, dann Magnesium mit Salzsäure ausziehen und behält Schellack als Rückstand. Dextrin wird, wie oben angegeben, aus der Differenz erhalten.

Analyse eines aus Bariumnitrat (Kaliumnitrat), Schwefel, Schwefelantimon, Aluminium (und Kohle) bestehenden Leuchtsatzes. Die Analyse eines derart zusammengesetzten Satzes wird so vorgenommen, daß man Bariumnitrat (und Kaliumnitrat) zunächst mit Wasser extrahiert, den Auszug zur Trockne verdampft und die Summe der Nitrats zur Wägung bringt. Man löst die Salze wieder und fällt das Barium als Sulfat; das Kalium bestimmt man im Filtrat der Bariumfällung nach Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure ebenfalls als Sulfat. Den nach dem Ausziehen der Nitrats verbliebenen Rückstand behandelt man mit konz. Salzsäure und bringt Schwefelantimon und Aluminium in Lösung. Antimon isoliert man als Sulfid, Aluminium im Filtrat der Antimonfällung als Hydroxyd. Den unlöslichen Rückstand behandelt man nach der Wägung mit Schwefelkohlenstoff, wodurch Schwefel gelöst wird und nach Verdunsten gewogen werden kann. Kohle bleibt unlöslich zurück.

Dextrin wird am Auftreten eines Karamelgeruchs und einer Schwärzung bei der Bestimmung des Kaliums als Sulfat erkannt. Der Gehalt ergibt sich als Differenz.

Analyse eines aus Bariumnitrat, Aluminium, Antimon und Magnesium bestehenden Leuchtsatzes: Bariumnitrat wird mit Wasser ausgezogen und als Sulfat bestimmt. Den Rückstand löst man in verd. Salzsäure und setzt bis zur vollständigen Auflösung Salpetersäure zu. Aus der Chloridlösung fällt man Antimon als Sulfid. Zu dem Filtrat setzt man einen Überschuß an Ammoniumchlorid hinzu, fällt Aluminium als Hydroxyd mit Ammoniak und Magnesium im Filtrat mit Natriumphosphat.

Analyse eines aus Bariumnitrat, Kaliumnitrat, Aluminium, Harz und Schwefel bestehenden Satzes: Die löslichen Salze werden mit Wasser extrahiert. In einem aliquoten Teil bestimmt man Barium und Kalium als Sulfate, in einem zweiten Teil Nitrat nach S. 84 ff. Aus dem Rückstand entfernt man das Harz durch Extrahieren mit Alkohol. Aluminium zieht man mit verd. Salzsäure aus und fällt es aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak als Hydroxyd. Schwefel bleibt unlöslich zurück und kann durch Glühen auf Reinheit geprüft werden.

b) Gelbe Feuerwerkssätze

Analyse eines aus Kaliumchlorat, Schellack und Kryolith (und Dextrin) bestehenden Satzes: Die Analyse eines derart zusammengesetzten Satzes läßt sich sehr einfach durch Behandeln mit Wasser und nachfolgendes Extrahieren mit Alkohol durchführen. In der



Archivo
Nacional
de Chile

wäßrigen Lösung wird Kaliumchlorat (und Dextrin) zunächst durch Eindampfen ermittelt und dann nach einer der auf S. 377 ff. beschriebenen Methoden bestimmt. Dextrin wird aus der Differenz erhalten. Durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges wird der Gehalt an Schellack festgestellt. Kryolith bleibt auf dem Filter zurück und wird als solcher gewogen.

Analyse eines aus Kaliumchlorat, Kryolith, Schellack, Gummi acaroides, Kohle und Dextrin bestehenden Satzes: Eine abgewogene Menge des Satzes wird mit Wasser ausgezogen, wodurch Kaliumchlorat und Dextrin in Lösung gebracht werden. Man trocknet, wägt und bestimmt das Chlorat nach Reduzieren mit schwefliger Säure durch Fällen mit Silbernitrat. Dextrin ergibt sich aus der Differenz. Mit Alkohol können Schellack und Gummi acaroides ausgezogen und nach Verdunsten des Alkohols zusammen gewogen werden. Auf dem Filter bleiben Kryolith und Kohle unlöslich zurück. Man stellt die Summe der beiden Bestandteile durch Wägen fest und bestimmt den Kryolithgehalt durch Veraschen und vorsichtiges Glühen. Der Kohlegehalt ergibt sich aus der Differenz.

Analyse eines aus Kaliumchlorat, Natriumoxalat, Strontiumoxalat (Strontiumkarbonat), Kienruß, Milchzucker, Schellack (und Kalomel) bestehenden Satzes: Man extrahiert mit Wasser Kaliumchlorat, Natriumoxalat und Milchzucker, dampft zur Trockne und wägt. Den Rückstand löst man in 200 cm³ Wasser auf und bestimmt in der Hälfte der Lösung das Kaliumchlorat, in der zweiten Hälfte das Natriumoxalat durch Fällen mit Calciumchlorid. Der Milchzuckergehalt wird aus der Differenz festgestellt. Aus dem Rückstand zieht man zunächst mit Alkohol den Schellack, danach mit verd. Salzsäure das Strontiumoxalat bzw. -karbonat aus. Strontium wird nach S. 513 als Sulfat abgeschieden. Auf dem Filter bleiben Kohle und Kalomel zurück. Man wägt die Summe und bringt das Kalomel mit konz. Salpetersäure in Lösung, aus der das Quecksilber nach S. 516 als Sulfid abgeschieden wird.

Analyse eines aus Kaliumnitrat, Natriumoxalat, Strontiumoxalat, Magnesium und Schellack bestehenden Satzes: Mit Wasser werden Kaliumnitrat und Natriumoxalat ausgezogen, das Kaliumnitrat in einem aliquoten Teil der Lösung nach Schulze-Tiemann (s. S. 218) und das Natriumoxalat als Calciumoxalat bestimmt. Schellack wird mit Alkohol extrahiert. Magnesium und Strontiumoxalat werden in Salzsäure gelöst und Strontium zunächst als Sulfat abgeschieden. Im Filtrat wird Magnesium als Magnesium-Ammoniumphosphat ausgefällt.

c) Role Feuerwerkssätze

Analyse eines aus Kaliumchlorat (Kaliumnitrat), Strontiumoxalat, Schellack (Gummi acaroides), Milchzucker, Kalomel und Ruß (Kohle) bestehenden Satzes: Im wäßrigen Auszug bestimmt man Kaliumchlorat bzw. -nitrat und Milchzucker durch Eindampfen. Kaliumchlorat kann auf übliche Weise als Silberchlorid abgeschieden oder nach Langhans durch Glühen in Chlorid übergeführt werden, wobei der Milchzucker verbrannt wird. Kaliumnitrat wird am besten nach Schulze-Tiemann bestimmt (s. S. 218). Schellack bzw. Gummi entzieht man dem Rückstand durch Extrahieren mit Alkohol, Strontiumoxalat danach durch Ausziehen mit verd. Salzsäure. Der Schellack wird nach dem Verdunsten des Alkohols gewogen, das Strontium als Sulfat bestimmt. Langhans¹⁾ bestimmt das Strontiumoxalat auf titrimetrischem Wege, indem er den salzsauren Auszug zunächst ammoniakalisch macht, dann mit Schwefelsäure ansäuert und darauf einen aliquoten Teil, unbeschadet des ausfallenden Strontiumsulfats mit Permanganatlösung titriert. Kalomel und Ruß (Kohle) werden zunächst zusammen zur Wägung gebracht, dann wird das Kalomel in konz. Salpetersäure gelöst und nach S. 516 als Sulfid isoliert.

Analyse eines aus Kaliumchlorat, Strontiumkarbonat, Lack und Kohle bestehenden Satzes: Die Trennung dieses Satzes erfolgt durch Ausziehen mit Wasser, wobei Kaliumchlorat gelöst wird und wie üblich bestimmt werden kann. Lack wird mit Alkohol ausgezogen und nach Verdunsten des Extraktionsmittels zur Wägung gebracht. Strontiumkarbonat wird mit verd. Salzsäure gelöst und als Sulfat abgeschieden. Kohle bleibt zurück und kann durch Veraschen auf Reinheit geprüft werden.

Analyse eines aus Kaliumchlorat, Strontiumnitrat, Harz und Kohle (Holzmehl) bestehenden Satzes: Durch Ausziehen mit Wasser entfernt man Kaliumchlorat und Strontiumnitrat. In einem aliquoten Teil der Lösung bestimmt man Chlorat als Silberchlorid, sowie Strontium als Sulfat. Aus dem nach dem Behandeln mit Wasser verbliebenen Rückstand entfernt man Harz durch Extrahieren mit Alkohol, wobei Kohle (oder Holzmehl) zurückbleiben und nach der Gewichtsfeststellung durch Veraschen auf Reinheit geprüft werden können.

Analyse eines aus Kaliumchlorat, Strontiumchlorat, Schwefel, Harz und Kohle bestehenden Satzes: Die Chlorate werden durch Ausziehen mit Wasser entfernt. Man bestimmt den Chloratgehalt in einem abgemessenen Teil der Lösung nach Reduzieren mit schwef-

¹⁾ Z. ges. Schieß- u. Sprengst. 17, 44 (1922).



Archivo
Nacional
de Chile

liger Säure als Silberchlorid, den Strontiumgehalt durch Fällen mit verd. Schwefelsäure als Sulfat und den Kaliumgehalt nach Abrauchen mit konz. Schwefelsäure ebenfalls als Sulfat. Schwefel wird mit Schwefelkohlenstoff, Harz mit Alkohol ausgezogen. Kohle bleibt unlöslich zurück.

d) Grüne Feuerwerkssätze

Analyse eines aus Bariumchlorat, Kalomel, Schellack (Harz) (und Dextrin) bestehenden Satzes: Man behandelt den Satz mit Wasser, wodurch Bariumchlorat (und eventuell Dextrin) in Lösung gebracht werden. Nach Eindampfen wird das Gewicht festgestellt und der Bariumgehalt durch Ausfällen und Wägen des Sulfats ermittelt. Dextrin ergibt sich aus der Differenz. Aus dem nach dem Ausziehen des Chlorats verbliebenen Rückstand entfernt man Lack bzw. Harz mit Alkohol; Kalomel bleibt zurück und wird als solches gewogen. Durch Glühen kann man es auf Reinheit prüfen; es soll dabei kein Rückstand hinterbleiben. Langhans zieht zuerst den Schellack mit Alkohol und dann das Bariumchlorat mit Wasser aus. In der wäßrigen Lösung bestimmt er den Chloratgehalt nach Ausfällen des Bariums als Sulfat mit Hilfe von Nitronazetat.

Analyse eines aus Bariumchlorat, Schellack (Harz), Milchzucker (und Dextrin) bestehenden Satzes: Mit Wasser zieht man Bariumchlorat und Milchzucker (und eventuell Dextrin) aus, dampft ein und wägt die Summe der Bestandteile. Man löst wieder in Wasser und fällt Barium als Sulfat aus. Auf die Trennung von Milchzucker und Dextrin, die mit Schwierigkeiten verknüpft ist, wird meist verzichtet. Man stellt die Summe der beiden Bestandteile aus der Differenz fest. Schellack (bzw. Harz) bleibt nach dem Behandeln mit Wasser zurück und kann durch Lösen in Alkohol auf Reinheit geprüft werden.

Analyse eines aus Bariumchlorat, Schellack (oder Harz), Kohle (oder Holzmehl, bzw. Magnesium) bestehenden Satzes: Man zieht das Bariumchlorat mit kaltem Wasser aus, dampft ein, wägt und bestimmt zur Kontrolle das Barium als Sulfat. Schellack oder Harz löst man, wie üblich, in Alkohol. Kohle, bzw. Holzmehl oder Magnesium bleiben unlöslich zurück. Man stellt das Gewicht fest und prüft die beiden ersten Stoffe durch Veraschen auf Reinheit. Ist Magnesium im Rückstand, so löst man in Salzsäure und bestimmt das Metall in bekannter Weise als Pyrophosphat.

Analyse eines aus Bariumchlorat, Kaliumchlorat, Schellack (Harz), Kalomel (und Dextrin) bestehenden Satzes: Die Chlorate (und eventuell Dextrin) werden mit Wasser herausgelöst und nach Eindampfen gewogen. Man bestimmt den Chloratgehalt als Chlor-

silber, Barium und Kalium als Sulfate. Dextrin ergibt sich aus der Differenz, Schellack (und Harz) zieht man mit Alkohol aus, Kalomel bleibt zurück und wird zur Prüfung auf Reinheit durch Glühen verflüchtigt.

Analyse eines aus Bariumchlorat (und Bariumnitrat), Kaliumnitrat, Schellack oder Gummi acaroides (und eventuell Milchzucker) bestehenden Satzes: Die Analyse eines solchen Satzes wird wie folgt vorgenommen: Man zieht mit Wasser das Chlorat bzw. die Nitrate (und den Milchzucker) aus. Schellack oder Gummi bleiben zurück und werden nach der Wägung durch Lösen in Alkohol auf Reinheit geprüft. Im wäßrigen Auszug bestimmt man in aliquoten Teilen Chlorat als Chlorsilber, Barium und Kalium (nach Ausfällen des ersteren) als Sulfat, Nitrat nach Sch ul z e - T i e m a n n. Milchzucker wird aus der Differenz erhalten.

e) Blaue Feuerwerkssätze

Analyse eines aus Schweinfurter Grün, Kaliumchlorat, Kolophonium und Dextrin bestehenden Satzes: Durch Behandeln mit Wasser extrahiert man Kaliumchlorat und Dextrin, die man nach Eindampfen als Summe wägt. Das Chlorat wird in einer besonderen Probe als Chlorsilber bestimmt. Aus dem Rückstand entfernt man das Kolophonium durch Extraktion mit Alkohol. Der Gehalt ergibt sich aus der Gewichts-differenz und dem Gewicht nach dem Abdampfen des Lösungsmittels. Schweinfurter Grün bleibt unlöslich zurück. Nach Lösen in Salzsäure kann der Kupfergehalt ermittelt werden, der für die Intensität des blauen Lichtes von Bedeutung ist.

Analyse eines aus Kaliumchlorat, Schellack, Holzkohle, basischem Kupferkarbonat und Kalomel bestehenden Satzes: Man extrahiert zunächst mit Wasser das Kaliumchlorat, dann mit Alkohol den Schellack, und erhält deren Mengen durch Eindampfen. Nach der Alkoholextraktion entfernt man durch Behandlung mit verd. Salzsäure (1:10) das basische Kupferkarbonat. Aus der salzsauren Lösung kann das Kupfer als Sulfid bzw. elektrolytisch abgeschieden werden. Kalomel und Kohle bleiben zurück. Das Kalomel wird mit konz. Salpetersäure in Lösung gebracht, aus der das Quecksilber als Sulfid abgeschieden wird.

C. Brandsätze

Die Brandsätze, die zum Inbrandstecken brennbarer Objekte auf größere Entfernung verwendet werden, müssen langsam abbrennen und viel Wärme entwickeln. Als Brandsatz kann z. B. eine Mischung aus 76 T. grauem Satz und 24 T. Kolophonium, oder eine solche von grauem Satz, Mehlpulver und Schwefelantimon



Archivo
Nacional
de Chile

dienen. Die Analyse des ersteren Satzes wird so vorgenommen, daß man das Kaliumnitrat mit Wasser herauslöst und nach dem Eindampfen zur Wägung bringt. Schwefel, bzw. Kolophonium extrahiert man in besonderen Proben mit Schwefelkohlenstoff, bzw. Alkohol. Kohle ergibt sich aus der Differenz. Im zweiten der oben angegebenen Sätze bestimmt man Kaliumnitrat, Schwefel und Kohle in derselben Weise; den Schwefelantimon Gehalt ermittelt man in dem nach Entfernung des Kaliumnitrats hinterbliebenen Rückstand durch Lösen in konz. Salzsäure und Füllen mit Schwefelwasserstoff.

Vielfach setzt man den Brandsätzen auch Aluminiumpulver zu oder verwendet selbstentzündliche Stoffe, wie Calciumphosphid, Phosphor, Natrium usw. Ausgedehnte Anwendung finden ferner thermitartige Mischungen aus Aluminium oder Magnesium mit Metalloxyden und Metallsalzen.

D. Knallsätze

Für die Knallsätze, die als Kanonenschläge zu Manöverzwecken und in der Lustfeuerwerkerei verwendet werden, dienen Schwarzpulver oder poröse Nitrozellulosepulver. Sofern Schwarzpulver angewandt wird, setzt man zur Verhinderung von Geländebränden mitunter kristallwasserhaltige Salze (Ferrosulfat) zu. Den Gehalt an Ferrosulfat ermittelt man am einfachsten durch Bestimmung des Sulfatrestes im wäßrigen Auszug.

Über die Untersuchung von Schwarzpulver s. S. 16 und 337 ff., von Nitrozellulosepulver S. 269 ff.

Für Eisenbahnknallsignale, die, auf Schienen aufgelegt, durch die Knall- und Leuchtwirkung Eisenbahnzüge zum Halten bringen sollen, werden empfindliche leuchtsatzartige Gemische benutzt, z. B. solche aus Magnesium mit Kaliumnitrat, oder aus Magnesium, bzw. Aluminium (auch Schwefel) mit Kaliumperchlorat. Die Analyse solcher Sätze kann durch Trennung mit Wasser erfolgen, die Bestimmung der Einzelbestandteile in besonderen Proben nach den üblichen Methoden ist jedoch vorzuziehen. Es sind auch Sätze aus Bariumnitrat, Schwefel und Aluminium, sowie aus Nitraten, Schwefel, Kaliumperchlorat, Kohle oder Kohlenwasserstoffen empfohlen worden. Die Analyse dieser Sätze wird nach den unter „Leucht- und Buntfeuersätzen“ angegebenen Richtlinien durchgeführt.

E. Rauchsätze

Die Rauchsätze dienen zu Signalzwecken, zur Herstellung der Rauchentwickler; von Tagesfeuerwerk, Nebelgeschossen usw. Man verwendet für weiße Sätze roten oder gelben Phosphor, Schwefeltrioxyd, ferner Antimon-, Arsen-, Zink-, Bleiverbindungen;

für gefärbten Rauch insbesondere organische Stoffe, wie Anthracen, Naphthalin, Pech, Ruß, aber auch Eisenoxyd, Cadmiumverbindungen, sowie neuerdings vor allem leicht sublimierbare organische Farbstoffe neben Kaliumchlorat und Milchzucker. Als Farbstoffe kommen nach Ray¹⁾ in Frage: für roten Rauch Paranitranilinrot, für gelb Chrysoidin Orange Y und Auramin O, für blau synthet. Indigo und für grün Indigo neben Auramingelb.

F. Blitzlichtpulver

Die für photographische Zwecke verwendeten Blitzlichtpulver sind ihrer Zusammensetzung nach zu den Leuchtsätzen zu rechnen. Sie bestehen aus Mischungen von Kaliumchlorat oder anderen sauerstoffabgebenden Salzen, wie Kaliumperchlorat, Kaliumpermanganat, Bariumperoxyd, Mangandioxyd usw. mit Magnesiumpulver als Lichtträger. Die von der I. G. Farbenindustrie-A.-G. in den Handel gebrachten Agfa-Kapselblitze bestehen aus Magnesiumpulver und Cerinitrat, das neben seiner Wirkung als Oxydationsmittel zur Erhöhung der Lichtstärke beiträgt. Die beiden Stoffe, die bei den letztgenannten Blitzpulvern getrennt angeordnet sind, werden erst unmittelbar vor der Verwendung vermischt. Ein Nachteil der Agfablitze ist jedoch die starke Hygroscopicität des Cerinitrats, die beim Feuchtwerden des Salzes seine Verwendung unmöglich macht. Es ist daher auf vollkommene Trockenheit des Cerinitrats zu achten.

Zur Analyse der fertigen Blitzlichtpulver wird in der Regel durch Auslaugen mit Wasser das Kaliumsalz herausgelöst und nach einer der üblichen Methoden, am besten titrimetrisch, bestimmt. Zur Magnesiumbestimmung löst man den Satz in verd. Salzsäure und fällt das Metall mit Natriumphosphat und Ammoniak als Magnesiumammoniumphosphat aus. Besteht der Satz aus Bariumperoxyd und Magnesium, so löst man ebenfalls in verd. Salzsäure und fällt das Barium als Sulfat und im Filtrat das Magnesium mit Natriumphosphat.

Die Wirksamkeit der Sätze (Abtrenngeschwindigkeit) kann nach verschiedenen Methoden (Photographieren eines schwingenden Pendels, eines fallenden Gewichts, einer eingeschnittenen, rotierenden Scheibe usw.) ermittelt werden.

G. Besondere Feuerwerkssätze

Im folgenden soll noch einiges über die Analyse verschiedener Feuerwerkssätze mitgeteilt werden:

¹⁾ J. ind. eng. Chem. 18, 10 (1926).



Archivo
Nacional
de Chile

Goldregensatz, Brillantsatz (bestehend aus Mehlpulver, Kohle und Eisenfeilspänen). Der Kaliumnitratgehalt wird durch Ausziehen mit Wasser und Eindampfen festgestellt. Aus dem bei 50° getrockneten Rückstand extrahiert man den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff; es hinterbleiben Kohle und Eisen, die zusammen gewogen werden. Mit verd. Salzsäure löst man nun das Eisen heraus und fällt es aus der Lösung mit Ammoniak als Hydroxyd. Der Kohlegehalt wird durch Wägen und Veraschen des Rückstandes ermittelt.

Silberregensatz (bestehend aus Bleinitrat, Kaliumnitrat und Kohle): Durch Behandeln mit Wasser trennt man die löslichen Salze von der Kohle, die gewogen und durch Veraschen auf Reinheit geprüft werden kann. Aus der wäßrigen Lösung fällt man das Blei als Sulfat und bestimmt im Filtrat durch Abrauchen mit Schwefelsäure das Kalium ebenfalls als Sulfat. Zur Kontrolle kann der Nitratgehalt nach *Schulze-Tiemann* ermittelt werden.

Kometensatz, Satz für Schwärmer, Raketén, Römische Lichter (bestehend aus Mehlpulver und Kohle) wird, wie unter Schwarzpulver (s. S. 16 ff. und 337 ff.) angegeben, untersucht.

Treibbändersatz (bestehend aus Mehlpulver, Kohle, Eisenspänen bzw. Aluminiumflittern) wird wie Goldregensatz behandelt.

Der **Satz für Wunderkerzen** setzt sich im allgemeinen aus Bariumnitrat, Aluminiumstaub, Eisenspänen und Dextrin zusammen. Man zieht Bariumnitrat und Dextrin mit Wasser aus und bestimmt die Summe durch Eindampfen der Lösung. Der Bariumnitratgehalt wird durch Fällen als Sulfat ermittelt. Eisen und Aluminium werden zusammen gewogen, dann wird in Salzsäure gelöst und nach Reduktion mit Zink das Eisen titrimetrisch mit Permanganatlösung nach Zusatz von Mangansulfat-Phosphorsäurelösung bestimmt.

Roter Bengalsatz enthält in der Regel neben Strontiumnitrat Kaliumchlorat und Schellack, bzw. Gummi acaroides. Man zieht die Salze mit Wasser aus, wobei Schellack zurückbleibt. Den Gehalt an Strontiumnitrat ermittelt man durch Bestimmung des Strontiums als Sulfat bzw. des Nitrats nach *Schulze-Tiemann*. Der Chloratgehalt wird am besten durch Abscheiden als Chlorsilber nach der Reduktion mit schwefliger Säure festgestellt.

Grüner Bengalsatz, bestehend aus Bariumnitrat, Bariumchlorat, Schellack oder Gummi acaroides, wird durch Behandlung mit Wasser zerlegt, wobei die organischen Stoffe zurückbleiben. In der wäßrigen Lösung bestimmt man das Barium als Sulfat, das Nitrat nach *Schulze-Tiemann*, das Chlorat als Silberchlorid.

H. Zündungen

Anfeuerung. Die „Anfeuerung“, ein teigartiges Gemenge aus Mehlpulver, Spiritus und wäßriger Gummiarabicumlösung, wird zum Bestreichen der sogenannten Stoppinen (Baumwollgarn) verwendet, die zur Zündungsübertragung dienen. Nach dem Bestreichen werden die Stoppinen mit Mehlpulver bestreut. Für bessere Zündschnüre behandelt man das Baumwollgarn zuvor mit sogenannter „Luntenbeize“ (10%ige Kaliumsalpeterlösung). Dem gleichen Zweck wie die Stoppinen dienen die sogenannten Ludelfäden und das Zündpapier. Bei der Untersuchung der genannten Zündungen beschränkt man sich auf die Prüfung des Schwarzpulvers (s. S. 16 ff.).

Schießwollzündschnüre. Zur raschen Fortpflanzung der Zündung großer zusammengesetzter Feuerwerksschaustücke werden Nitrozellulosezündschnüre verwendet. Über die Untersuchung siehe S. 183 ff.

Zündlichter, Satzröhrchen. Für sichere und rasche Entzündung von Ladungen und Feuerwerkskörpern, besonders auch bei Regenwetter, werden sogenannte „Zündlichter“ verwendet, das sind sauerstoffreiche Sätze, die durch mäßiges Schlagen schwach verdichtet werden. Die Zündlichter sind verschieden zusammengesetzt; sie bestehen z. B. aus Salpeterschwefel, Kolophonium und Mehlpulver, oder aus Salpeter, Schwefel, Mehlpulver mit und ohne Zusatz von Kolophonium, oder aber als „Pillenlichter“ aus Salpeter und Schwefel mit nur geringem Kohlezusatz. Satzröhrchen sind Zündlichter in verkleinertem Maßstab, bestehend aus Mehlpulver, dem ein Verzögerungssatz (z. B. aus Salpeterschwefel und Mehlpulver) aufgepreßt wird. Die Untersuchung der Zündlichter und Satzröhrchen geschieht, wie bei Schwarzpulver, bzw. Brandsätzen angegeben.

Zündkirschen. Zur Einleitung der Reaktion von Thermitmischungen werden sogenannte Zündkirschen verwendet, die in der Regel aus Bariumperoxyd und Magnesium, bzw. Aluminium bestehen. Die Analyse wird in der unter Blitzlichtpulver angegebenen Weise vorgenommen.

Prüfung von Feuerwerkssätzen auf Selbstentzündlichkeit

Wiederholt ist in der Literatur über Selbstentzündungen von Feuerwerkssätzen berichtet worden, die z. B. beim Feuchtwerden bestimmter Mischungen eingetreten sind. Als feuchtigkeitsempfindliche Sätze sind solche anzusehen, die Eisenfeile und Schwefel, sowie



Archivo
Nacional
de Chile

Magnesium enthalten. Aber auch Leuchtsätze, die Schwefel neben Strontium- und Bariumnitrat enthalten, entzünden sich, besonders bei Gegenwart von Kaliumchlorat, leicht, und zwar hauptsächlich dann, wenn die einzelnen Bestandteile vor dem Mischen scharf getrocknet, und die fertigen Sätze offen an feuchtwarmen Orten aufbewahrt werden.

Diese Entzündungen können indessen ziemlich sicher vermieden werden, wenn ausschließlich reine (insbesondere schwefelsäurefreie) Ausgangsstoffe zur Herstellung verwendet werden. Zusätze von Soda oder Kreide, die im Schwefel oder den anderen Rohstoffen vorhandene Säure zu binden vermögen und dadurch eine Einwirkung auf die Chlorate verhindern, wie auch ein weitgehender Ersatz des Schwefels durch Schwefelantimon, können ebenfalls die Selbstentzündungsgefahr herabsetzen.

Weiterhin neigen Sätze mit Permanganat, Kupferoxyd oder auch mit bromathaltigem Kaliumchlorat zur Selbstentzündung. Es muß daher bei der Zusammenstellung der Sätze besonders darauf geachtet werden, daß möglichst solche Stoffe vermieden werden, die durch gegenseitige Umsetzung, besonders auch bei Einwirkung von Wasser, exotherme Reaktionen hervorrufen können.

Zur Prüfung der Feuerwerkssätze auf Selbstentzündlichkeit kann nach Bujard¹⁾ der von Dennstedt und Bünz²⁾ zur Ermittlung der Selbstentzündlichkeit von Kohle empfohlene Apparat benutzt werden. Der Apparat besteht aus einem nach Art der Schießöfen konstruierten, mit Petroleum gefüllten Heizbad, durch das zwei an den Seiten offene Röhren laufen, in die zwei besonders konstruierte, für Sauerstoffzufuhr und Temperaturmessung eingerichtete und mit dem zu prüfenden Stoff beschickte Messinghülsen eingepaßt sind. Das Heizbad kann auf beliebige Temperatur eingestellt werden. Während des Erhitzens beobachtet man die Zeit, bei der eine rasche Steigerung der Temperatur in der Masse eintritt.

Der Apparat, der sich zur Prüfung des Verhaltens leicht oxydabler Stoffe, wie Phosphor, organische Stoffe in Berührung mit Gasen (Sauerstoff, Luft) sicher recht gut eignet, erscheint jedoch für die Prüfung von Sprengstoffmischungen weniger empfehlenswert, da unter Umständen heftige Explosionen zu einer Zertrümmerung des Apparats führen dürften.

Meischmeier³⁾ nimmt die Prüfung auf Selbstentzündlichkeit wie folgt vor: 5 g des Satzes werden in einer Schale auf dem Sand-

¹⁾ Z. angew. Chem. 24, 178 (1911).

²⁾ Ebenda 21, 1826 (1908).

³⁾ Vgl. Muspratts Techn. Chemie 10, 827, Braunschweig 1922.

bad 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Satz mit etwas Wasser benetzt und danach wieder getrocknet. Eine Selbstentzündung soll dann nicht eintreten.

Zur Vermeidung der Wärmeabstrahlung bringt man jedoch besser 10 g der Probe in ein Reagenzglas von 2,5 cm Durchmesser, das, mit einem Korkstopfen lose verschlossen, in ein Heizbad eingesetzt wird. Für Temperaturmessungen in der Probe und im Heizbad dienen Thermometer. Die Temperatur wird sprunghaft gesteigert, z. B. von 40° auf 60°, 80°, 100°, wobei man jeweils 2 Stunden bei der entsprechenden Temperatur beläßt und nach 1 Stunde, sowie am Schluß der Erhitzung, einen Tropfen Wasser zusetzt. Von dem Zeitpunkt des Eintretens einer exothermen Reaktion nimmt die Temperatur der Probe einen höheren Grad als die des Heizbades an und steigt dann meist rasch bis zur Entzündung.

Bei periodischer Temperaturablesung können Zersetzungskurven erhalten werden, die ein besseres Urteil über Entzündlichkeit zulassen als die Bestimmung eines einzelnen Zersetzungspunktes.

V. Zündhölzer

Nach der Art des in ihnen enthaltenen Phosphors lassen sich die Zündhölzer einteilen in solche mit farblosem Phosphor, mit rotem, amorphem Phosphor und in solche ohne Phosphorgehalt. Die erste Gruppe ist in den weitaus meisten Ländern verboten, und auch die letztere spielt keine wesentliche Rolle. Bei der zweiten, wichtigsten Gruppe kann man phosphorfreie Zündhölzer, die sich nur an einer phosphorhaltigen Reibfläche entzünden, unterscheiden von phosphorhaltigen Hölzern, die sich an jeder Reibfläche entzünden.

Roh- und Ausgangsstoffe

An Rohstoffen für Zündhölzer kommen einerseits verschiedene Holzarten, sowie Ersatzstoffe (Pappe, Torfstäbchen usw.), außerdem Wachskerzen, in Betracht, ferner zur Flammenübertragung Schwefel oder Paraffin, auch Stearin und Harz. Als Imprägnierungsmittel zur Verhinderung des Nachglimmens Phosphorsäure und Ammoniumphosphat, -sulfat oder Alaun. Als Rohstoffe für die Zündmassen dienen roter Phosphor, Tetrathosphortrisulfid, Bleithiosulfat, Calciumplumbat, Schwefelantimon, ferner als Sauerstoffträger Mennige, Bleidioxid, Bleinitrat, Braunstein, Kaliumchlorat, -bichromat und -nitrat.



Nacional
de Chile

271



Archivo
Nacional
de Chile

als Bindemittel Leim, Dextrin, Gummi, Tragant u. ä., als Reibstoffe Glaspulver, Bimsstein, Quarzsand, Kreide, Kieselgur. Zur Färbung der Zündköpfchen dienen Mineralfarben (Ultramarin, Berliner Blau, Chromgelb, Eisenoxyd, Gips usw.) oder Anilinfarben, die meist in alkoholischer Lösung mit Schellack aufgetragen werden. Als Rohstoffe für die Reibflächen dienen die gleichen Stoffe wie für die Zündmassen.

Bei der Untersuchung der Rohstoffe für die Zündmassen ist vor allem darauf zu achten, daß sie keine hygroskopischen Bestandteile (Natriumsalze, Phosphorsäure) und keine Substanzen enthalten, die eine Selbstzersetzung oder Entzündung herbeiführen können (z. B. Schwefelsäure im Eisenoxyd, Schwefel, Leim usw.).

Holzarten. Für Herstellung der gehobelten runden Stäbchen eignet sich junges Fichten-, Tannen- und Kiefernholz. Es wird in lufttrockenem Zustand verarbeitet.

Zu kantigen Zündhölzern verarbeitet man vorzugsweise (und zwar größtenteils russisches) Espenholz und Pappelholz aus Kanada. Weniger geeignet ist deutsches Pappel-, Linden- und Birkenholz, am wenigsten Fichtenholz. Die geschnittenen Hölzchen werden häufig rot gefärbt.

Wachskerzenchen. Die mitunter noch verwendeten „Wachszündhölzchen“ bestehen aus einem aus zusammengedrehten Baumwollfäden gefertigten Docht, der mit Stearin- oder Wachs-Paraffinmischungen umhüllt ist. Die Zündkerzenchen brennen etwas länger und vor allem wesentlich heller als die Zündhölzer.

Schwefel. Für die Zündholzfabrikation sind die verschiedenen Reinheitsgrade des Schwefels infolge der geringen am Zündholz haftenden Schicht ohne Bedeutung. Zu Sicherheitshölzern wird nur Schwefel aus gemahlenem Stangenschwefel, nicht aber Schwefelblumen verwendet. Das Tauchen der Hölzer geschieht bei Temperaturen von 120 bis 130°. Näheres über Untersuchung siehe S. 12 ff.

Paraffin. Für die Zündholzfabrikation eignen sich besonders die mehr oder weniger gelben und bräunlichen weichen Schuppenparaffine. Besonders bevorzugt wird Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 38 bis 39° C, als härtere Sorte für tropische Länder wird ein solches mit einem Schmelzpunkt von 50 bis 51° C verwendet. Der Schmelzpunkt wird meist nach der Methode von Shukoff bestimmt. Näheres über Untersuchung siehe S. 386 ff.

Stearin wurde früher mit Harzzusatz (Kolophonium) zur Zündholzfabrikation viel verwendet, ist aber durch Paraffin weitgehend verdrängt worden. Die weicheren Stearinsorten sind für die Zünd-

holzfabrikation besonders geeignet. Der Schmelzpunkt, nach Shukoff ermittelt, soll bei 70° liegen.

Wachs. Das zur Wachskerzenfabrikation verwendete Wachs wird mit Stearin und Paraffin vermengt. Die Mischung enthält in der Regel nur 10 bis 15 % Wachs. Für den Transport nach heißen Ländern setzt man kleine Mengen Carnaubawachs zu.

Roter Phosphor, P. At.-Gew. 31,04

Auf Angaben über die Untersuchung von farblosem Phosphor soll an dieser Stelle verzichtet werden, da seine Verwendung zu Zündhölzern wegen der großen Giftigkeit in Deutschland und den meisten anderen Ländern verboten ist. Es sei deshalb nur der rote bzw. hellrote, sogenannte amorphe Phosphor ausführlicher behandelt.

Eigenschaften. Roter Phosphor entsteht beim Erhitzen des gelben Phosphors im Autoklaven auf 280°, bei höheren Temperaturen verwandelt er sich wieder in diesen zurück. Er stellt ein dunkelrotes, zum Teil kristallisiertes Pulver vom spez. Gew. 2,14 bis 2,17 dar, das im Gegensatz zu gelbem Phosphor unter gewöhnlichem Druck nicht schmilzt, bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdampft, im Dunkeln nicht leuchtet und — sofern er frei von gelbem Phosphor ist — vollkommen ungiftig ist. Die Entzündungstemperatur liegt bei 430 bis 440°. Roter Phosphor ist in den Lösungsmitteln für farblosen Phosphor (Fetten und Ölen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol usw.) unlöslich. Beim Reiben entzündet er sich schwerer, mit Sauerstoffträgern bildet er jedoch außerordentlich empfindliche Mischungen.

An der Luft oxydiert sich der rote Phosphor — selbst wenn er gut gereinigt ist — und zwar um so leichter, je feiner er verteilt ist. Es finden sich dann unter Umständen beträchtliche Mengen von Phosphorsäuren vor. Im kompakten Zustande, in dem der Phosphor der Luft eine geringere Oberfläche bietet, also auch in der fertigen Zündmasse, die überdies vielfach einen Lacküberzug hat, ist die Oxydationsfähigkeit bedeutend vermindert. Zur Stabilisierung dienen Calcium- und Magnesiumkarbonat, auch Diphenylamin ist zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden.

Anforderungen. Der Phosphor soll sich beim Zusammendrücken zwischen den Fingern nicht ballen, staubförmig trocken sein und keine festen Stücke enthalten. Er soll ferner frei sein von mechanischen Verunreinigungen (Sand, Kohle, Holzstückchen und dergleichen) und gelbem Phosphor. Er soll nicht mehr als 0,15 % Säure (auf Phosphor berechnet), nicht mehr als 2 % CaO und nicht weniger als 96 % Phosphor enthalten.



Archivo
Nacional
de Chile

Untersuchung. Einen Gehalt an Phosphorsäuren erkennt man schon äußerlich an der, mehr oder weniger feuchten Beschaffenheit des Phosphors.

Quantitativ ermittelt man den Phosphorsäuregehalt durch Ausziehen mit warmem Wasser und Titrieren des Filtrats mit n/10-Lauge, Phenolphthalein als Indikator. Einen bestimmten Teil des Filtrats oxydiert man zur Ermittlung der Phosphorsäure neben phosphoriger Säure durch wiederholtes Verdampfen mit konz. Salpetersäure und Fällen der Gesamtposphorsäuren mit Magnesiummischung; in einem anderen Teil bestimmt man die phosphorige Säure nach Rose¹⁾ mit Quecksilberchlorid [Fresenius und Luck²⁾].

Tolkatschoff und Portnoff³⁾ ziehen die Phosphorsäuren mit verd. Schwefelsäure durch 12- bis 15 stündiges Schütteln aus. Das Filtrat wird mit Bromsalpetersäure behandelt (s. unten), die Phosphorsäuren mit Ammonmolybdat gefällt und in Magnesiumammoniumphosphat übergeführt.

Gelber Phosphor kann nach dem Ausziehen der Phosphorsäuren und Behandeln mit Alkohol mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wird der Leuchtprobe unterzogen.

Als amtliche Prüfung ist ein von Siemens⁴⁾ angegebenes Verfahren vorgeschrieben:

3 g getrockneter Phosphor werden mit 150 cm³ Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht und filtriert. 1 cm³ des Filtrats versetzt man mit 1 cm³ ammoniakalischer Silbernitratlösung (durch Auflösen von 1,7 g AgNO₃ in 100 cm³ NH₃-Lösung 0,992 erhalten) und schüttelt kräftig durch. Tritt dabei nach Absetzenlassen keine Änderung oder nur eine rein gelbe Färbung der wäßrigen Schicht auf, so ist die Abwesenheit von farblosem Phosphor anzunehmen. Tritt dagegen als bald nach dem Schütteln eine rötliche oder braune Färbung oder eine schwarze oder schwarzbraune Fällung ein, so ist gelber Phosphor anwesend. Die Beurteilung der Färbung hat sofort nach dem Schütteln zu erfolgen. Guter roter Phosphor enthält keinen gelben Phosphor.

Quantitativ kann der gelbe Phosphor nach Fresenius und Luck in der Schwefelkohlenstofflösung durch Destillieren mit Jod in Jodphosphor übergeführt werden, der bei der Zersetzung mit Wasser Phosphorsäure liefert. Diese wird auf übliche Weise bestimmt.

¹⁾ Pogg. Ann. 110, 529 (1860).

²⁾ Z. anal. Chem. 11, 64 (1872).

³⁾ Ebenda 82, 122 (1930).

⁴⁾ Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 24, 287 (1906); Z. angew. Chem. 20, 233, 523 (1907).

Tolkatschoff und Portnoff ersetzen das Jod durch Brom und erhitzen den nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs verbleibenden Rückstand mit Bromsalpetersäure. Die gebildete Phosphorsäure wird als Magnesiumammoniumphosphat gefällt.

Der Gehalt an **Gesamtposphor**, der mindestens 96 % betragen soll, wird durch Oxydation mit Salpetersäure bestimmt, wobei man nach einer Angabe der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron¹⁾ (jetzt I. G. Farbenindustrie A.-G.) folgendermaßen verfährt:

0,2748 g des Phosphors werden in einem langhalsigen Kolben mit Rückflußkühler von 700 cm³ Inhalt, der in kaltes Wasser eintaucht, mit 30 bis 40 cm³ 50 %iger Salpetersäure versetzt. Unter Selbsterwärmung löst sich die Hauptmenge ruhig auf. Der Rest wird unter Erwärmen in Lösung gebracht. Der Kolbeninhalt wird nun quantitativ in eine Porzellanschale übergeführt und zweimal unter Zusatz von 5 bis 10 cm³ konz. Salpetersäure eingedampft, bis die Dämpfe keine saure Reaktion mehr zeigen. Man nimmt mit wenig Wasser auf und filtriert. Das Filtrat und Waschwasser (etwa 200 cm³) wird mit einigen Gramm Zitronen- oder Weinsäure und mit 50 cm³ Magnesiummischung versetzt (55 g MgCl₂ · 6 H₂O und 105 g NH₄Cl zu 1 l mit schwach salzsaurem Wasser aufgefüllt), darauf werden 10 bis 20 cm³ einer kalt gesättigten Ammonchloridlösung zugesetzt und zum beginnenden Sieden erhitzt. Zur Fällung läßt man unter beständigem Umrühren langsam 2 1/2 %iges Ammoniak zufließen, bis der Niederschlag sich abscheidet. Durch Einstellen in kaltes Wasser kühlt man ab und setzt noch 50 bis 70 cm³ 25 %iges Ammoniak zu. Nach 10 Min. wird durch einen Platin-Goochtiiegel filtriert oder abgesaugt, mit 2 1/2 %igem Ammoniak ausgewaschen und der getrocknete Niederschlag anfangs mäßig, dann vor dem Gebläse gegläht. Das Rückstandsgewicht mit 100 multipliziert gibt den Prozentgehalt an Gesamtposphor.

Nach Tolkatschoff und Portnoff gibt die Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure zu niedrige Werte, da ein Teil in phosphorige Säure übergeführt wird, die nur schwer in Orthophosphorsäure verwandelt werden kann. Sie schlagen daher vor, den Phosphor mit Salpetersäure unter Zusatz von Brom zu oxydieren und verfahren wie folgt:

Etwa 0,25 g Phosphor werden in 75 bis 100 cm³ Wasser gebracht und mit Wasser in einer Schicht von 2 bis 3 cm bedeckt. Unter Erhitzen auf dem Wasserbade wird in kleinen Mengen eine gesättigte

¹⁾ Lunge-Berl, Chem.-Techn. Untersuchungsmeth. II, 1308, Berlin 1923.



Archivo
Nacional
de Chile

Lösung von Brom in Salpetersäure 1,4 zugesetzt. Die Reaktion soll dabei ruhig verlaufen; weiße Dämpfe sollen auf der Flüssigkeitsoberfläche nicht entstehen. Das Lösen dauert etwa 20 Minuten. Man dampft dann die Lösung in einer Schale ab, behandelt den Rest noch zweimal mit 5 cm³ Bromsalpetersäure, engt wiederum ein, verdünnt mit Wasser und filtriert. Im Filtrat fällt man die Orthophosphorsäure mit Magnesiummischung.

Andererseits kann die Phosphorsäure titrimetrisch mit Uranylacetat nach Pincus¹⁾ bestimmt werden: Man löst in der oben beschriebenen Weise 0,4370 g Phosphor und dampft die Lösung mit je 10 cm³ konz. Salpetersäure zweimal ein, bis die Dämpfe keine saure Reaktion mehr zeigen. Dann neutralisiert man unter Zufügung von Phenolphthalein mit n-Kalilauge und fällt die Phosphorsäure als Uranylphosphat aus.

Man kann den Phosphor auch durch Erhitzen im Einschlußrohr mit Salpetersäure oxydieren.

Den Kalkgehalt des Phosphors ermittelt man in einem Auszug mit verd. Salzsäure (1 : 5) durch Fällen mit Ammonoxalat in schwach essigsaurer Lösung. Man kann das Calciumoxalat durch Glühen in Oxyd überführen oder in Schwefelsäure lösen und bei 60° mit n/2-Permanganatlösung titrimetrisch bestimmen.

Eisen kann ebenfalls im salzsauren Auszug in üblicher Weise gewichtsanalytisch oder titrimetrisch ermittelt werden.

Oxydationsprobe. Werden 5 g des gut getrockneten Phosphors 7 Stunden in einem offenen Schälchen im Thermostat bei 100° erhitzt, so darf am Schluß der Lagerung die Gewichtszunahme nicht mehr als 0,4 % betragen. Man kann auch an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50° C lagern und nach 3, 6, 12, 24 Stunden usw. wägen und außerdem am Anfang und Ende der Lagerung den Säuregehalt feststellen.

Hellroter Phosphor nach Schenck²⁾, durch Kochen einer Lösung von gelbem Phosphor in Phosphortribromid zu gewinnen, hat einige Zeit zur Herstellung von Zündmassen gedient, die sich an jeder Reibfläche entzünden lassen, doch ist sein Gebrauch nach allgemeiner Einführung des Phosphoresquisulfids wieder aufgegeben worden.

Zur Analyse überschichtet man nach Schenck den Phosphor im Einschmelzrohr mit Wasser, bringt vorsichtig ein Gläschen Brom

¹⁾ Treadwell, Anal. Chemie II, 624, Leipzig und Wien 1919.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 979 (1903).

hinein, schmilzt zu und erwärmt 3 bis 4 Stunden im Wasserbade auf 100°. Die Wägung geschieht als Magnesiumpyrophosphat. Durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff läßt sich der gelbe Phosphor entfernen.

Tetraphosphortrisulfid, Phosphoresquisulfid, P₄S₃

Mol.-Gew. 220,37

Das für überall entzündliche phosphorfreie Zündhölzer vorgeschlagene Phosphoresquisulfid wird durch langsames Erhitzen von Schwefel und Phosphor bei 330° in einer Kohlensäureatmosphäre hergestellt. Das hellgelbe Produkt schmilzt bei 166 bis 168° zu einer rötlichen Flüssigkeit, die bei 407° siedet. Mit Wasser wird bei höheren Temperaturen Schwefelwasserstoff entwickelt, bei gewöhnlicher Temperatur findet fast keine Einwirkung statt. Phosphoresquisulfid löst sich in Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid, wäßrigen Lösungen von Alkalisulfiden und flüssigem Naphthalin; Alkalien zersetzen es. Das Phosphoresquisulfid entzündet sich beim Erhitzen auf etwas über 100° C, durch Schlag und Reibung ist es viel schwerer zur Entzündung zu bringen als roter Phosphor, brennt aber, einmal zur Entzündung gebracht, anhaltender und lebhafter als dieser. Beim Stehen des Phosphoresquisulfids an der Luft bildet sich Schwefelwasserstoff.

Untersuchung: Gelber Phosphor. Phosphoresquisulfid enthält häufig gelben Phosphor, der am Geruch und durch die Mitscherlich'sche Probe (siehe unter Nachweis von Phosphor in Zündholzköpfen, S. 550) oder nach Schenck und Scharff (ebenda) nachgewiesen werden kann. Diese Methoden sind sehr empfindlich und lassen noch kleine Spuren auffinden. Schlösing¹⁾ empfiehlt Extraktion mit Petroläther, der bis zu 8 g gelben Phosphor/l zu lösen vermag, und darauffolgende Anstellung der (Mitscherlich'schen) Leuchtprobe. Vignon²⁾ hält für den Nachweis von weißem Phosphor im Schwefelphosphor nur die Methode von Daimon (s. S. 551) für einwandfrei. Spuren von gelbem Phosphor sollen jedoch bei der Prüfung und Beurteilung von Zündhölzern vernachlässigt werden, was zur Ausarbeitung der amtlichen Methode (s. Untersuchung von Zündholzköpfen, S. 552/53) geführt hat.

Gehalt an Phosphor und Schwefel: Eine gewogene Menge Schwefelphosphor (etwa 0,7 g) wird mit konz. Salpetersäure unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure, um auch den Schwefel in Lösung zu bringen, oxydiert. Die Schwefelsäure wird als Barium-

¹⁾ Compt. rend. 155, 1461 (1912).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 33/34, 805 (1905).



274



Archivo
Nacional
de Chile

sulfat bestimmt. In dem Filtrat wird, nach Entfernung des Bariums mit überschüssiger, verd. Schwefelsäure, die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, das durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt wird.

Phosphorsäure und phosphorige Säure werden, wie unter Phosphor angegeben, bestimmt.

Bleithiosulfat, Unterschwefligsaures Blei, PbS_2O_3

Mol.-Gew. 319,24

dient zur Herstellung der phosphorfreien Schwieningschen Zündmasse. Es wird durch Fällen von Bleiazetat mit Natriumthiosulfat gewonnen und stellt ein rein weißes, in Wasser sehr wenig (0,03 g/100 g Wasser), in Alkalithiosulfaten unter Komplexbildung leichter lösliches Pulver dar. Beim Erhitzen schwärzt es sich unter Bildung von Bleisulfid und -sulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd. An der Luft verbrennt es mit schwacher Flamme.

Bei der Prüfung soll eine Probe, mit Wasser geschüttelt, keine löslichen Bestandteile abgeben.

Den **Bleigehalt** bestimmt man nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure als Sulfat.

Calciumplumbat, Bleisaures Calcium, Ca_3PbO_4

Mol.-Gew. 351,34

wurde für überall entzündliche ungiftige Phosphorzündhölzer an Stelle von Bleidioxyd und Bleinitrat vorgeschlagen. Die Schwieningsche, vom Deutschen Reich angekaufte Masse enthält dieses Salz. Es hat ein fleischfarbiges Aussehen, ist in Wasser ganz unlöslich und muß vor Kohlensäure und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Durch Säuren wird es in das entsprechende Salz und Bleidioxyd verwandelt. Durch Wasser wird es bei 150° zersetzt.

Zur **quantitativen Analyse** löst man das Salz in konz. Salzsäure in der Wärme und isoliert das Blei als Sulfat, das Calcium im Filtrat als Oxalat durch Fällung mit Ammonoxalat und Ammoniak.

Schwefelantimon

wird zum Teil für Zündmassen, hauptsächlich aber zum Schachtelanstrich für Sicherheitszündhölzer verwendet. Über seine Untersuchung vgl. S. 479 ff.

Einige weitere für die Zündmassenfabrikation angewandte oder vorgeschlagene Präparate sind **Ferrocyanverbindungen, Rhodanverbindungen**, ferner **Sulfocuprobariumpolythionat, Hypothiophosphit** oder **Sulfophosphit**.

Mennige, Tribleitetroxyd, Pb_3O_4

Mol.-Gew. 685,60

wird den Zündmassen häufig als Sauerstoff abgebender Stoff zugesetzt. Sie wird durch Erhitzen von Bleioxyd oder Bleiweiß auf 300 bis 400° hergestellt und stellt ein intensiv rotes Pulver vom spez. Gew. 8,62 bis 9,08 dar. Beim Erhitzen nimmt sie zunächst ein feurigeres Rot, dann einen violetten Ton an und wird schließlich schwarz, um nach dem Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder zu gewinnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 830°. Beim Erhitzen über 500° wird Sauerstoff abgegeben. In Wasser ist Mennige sehr wenig löslich, verd. Salpetersäure bildet Bleinitrat und Bleidioxyd, konz. Schwefelsäure gibt Plumbisulfat, konz. Salzsäure unter Chlorentwicklung Bleichlorid.

Anforderungen. Für die Brauchbarkeit der Mennige ist in erster Linie ihr Sauerstoffgehalt ausschlaggebend. Es sollte daher nur das reinste Produkt, das nicht mehr als 1 % fremder Bestandteile enthalten darf, verwendet werden.

Untersuchung: Unlösliche Bestandteile. Man prüft nach dem D. A. B. VI durch Eintragen von 2,5 g in eine Mischung von 10 cm³ Salpetersäure mit 10 cm³ Wasser. Der hierbei entstehende braune Niederschlag muß sich beim Hinzufügen von 1 cm³ konz. Wasserstoffperoxyd und 9 cm³ Wasser bis auf höchstens 0,035 g Rückstand lösen. Ein roter Rückstand kann aus Ziegelmehl, Bolus, gefärbtem Bariumsulfat und ähnlichen Körpern bestehen. Auf Calcium, Aluminium, Eisen, Kupfer prüft man nach Ausfällen des Bleis als Sulfat auf übliche Weise.

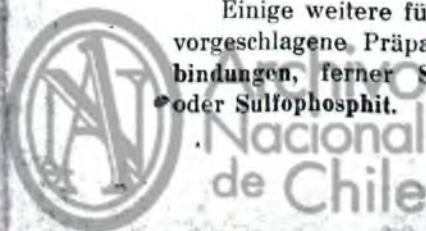
Für die quantitative Bestimmung von **Eisen, Kupfer, metallischem Blei und Silber** in der Mennige hat Blunt nähere Angaben gemacht¹⁾.

Auch in Salpetersäure unter Zusatz von Zucker, Alkohol, Formaldehyd oder Oxalsäure ist Mennige löslich. Der unlösliche Rückstand gibt die Verunreinigungen bzw. Verfälschungen an. Nach Partheil²⁾ und Sacher³⁾ ist die Reinheitsprüfung durch Lösen in Salpetersäure unter Zusatz von Zucker, Oxalsäure, Alkohol jedoch nicht genau, weil dabei schwer lösliches Bleioxalat gebildet wird. Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd geben dagegen richtige Werte.

¹⁾ Vgl. Classen, *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie* I, S. 31, Braunschweig 1901.

²⁾ Arch. Pharm. 245, 519 (1907).

³⁾ Chem.-Ztg. 32, 62 (1908); vgl. auch Dunlap, J. am. chem. soc. 30, 61 (1908).





Archivo
Nacional
de Chile

Auch in 30 %iger Ameisensäure soll sich Mennige bei mehrfachem Aufkochen ohne Rückstand klar lösen¹⁾.

Teerfarbstoffe können durch Kochen der Mennige mit Ammoniak enthaltendem Alkohol am Entstehen einer gefärbten Lösung erkannt werden²⁾.

Bestimmung des Bleidioxidgehaltes. Über die Wertbestimmung der Mennige (Gehalt an Bleidioxid) besteht eine ausgedehnte Literatur und es sind eine große Anzahl von Untersuchungsmethoden hierfür angegeben worden. So haben z. B. Fresenius und Will³⁾ empfohlen, die bei der Einwirkung von Natriumoxalat und Schwefelsäure auf Mennige gebildete Kohlensäure zu bestimmen, Lux⁴⁾ gibt eine titrimetrische Bestimmung der überschüssigen Oxalsäure mit Permanganat an, Diehl⁵⁾ bzw. Topf⁶⁾ lösen die Mennige in Essigsäure unter Zusatz von Natriumazetat und Jodkalium in der Kälte und titrieren das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurück. Auf jodometrischer Titration beruhen außerdem die Methoden von Fleck⁷⁾ bzw. Ebell⁸⁾ (Erhitzen mit Salzsäure, Einleiten des gebildeten Chlors in Jodkalium und Rücktitration mit Thiosulfat), von Liebig⁹⁾ (Zersetzung der Mennige mit Essigsäure und Natriumthiosulfat und Rücktitration des überschüssigen Thiosulfats mit Jodlösung), von Wainwright¹⁰⁾ (Kochen der Mennige mit Zinnchlorür und Salzsäure und Rücktitration des unveränderten Stannochlorids), von Somajajulu¹¹⁾ (Zersetzen der Mennige mit kochender Natriumarsenitlösung und Rücktitration mit Jodlösung). Letztere Methode kann auch auf oxydimetrischem Wege durch Titrieren mit Permanganat ausgeführt werden. Weitere Permanganattitrationsmethoden haben Ebell (Behandeln der Mennige mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung und Rücktitration des Überschusses) und Fleck (Erwärmen mit Ferroammonsulfat und Salzsäure und Rücktitration des Ferrosalzüberschusses) angegeben. Auf bromometrischem Wege durch Erhitzen der Mennige mit arseniger Säure und Salzsäure und Titration mit Kaliumbromat (Methylorange als

¹⁾ Chem.-Ztg. 46, 655 (1922).

²⁾ Ebenda 46, 494 (1922).

³⁾ Fresenius, Quantitat. anal. Chemie II, S. 380. 6. Aufl. Braunschweig 1887.

⁴⁾ Z. anal. Chem. 19, 153 (1880).

⁵⁾ Dingl. J. 246, 196 (1882).

⁶⁾ Z. anal. Chem. 26, 296 (1887).

⁷⁾ Pharm. Centralh. 22, 152 (1882).

⁸⁾ Rep. anal. Chem. 1886, S. 142.

⁹⁾ Z. angew. Chem. 1901, S. 828.

¹⁰⁾ Chem. Met. Eng. 20, 35 (1919).

¹¹⁾ Proc. Science Assoc. 1922, S. 1.

Indikator) nehmen Rupp und Siebler¹⁾, auf titanometrischem Wege durch Kochen mit Titantrichloridlösung und Rücktitration mit Ferrichloridlösung (Rhodankalium als Indikator) nimmt Moser²⁾ die Wertbestimmung vor.

Gasvolumetrisch kann der Bleidioxidgehalt der Mennige durch Messen des bei der Zersetzung mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd gebildeten Sauerstoffs nach Ebell oder durch Bestimmung des mit essigsäurem Hydrazin entwickelten Stickstoffs nach Finzi-Rapuzzi³⁾ bestimmt werden. Letztere Methode gibt zu hohe Werte. Die gasvolumetrische Bestimmung mit Hydroxylamin nach Milbauer und Pivnicka⁴⁾ gibt dagegen etwas zu niedrige Resultate.

Eine einfache gravimetrische Methode hat schließlich Narasimhaswami⁵⁾ durch Feststellung der Gewichts Differenz beim Glühen der mit Kieselsäure vermengten Mennige auf 800° angegeben. Die Mennige geht hierbei in Bleioxyd über, das von der Kieselsäure zu einem Glase gelöst wird.

Von den genannten Methoden sind hauptsächlich die Methode von Topf-Diehl, von Lux in einigen Modifikationen, sowie das Verfahren nach Liebig in Anwendung.

Die Untersuchung nach der Methode Topf-Diehl gestaltet sich nach Edwards⁶⁾ folgendermaßen:

1 g Mennige wird mit einigen Tropfen Wasser zu einer Paste angerieben und eine kalte Mischung von 30 g krist. Natriumazetat, 2,4 g Jodkalium, 10 cm³ Wasser und 10 cm³ 50 %iger Essigsäure zugesetzt und umgerührt, bis alles gelöst ist, hierauf noch 30 cm³ Wasser und 5 g Natriumazetat zugesetzt, die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit n/10-Thiosulfat titriert.

Glasstone⁷⁾, der Unregelmäßigkeiten bei Anwendung der Topf-Diehlschen Methode auf die Einwirkung des Jods auf das Azetat und auf die Bildung von Jodaten zurückführt, ersetzt die Essigsäure durch starke Salzsäure und hält durch Zusatz von Natriumchlorid das Bleijodid in Lösung.

Nach Pamfilov⁸⁾ geben beide Methoden brauchbare Werte, doch wird die erstere von ihm bevorzugt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 48, 241 (1924).

²⁾ Ebenda 39, 245 (1915).

³⁾ Z. anal. Chem. 52, 358 (1913).

⁴⁾ Ebenda 53, 569 (1914).

⁵⁾ J. scienc. Assoc. 1, 39 (1923).

⁶⁾ Chem. Met. Eng. 20, 35 (1919).

⁷⁾ J. chem. soc. 119, 1997 (1921).

⁸⁾ Z. anal. Chem. 78, 46 (1929).



Nacional
de Chile

276



Archivo
Nacional
de Chile

Nach Angaben von Chwala und Colle¹⁾ führt man die Methode nach Lux am besten folgendermaßen aus:

Zu 1 bis 2 g Bleidioxid gießt man 100 cm³ kalte n-Salpetersäure und 25 cm³ n-Oxalsäure und erhitzt bis zur vollständigen Zersetzung. Hierauf titriert man mit n- oder n/5-Kaliumpermanganat bei 70 bis 80°, wobei man die Hauptmenge rasch zufließen läßt und rasch zu Ende titriert.

Nach Sacher ist es zur Erzielung übereinstimmender Resultate bei der Luxschen Methode nötig, die Oxalsäure vor der Salpetersäure zuzusetzen. Die Methode von Liebig hat Figg²⁾ wie folgt abgeändert:

1 g Mennige wird in einem Glasmörser mit 40 cm³ einer gesättigten Lösung von Natriumazetat in 5%iger Essigsäure behandelt und mit einem Überschuß (40 bis 50 cm³) n/10-Natriumthiosulfat versetzt. Die langsam verlaufende Reaktion muß durch Reiben mit dem Pistill beschleunigt werden. Durch Zusatz von einigen cm³ 5%iger Jodkaliumlösung läßt sich die Reduktion erleichtern. Nach beendeter Zersetzung titriert man das überschüssige Thiosulfat mit n/10-Jodlösung zurück. Der große Überschuß an Natriumazetat verhindert die Abscheidung von Bleijodid, so daß der Endpunkt scharf hervortritt.

Die gravimetrische Bestimmung des Bleidioxids nach Forestier³⁾ ist nach Sacher und Marchese ungenau.

Freies Bleioxid kann aus der Mennige nach Lowe⁴⁾ durch Ausziehen mit 10%iger Bleinitratlösung entfernt werden.

Bleibestimmung. Zur Bleibestimmung wird die Mennige mit Salzsäure, dann mit rauchender Salpetersäure abgeraucht. Über die Fällung als Sulfat siehe unter Bleiazetat (S. 478).

Erzeugnis

Die Zündmasse wird stets als dick-sirupöses Gemenge mit wäßrigem Lösungsmittel aufgetragen und durch Austrocknen fixiert. Sie kann daher für die qualitative Analyse einfach durch lauwarmes Wasser von den Hölzchen abgelöst werden.

Die Mischung der Zündmasse muß, unter der Lupe betrachtet, möglichst homogen sein, insbesondere darf sich der Phosphor nicht in einzelnen Körnern bemerkbar machen.

¹⁾ Z. anal. Chem. 50, 209 (1911).

²⁾ J. soc. chem. ind. 44, 68 (1925).

³⁾ Z. angew. Chem. 11, 176 (1898).

⁴⁾ Dingl. Journ. 271, 472 (1889).

Qualitative Untersuchung

Allgemeiner Analysengang. Zur Auffindung der Einzelbestandteile der Zündmassen hat Bolley¹⁾ einen Analysengang angegeben, der mit einigen Ergänzungen im folgenden wiedergegeben wird:

Die Hölzchen werden in Wasser von nicht über 20° eingeweicht, die aufgequollenen oder gut durchfeuchteten Klümpchen werden mechanisch entfernt, zerdrückt und unter öfterem Durchrühren digeriert und filtriert.

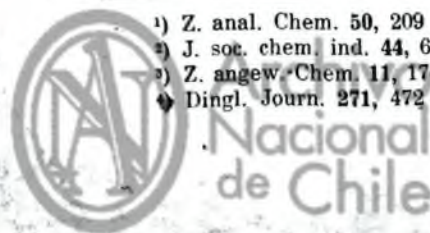
Das Filtrat kann Kaliumchlorat, Kalium- und Bleinitrat, ferner Kaliumbichromat, Gummi, Leim, Dextrin und Farbstoffe enthalten. Man prüft in einem Teil desselben auf **Blei**, in einem anderen auf **Chlorat**. Bei Anwesenheit von **Salpeter** reagiert der durch Eindampfen der Flüssigkeit erhaltene und geglühte Rückstand alkalisch.

Zur Auffindung von Leim, Gummi usw. dampft man einen Teil des Filtrats mit Natriumhydroxyd zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Glasröhrchen, wobei die entweichenden Dämpfe Ammoniak durch den Geruch oder an der Bräunung von Curcumpapier erkennen lassen. **Gummi**, **Leim** scheiden sich auf Alkoholzusatz als weißliche Niederschläge ab. **Dextrin** reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen. **Farbstoffe** lassen sich zum Teil aus der wäßrigen Lösung mit Äther und Amylalkohol ausziehen.

Der Rückstand auf dem Filter wird mit starkem Alkohol digeriert, um **Stearinsäure**, **Paraffin** und **Harze** auszuziehen. Das alkoholische Filtrat gibt beim Eindampfen eine Masse, aus deren Konsistenz, Schmelzbarkeit, Löslichkeit in Äther, Schmelzpunktsbestimmung usw. Schlüsse auf die Natur des Rückstandes gezogen werden können. **Phosphor** kann durch Behandlung mit Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt und mit Ammonmolybdat gefällt werden.

In dem ursprünglichen, bei der Behandlung mit Wasser hinterbliebenen Rückstand können **Bleidioxid**, **Mennige** und **Braunstein** an der Chlorentwicklung beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, **Thiosulfate** am Auftreten von schwefliger Säure erkannt werden. In der Lösung wird, wie in der qualitativen Analyse üblich, auf **Blei**, **Mangan**, **Eisen** und **Antimon** geprüft. Die Anwesenheit von Bleidioxid und Mennige gibt sich aus der Farbe der Zündköpfchen zu erkennen. Von zugesetzten **anorganischen Farbstoffen** bleibt **Ocker** teilweise, **Smalte** ganz unlöslich in Salzsäure, während **Ultramarin** unter Schwefelwasserstoffentwicklung, **Berlinerblau** von Natronlauge zersetzt wird. In Salzsäure unlöslich bleiben ferner **Kohle**, **Sand** und **Glaspulver**,

¹⁾ Muspratts Techn. Chemie 10, 747, Braunschweig 1922.



Nacional
de Chile

227



Archivo
Nacional
de Chile

die unter der Lupe zu erkennen sind, ferner Schwefel, der mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden kann.

Zur Beurteilung des Analysenergebnisses stellt man zweckmäßig eine Gegenprobe an, indem man sich auf Grund des Ergebnisses Mischungen der einzelnen Komponenten mit Gummi oder Leimlösung herstellt, in die man entsprechend vorbehandelte Hölzchen eintaucht. Nach dem Trocknen müssen sich dann die Hölzchen genau so verhalten wie die geprüften Zündhölzer.

Die Reibflächen untersucht man für sich nach dem Abspülen der Masse mit Wasser, dsgleichen die Hölzchen auf Paraffin, Wachs und auf Phosphate u. a.

Prüfung auf Phosphor. Eine der ältesten Methoden zur Prüfung auf Phosphor ist das Verfahren von Mitscherlich, das auf der Beobachtung eines bei der Destillation der zu prüfenden Substanz mit verd. Schwefelsäure im Kühlrohr auftretenden leuchtenden Rings von dampfförmigem Phosphor beruht. Bei stärkeren Gehalten kann der Phosphor im Destillat nach Oxydation mit Chlorwasser zu Phosphorsäure auch mit Magnesiummischung nachgewiesen und bestimmt werden¹⁾. Roter Phosphor gibt bei dieser Probe keinen leuchtenden Dampf, wohl aber mit Schwefel gemengter, wie er sich am Zündhölzchen befindet. Ist Kaliumchlorat in der Zündmasse vorhanden, so bereitet die Untersuchung in der ursprünglichen Probe Schwierigkeiten, weil die mit Schwefelsäure gebildete Chlorsäure den Phosphor, ehe er sich als solcher verflüchtigen kann, zu phosphoriger oder Phosphorsäure oxydiert. Es ist daher zweckmäßig, das Kaliumchlorat vor der Prüfung der Zündhölzer auf farblosen Phosphor nach dem Mitscherlich'schen Verfahren mehrmals mit kaltem Wasser auszulaugen oder die Destillation statt mit Schwefelsäure mit Weinsäure durchzuführen.

Störend wirken bei Ausführung der Mitscherlich'schen Probe Alkohol, Äther, Terpentinöl, ferner Quecksilbersalze. Schwefelphosphor gibt nach Mai und Schaffer²⁾ ebenfalls eine Phosphoreszenzreaktion, die zwar anders ist als beim freien Phosphor, immerhin aber solchen vortäuschen kann.

Auch nach einem von Dusart³⁾ angegebenen Verfahren kann Phosphor nachgewiesen werden. Die Methode beruht auf der Bildung von Phosphorwasserstoff aus Phosphor und naszierendem Wasserstoff. Man zündet das Gas an und erhält einen grünen Kegel, der die ganze Flamme smaragdgrün färbt, wenn eine kalte Porzellan-

¹⁾ Schifferdecker, Z. anal. Chem. 11, 279 (1872).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 874 (1903).

³⁾ Jahresber. Chem. 1856, S. 724, 821.

schale hineingehalten wird. Das phosphorwasserstoffhaltige Gas, das zur Entfernung von Schwefelwasserstoff, der eine blaue Flammenfärbung liefert, vor dem Anzünden durch ein Rohr geleitet wird, das mit Kalilauge getränkten Bimssteinstücken beschickt ist, läßt man aus einer Platinspitze ausströmen. Zur Ausführung der Prüfung gibt man das nach Mitscherlich erhaltene Destillat oder Silberphosphid, das man durch Erhitzen der angesäuerten Zündmasse im Kohlendioxidstrom und Einleiten der Dämpfe in eine Lösung von Silbernitrat als schwarzes Pulver erhält, in eine Mischung von reinem Zink und verd. Schwefelsäure. Die grüne Flamme erscheint beim geringsten Phosphorgehalt und gibt nach Christoffle und Beilstein ein Spektrum mit drei grünen Linien.

Das Dusart'sche Verfahren wurde von Dalmon¹⁾ abgeändert, der über die Flamme eine hinreichend lange, enge Glasröhre schiebt, so daß sich die Flamme zusammenzieht und in ihrer ganzen Ausdehnung grün erscheint. Wird dann die Glasröhre weiter niedergesenkt, so wird die mehr und mehr zusammengedrückte Flamme dunkelblau gefärbt, und es bildet sich, wenn man in diesem Moment die Röhre langsam zurückzieht, oft ein prachtvoll smaragdgrüner Flammenring, der die Röhre mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit durchläuft. Eingehende Untersuchungen über die Empfindlichkeit des Dusart'schen Phosphornachweises hat Lemke²⁾ angestellt.

Zum Nachweis des weißen Phosphors neben dem die Mitscherlich'sche Reaktion vortäuschenden Phosphorsulfid dient das Verfahren von Schenck und Scharff³⁾, das auf der Eigenschaft des weißen Phosphors beruht, bei seiner Oxydation die Luft zu ionisieren. Bei Schwefelphosphorverbindungen tritt, auch wenn sie leuchten, keine elektrische Leitfähigkeit der Luft ein. Zur Ausführung benutzt man einen Apparat, wie er in Abb. 33 wiedergegeben ist. Er besteht aus zwei Teilen, dem Entwicklungsgefäß für die phosphorhaltige Luft *a* und dem Elektroskop *b*. Durch das mit eingeschlifftem Stopfen und seitlichem Ansatz versehene Entwicklungsgefäß führt ein Luftzuführungsrohr bis fast auf den Boden. Das Gefäß steht in Verbindung mit dem zylindrischen Kondensationsgefäß *c*, dessen abnehmbarer Deckel *d* das Elektroskop *b* und den isoliert aufgehängten Zerstreungskörper trägt. Das Eindringen von Phosphoroxiden in das Innere des Elektroskopgehäuses wird durch zwei herausnehmbare isolierende Plättchen, durch die der

¹⁾ Z. anal. Chem. 10, 132 (1871).

²⁾ Pharm. Weekbl. 53, 1496 (1916).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 1522 (1906).



Archivo
Nacional
de Chile

Träger des Zerstreungskörpers dicht schließend hindurchführt, verhindert. Feuchtigkeit wird durch ein in den Stutzen *e* eingebrachtes Stückchen Natrium ferngehalten. Durch den Deckel des Kondensationsgefäßes führt, isoliert, eine mit isolierendem Griff versehene metallene Sonde *f*, durch welche man dem Zerstreungskörper mittels einer Zambonischen Säule eine elektrische Ladung zuführen kann. Man schiebt die Sonde an den Zerstreungskörper, nähert ihr die Zambonische Säule und zieht sie nach erfolgter Ladung — also nachdem die Aluminiumblättchen des Elektroskops sich voneinander entfernt haben — wieder zurück.

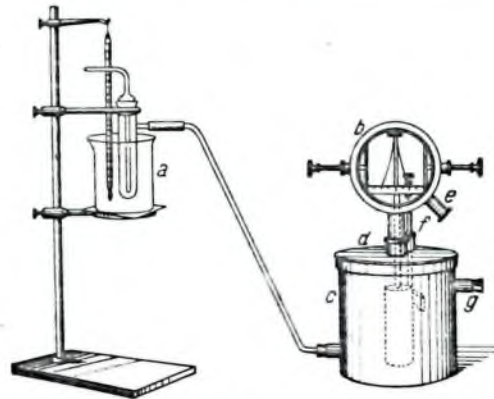


Abb. 33. Apparat zum Nachweis des weißen Phosphors nach Schenck und Scharff

Zur Ausführung des Versuches bringt man etwas von der zu prüfenden Zündmasse, z. B. einige aufgeweichte und mit Zinkoxyd (zur Bindung von Schwefelwasserstoff) verriebene Zündholzköpfchen in das durch warmes Wasser auf 50° gehaltene Reagenzrohr *a* und bläst, nachdem das Elektroskop geladen ist, mittels eines kleinen Gummigebläses etwa zehnmal Luft hindurch, oder saugt diese mit Hilfe eines am Stutzen *g* des Kondensationsgefäßes angebrachten Aspirators unter Einschaltung einer mehrere Liter fassenden Flasche an.

Bei Vorhandensein kleinster Mengen farblosen Phosphors findet sofort Entladung des Elektroskops statt, d. h. die gespreizten Blättchen fallen sofort zusammen, während sie sich normalerweise nur langsam nähern.

Nach Hager¹⁾ kann man Phosphor im Ätherextrakt durch Schwärzung von darüber gehaltenem Silbernitratpapier erkennen.

Schließlich sei noch die amtliche Anweisung zur Untersuchung von Zündwaren auf weißen Phosphor²⁾, die an sich weniger genau als die Mitscherlich'sche Methode ist, angegeben. Das Verfahren kann Anwendung finden

¹⁾ Z. anal. Chem. 20, 319 (1881).

²⁾ Reichskanzlererlaß vom 25. Dezember 1906.

zur Prüfung von rotem Phosphor, ferner von Schwefelphosphor, Zündhölzern und sonstigen Zündwaren.

Von Phosphor und Phosphorverbindungen werden 3g mit 150 cm³ Benzol 1/2 Stunde lang ausgekocht, von Zündmassen entsprechend 3g mit 15 cm³, von Zündhölzern entweder 3g abgeschabter Zündsatz oder 200 Zündholzköpfe ebenfalls mit 15 cm³ Benzol. Die erhaltene Benzollösung, die den weißen Phosphor enthält, wird vor der Prüfung filtriert. Die Prüfung mittels ammoniakalischer Silbernitratlösung nach der amtlichen Methode ist bereits oben unter Phosphor (S. 540) beschrieben worden. Bei der Untersuchung von Schwefelphosphorverbindungen und hellrotem Phosphor findet dieses Verfahren keine Anwendung. Bei positivem Ausfall der Prüfung von Zündmassen, Zündhölzern und sonstigen Zündwaren mit Hilfe von ammoniakalischer Silberlösung ist noch die nachfolgend beschriebene Leuchtprobe auszuführen:

Mit der Benzollösung wird ein Filtrierpapierstreifen von 100×30 mm getränkt und nach dem Abtropfen der überschüssigen Lösung mittels eines Drahtakens an einem Kork befestigt, der seinerseits in das obere Ende eines Glasrohres von 500 mm Länge und 45 mm Durchmesser eingesetzt wird. Dieses wird mittels einer Klammer in senkrechter Lage gehalten und ragt mit seinem unteren Ende 30 mm tief in den etwa 100 mm weiten Innenraum eines Victor Meyerschen Heizapparates (s. Abb. 34) hinein. In den Kork am oberen Ende des Glasrohres ist ein Thermometer so eingesetzt, daß seine Quecksilberkugel etwa 20 cm vom unteren Ende des Glasrohres entfernt ist. Der Heizapparat wird mit Wasser gefüllt und durch einen Bunsenbrenner erhitzt, der durch einen Schwarzblechmantel so umschlossen ist, daß möglichst wenig Licht nach außen dringen kann. Außerdem dienen eine zylindrische Hülle, die den ganzen Heizapparat umgibt, sowie ein schirmartiges Dach aus Schwarzblech zum Abblenden der Strahlung des Heizbrenners. Beim Aufsetzen des zum Zwecke einer Luftbewegung im Rohr mit vier Einschnitten versehenen Korkes ist darauf zu achten, daß der

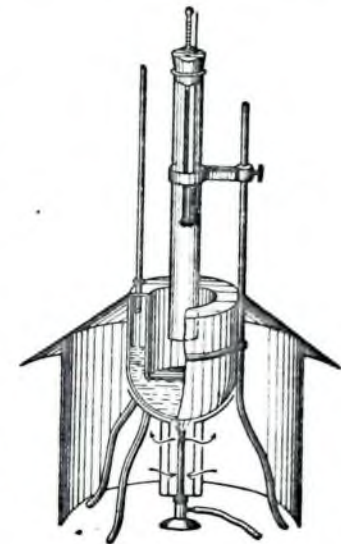


Abb. 34. Apparat zum Nachweis des weißen Phosphors nach der Leuchtprobe



Archivo
Nacional
de Chile

mit der Benzollösung getränkte Papierstreifen die Glaswandung nicht berührt. Durch mehr oder weniger tiefes Einschleiben des Glasrohres in den Heizapparat stellt man die Versuchstemperatur auf 45 bis 50° konstant ein. (Keinesfalls darf die Temperatur im Glasrohr über 55° steigen.) Die Untersuchung wird in einem vollkommen verdunkelten Raum ausgeführt. Vor Ausführung des Versuches führt man einen Vorversuch mit einer Lösung von 1 mg weißem Phosphor in 10 cm³ Benzol aus. Nach sorgfältiger Reinigung des Apparates wird die eigentliche Prüfung vorgenommen. Bei Anwesenheit von farblosem Phosphor tritt nach etwa 2 bis 3 Min. ein am oberen Ende beginnendes und sich später nach der Mitte zu verbreitendes Leuchten des Papierstreifens ein. Bei größeren Mengen Phosphor (1 mg Phosphor/10 cm³ Lösung und mehr) steigen nach kurzer Zeit Leuchtwolken oder Leuchtlinien in dem Rohr auf. Tritt nach der angegebenen Zeit eine Leuchterscheinung nicht auf, so wird der Versuch noch 2 bis 3 Min. fortgesetzt. Erst nach Ablauf dieser Zeit kann beim Ausbleiben der Leuchterscheinung auf Abwesenheit von farblosem Phosphor geschlossen werden.

Nach Thorpe¹⁾ kann ein Gehalt an weißem Phosphor auf folgende Weise nachgewiesen werden: Einige hundert über Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknete Zündholzköpfchen werden in ein 25 cm³-Kölbchen gebracht, das an ein 15 mm weites und 20 cm langes Rohr angeblasen ist. Der Apparat wird mit trockener Kohlensäure gefüllt, dann evakuiert und zugeschmolzen. Erhitzt man das Kölbchen einige Stunden auf 40 bis 60°, so verflüchtigt sich der weiße Phosphor und setzt sich an den kalten Stellen in oktaedrischen Kristallen wieder ab.

Die Prüfung auf Anwesenheit von Schwefelphosphorverbindungen wird so vorgenommen, daß man 1 cm³ der obigen Benzollösung mit 1 cm³ 2 n-Bleinitratlösung gut durchschüttelt. Entsteht nach dem Absetzen der Flüssigkeitsschichten an der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten eine braune Färbung, bzw. ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid, so ist die Anwesenheit von Schwefelphosphorverbindungen anzunehmen.

Wolter²⁾ weist Phosphoresquisulfid in einem Auszug von 200 bis 300 Streichholzköpfchen mit Schwefelkohlenstoff durch langsame Zugabe einer 10 %igen Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff unter Abkühlen auf 0° und gutem Durchschütteln nach. Bei Gegenwart von Tetraphosphortrisulfid scheidet sich, namentlich

¹⁾ J. chem. soc. 95, 440 (1909).

²⁾ Chem.-Ztg. 31, 640 (1907).

nach Zusatz von 30 bis 40 Vol.-% Benzol oder Ligroin, die Dijodverbindung in Form seidenglänzender, goldgelber Blättchen vom Schmelzpunkt 119,5° ab.

Prüfung auf Cyanverbindungen. Zur Prüfung auf Cyanverbindungen zieht man 1 g der abgeschabten Zündmasse mit etwa 50 cm³ Wasser in der Wärme aus und destilliert die Lösung sowie das Ungelöste für sich mit verd. Schwefelsäure. Im Destillat wird die Blausäure wie folgt nachgewiesen:

1. Berlinerblaureaktion. Man versetzt das Destillat mit Ferrichlorid und Ferrosulfatlösung, gibt Kalilauge zu und säuert dann mit Salzsäure an. Bei Anwesenheit von Blausäure entsteht eine Blaufärbung.

2. Rhodanreaktion. Man dampft das alkalisch gemachte Destillat mit gelbem Schwefelammonium ein, säuert mit Salzsäure an und gibt etwas Eisenchlorid zu. Eine Rotfärbung zeigt Blausäure an.

3. Silberreaktion. Das mit Salpetersäure versetzte Destillat gibt mit Silbernitrat bei Anwesenheit von Blausäure einen weißen in Ammoniak und Kalilauge leicht löslichen Niederschlag von Silbercyanid.

Weitere, indessen weniger charakteristische Reaktionen sind die Nitroprussidreaktion von Vortmann¹⁾, die Jodstärkereaktion von Schönbein-Kobert²⁾ (Entfärbung von Jodstärke durch Blausäure), die Isopurpursäurereaktion mit Pikrinsäure, die Kupfersulfat-Guajacharreaktion von Schönbein-Pagenstecher³⁾, die Benzidin-Kupferazetatreaktion von Moir⁴⁾, sowie die Phenolphthaleinreaktion von Weehuizen⁵⁾ usw.

Quantitative Untersuchung

Probenahme. Bei der quantitativen Analyse ist es schwierig, eine sichere Grundlage für das Abwägen der Substanz zu gewinnen, da ein Abschaben und Pulvern nicht immer angängig ist. Man wägt entweder eine Anzahl abgeschnittener, im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Köpfchen, löst die Zündmasse ab, trocknet die Hölzchen wieder und wägt zurück oder man stellt in verschiedenen Proben das relative Mengenverhältnis der wichtigsten Bestandteile fest (z. B. von Blei zu Phosphor, Blei zu Schwefel, Blei zu Kalium usw.).

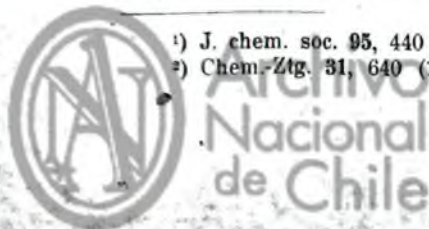
¹⁾ Monatsh. Chem. 7, 416 (1886).

²⁾ R. Kobert, „Über Cyanmethämoglobin und den Nachweis der Blausäure“, Stuttgart 1891.

³⁾ Vgl. Z. angew. Chem. 14, 652 (1901).

⁴⁾ Chem. News 102, 17 (1910).

⁵⁾ Pharm. Weekbl. 42, 271 (1905).





Archivo
Nacional
de Chile

Die quantitative Analyse beschränkt sich in den meisten Fällen auf die Bestimmung von Phosphor, Schwefel, Blei, Kalium, Nitrat, Chlorat und der Reibstoffe. Ferner bestimmt man den Gesamtrückstand nach dem Ausziehen mit Wasser, die Aschebestandteile usw., d. h. man verfährt wie bei der Analyse der Sprengstoffe.

Insbesondere kann die Bestimmung des Chlorats nach Fischer¹⁾ im wäßrigen Auszug durch Erhitzen mit Jodkalium und rauchender Salzsäure im Wasserbade und Titrieren des ausgeschiedenen Jods nach dem Erkalten mit n/10-Natriumthiosulfatlösung vorgenommen werden.

Empfindlichkeit gegen feuchte Luft. Man bringt die Zündhölzer in ein Gefäß, in dem sich nasse Watte befindet oder in einen Hygrostaten von bestimmtem relativen Luftfeuchtigkeitsgehalt (s. S. 340) und beobachtet die dabei auftretenden Erscheinungen, wie Veränderung des Aussehens, Schmierigwerden, Veränderung des physikalischen Verhaltens usw.

Entzündungstemperatur. Zur Bestimmung der Entzündungstemperatur verwendet Fischer¹⁾ einen Apparat, bestehend aus einem kleinen, mit Asbestplatten bekleideten doppelwandigen Aluminiumkästchen mit doppelter Tür und zu Beobachtungszwecken eingesetzten Glimmerscheiben. Drei Tuben für Thermometer sind für die zum Einsetzen der Zündhölzchen bestimmten Vorrichtungen, mit Stellschrauben zum Einspannen der Zündhölzchen in verschiedener Höhe versehen, vervollständigen den Apparat, der durch eingelegte Drahtnetze in drei längliche Abteilungen geteilt ist. In die mittlere Abteilung kommt das Thermometer, die beiden seitlichen nehmen die zu prüfenden Hölzchen auf. Die Beheizung erfolgt durch einen Gasbrenner.

Man kann auch einen dem Abelschen Erhitzungsgefäß (siehe S. 229) ähnlichen Apparat, bestehend aus einem zu $\frac{1}{3}$ mit Paraffinöl gefüllten Glasgefäß mit Kupferdeckel, durch den vier Reagenzgläser, ein Thermometer und eine Rührvorrichtung hindurchgeführt werden können, verwenden. Die zu prüfenden Hölzchen werden an einem Kupferdraht frei in das Reagenzglas eingehängt.

Es sei noch erwähnt, daß die Ergebnisse der Prüfung der Zündhölzer auf Entzündungstemperatur nicht immer übereinstimmend sind. Die Entzündungstemperatur wird z. B. wesentlich beeinflusst von dem Phosphorgehalt der Hölzer, der Art der Verteilung des Phosphors im Zündköpfchen und von der Güte der Lackierung.

¹⁾ Arbeiten Kaiserl. Gesundheitsamt 19, 307 (1902).

Tabelle zur Berechnung der „Sauerstoffgleichheit“ von Sprengstoffen nach Taylor und Rinkenbach¹⁾

(siehe S. 449 und 469 des Textes)

„Verfügbare Sauerstoff“ (Sauerstoffwert)

Substanz	Formel	Atom- bzw. Mol- Gew.	Verfügbare Sauerstoff für 1 g Substanz	
			g	%
Aluminium	Al	27	- 0,890	
Ammoniumcarbonat	(NH ₄) ₂ CO ₃	96	- 0,522	
Ammoniumchlorid	NH ₄ Cl	53,5	- 0,449	
Ammoniumnitrat	NH ₄ NO ₃	80	+ 0,200	35,00
Ammoniumnitrat mit 1% Fett- zusatz			+ 0,155	
Ammoniumnitrat mit 2% Fett- zusatz			+ 0,117	
Ammoniumnitrat	99% NH ₄ NO ₃		+ 0,190	
Ammoniumoxalat	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	142	- 0,451	
Ammoniumperchlorat	NH ₄ ClO ₄	117,5	+ 0,340	
Ammoniumipikrat	NH ₄ C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ O	246	- 0,520	22,76
Ammoniumsulfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	132	- 0,864	
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	178	- 2,966	
Antimon	Sb	120	- 0,200	
Antimonsulfid	Sb ₂ S ₃	336	- 0,429	
Bariumchlorat	Ba(ClO ₃) ₂ · H ₂ O	322	+ 0,298	
Bariumchromat	BaCrO ₄	253,5	+ 0,095	
Bariumnitrat	Ba(NO ₃) ₂	261	+ 0,306	10,72
Bariumperoxyd	BaO ₂	169,37	+ 0,094	
Bariumsilizid	BaSi ₂	194	- 0,412	
Bleinitrat	Pb(NO ₃) ₂	331	+ 0,242	8,45
Calciumchlorat	Ca(ClO ₃) ₂	207	+ 0,464	
Calciumnitrat	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	236	+ 0,339	11,73
Calciumperchlorat	Ca(ClO ₄) ₂	239	+ 0,536	
Calciumsilizid	CaSi ₂	96	- 0,833	
Dextrin	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	- 1,185	
Dicyandiamid	(CN) ₂ (NH ₂) ₂	84	- 1,143	66,60

¹⁾ Bull. Bur. of Mines 219, 103 (1923).



Archivo
Nacional
de Chile

Substanz	Formel	Atom- bzw. Mol- Gew.	Verfü- barer Sauerstoff	Stick- stoff- gehalt
			für 1 g Substanz	g
Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$	168	- 0,953	16,60
Dinitrochlorhydrin	$C_3H_5(ONO_2)_2Cl$	200,5	- 0,160	13,97
Dinitroglycerin	$C_3H_5(ONO_2)_2OH$	166	- 0,293	16,86
Dinitronaphthalin	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	218	- 1,394	12,84
Dinitrophenol	$C_6H_3(NO_2)_2OH$	184	- 0,782	15,21
Dinitrotoluol	$C_6H_3(NO_2)_2CH_3$	182	- 1,144	15,38
Dinitroxylol	$C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$	196	- 1,305	14,28
Getreidemehl	$C_{15}H_{25}O_{11}$	381	- 1,320	
Glukose	$C_6H_{12}O_6$	180	- 1,065	
Glycerin	$C_3H_5(OH)_3$	92	- 1,228	
Holzmehl (gereinigt)	$C_{15}H_{22}O_{10}$	362	- 1,370	
„ (Sägespäne)			- 1,350	
Kaliumbichromat	$K_2Cr_2O_7$	295	+ 0,163	
Kaliumchlorat	$KClO_3$	122,5	+ 0,392	
Kaliumnitrat	KNO_3	101	+ 0,396	13,86
Kaliumperchlorat	$KClO_4$	138,5	+ 0,462	
Kaliumpikrat	$C_6H_2(NO_2)_3OK$	267	- 0,389	15,75
Kampfer	$C_{10}H_{16}O$	152	- 2,842	
Kohle	C	12	- 2,667	
Mannit	$C_6H_8(OH)_6$	182	- 1,143	
Mononitrochlorhydrin	$C_3H_5Cl(ONO_2)OH$	155,5	- 0,488	9,00
Mononitroglycerin	$C_3H_5(ONO_2)(OH)_2$	137	- 0,526	10,21
Mononitronaphthalin	$C_{10}H_7NO_2$	173	- 1,988	8,09
Mononitrophenol	$C_6H_4NO_2OH$	139	- 1,324	10,07
Mononitrotoluol	$C_6H_4CH_3NO_2$	137	- 1,810	10,21
Naphthalin	$C_{10}H_8$	128	- 3,000	
Natriumchlorat	$NaClO_3$	106,5	+ 0,450	
Natriumnitrat	NaN_3	85	+ 0,470	16,47
Natriumnitrat	95% NaN_3		+ 0,452	
Natriumperchlorat	$NaClO_4$	122,5	+ 0,522	
Natriumpikrat	$C_6H_2(NO_2)_3ONa$	251	- 0,414	16,73
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	123	- 1,627	11,38
Nitroglycerin	$C_3H_5(ONO_2)_3$	227	+ 0,035	18,50
Nitroguanidin	$C(NH_2)_2NNO_2$	104	- 0,308	53,84
Nitromannit	$C_6H_8(NO_3)_6$	452	+ 0,071	18,58
Nitropolyglycerin			+ 0,020	
Nitrostärke			- 0,335	12,75
Nitrozellulose (Schießwolle)	$C_{24}H_{29}N_{11}O_{42}$	1143	- 0,286	13,47
Nitrozellulose (Kollodiumwolle)	$C_{24}H_{31}N_9O_{38}$	1053	- 0,387	11,96
Papier (Patronenhülle)			+ 1,300	
Paraffin	$C_{24}H_{50}$	338,52	- 3,460	
Petroleum			- 3,430	
Pflanzenöl	$C_{22}H_{38}O_7$	424	- 2,150	
Phenol	C_6H_5OH	94	- 2,383	
Pikrinsäure	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	229	- 0,454	18,34

Substanz	Formel	Atom- bzw. Mol- Gew.	Verfü- barer Sauerstoff	Stick- stoff- gehalt
			für 1 g Substanz	g
Quecksilberfulminat	$Hg(NCO)_2$	284	- 0,113	9,85
Schwefel	S	32	- 1,000	
Stärke	$C_6H_{10}O_5$	162	- 1,185	
Strontiumnitrat	$Sr(NO_3)_2$	211,5	+ 0,378	13,25
Tannin	$C_{14}H_{10}O_9$	322	- 1,193	
Terpentin	$C_{10}H_{16}$	136	- 3,294	
Tetranitroanilin	$C_6H(NH_2)(NO_2)_4$	273	- 0,322	25,64
Tetranitrodiglycerin	$(C_3H_5)_2O(NO_2)_4$	346	- 0,185	16,18
Tetranitrodimethylanilin	$C_6H(NO_2)_2N(CH_3)_2$	301	- 0,612	23,25
Tetranitromethan	$C(NO_2)_4$	196	+ 0,490	28,57
Tetranitromethylanilin	$C_6H_2(NO_2)_4NCH_3$	287	- 0,474	24,38
Tetranitronaphthalin	$C_{10}H_4(NO_2)_4$	308	- 0,727	18,18
Trinitroanilin	$C_6H_2(NO_2)_3NH_2$	228	- 0,566	24,56
Trinitrobenzol	$C_6H_3(NO_2)_3$	213	- 0,563	19,71
Trinitrodimethylanilin	$C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)_2$	256	- 0,875	21,88
Trinitrokresol	$C_6HCH_3(NO_2)_3OH$	243	- 0,626	17,28
Trinitronaphthalin	$C_{10}H_5(NO_2)_3$	263	- 1,004	15,97
Trinitroresorcin	$C_6H(NO_2)_3(OH)_2$	245	- 0,359	17,14
Trinitrotoluol	$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	227	- 0,740	18,50
Trinitrotoluol, flüssig			- 0,840	
Trinitroxylol	$C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$	241*	- 0,995	17,42
Vaselin	$C_{18}H_{38}$	254	- 3,470	
Zellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	- 1,185	
Zucker (Rohrzucker)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	- 1,122	

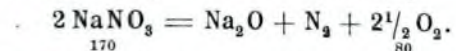


Archivo
Nacional
de Chile

Beispiele für die Ermittlung des „verfügbaren Sauerstoffs“ (Sauerstoffwertes) eines Stoffes

1. Sauerstoffüberschuß (Natriumnitrat, NaNO_3)

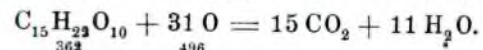
Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Es liefern also 170 T. Natriumnitrat 80 T. Sauerstoff, und 1 T. Natriumnitrat $\frac{80}{170}$ oder 0,4705 T. Sauerstoff.

2. Sauerstoffmangel (Holzmehl, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$)

Die Umsetzung (Verbrennung) vollzieht sich nach der Gleichung:



362 T. Holzmehl erfordern also 496 T. Sauerstoff, und 1 T. Holzmehl $\frac{496}{362}$ oder 1,370 T. Sauerstoff. Der „verfügbare Sauerstoff“ (Sauerstoffwert) des Holzmehls ist daher — 1,370.

Beispiel für die Berechnung der „Sauerstoffgleichheit“ eines Dynamits

40 % schwergefrierbares (Ammonsalpeter-)Dynamit
(Patrone: $1\frac{1}{4} \times 8$ Zoll, zweimal getränkt)

Nitroglyzerin	17 × (+ 0,035) = + 0,595
Natriumnitrat	44 × (+ 0,452) = + 19,888
Ammonnitrat	25 × (+ 0,155) = + 3,875
	24,358

Dinitroxylo	3 × (— 1,305) = — 3,915
Holzmehl	5 × (— 1,37) = — 6,850
Sägespäne	2 × (— 1,35) = — 2,700
Getreidemehl	3 × (— 1,32) = — 3,960
„Antazid“	1

Papier	2,8 × (— 1,30) = — 3,640
Paraffin	1,3 × (— 3,46) = — 4,498
	— 25,563
	24,358

Sauerstoffbilanz . . . — 1,205

Sachregister

- Abeltest zur Stabilitätsprüfung 91, 171, 227—232, 250, 251, 256, 264, 265, 266, 307—309, 310, 316, 323, 367, 399, 402, 418, 458—460.
- — —, Beeinflussung der Ergebnisse 191, 231, 232, 307, 308.
- — — s. auch unter „Jodzinkstärke-test“.
- Abgangssäure 78, 104—109, 345.
- , Auffrischen 104, 108.
- , Beschaffenheit 104, 345.
- , Kollodiumwoll— 106.
- , Nitroglyzerin— 105, 106, 107.
- , Untersuchung auf Nitroglyzerin-gehalt 105, 106.
- , — — organische Substanz 105—109.
- , — — Salpetersäuregehalt 105, 106, 108, 109.
- , — — salpetrige Säure 105—109.
- , — — Schwefelsäuregehalt 105, 106, 108, 109.
- s. auch „Mischsäure“.
- Äthandiol s. „Äthylenglykol“.
- Äther s. „Äthyläther“.
- Äther-Alkohol 19, 112—114, 276—278.
- , Bestimmung im rauchschwachen Pulver 276—278.
- , Ermittlung der Bestandteile 112, 113, 114.
- , Trennung in gasförmigen Gemischen 114.
- , Wassergehalt 113, 114.
- Äthyläther 112—114, 115—119, 231, 276—278.
- , Anforderungen 115.
- , Bestimmung im rauchschwachen Pulver 276—278.
- , Eigenschaften 115.
- , Trennung von Alkohol 112—114.
- Äthyläther. Trennung von Alkohol in gasförmigen Gemischen 114.
- , Untersuchung auf Äthylperoxyd-gehalt 119.
- , — — Aldehydgehalt 117, 118.
- , — — Alkoholgehalt 116, 117.
- , — — Azetongehalt 117, 118.
- , — — Siedeverhalten 115, 116.
- , — — Vinylalkoholgehalt 117, 118.
- , — — Wassergehalt 116.
- , — — Wasserstoffperoxydgehalt 118, 119.
- Äthylalkohol 112—114, 125—138, 231, 276—278.
- , Anforderungen 126.
- , Bestimmung im rauchschwachen Pulver 276—278.
- , denaturierter 138.
- , Eigenschaften 125, 126.
- , Nachweis 137, 138.
- , Trennung von Äther 112—114.
- , — — in gasförmigen Gemischen 114.
- , Untersuchung auf Äthergehalt 135.
- , — — Aldehydgehalt 128, 129.
- , — — Alkoholgehalt 136, 137.
- , — — Azetongehalt 129, 130.
- , — — Benzolgehalt 134, 135.
- , — — Estergehalt 135.
- , — — Fuselölgehalt 126—128.
- , — — Methylalkoholgehalt 131—134.
- , — — Pyridingehalt 138.
- , — — Reingehalt 136, 137.
- , — — Wassergehalt 136.
- Äthylazetanilid 160—161, 328—330.
- , Bestimmung im Zelluloid 329—330.
- , Eigenschaften 160, 161.
- , Nachweis im Zelluloid 328.
- Äthylazetat 19, 112, 141—143, 269, 281.
- , Anforderungen 142.



Archivo
Nacional
de Chile

- Äthylazetat, Bestimmung im rauchschwachen Pulver 281.
 —, Eigenschaften 142.
 —, Untersuchung 142, 143.
 Äthylenglykol 346–347.
 —, Anforderungen 346.
 —, Bestimmung 346, 347.
 —, Eigenschaften 346.
 —, Nachweis 346.
 Äthylenglykoldinitrat 335, 346, 405–406, 443, 449, 451.
 —, Eigenschaften 405, 406.
 —, Nachweis im Dynamit 451.
 —, Trennung von Nitroglyzerin 406.
 Agar-Agar als Bindemittel für rauchschwaches Pulver 20.
 Akardit s. „Diphenylharnstoff, asymm.“
 Akaroidharz s. „Gummi acaroides“.
 Alarmzeichen 509, 532.
 Alizarin als Sprengstoffbestandteil 345.
 Alkohol s. „Äthylalkohol“.
 Aluminium 345, 393–398, 441, 445, 447, 465, 466, 467, 510, 516, 526, 527, 532, 534, 535, 557.
 —, Anforderungen 394, 516.
 —, Bestimmung in Leuchtsätzen 526, 527.
 —, — — Sprengmitteln 445, 447, 465, 466.
 —, Eigenschaften 393, 394.
 —, Nachweis 398.
 —, — in Sprengmitteln 441.
 —, Sprengtechnische Beschaffenheit 398.
 —, Untersuchung auf Alkalien 395.
 —, — — Fette und Öle 394.
 —, — — Fremdmetalle 395, 396.
 —, — — Metallgehalt 396–398.
 Amatol 368.
 Ammonal 393.
 Ammonit 467.
 Ammoniumbichromat 20, 179–180, 401.
 —, Eigenschaften 179, 180.
 —, Nachweis 180.
 —, Untersuchung 180.
 Ammoniumbikarbonat als Pulverbestandteil 20.
 Ammoniumnitrat 333, 336, 337, 341, 345, 367–371, 441, 446, 447, 463–467, 557.
 —, Anforderungen 368, 369.
 —, Bestimmung in Ammonsalpetersprengmitteln 466, 467.
 —, Eigenschaften 367, 368.
 Ammoniumnitrat, Korngröße 368.
 —, Nachweis in Sprengmitteln 337, 441, 446, 447.
 —, Untersuchung auf Fette und Öle 369.
 —, — — Feuchtigkeit 369.
 —, — — Phenolgehalt 370.
 —, — — Pyridingehalt 370.
 —, — — Reingehalt 371.
 —, — — salpetrige Säure 369, 370.
 —, — — Stickstoffgehalt 371.
 Ammoniumoxalat 20, 177, 178–179, 336, 401, 557.
 —, Eigenschaften 178.
 —, Untersuchung 178.
 Ammoniumperchlorat 335, 345, 383–384, 449, 557.
 —, Anforderungen 384.
 —, Eigenschaften 383, 384.
 —, Untersuchung 384.
 Ammoniumpickrat 20, 557.
 Ammoniumtartrat als Pulverbestandteil 20.
 Ammonpulver 5.
 Ammonsalpeter s. „Ammoniumnitrat“.
 Ammonsalpetersprengstoffe 5, 333, 334, 335, 393, 400, 406, 439, 463–467.
 —, Beständigkeitsprüfung 467.
 —, Bestimmung des Ammoniumnitratgehaltes 466, 467.
 —, Eigenschaften 439.
 —, Untersuchung 464–467.
 Amylalkohol 20, 139–141, 162, 258, 281, 332.
 —, Anforderungen 139, 140.
 —, Bestimmung in Nitrozelluloselacken 332.
 — im rauchschwachen Pulver 281.
 —, Eigenschaften 139.
 —, Nachweis 141.
 —, Untersuchung 140.
 Amylazetat 19, 141, 143–145, 269, 332.
 —, Anforderungen 144.
 —, Bestimmung in Nitrozelluloselacken 332.
 —, Eigenschaften 144.
 —, Untersuchung 144, 145.
 Anfangsgeschwindigkeit des Geschosses 327, 328.
 Anfeuerung 535.
 Anilin 20, 162, 231, 271, 289, 295.
 —, Bestimmung im rauchschwachen Pulver 289, 295.

- Anilin, Nachweis im rauchschwachen Pulver 271.
 Anilinchlorhydrat als Sprengmittelbestandteil 345.
 Antazide 20.
 Anthracen 510, 533, 557.
 Antimon 510, 519–520, 527, 557.
 —, Bestimmung in Leuchtsätzen 527.
 —, Eigenschaften 519.
 —, Untersuchung 519, 520.
 Antimontrisulfid 470, 479–483, 490, 503–509, 510, 520, 527, 532, 536, 537, 544, 557.
 —, Anforderungen 479, 520.
 —, Bestimmung in Leuchtsätzen 527.
 —, — — Zündsätzen 503–509.
 —, Untersuchung auf Antimonengehalt 482, 483.
 —, — — Arsengehalt 480, 481.
 —, — — Blei, Eisen 480.
 —, — — Feuchtigkeit, unlösl. Rückstand 480.
 —, — — Schwefelgehalt 481, 482.
 Aromatische Kohlenwasserstoffe 19, 348–358, 359–361.
 —, — Unterscheidung 348, 349.
 — — s. auch unter „Benzol“, „Toluol“, „Xylol und Solventnaphtha“ und „Naphthalin“.
 Aufbewahrung von Sprengstoffproben 3.
 Ausschwitzprobe von Nitroglyzerin aus Dynamit 450, 461–463.
 — — Nitroverbindungen 417.
 Azetanilid 20, 159–160, 286, 328–330.
 —, Anforderungen 160.
 —, Bestimmung im Zelluloid 328–330.
 —, Eigenschaften 159, 160.
 —, Nachweis 160.
 Azeton 19, 112, 130, 145–151, 231, 276, 277, 278–281.
 —, Anforderungen 146, 147.
 —, Bestimmung im rauchschwachen Pulver 278–281.
 —, Eigenschaften 145, 146.
 —, Nachweis 151.
 —, — neben anderen Ketonen 130.
 —, Untersuchung auf Aldehydgehalt 148.
 —, — — Alkoholgehalt 130, 148.
 —, — — leichtflüchtige Öle 148, 149.
 —, — — Reingehalt 149–151.
 —, — — Säuregehalt 147.
 Azeton, Untersuchung auf Siedeverhalten 147.
 —, — — Wassergehalt 147.
 —, Verunreinigungen 145, 146.
 Azetonersatzstoffe 146, 149, 269.
 Azetylzellulose 141.
 Ballistische Eigenschaften des rauchschwachen Pulvers 110, 139, 142, 296, 327, 328.
 — Beständigkeit des rauchschwachen Pulvers 327, 328; s. auch unter „Ballistische Eigenschaften“.
 Ballistit 201, 202, 308.
 Bariumchlorat 513–514, 530, 531, 534, 557.
 —, Anforderungen 514.
 —, Bestimmung in Buntfeuersätzen 530, 531.
 —, Eigenschaften 513, 514.
 —, Untersuchung 514.
 Bariumnitrat 20, 176–177, 336, 407, 470, 507–509, 514, 526, 527, 531, 532, 534, 536, 557.
 —, Anforderungen 176, 514.
 —, Bestimmung in Leucht- und Buntfeuersätzen 526, 527, 531.
 —, — — Zündsätzen 507–509.
 —, Eigenschaften 176.
 —, Untersuchung 177.
 Bariumperoxyd 533, 535, 557.
 Barytsalpeter s. „Bariumnitrat“.
 Baumwolle 22–24, 467.
 —, Anforderungen 23, 24.
 —, Eigenschaften 22, 23.
 — s. weiter unter „Zellulose“.
 Beiladungspulver 5.
 Bellit 467.
 Bengalsatz, grüner 512, 534.
 —, roter 534.
 Benzol 21, 345, 348, 349–354.
 —, Anforderungen 349.
 —, Eigenschaften 349.
 —, Untersuchung auf Alkohol- und Azetongehalt 353.
 —, — — Erstarrungspunkt 349.
 —, — — Paraffine 351–352.
 —, — — Schwefelkohlenstoffgehalt 353.
 —, — — Schwefelverbindungen 352–353.
 —, — — Siedeverhalten 350.



Archivo
Nacional
de Chile

Benzol, Untersuchung auf Toluol-
gehalt 354.
—, — ungesättigte Verbindungen
350, 351.
Bergblau s. „Kupferkarbonat, basi-
sches“.
Bergmann-Junkmethode zur Stabili-
tätsprüfung 238—241, 249, 251, 253,
254, 257, 261, 312, 418.
Bergwerkssprengmittel 2, 333, 334, 372,
449.
—, Anforderungen 333, 334, 449.
— s. weiter unter „Gewerbliche Spreng-
mittel“.
Beständigkeit s. „Ballistische Beständig-
keit“ und „Chemische Beständig-
keit“.
Betain als Stabilisator 20.
Bichromate 20, 179—180, 336, 338, 401.
— s. auch unter „Ammoniumbichro-
mat“ und „Kaliumbichromat“.
Bimsstein als Reibstoff für Zündhölzer
538.
Bindemittel im rauchschwachen Pulver
20, 470, 501, 538.
— in Zündhölzern 538.
— — Zündmitteln 470, 501.
Bleiazetat 470, 478, 514.
—, Anforderungen 478, 514.
—, Eigenschaften 478.
—, Untersuchung 478.
Bleiazid 334, 470, 472, 490, 495—498,
500, 502, 508.
—, Anforderungen 496.
—, Bestimmung in Knallsätzen 502.
—, — — Züandsätzen 508.
—, Eigenschaften 495, 496.
—, Untersuchung auf Bleigehalt 496, 497.
—, — — Feuchtigkeit und Säuregehalt
496.
—, — — Stickstoffgehalt 497, 498.
Bleidi oxyd 537.
— s. auch unter „Mennige“.
Bleinitrat 345, 371—372, 470, 478, 510,
534, 537, 557.
—, Eigenschaften 371, 372, 478.
—, Untersuchung 372.
Bleipikrat, Bestimmung in Züandsätzen
508, 509.
Bleirhodanid, Bestimmung in Züand-
sätzen 508.
Bleisalpeter s. „Bleinitrat“.

Bleithiosulfat 537, 544.
—, Eigenschaften 544.
Bleitrinitrosorcinat 470, 498, 502.
—, Bestimmung neben Bleiazid 502.
—, Eigenschaften 498.
Bleizucker s. „Bleiazetat“.
Blitzlichtpulver 516, 533.
—, Untersuchung 533.
—, Zusammensetzung 533.
Bomben, Zerlegung 3, 4.
Borax 451, 510, 512.
Brändersatz 525.
Brandsätze 509, 531—532.
—, Untersuchung 532.
—, Zusammensetzung 531, 532.
Braunkohlenpulver 336, 338, 441.
—, Unterscheidung v. Holzkohle, Stein-
kohle usw. 338.
Braunstein s. „Mangandioxyd“.
Brillant-Feuerwerkssätze 525, 534.
Brisante Sprengmittel s. „Militärische“
und „Gewerbliche Sprengmittel“.
Brisanz, Mittel zur Erhöhung 20.
—, — — Herabsetzung 20.
Buntfeuersätze 527—531.
—, blaue 531.
—, gelbe 527, 528.
—, grüne 530, 531.
—, rote 529, 530.
Butylazetat 141, 143, 144, 145.
—, Anforderungen 145.
Calciumkarbonat 19, 175—176, 183,
190, 191, 257, 258, 401, 449, 466.
—, Anforderungen 176.
—, Bestimmung in Nitrozellulose 190,
191.
—, Untersuchung 176.
Calciumplumbat 537, 544.
—, Eigenschaften 544.
Calciumsilizid 441, 466, 470, 503, 557.
—, Nachweis in Sprengmitteln 441.
Caliche 79.
Campher s. „Kampfer“.
Campherersatzstoffe s. „Kampferersatz-
stoffe“.
Camphrosal s. „p-Toluolsulfamid“.
Carbamide 19, 20, 159, 165—168, 202,
257, 258, 271, 272, 283, 289, 290—295,
328, 330.
—, Eigenschaften und Nachweis 165
—168.

Chemische Beständigkeit nach dem
Abeltest 91, 171, 227—232, 250,
251, 256, 264, 265, 266, 307—309,
310, 316, 323, 367, 399, 402, 418,
458—460.
— — — — — Dampfspannungstest 245,
246, 255, 313—315.
— — — — — Deutschen Wärmetest 233
—235, 309—310.
— — — — — Gewichtsverlusttest 246,
250, 251, 253, 257, 258, 315—317,
323, 344—345, 418, 448, 460—461,
467.
— — — — — Jodzinkstärketest 227,
228, 231, 265, 307 (s. auch unter
„Abeltest“).
— — — — — kolorimetrischen Methoden
235, 236.
— — — — — der Methode von Bergmann-
Junk 238—241, 249, 251, 253, 254,
257, 261, 312, 418.
— — — — — Egerton 233.
— — — — — Guttman 232,
236, 256, 309.
— — — — — Hansen 248, 257,
264, 319—320, 331, 418, 438, 461.
— — — — — Mayrhofer 312.
— — — — — Mittasch 241, 242,
250, 313.
— — — — — Nauckhoff-Phi-
lip 248—249, 418.
— — — — — Obermüller 241
—246, 250, 251, 253, 255, 256, 257,
258, 261, 313, 418.
— — — — — Spica 232, 309.
— — — — — Taliani 245, 250,
313; s. auch unter „Methode von
Obermüller“.
— — — — — Thomas 233, 310.
— — — — — Vieille 235, 251,
255, 310—312, 322.
— — — — — Will 236—238, 250,
251, 252, 253, 254, 255, 256, 257,
312, 313.
— — — dem Methylviolettest 232—
233.
— — — der photolytischen Methode
247, 317.
— — — dem „Silbergelbstest“ 247
—248, 317—319, 321.
— — — der spektroskopischen Me-
thode 247.



Archivo
Nacional
de Chile

- Chemische Beständigkeit nach der Verpuffungsmethode 224—226, 306—307, 331, 341—344, 461.
 — — durch Viskositätsprüfung 204, 246, 317, 326.
 — —, Vergleich der Beständigkeitsmethoden 249—258.
 — — s. auch unter „Lagerbeständigkeit“.
- Chilesalpeter s. „Natriumnitrat“.
- Chlorate s. „Kaliumchlorat“ und „Natriumchlorat“.
- Chloratsprengstoffe 334, 406, 439, 463—467.
 —, Anforderungen 463—464.
 —, Beständigkeitsprüfung 467.
 —, Eigenschaften 439.
 —, Untersuchung 464—467.
 — s. auch unter „Miedziankit“.
- α -Chlorhydrin 345, 347—348.
 —, Eigenschaften 347.
 —, Nachweis 348.
 —, Untersuchung 347, 348.
- Chlor-m-Dinitrobenzol 404.
- Chlorpropylenglykol s. „ α -Chlorhydrin“.
- Cordit 168, 269, 270, 275, 297, 298, 308, 313, 314, 317, 321.
- Cresylit s. „Trinitrokresol“.
- Dampfspannungstest zur Stabilitätsprüfung 245, 246, 255, 313—315.
- Destillationsglyzerin 53, 55.
 —, Anforderungen 55.
 — s. weiter unter „Glyzerin“.
- Deutscher Wärmetest 233—235, 309—310.
- Dextrin 73, 487—489, 496, 523—524, 526, 527, 528, 530, 531, 538, 549, 557.
 —, Anforderungen 523.
 —, Bestimmung in Leucht- und Buntfeuersätzen 526, 527, 528, 530, 531.
 —, Nachweis in Zündhölzern 549.
 —, Reinheitsgehalt 524.
 —, Trennung von Gummi arabicum usw. 487—489.
 —, Untersuchung 523, 524.
- Diäthylidiphenylharnstoff 165—168, 271, 272, 283, 289—295, 328, 330.
 —, Anforderungen 166, 167.
 —, Bestimmung im rauchschwachen Pulver 283, 289, 290, 290—292.
 —, — Zelluloid 330.

- Diäthylidiphenylharnstoff, Eigenschaften 165, 166.
 —, Nachweis 167, 168.
 —, — im rauchschwachen Pulver 271, 272.
 —, — Zelluloid 328.
 —, Trennung von Diphenylamin 292—295.
 —, — Nitroglycerin, Kolophonium, Vaseline 289, 290, 291, 292.
 — s. auch unter „Carbamid“.
- Diatomeenerde s. „Kieselgur“.
- Dicyandiamid 20, 557.
- Dimethylanilin 358—359.
 —, Eigenschaften 358.
 —, Untersuchung 358, 359.
- Dimethyldiphenylharnstoff 165—168, 271, 272, 289—295, 328, 330.
 —, Eigenschaften 165, 166.
 —, Nachweis 167.
 — über weitere Einzelheiten s. unter „Diäthylidiphenylharnstoff“.
- Dimethylketon s. „Azeton“.
- Dinitrobenzol 407, 409, 410, 417, 426—431, 558.
 —, Anforderungen 428.
 —, Nachweis 429, 430.
 —, Untersuchung 428, 429.
- Dinitrochlorbenzol s. „Chlor-m-Dinitrobenzol“.
- Dinitrochlorhydrin 335, 345, 346, 347, 405, 449, 458, 558.
 —, Trennung von Nitroglycerin 458.
- Dinitrodiphenylamin 405.
- Dinitroglykol siehe „Äthylenglykoldinitrat“.
- Dinitroglyzerin s. „Glyzerindinitrat“.
- Dinitronaphthalin 404, 412, 558.
- Dinitrophenol 410, 421, 425, 558.
 —, Trennung v. Trinitrophenol 421, 425.
- Dinitrotoluol 409, 410, 426—431, 558.
 —, Anforderungen 427, 428.
 —, Eigenschaften 427.
 —, Nachweis 430.
 —, Untersuchung 428, 429.
- Diphenylamin 20, 163—165, 183, 194, 231, 257, 270, 271, 283, 284, 287, 288—289, 292—295, 325, 326, 539.
 —, Anforderungen 163, 164.
 —, Bestimmung in Nitrozellulose 194.
 —, — im rauchschwachen Pulver 284, 288—289.

- Diphenylamin, Eigenschaften 163.
 —, Nachweis 164, 165.
 —, — im rauchschwachen Pulver 271.
 —, Reinheitsprüfung 164.
 —, Trennung von Centralit, Nitroglycerin, Vaseline usw. 291—295.
 —, — Kampfer 287, 288.
 —, Untersuchung 164.
- Diphenylharnstoff, asymm. 166—168, 271, 290.
 —, —, Eigenschaften 166.
 —, —, Nachweis 167, 168.
 —, —, Nachweis und Bestimmung im rauchschwachen Pulver 271, 290.
 —, symm. 166—168.
 —, —, Eigenschaften 166.
 —, —, Nachweis 167, 168.
- Diphenylurethan 166, 168, 272.
 —, Nachweis 168.
 —, — im rauchschwachen Pulver 272.
- Dynamite 205, 334, 344, 400, 404, 438, 439—449, 450—463.
 —, Anforderungen 450.
 —, Chemische Beständigkeit 458—461.
 —, Eigenschaften 438, 439.
 —, Probeentnahme 450.
 —, Untersuchung, allgemeine 439—449.
 —, —, qualitative 450—451, 454—455.
 —, — auf Ausschwitzbarkeit des Nitroglycerins 461—463.
 —, — — Feuchtigkeitsgehalt 455, 456.
 —, — — Nitroglyceringehalt 452, 456, 457.
 —, — — Nitropolyglyzerine 453
 —, — — Nitrozellulosegehalt 452, 456, 457.
 —, — — Nitrozucker 454.
 —, — — Quecksilbergehalt 455.
 —, — — Zuspulver 456.
 —, Vernichtung von Untersuchungsproben 463.
 —, Zusammensetzung 449, 450.
 — s. auch unter „Gurdynamit“, „Gelatedynamit“, „Mischdynamit“.
- Dynamitglyzerin 66, 69—78; über Einzelheiten s. unter „Glyzerin“.
- Eisenbahn-Verkehrsordnung, Vorschrift zur Prüfung von Sprengstoffen 188, 225, 235, 238, 307, 310, 337, 341, 342, 344, 345, 417, 448.

- Elaol 21.
- Empfindlichkeit von Dynamiten, Mittel zur Herabsetzung 449.
- Entflammungstemperatur s. „Verpuffungstemperatur“.
- Entmischbarkeit von Sprengmitteln, Prüfung 335, 340—341.
- Entzündlichkeit von rauchschwachem Pulver, Mittel zur Erhöhung 20, 179.
 — — — — — Herabsetzung 181.
- Entzündungstemperatur s. „Verpuffungstemperatur“.
- von Zündhölzern 556.
- Ergol 21.
- Erosion der Gewehrläufe, Mittel zur Herabsetzung 20, 168, 296.
- Essigäther s. „Äthylazetat“.
- Essigester s. „Äthylazetat“.
- Essigsäureäthylester s. „Äthylazetat“.
- Essigsäureamylester s. „Amylazetat“.
- Essigsäurebutylester s. „Butylazetat“.
- Essigsäureester 112, 141—145.
- Essigsäuremethylester s. „Methylazetat“.
- Essigsäures Blei s. „Bleiazetat“.
- Exalgin, Nachweis im Zelluloid 328, 329.
- Explosionsprodukte 5, 468—469.
 —, Untersuchung 469.
- Explosionstemperatur von rauchschwachem Pulver, Mittel zur Herabsetzung 20, 151, 168.
- Farbstoffe im rauchschwachen Pulver 20.
 — in Sprengmitteln 450.
 — Zündholzmassen 538.
- Faule Feuerwerksätze 525.
- Ferriyankalium 336.
- Ferrocyanalkalium 336, 337, 340.
- Ferrosilizium 398.
- Feuerwerksstoffe 1, 5, 509—537.
 —, Ausgangsstoffe 509—524.
 —, besondere Sätze 533, 534.
 —, Blitzlichtpulver 533.
 —, Brandsätze 531, 532.
 —, Fundamentalsätze 524, 525.
 —, Knallsätze 532.
 —, Leucht- und Buntfeuersätze 525—531.
 —, Rauchsätze 532, 533.
 —, Selbstentzündlichkeit 535—536.
 —, Zündungen 535.



Archivo
Nacional
de Chile

Fichtenharz s. „Kolophonium“.
 Flüssige Luft 467, 468.
 — —, Sauerstoffgehalt 468.
 Flüssiglufsprennstoffe 400, 401, **467**
 — **468**.
 —, Prüfung der Kohlenstoffträger auf
 Saugfähigkeit 468.
 —, — — Luft auf Sauerstoffgehalt 468.
 —, — — Patronenhüllen 468.
 —, — — Zusammensetzung 467.
 Füllstoffe für Zelluloid 20, 268.
 Fundamental-Feuerwerkssätze 524–525.
 Fuselöl s. „Amylalkohol“.
 Gärungsglyzerin 53, 54, 65, 67; s. auch
 unter „Glyzerin“.
 Gasdruck 273, 327, 328.
 Gelatinedynamit 450, 454–458, 459.
 — s. über Einzelheiten unter „Dyna-
 mite“.
 Gelatinierfähigkeit von Nitrozellulose
 110, **111**, 187, **201–204**.
 — s. auch unter „Löslichkeit“.
 Gelatinierungsmittel für Nitrozellulose
 19, 20, 21, **109–162**, 165, 271, 273,
 276–281, 305.
 — — —, Allgemeine Anforderungen
 110.
 —, Bestimmung im rauchschwachen
 Pulver 276–281.
 —, Nachweis — — — 271.
 — s. auch unter „Lösungsmittel“,
 „Äther-Alkohol“, „Azeton“ usw.
 Gerberlohe als Sprengmittelbestandteil
 336, 339.
 Geschosse, Zerlegung 3, 4.
 Gespinnstfasern, mikroskopischer Nach-
 weis 53.
 Gesteinssprengstoffe 334, 335.
 Getreidemehl 336, **401**, 440, 441, 445,
 447, 448, 450, 558.
 —, Bestimmung in gewerblichen Spreng-
 mitteln 448.
 —, Nachweis — — — 440, 441, 447,
 450.
 Gewerbliche Sprengmittel 1, 2, 333,
 334, 335, **438–468**, 560.
 —, Anforderungen 1, 333, 334, 335.
 —, Prüfung auf Sauerstoffgleichheit
 und Abwesenheit schädlicher Neben-
 produkte 448, 449, 557–560.

Gewerbliche Sprengmittel, Unter-
 suchung, allgemeine 439–448.
 — —, s. weiter unter „Ammonsalpeter-
 sprengstoffe“, „Bergwerksspreng-
 mittel“, „Chloratsprengstoffe“, „Dyna-
 mite und schlagwettersichere Nitro-
 glyzerinsprengstoffe“, „Flüssigluf-
 sprengstoffe“.
 Gewichtsverlusttest zur Stabilitäts-
 prüfung **246**, 250, 251, 253, 257, 258,
315–317, 323, **344–345**, 418, 448,
460–461, 467.
 Gichtstaub als Bestandteil von Flüssig-
 lufsprennstoffen 467.
 Glaspulver 470, 479, **483**, 491, 503–509,
 538, 549.
 —, Anforderungen und Eigenschaften
 483.
 —, Bestimmung in Zündsätzen 503–509.
 —, Nachweis in Zündholzmassen 549.
 Glykol s. „Äthylenglykol“.
 Glykoldinitrat s. „Äthylenglykoldini-
 trat“.
 Glyzerin 19, **53–78**, 458, 558.
 —, Bestimmung in Nitroglyzerinspreng-
 stoffen 458.
 —, Nachweis 76–78.
 —, Rohstoffe 54.
 —, Dynamitglyzerin, 66, **69–78**.
 —, —, Anforderungen 69, 70.
 —, —, Eigenschaften 69.
 —, —, Untersuchung auf anorganische
 Verunreinigungen, Asche usw. 70,
 71, 72.
 —, —, — — Arsengehalt 71, 72.
 —, —, — — Fettsäuren und Ester 72,
 73.
 —, —, — — Glyzeringehalt 74, 75.
 —, —, — — Polyglyzerine 74.
 —, —, — — reduzierende Stoffe 59
 — 68, 73, 74.
 —, —, — — Verhalten beim Nitrieren
 75, 76.
 —, Rohglyzerin 53, 54, **55–68**, 69.
 —, —, Anforderungen 55.
 —, —, Untersuchung auf Alkali-, Asche-,
 Säure-Gehalt usw. 55, 56.
 —, —, — — Feuchtigkeitsgehalt 58.
 —, —, — — Gesamtrückstand 57, 58,
 62.
 —, —, — — Glyzeringehalt 59–68.
 —, —, — — Milchsäuregehalt 65.

Glyzerin, Rohglyzerin, Untersuchung
 auf Sulfid-, Thiosulfat-Gehalt usw.
 64.
 —, —, — — Trimethylenglykolgehalt
 62, 65, 68.
 Glyzerindinitrat **405**, 449, 463, 558.
 Glyzerinersatzstoffe **346–348**.
 Glyzerintrinitrat s. „Nitroglyzerin“.
 Glyzerinwässer 53, 54, 65.
 — s. auch unter „Unterlaugen“.
 Goldregensatz 534.
 Graphit 20, **181–182**, 270, 296, 338.
 —, Anforderungen und Eigenschaften
 181.
 —, Bestimmung im rauchschwachen
 Pulver 296.
 —, Nachweis 182.
 —, — im rauchschwachen Pulver 270.
 —, Unterscheidung von anderen Kohlen-
 stoffarten 182, 338.
 —, Untersuchung 181–182.
 Grauer Feuerwerkssatz 524, 525, 531,
 532.
 Grauspießglanz s. „Antimontrisulfid“.
 Grüner Feuerwerkssatz 525.
 Guajakmehl als Sprengmittelbestandteil
 345.
 Guanil-nitrosamino-guanyltetrazen 470,
499, 503.
 Gummi acarooides 510, **522**, 528, 529,
 531, 534.
 — —, Anforderungen u. Eigenschaften
 522.
 — —, Bestimmung in Buntfeuersätzen
 528, 529, 531.
 Gummi arabicum 20, 470, **486–489**, 501,
 538, 549.
 — —, Eigenschaften 486.
 — —, Nachweis 488.
 — —, — in Zündholzmassen 549.
 — —, Trennung von Dextrin und
 anderen Gummiarten 487–489.
 — —, Untersuchung 487–489.
 Gurdynamit 450, 454, 458, 459.
 — s. weiter unter „Dynamite“.
 Guttmannstest zur Stabilitätsprüfung
232, 236, 256, **309**.
 Haltbarkeit s. „Lagerbeständigkeit“.
 Hansen - Methode zur Stabilitäts-
 prüfung **248**, 257, 264, **319–320**,
331, 418, 438, 461.

Harnstoff als Stabilisator 20, 162, 165,
 257, 258.
 Harnstoffe, substituierte s. „Carb-
 amide“.
 Harz 20, 283, 332, 336, 337, 339, 440,
 443, 444, 450, 454, 510, 526, 527,
 529, 537.
 —, Bestimmung in Leucht- und Bunt-
 feuersätzen 526, 527, 529.
 —, — — Nitrozelluloselacken 332.
 —, — — Sprengmitteln 443, 441.
 —, Nachweis in Sprengmitteln 339, 440,
 454.
 — s. auch unter „Kolophonium“.
 —, schwarzes 522.
 Hexalin, Bestimmung in Nitrozellulose-
 lacken 332.
 Hexanitrodiphenylamin 248, 405, 407,
 408, **434–435**.
 —, Anforderungen 434.
 —, Untersuchung 434, 435.
 Hexanitrodiphenylsulfid 407, 431, **435**.
 —, Anforderungen 435.
 Hexanitromannit siehe „Mannithexa-
 nitrat“.
 Hexogen, Stabilitätsprüfung 418.
 Holzarten für Zündhölzer **537**, **538**.
 Holzgeist s. „Methylalkohol“.
 Holzgummi s. unter „Zellulose“.
 Holzkohle 5, **15–16**, 18, 20, 336, 338,
 342, 345, 440, 447, 467, 510, 525,
 527–529, 532, 534.
 —, Bestimmung in Feuerwerksätzen
 527–529, 532, 534.
 —, — im Schwarzpulver 18.
 —, Eigenschaften 15.
 —, Nachweis in Sprengmitteln 440.
 —, Unterscheidung von anderen Kohlen-
 stoffarten 338.
 —, Untersuchung 15, 16.
 Holzmehl 336, 337, 339, 345, **400–401**,
 440, 441, 447, 450, 467, 529, 530,
 558, 560.
 —, Absorptionsfähigkeit 400.
 —, Anforderungen 400.
 —, Bestimmung in Buntfeuersätzen 529,
 530.
 —, Nachweis in Sprengmitteln 339, 440,
 441.
 —, Untersuchung 400.
 —, Verbrennlichkeit 400.
 Holzpech 522.



Archivo
Nacional
de Chile

- Holzzellstoff 22, 24—25.
 —, Anforderungen 25.
 —, Eigenschaften 24.
 — s. weiter unter „Zellulose“.
 Hydrozellulose s. unter „Zellulose“.
 Hydrozellulosenitrate 262.
 Hygroskopizität von rauchschwachem Pulver 273, 274, 326, 327.
 — — Sprengmitteln 333, 340, 341, 416, 448, 450.
 — — Zündhölzern 556.
 Hypothiophosphit 544.
 Imprägnierungsmittel für Zündhölzer 537.
 Isoamylalkohol s. „Amylalkohol“.
 Isoamylazetat s. „Amylazetat“.
 Jagdpulver 16, 20, 143, 176, 276, 307, 308, 309, 337.
 Japankampfer s. „Kampfer“.
 Jodzinkstärketest zur Stabilitätsprüfung 227—228, 231, 265, 308.
 — s. auch unter „Abeltest“.
 Kalisalpeter s. „Kaliumnitrat“.
 Kaliumbichromat 20, 179—180, 336, 338, 401, 446, 537, 558.
 —, Eigenschaften 179, 180.
 —, Nachweis 180.
 —, — in Sprengmitteln 338.
 —, Untersuchung 180.
 Kaliumchlorat 9, 10, 336, 337, 338, 339, 345, 372—380, 441, 446, 454, 464, 465, 470, 490, 500—507, 508, 509, 511, 525, 527—531, 533, 537, 549, 556, 558.
 —, Anforderungen 373, 511.
 —, Bestimmung in Buntfeuersätzen 527—531.
 —, — — Knall- und Zündsätzen 500—507, 508.
 —, — — Sprengmitteln 339, 446, 464, 465.
 —, — — Zündholzmassen 556.
 —, Eigenschaften 372, 373.
 —, Nachweis 9, 338, 380.
 —, — in Sprengmitteln 337, 338, 441, 454.
 —, — — Zündholzmassen 549.
 —, Trennung von Knallquecksilber 500, 501.

- Kaliumchlorat, Trennung von Nitraten 464.
 —, — — Perchloraten 464.
 —, Untersuchung auf Arsen, Chloride, Nitrate, Schwermetalle usw. 373, 374.
 —, — — Bromat 375, 376.
 —, — — Hypochlorit 374, 376.
 —, — — Kaliumchloratgehalt 377—380.
 —, — — Perchlorat 374, 375.
 Kaliumchloratschwefel 525.
 Kaliumnitrat 5—11, 16, 17, 18, 19, 20, 78, 337, 366—367, 407, 446, 454, 464, 510, 511, 525, 527—529, 531, 532, 534, 535, 549, 556, 558.
 —, Anforderungen 6, 7, 337, 366—367, 511.
 —, Bestimmung in Feuerwerkssätzen 527—529, 531, 532, 534, 535.
 —, — — Schwarzpulver 17.
 —, — — Sprengmitteln 407, 446.
 —, — — Zündholzmassen 556.
 —, Eigenschaften 5, 6.
 —, Trennung von Chloraten 464.
 —, Untersuchung auf Chlor-, Wassergehalt, mechanische Verunreinigungen usw. 6, 7, 10.
 —, — — Kaliumchloratgehalt 9—10.
 —, — — Kaliumnitritgehalt 11.
 —, — — Kaliumperchloratgehalt 7—9.
 —, — — Natriumnitratgehalt 10, 11.
 —, — — Reingehalt 11.
 Kaliumoxalat als Pulverbestandteil 20.
 Kaliumperchlorat 7—9, 345, 381—383, 446, 464, 465, 510, 511, 532, 533, 558.
 —, Anforderungen 381, 511.
 —, Bestimmung in Knallsätzen und Blitzlichtpulvern 532, 533.
 —, — — Sprengmitteln 446, 464, 465.
 —, Eigenschaften 381.
 —, Nachweis 80.
 —, Trennung von Chloraten 464.
 —, Untersuchung auf Bromate 383.
 —, — — Chlorate 382, 383.
 —, — — Reingehalt 383.
 Kaliumpermanganat 333, 336, 511—512, 533, 536.
 —, Eigenschaften 511.
 —, Untersuchung 511, 512.
 Kaliumpikrat 20, 558.
 Kalksalpeter 79.

- Kalomel s. „Quecksilberchlorür“.
 Kampfer 19, 20, 111, 151—159, 160—162, 165, 268, 271, 272, 283, 284, 285—289, 290, 328, 329, 330, 331, 450, 451, 454, 558.
 —, Anforderungen 153.
 —, Bestimmung im rauchschwachen Pulver 284, 285—288.
 —, — in Sprengmitteln 451, 454.
 —, — — Zelluloid 329.
 —, Eigenschaften 151, 152, 153.
 —, Nachweis im rauchschwachen Pulver 271.
 —, — — Zelluloid 328.
 —, synthetischer 151, 152, 153, 155—157.
 —, Trennung von Diphenylamin 287, 288—289.
 —, — — substituierten Harnstoffen 290, 330.
 —, Unterscheidung von Naturkampfer und synthetischem Kampfer 156, 157.
 —, Untersuchung auf Borneol-, Camphen- und Isoborneolgehalt 155, 156.
 —, — — Erstarrungspunkt 153, 154.
 —, — — Kampfergehalt 157, 158.
 —, — — mechanische Verunreinigungen usw. 154.
 —, — — organische Beimengungen 154.
 —, — — Terpenchlorhydrat 155.
 —, — — Wassergehalt 154.
 Kampferersatzstoffe 20, 21, 159—162, 165—158.
 —, Bestimmung im Zelluloid 329—330.
 —, Nachweis im Zelluloid 328.
 — s. weiter unter „Azetanilid“, „Äthylazetanilid“ usw.
 Kampferlösungen, alkoholische Gehaltsbestimmung 158, 159.
 Kanonenschläge 524, 532.
 Karbolsäure s. „Phenol“.
 Karbonit 459.
 Kasein als Zelluloidbestandteil 21.
 Kerzenglyzerin s. „Saponifikatglyzerin“.
 Kienruß 336, 338, 522.
 — s. weiter unter „Ruß“.
 Kieselgur 345, 399, 440, 450, 451, 467, 468, 538.
 —, Anforderungen 399.
 —, Eigenschaften 399.
 —, Nachweis 399.
 —, — in Sprengmitteln 440, 451, 468.

- Kieselgur, Untersuchung 399.
 Kleie als Sprengmittelbestandteil 336.
 Knallquecksilber s. „Quecksilberfulminat“.
 Knallsätze 469, 470, 499—502, 532.
 —, Probenahme 499.
 —, Untersuchung pyrotechnischer Knallsätze 532.
 —, — von Sprengkapselknallsätzen 499—502.
 Knallsignale 509, 532.
 Kohle s. unter „Holzkohle“.
 Kohlearten, Unterscheidung 338.
 Kohlensäure 524, 525.
 Kollodium 20, 268, 269, 331—333, 503.
 —, Eigenschaften und Zusammensetzung 268, 269.
 —, Untersuchung 331—333.
 — s. auch unter „Nitrozellulose“.
 Kollodiumwolle s. „Nitrozellulose“.
 Kollodiumwolle-Abgangssäure s. „Abgangssäure“.
 Kolophonium 20, 283, 291, 292, 295, 388, 390, 392, 470, 484, 485, 531, 532, 535.
 —, Anforderungen 390.
 —, Bestimmung in Buntfeuersätzen 531.
 —, — im rauchschwachen Pulver 291, 292, 295.
 —, Eigenschaften 390.
 —, Nachweis 388, 392.
 —, Trennung von Nitroglyzerin, Centralit, Vaseline usw. 291, 292.
 —, Trennung von Schellack 484, 485.
 — s. auch unter „Harz“.
 Kolorimetrische Methoden zur Stabilitätsprüfung 235, 236.
 Komensatz 534.
 Korkscheifmehl 401, 467.
 Kornpulver 524.
 — s. weiter unter „Schwarzpulver“.
 m-Kresol 364—366.
 —, Anforderungen 364.
 —, Bestimmung des Gehaltes an — 364—366.
 —, Eigenschaften 364.
 —, Untersuchung 366.
 Kryolith s. „Natrium-Aluminiumfluorid“.
 Kunstseidearten, Unterscheidung 44.
 Kupferammoniumnitrat 510, 515.
 Kupferammoniumsulfat 510, 515.



Archivo
Nacional
de Chile

Kupferazetat, basisches 510, 515.
 Kupferkarbonat, basisches 510, 515, 531.
 —, Bestimmung in Buntfeuersätzen 531.
 Kupferverbindungen als Rohstoffe für
 Feuerwerkssätze 510, 515.
 Kupferzahl s. unter „Zellulose“.
 Kurkumamehl als Sprengmittelbestand-
 teil 345.
 Laccain 522.
 Lacke s. „Nitrozelluloselacke“.
 Lackgehalt von rauchschwachem Pulver,
 Bestimmung 295.
 Lactobiose s. „Milchzucker“.
 Lactose s. „Milchzucker“.
 Ladefähigkeit von rauchschwachem
 Pulver, Verbesserung 181.
 Lagerbeständigkeit 1, 2, 258—261, 320
 —327, 333, 344—345, 448, 460—461,
 509.
 — von Nitrozellulose 258—261.
 — — rauchschwachem Pulver 320—327.
 — — Sprengmitteln 333, 341, 344—345,
 448, 460—461.
 — — Zündhütchen 509.
 — s. auch unter „Chemische Be-
 ständigkeit“.
 Lampenruß s. „Ruß“.
 Laugenglyzerin 55, 62.
 — s. weiter unter „Glyzerin“.
 Laurineenkampfer s. „Kampfer“.
 Lebensdauer v. rauchschwachem Pulver
 321, 325; s. auch unter „Lager-
 beständigkeit“.
 Leim 20, 488, 489, 524, 538, 549.
 —, Nachweis in Zündholzmassen 549.
 —, Unterscheidung von Dextrin und
 Gummiarten 488, 489, 524.
 Leitfähigkeitsmethode zur Stabilitäts-
 prüfung 248, 249, 418.
 Leuchtsätze 509, 510, 516, 518, 525—527.
 —, Untersuchung 526—527.
 — s. auch unter „Blitzlichtpulver“,
 „Gold- und Silberregensatz“.
 Lignin s. unter „Zellulose“.
 Linters 23, 24.
 — s. weiter unter „Zellulose“.
 Lösemittelfreie Pulver 165.
 Löslichkeit von Nitrozellulose 35, 111,
 183, 198—201.
 — — s. auch „Gelatinierfähigkeit“.

Lösungsbenzol s. „Solventnaphtha“.
 Lösungsmittel für Nitrozellulose 19, 21,
 109—151, 276—281.
 — — —, Anforderungen 110.
 — — —, Bestimmung im rauch-
 schwachen Pulver 276—281.
 — — —, flüchtige 110.
 — — —, Gelatiniervermögen 110, 111.
 — — —, Lösungsvermögen 111.
 — — —, nichtflüchtige 110.
 — — — s. auch unter „Gelatinie-
 rungsmittel“, „Äther-Alkohol“,
 „Azeton“ usw.
 Ludelfäden 535.
 Lunteneize 535.
 Lycopodium 339, 345.
 —, Nachweis in Sprengmitteln 339.
 Magnesium 510, 516—518, 526—528,
 530, 532, 533, 535, 536.
 —, Anforderungen 517.
 —, Bestimmung in Blitzlichtpulvern 533.
 —, — — Leucht- und Buntfeuersätzen
 526—528, 530.
 —, Eigenschaften 516.
 —, Nachweis 518.
 —, Untersuchung auf Chlorgehalt 517,
 518.
 —, — — Fette und Öle 517.
 —, — — Fremdmetalle 517, 518.
 —, — — wirksamen Metallgehalt 517.
 Magnesiumkarbonat als Stabilisator 20,
 257.
 Makarit 371.
 Mangandioxyd 510, 520—521, 533, 537,
 549.
 —, Eigenschaften 520.
 —, Nachweis in Zündholzmassen 549.
 —, Untersuchung 520, 521.
 Mannitexanitrat 437, 502, 558.
 —, Eigenschaften 437.
 —, Untersuchung 437.
 Mannol s. „Äthylazetanilid“.
 Manometrische Stabilitätsprüfungs-
 methoden 241—246, 250, 251, 253,
 255, 256, 257, 261, 313—315, 418.
 Mayrhofer-Methode zur Stabilitäts-
 prüfung 312.
 Mehlpulver 524, 525, 532, 534, 535.
 — s. weiter unter „Schwarzpulver“.

Mehlsorten s. unter „Getreidemehl“.
 Mennige 537, 545—548, 549.
 —, Anforderungen 545.
 —, Eigenschaften 545.
 —, Nachweis in Zündholzmassen 549.
 —, Untersuchung auf Bleidioxidgehalt
 546—548.
 Metacellulose s. „m-Toluolsulfamid“.
 Methanol s. „Methylalkohol“.
 Methyläthylphenylharnstoff 166, 167,
 168.
 —, Nachweis 167.
 Methyläthylketon 146.
 Methylalkohol 19, 120—125, 131—134,
 144.
 —, Anforderungen 120.
 —, Eigenschaften 120.
 —, Nachweis 125, 131—134.
 —, Untersuchung auf Äthylalkoholge-
 halt 122.
 — — — Azetal 122.
 — — — Azetaldehydgehalt 121, 123.
 — — — Azetongehalt 120—122.
 — — — Chloroformgehalt 123.
 — — — Formaldehydgehalt 123.
 — — — Furfurolgehalt 122.
 — — — Reingehalt 124, 125.
 — — — Wassergehalt 123, 124.
 Methylazetanilid, Nachweis im Zellu-
 loid 328, 329.
 Methylazetat 141.
 Methylhexalin, Bestimmung in Nitro-
 zelluloselacken 332.
 Methylphenylurethan 166, 168, 245.
 Methylviolett zur Stabilitätsprüfung
 232, 233.
 Miedziankit 373, 384.
 — s. weiter unter „Chloratsprengstoffe“.
 Milchzucker 510, 521—522, 528—531.
 —, Anforderungen 522.
 —, Bestimmung in Buntfeuersätzen 528
 — 531.
 —, Eigenschaften 521.
 —, Reinheitsprüfung 522.
 Militärische Sprengmittel 2, 3, 4, 333,
 334, 407—438.
 — —, Anforderungen 2, 333.
 — —, Probeentnahme 3, 4.
 — —, Untersuchung 407—438.
 — — s. auch unter „Aromatische
 Nitroverbindungen“, „Tonit“ usw.

Mischdynamit 450.
 — s. weiter unter „Dynamite“.
 Mischsäure 78, 98—104, 345.
 —, Anforderungen 98, 345.
 —, Untersuchung auf Arsengehalt 104.
 — — — Salpetersäuregehalt 100—101.
 — — — salpetrige Säure 100—103.
 — — — Schwefelsäuregehalt 100—104.
 — — — Wassergehalt 98—100.
 —, Zusammensetzung 78, 345.
 — s. auch „Abgangssäure“.
 „Mittel AEP“ s. „p-Toluolsulfosäure-
 äthylester“.
 „Mittel KP“ s. „p-Toluolsulfosäure-
 kresylester“.
 Mollit s. „Diäthylphenylharnstoff“.
 Monochlorhydrin s. „ α -Chlorhydrin“.
 Mündungsfeuer, Mittel zur Herab-
 setzung 20, 165, 168, 173, 177.
 Naphthalin 20, 21, 172, 295, 345, 348,
 349, 359—361, 445, 467, 468, 510,
 533, 558.
 —, Anforderungen 359, 360.
 —, Bestimmung im rauchschwachen
 Pulver 295.
 —, — in Sprengmitteln 445, 468.
 —, Eigenschaften 359.
 —, Nachweis 348, 349, 360, 361.
 —, Trennung von Kampfer 295.
 —, Untersuchung auf Erstarrungspunkt
 360.
 — — — Kolophoniumgehalt 360.
 — — — Phenolgehalt 360.
 — — — Reingehalt 361.
 — — — Schwefelverbindungen 360.
 — — — Wassergehalt 360.
 Naphthalinruß, Anforderungen und
 Untersuchung 401.
 — s. auch unter „Ruß“.
 Naßbrandpulver 524, 525.
 Natrium-Aluminiumfluorid 510, 512,
 527—528.
 —, Bestimmung in Buntfeuersätzen 527
 — 528.
 —, Eigenschaften 512.
 Natrium-Ammoniumoxalat 177, 179,
 297.
 Natriumazid 470, 472—477.
 —, Anforderungen 472.
 —, Eigenschaften 472.
 —, Nachweis 477.



Archivo
Nacional
de Chile

- Natriumazid, Untersuchung auf freies Alkali 477.
 —, — — Natriumgehalt 472, 473.
 —, — — Stickstoffgehalt 473—477.
 Natriumbikarbonat 19, 173—175, 297, 401.
 —, Anforderungen 174.
 —, Bestimmung im Nitroglycerinpulver 297.
 —, Eigenschaften 174.
 —, Untersuchung 174—175.
 Natriumchlorat 345, 380—381, 558.
 —, Eigenschaften 380, 381.
 Natriumkarbonat 19, 172—173, 401, 445, 449, 510.
 —, Anforderungen 172.
 —, Bestimmung in Sprengmitteln 445.
 —, Untersuchung 172—173.
 Natriumnitrat 78—87, 336, 366—367, 558, 560.
 —, Anforderungen 79, 366—367.
 —, Eigenschaften 79.
 —, Untersuchung auf Chloratgehalt 81.
 —, — — Feinheitsgrad 387.
 —, — — Jodgehalt 79—80.
 —, — — Kaliumgehalt 81—84.
 —, — — Nitritgehalt 80.
 —, — — Perchloratgehalt 80, 81.
 —, — — Reingehalt (Stickstoffgehalt) 84—87.
 Natriumoxalat 20, 173, 177—178, 179, 297, 336, 401, 445, 510, 528.
 —, Anforderungen 177.
 —, Bestimmung in Buntfeuersätzen 528.
 —, — im rauchschwachen Pulver 297.
 —, — in Sprengmitteln 445.
 —, Untersuchung 177, 178.
 Natronsalpeter s. „Natriumnitrat“.
 Natronzellstoff, Unterscheidung von Sulfitzellstoff 52, 53.
 — s. weiter unter „Holzzellstoff“ und „Zellulose“.
 Nitratverbindungen, aliphatische 334, 407, 437—438.
 Nitrierprobe von Benzol 351.
 — — Glycerin 75, 76.
 — — Toluol 355.
 Nitriersäure s. „Mischsäure“ und „Abgangssäure“.
 Nitrobenzol 402, 409, 558.
 Nitroglykol s. „Äthylenglykoldinitrat“.

- Nitroglycerin, Anforderungen 262.
 —, Ausschwitzprobe 461, 462.
 —, Bestimmung 263, 266, 267, 282.
 —, — in Abgangssäure 105, 106—107.
 —, — neben Äthylenglykoldinitrat 406, 451.
 —, — im rauchschwachen Pulver 281—283, 284, 285, 291, 292.
 —, — in Sprengmitteln 442, 443, 451—454, 456—458, 465.
 —, Chemische Beständigkeit 91, 264—266, 458, 460.
 —, Nachweis 266, 439, 440.
 —, — im rauchschwachen Pulver 271.
 —, — in Sprengmitteln 439, 440, 454.
 —, Trennung von aromatischen Nitroverbindungen 284, 285, 444.
 —, — — Centralit, Kolophonium, Vaseline, Paraffin usw. 283, 284, 291, 292.
 —, — — Dinitrochlorhydrin 458.
 —, — — Nitropolyglyzerinen 264, 451, 453.
 —, — — Schwefel, Paraffin, Harz usw. 440, 443.
 —, Untersuchung auf Alkaligehalt 262, 263.
 —, — — Erstarrungspunkt 263, 264.
 —, — — Säuregehalt 262, 263.
 —, — — Stickstoffgehalt 263, 442—443, 465.
 —, — — Wassergehalt 262.
 —, Vernichtung von Untersuchungsproben 267, 463.
 Nitroglycerinabgangssäure s. „Abgangssäure“.
 Nitroglycerinpulver s. „Rauchschwaches Pulver“.
 Nitroglycerinsprengstoffe s. „Dynamite“.
 —, schlagwettersichere 449—463.
 Nitroguanidin als Stabilisator 20, 558.
 Nitrohydrozellulose s. „Hydrozellulosenitrate“.
 Nitrokunstseide, Beständigkeit 223.
 —, Nachweis 44.
 Nitromannit s. „Mannithexanitrat“.
 Nitrometer zur Stickstoffbestimmung 211—217, 300, 301, 411, 413.
 Nitronaphthalin 20, 404, 440, 558.
 —, Nachweis in brisanten Sprengmitteln 440.
 Nitropentaerythrit s. „Pentaerythrit-tetranitrat“.

- Nitrophenolsulfosäure, Nachweis in Trinitrophenol 421.
 Nitropolyglyzerin 74, 264, 449, 451, 453, 558.
 —, Bestimmung im Nitroglycerin 264, 453.
 —, Nachweis im Nitroglycerin 451.
 Nitropulver s. „Rauchschwaches Pulver“.
 Nitrostärke 443, 448, 465, 558.
 —, Bestimmung des Stickstoffgehaltes 443.
 —, — in Sprengmitteln 443, 448.
 —, Nachweis neben Stärke 465.
 Nitrotoluol 402—404, 409, 410, 456, 558.
 —, Anforderungen 403.
 —, Untersuchung 403, 404.
 Nitroverbindungen, aromatische 19, 202, 271, 284, 285, 334, 336, 345, 402—405, 406, 407—437, 440, 444, 449, 465, 558, 559.
 —, —, analytische Trennung von Gemischen 408—410.
 —, —, Bestimmung in gewerblichen Sprengmitteln 444, 465.
 —, —, — im rauchschwachen Pulver 284, 285.
 —, —, Chemische Beständigkeit 418—419.
 —, —, Nachweis der Nitrogruppen 410.
 —, —, — in gewerblichen Sprengmitteln 440.
 —, —, — rauchschwachen Pulver 271.
 —, —, Trennung von Nitroglycerin 284, 285, 444.
 —, —, Untersuchung auf Aschegehalt 417.
 —, —, — Ausschwitzbarkeit 417.
 —, —, — Bildung gefährlicher Salze 417.
 —, —, — Feuchtigkeitsgehalt 410.
 —, —, — Fremdbestandteile 416.
 —, —, — Hygroskopizität 416.
 —, —, — Säuren 415—417.
 —, —, — Schmelz- und Erstarrungspunkt 411.
 —, —, — Schwefel- und Chlorgehalt 416.
 —, —, — Stickstoffgehalt 411—415.
- Nitroverbindungen, aromatische, s. auch „Trinitrophenol“, „Trinitrotoluol“ usw.
 Nitroxylol 404.
 Nitrozellulose, Anforderungen 183.
 —, Bestimmung in Knallsätzen 502.
 —, — — Kollodium und Lacken 331, 332.
 —, — im rauchschwachen Pulver 299, 300.
 —, — in Sprengmitteln 448, 452, 456, 457.
 —, — im Zelluloid 330.
 —, Chemische Beständigkeit 222—261, 305.
 —, gepreßte als militärisches Sprengmittel 407.
 —, Nachweis in Sprengmitteln 339, 454, 455.
 —, optische Prüfung 185—186.
 —, Probeentnahme 187.
 —, Untersuchung, qualitative 183—186.
 —, — auf Asche-, Calciumkarbonatgehalt, wasserlösliche Bestandteile 189, 190, 191.
 —, — — Chlorverbindungen, Säuren usw. 197, 198.
 —, — — Faserlänge 187, 188.
 —, — — Feuchtigkeitsgehalt und Hygroskopizität 188, 189.
 —, — — Gelatinierfähigkeit 201—204.
 —, — — Löslichkeit 198—201.
 —, — — Plastizität 210.
 —, — — Quecksilber- und Sublimatgehalt 191—194.
 —, — — Schwefelverbindungen 195—197.
 —, — — Stickstoffgehalt 210—222.
 —, — — Viskosität 204—210.
 —, — — nicht nitrierte Zellulose 194—195.
 —, Vernichtung von Untersuchungsproben 463.
 Nitrozelluloselacke 21, 139, 141, 142, 143, 145, 201, 204, 268—269, 331—333.
 —, Bestimmung des Lösungsmittels 331, 332, 333.
 —, — der Nitrozellulose 331, 332.
 —, — von Harzen, Ölen usw. 332.
 —, Zusammensetzung 268, 269.
 — s. auch unter „Kollodium“.



Archivo
Nacional
de Chile

- Nitrozelluloselösungen, Viskosität 204-210.
 - s. auch „Nitrozelluloselacke“.
 Nitrozellulosepulver s. „Rauchschwaches Pulver“.
 Nitrozucker, Bestimmung im Dynamit 454.
 -, Nachweis im Dynamit 451.
- Obermüller-Methode zur Stabilitätsprüfung 241-246, 250, 251, 253, 255, 256, 257, 258, 261, 313, 418.
- Öle 283, 329, 330, 332, 345, 368, 467, 558.
 -, Bestimmung in Nitrozelluloselacken 332.
 -, - - Zelluloid 329, 330.
 Offensivität s. „Brisanz“.
 Oleum s. „Schwefelsäure, rauchende“.
 Oxalate 20, 177-179, 297, 336, 401, 445, 447, 510, 513, 557.
 -, Bestimmung im rauchschwachen Pulver 297.
 -, - in Sprengmitteln 445, 447.
 -, Nachweis 179.
 Oxalsaures Ammonium s. „Ammoniumoxalat“.
 - Natrium s. „Natriumoxalat“.
 - Strontium s. „Strontiumoxalat“.
 Oxylignite s. „Flüssiglufsprenstoffe“.
- Palatinole 21, 161.
 Paraffin 20, 172, 283, 284, 385-389, 440, 443, 450, 454, 465, 467, 537, 538, 549, 558.
 -, Anforderungen 386.
 -, Bestimmung im rauchschwachen Pulver 283, 284.
 -, - in Sprengmitteln 443, 465.
 -, Eigenschaften 385, 386.
 -, Nachweis in Sprengmitteln 440.
 -, - in Zündholzmassen 549.
 -, Trennung von Mineralöl und Vaseline 283, 284.
 -, Untersuchung auf Ceresingehalt 388.
 -, - - Erstarrungspunkt, Schmelzpunkt, Tropfpunkt 386, 387.
 -, - - Harzgehalt 388.
 -, - - mechan. Verunreinigungen, ölige Stoffe, Reinheit, ungesättigte Verbindungen usw. 387, 388, 389.
 Patronen, Zerlegung 4.
- Patronenhüllen, Anforderungen und Untersuchung 335, 439, 467, 468.
 Pentaerythrittetranitrat 418, 437-438, 469.
 -, Eigenschaften 437, 438.
 -, Untersuchung auf Asche-, Feuchtigkeitsgehalt, Säure- u. Reingehalt 438.
 -, - - chemische Beständigkeit 438.
 -, - - Stickstoffgehalt 438.
 Pentosane s. unter „Zellulose“.
 Perchlorate s. unter „Ammoniumperchlorat“, „Kaliumperchlorat“.
 Petroleum 384-385, 558.
 -, Anforderungen 384.
 -, Untersuchung 385.
 Phenol 21, 345, 361-364, 558.
 -, Anforderungen 362.
 -, Eigenschaften 361, 362.
 -, Nachweis 363.
 -, Untersuchung auf Beimengungen 362.
 -, - - Erstarrungs- und Schmelzpunkt 362.
 -, - - Kresolgehalt 362, 363.
 -, - - Phenolgehalt 363, 364.
 -, - - Wassergehalt 363.
- Phosphor, farblos, Nachweis und Bestimmung im roten - 540, 541.
 -, - - in Zündholzmassen 550-554.
 -, hellroter 539, 542-543.
 -, - - Analyse 542, 543.
 -, roter 508, 532, 537, 539-543, 549.
 -, - - Anforderungen 539.
 -, - - Bestimmung in Zündsätzen 508.
 -, - - Eigenschaften 539.
 -, - - Nachweis in Zündholzmassen 549.
 -, - - Oxydationsprobe 542.
 -, - - Untersuchung auf gelben - 540, 541, 550-554.
 -, - - Gesamtphosphorgehalt 541, 542.
 -, - - Kalkgehalt 542.
 -, - - Säuregehalt 540.
- Phosphoresquisulfid s. „Tetraphosphor-trisulfid“.
 Phthalsäureester 161.
 Pikrate 20, 336, 337, 338, 408, 419, 423, 508, 509, 558.
 -, Bestimmung in Zündsätzen 508, 509.
 -, Nachweis in Sprengmitteln 337, 338.
 Pikrinsäure s. „Trinitrophenol“.

- Pillenlichter 535.
 Plastizität der Pulverrohmasse, Bestimmung 210.
 Plastol s. „p-Toluolsulfamid“.
 Plastomenit 176, 284, 300.
 Porosität von Pulvern 110, 273, 304, 327.
 Probeentnahme von Spreng- und Zündstoffen, Allgemeines 3.
 Progressivpulver 21.
 Propylazetat 144.
 Propylenglykoldinitrat, Nachweis im Dynamit 451.
 Propylentritrat s. „Nitroglycerin“.
 Protolrohglyzerin 54.
 Protolschlempe 54, 67.
 Protolwürze 54.
 Pulver s. „Schwarzpulver“ und „Rauchschwaches Pulver“.
 Pulversprengstoffe s. „Schwarzpulver-ähnliche Sprengmittel“.
 Pyrokollodiumpulver 202, 269.
 Pyroschliff s. „Aluminium“.
 Pyroxylinlacke s. „Nitrozelluloselacke“.
- Quarzsand als Reibstoff in Zündholzmassen 538.
 Quecksilber 191-194, 231, 297-299, 455, 470-472.
 -, Anforderungen 470, 471.
 -, Bestimmung im Knallquecksilber 491.
 -, Eigenschaften 470.
 -, Nachweis und Bestimmung in Dynamit 455.
 -, - - - Nitrozellulose 191-194.
 -, - - - im rauchschwachen Pulver 297-299.
 -, Untersuchung 471, 472.
 Quecksilberchlorid 183, 191-194, 222, 298, 299.
 -, Nachweis und Bestimmung im Dynamit 455.
 -, - - in Nitrozellulose 183, 191-194.
 -, - - - im rauchschwachen Pulver 298, 299.
 Quecksilberchlorür 510, 515-516, 528-531.
 -, Anforderungen 515.
 -, Bestimmung in Buntfeuersätzen 528-531.
 -, Eigenschaften 515.
- Quecksilberchlorür, Untersuchung 516.
 Quecksilberfulminat 469, 470, 489-495, 500-501, 502, 503-509, 559.
 -, Anforderungen 490.
 -, Bestimmung in Knallsätzen 501, 502.
 -, - - Zündsätzen 503-509.
 -, Eigenschaften 490.
 -, Nachweis 494, 495.
 -, Trennung von Kaliumchlorat 500-501.
 -, Untersuchung auf Feuchtigkeitsgehalt, unlösliche Bestandteile, ungesättigte Nebenprodukte 491.
 -, - - freies Quecksilber 491.
 -, - - Knallsäuregehalt 492-493.
 -, - - Oxalatgehalt 492.
 -, - - Reinheitsgehalt 493-494.
 -, - - Quecksilbergehalt 492.
- Quellungsgrad von Nitrozellulose, Bestimmung 203.
- Raketensatz 534.
 Rauchloses Pulver s. „Rauchschwaches Pulver“.
 Rauchsätze 509, 532-533.
 Rauchschwaches Pulver 1, 5, 19-20, 21, 22-328, 267, 269-328, 532.
 -, Anforderungen 1.
 -, Ausgangsstoffe 22-78, 87-104.
 -, Hilfsstoffe 108-182.
 -, Grundstoffe 183-267.
 -, Erzeugnis 269-328.
 -, ballistische Beständigkeit 327, 328.
 -, chemische Beständigkeit 303-327 (über Einzelheiten s. „Chemische Beständigkeit“).
 -, Korngröße 272.
 -, mikroskopische Untersuchung 272, 273.
 -, Probeentnahme 273.
 -, Untersuchung, qualitative 269-272.
 -, - - auf Anilingehalt 289.
 -, - - anorganische Salze 296, 297.
 -, - - Aschegehalt 296.
 -, - - Diphenylamingehalt 284, 287, 288-289, 293-295.
 -, - - Feuchtigkeitsgehalt 274.
 -, - - flüchtige Bestandteile 274-276.



Archivo
Nacional
de Chile

Rauchschwaches Pulver, Untersuchung auf Gelatinierungsmittel 276-281.
 — — — Graphitgehalt 296.
 — — — substituierte Harnstoffe u. Urethane 289-295.
 — — — Hygroskopizität 273, 274.
 — — — Kampfergehalt 284, 285-288.
 — — — Kolophoniumgehalt 291, 292, 295.
 — — — Lackgehalt 295.
 — — — Nitroglyzeringehalt 281-283, 291-292.
 — — — Nitroverbindungen 284-285.
 — — — Nitrozellulosegehalt 299, 300.
 — — — Quecksilbergehalt 297-299.
 — — — Säuregehalt 304, 305.
 — — — Stickstoffgehalt 300-303.
 — — — Vaseline- und Paraffingehalt 283, 284, 290, 291-292.
 Rinde als Sprengmittelbestandteil 336, 339.
 Rizinusöl 161, 268, 330, 332, **390-393**.
 —, Anforderungen 391.
 —, Bestimmung 393.
 —, — im Zelluloid 330.
 —, Eigenschaften 391.
 —, Nachweis 393.
 —, Untersuchung 391-393.
 Roburit 467.
 Römische Lichter, Satz 534.
 Roggenmehl s. „Getreidemehl“.
 Rohglyzerin s. „Glyzerin“.
 Rotkohle 15, 345.
 Ruß 336, 338, 401, 447, 467, 510, 522, 528, 529.
 —, Anforderungen 401, 522.
 —, Bestimmung in Buntfeuersätzen 528, 529.
 —, Untersuchung 401.
 Salpetersäure 19, 78, 79, **87-91**, 98-109, **345, 472**.
 —, Anforderungen 87, 345, 472.
 —, Bestimmung in Misch- und Abgangssäure 100-104, 105-109.
 —, Eigenschaften 87.
 —, Untersuchung auf Chlorgehalt 91.
 — — — Glührückstand 90.

Salpetersäure, Untersuchung auf organische Verunreinigungen 91.
 — — — Salpetersäuregehalt 88-89.
 — — — salpetrige Säure 89.
 — — — Schwefelsäuregehalt 90.
 Salpeterschwefel 524, **525**, 535.
 Saponifikatglyzerin 53, **55**, 62; s. weiter unter „Glyzerin“.
 Satzröhrchen 535.
 Sauerstoffgleichheit von Sprengmitteln 335, 448, 449, 469, 557-560.
 Schellack 470, **483-486**, 503, 504, 510, **522**, 526-531, 534.
 —, Bestimmung in Leucht- und Buntfeuersätzen 526-531, 534.
 —, Eigenschaften 483-484.
 —, Untersuchung auf Asche, Feuchtigkeit, Säuregehalt, unlösliche Stoffe 484.
 — — — Kolophoniumgehalt 484-485.
 — — — Reinheit 486.
 — — — Wachsgehalt 485, 486.
 Schießbaumwolle s. „Nitrozellulose“.
 Schießmittel s. „Schwarzpulver“ und „Rauchschwaches Pulver“.
 Schießwollzündschnüre 535.
 Schlammkreide s. „Calciumkarbonat“.
 Schlagwettersichere Sprengstoffe 334, 335, 336, 401, 449-463, **463-467**.
 — — Zusätze 401.
 Schulze - Tiemann - Methode zur Stickstoffbestimmung **27-220**, 240, 300, 301, 411.
 Schwärmeratz 534.
 Schwarzpulver 5, 15, **16-19**, 334, 336-345, 469, 470, 503, 509, **524-525**, 532, 534, 535.
 —, Untersuchung auf äußere Beschaffenheit, Korngröße, Kornfestigkeit spezifisches und Raumgewicht 16.
 — — — Feuchtigkeitsgehalt 16, 17.
 — — — Innigkeit der Mischung 19.
 — — — Kohlegehalt 18.
 — — — Salpetergehalt 17.
 — — — Schwefelgehalt 17, 18.
 —, verdorbenes 19.
 —, Zusammensetzung 5, 16, 525.
 — s. auch „Schwarzpulverähnliche Sprengmittel“, „Kornpulver“, „Mehlpulver“, „Naßbrandpulver“, „Treibladungspulver“ usw.

Schwarzpulverähnliche Sprengmittel 334, 335, **336-345**, 400.
 — — — chemische Beständigkeit 341-345.
 — — — Entmischbarkeit 340, 341.
 — — — Hygroskopizität 340.
 — — — qualitative Untersuchung 337-339.
 — — — quantitative Untersuchung 339-340.
 — — — Zusammensetzung 336, 337.
 — — — s. auch „Schwarzpulver“.
 Schwefel 5, **11-15**, 16, 17, 18, 283, 336, 337, 339, 440, 443, 451, 454, 510, **523**, 525, 526-527, 529, 532, 534, 535, 536, 537, **538**, 550, 555, 559.
 —, Anforderungen 12, 523, 538.
 —, Bestimmung in Feuerwerkssätzen 526, 527, 529, 534.
 — — — im Schwarzpulver 17, 18, 339.
 — — — in Sprengmitteln 339, 443.
 —, Eigenschaften 11, 12.
 —, Nachweis in Sprengmitteln 337, 440.
 —, Untersuchung auf Arsengehalt 13, 14.
 — — — äußere Beschaffenheit 12.
 — — — Feuchtigkeit, Rückstand 12.
 — — — Reingehalt 14, 15.
 — — — Säuregehalt 13.
 — — — Selengehalt 14.
 Schwefelantimon s. „Antimontrisulfid“.
 Schwefelsäure 19, 78, **91-94**, 95-98, 98-109, 345.
 —, Anforderungen 92.
 —, Bestimmung in Misch- und Abgangssäure 100-104, 105-109.
 —, Eigenschaften 91, 92.
 —, Untersuchung auf Arsengehalt 92-94.
 — — — Blei-, Eisen-, Selengehalt 94.
 — — — schweflige Säure, Gesamtsäure, Sulfate usw. 94.
 — — — Stickstoffsäuren 94.
 —, rauchende 78, **95-98**.
 — — — Anforderungen 95.
 — — — Eigenschaften 95.
 — — — Probeentnahme 95-96.
 — — — Untersuchung auf Gesamtsäuregehalt 97, 98.
 — — — schweflige Säure 97, 98.
 — — — Stickstoffsäuren 98.
 — — — s. auch unter „Schwefelsäure“.

Schweinfurter Grün 510, 515, 531.
 — — — Bestimmung in Buntfeuersätzen 531.
 Schwiengische Zündmasse 544.
 Seife als Pulver- und Sprengmittelzusatz 20, 345.
 Selbstentzündlichkeit von Feuerwerkstoffen, Prüfung 535-537.
 Sicherheitsmaßnahmen beim Arbeiten mit Sprengstoffen 4, 5.
 Silbergefäßtest zur Stabilitätsprüfung 247, 248, 317-319, 321.
 Silberregensatz 534.
 Silizide 467, 557; s. auch „Calciumsilizid“, „Ferrosilizium“.
 Silizium 467.
 Silvered-vessel-Test s. „Silbergefäßtest“.
 Soda s. „Natriumkarbonat“.
 Solenit 283, 309.
 Solventnaphtha 357-358.
 Spaltungsglyzerin 53; s. weiter unter „Glyzerin“.
 Spektroskopische Stabilitätsmethode 247.
 Spicatet zur Stabilitätsprüfung 232, 309.
 Sprengelatine 201, 265, 335, 400, **454-461**.
 —, chemische Beständigkeit 459-461.
 —, qualitative Untersuchung 454, 455.
 —, quantitative Untersuchung 455-458.
 Sprengkapselsätze s. „Knallsätze“.
 Sprengmittel 1, 2, **333-469**.
 —, Anforderungen 1, 333-335.
 —, brisante Sprengmittel 345-468.
 — — — Ausgangsstoffe 345-390.
 — — — Zusätze 390-402.
 — — — Zwischenprodukte 402-406.
 — — — militärische Sprengmittel 407-438.
 — — — gewerbliche Sprengmittel 438-468.
 —, Einteilung gemäß der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung 334.
 —, schwarzpulverähnliche Sprengmittel 336-345.
 — — — Ausgangsstoffe 336-337.
 — — — Erzeugnis 337-345.
 —, Einzelheiten s. unter „Ammonsalpetersprengstoffe“, „Chloratsprengstoffe“, „Dynamite“, „Flüssiglufsprengstoffe“, „Gewerbliche Spreng-“



Archivo
Nacional
de Chile

- mittel", „Militär. Sprengmittel“, „Schwarzpulver“, „Schwarzpulver-ähnliche Sprengmittel“, „Sprenggelatine“.
- Sprengöl s. „Nitroglycerin“.
- Sprengpulver 16, 334, 336, 337.
- Sprengsalpeter 334, 337.
- Stabilisatoren 19, 20, 110, 139, 142, 152, 159, 160, 162–168, 172, 173, 449; s. auch „Diphenylamin“, „Carbamide“.
- Stabilität s. „Diphenylharnstoff, asymm.“.
- Stabilität s. „Chemische Beständigkeit“.
- Stärke 20, 336, 448, 452, 559.
- , Bestimmung in Sprengmitteln 448, 452.
- Stearin 522, 537, 538, 539, 549.
- Steinkohlenpech als Sprengmittelbestandteil 336, 337, 339.
- Steinkohlenpulver als Sprengmittelbestandteil 336, 338, 441.
- Stickoxyd-Abspaltungsmethode siehe „Bergmann-Junk-Methode“.
- Stickstoffgehalt, Bestimmung in anorganischen Nitraten 84–87.
- , – Nitroglycerin 263, 442–443, 465.
- , – aromatischen Nitroverbindungen 411–415, 432–433, 436.
- , – Nitrozellulose 210–222.
- , – im rauchschwachen Pulver 300–303.
- , – in gewerblichen Sprengmitteln 442, 443.
- , – mit dem Nitrometer 211–217, 300, 301, 411, 413.
- , – nach Schulze-Tiemann 217–220, 300, 301, 411.
- Stickstoffperoxyd 91.
- Stickstoffwasserstoffsäures Blei s. „Bleiazid“.
- Natrium s. „Natriumazid“.
- Stoppinen 535.
- Strontiumchlorat, Bestimmung in Buntfeuersätzen 529.
- Strontiumkarbonat, Bestimmung in Buntfeuersätzen 528, 529.
- Strontiumnitrat 512–513, 529, 534, 559.
- , Anforderungen 512, 513.
- , Bestimmung in Buntfeuersätzen 529, 534.
- , Eigenschaften 512.
- , Untersuchung 513.
- Strontiumoxalat 513, 528, 529.
- , Bestimmung in Buntfeuersätzen 528, 529.
- , Eigenschaften und Untersuchung 513.
- Styphninsäure s. „Trinitroresorcin“.
- Sublimat s. „Quecksilberchlorid“.
- Substituierte Harnstoffe s. „Carbamide“.
- Sulfitzellstoff, Unterscheidung von Natronzellstoff 52, 53.
- s. weiter unter „Holzzellstoff“ und „Zellulose“.
- Sulfocuprobariumpolythionat 544.
- Sulfophosphit 544.
- Sy-test s. „Gewichtsverlusttest“.
- Taliani-Methode zur Stabilitätsprüfung 245, 250, 313.
- Tannin 20, 162, 295, 296, 340, 559.
- , Nachweis und Bestimmung in Sprengstoffen 295, 296, 340.
- Teer als Sprengmittelbestandteil 336, 510.
- Teeröle als Sprengmittelbestandteil 345.
- Terpene als Zelluloidbestandteil 21.
- Tetranitromethylanilin 248, 358, 407, 412, 418, 419, 432–434, 500, 501, 502, 559.
- , Anforderungen 432.
- , Eigenschaften 432.
- , Trennung von Trinitrotoluol 432.
- , Untersuchung auf chemische Beständigkeit 418, 433, 434.
- , – Erstarrungspunkt 433.
- , – Säuregehalt 433.
- , – Stickstoffgehalt 412, 432, 433.
- , – Wassergehalt 433.
- Tetranitromethylanilin-Sprengkapseln, Untersuchung 500, 501, 502.
- Tetraphosphortrisulfid 537, 543–544, 554, 555.
- , Eigenschaften 543.
- , Nachweis in Zündholzmassen 554, 555.
- , Untersuchung 543–544.
- Tetrazen s. „Guanyl-nitrosamino-guanyltetrazen“.
- Tetryl s. „Tetranitromethylanilin“.
- Thomas-Methode zur Stabilitätsprüfung 233, 310.
- Toluol 21, 345, 348, 349, 354–357.

- Toluol, Anforderungen 354, 355.
- , Eigenschaften 354.
- , Nachweis 348, 349.
- , Nitrierprobe 355.
- , Untersuchung auf Benzolgehalt 357.
- , – Paraffingehalt 355, 356.
- , – Reinheit 356, 357.
- , – Thiotolengehalt 356.
- p-Toluoläthylamid als Zelluloidbestandteil 21.
- m-Toluolsulfamid 162, 329, 330.
- , Bestimmung im Zelluloid 329, 330.
- , Eigenschaften 162.
- p-Toluolsulfamid 21, 161–162, 329, 330.
- , Bestimmung im Zelluloid 329, 330.
- , Eigenschaften 161, 162.
- p-Toluolsulfosäureäthylester als Zelluloidbestandteil 161.
- p-Toluolsulfosäurekresylester als Zelluloidbestandteil 21, 161.
- Tolylharnstoffe als Stabilisatoren 166.
- Tonit 407.
- Torfkoks als Sprengmittelbestandteil 336.
- Torfmehl als Sprengmittelbestandteil 336, 401.
- Tragant als Bindemittel für Zündholzmassen 538.
- Treffgenauigkeit des Geschosses 327.
- Treibbändersatz 534.
- Treibladungspulver 524, 525.
- Triazetylglycerin als Zelluloidbestandteil 20.
- Trikresylphosphat 20, 162.
- Trinitrin s. „Nitroglycerin“.
- Trinitroanisol 405, 431.
- , Anforderungen 431.
- Trinitrobenzoesäure 408.
- Trinitrobenzol 408, 426, 559.
- Trinitrochlorbenzol 431.
- Trinitroglycerin s. „Nitroglycerin“.
- Trinitrokresol 345, 365, 407, 408, 410, 419–426, 559.
- , Eigenschaften 419.
- , Nachweis 408, 423, 424.
- , Trennung von Trinitrophenol 423, 424.
- , Untersuchung auf Aschegehalt 421.
- , – Feuchtigkeitsgehalt, Korngröße, Schwefelsäure-, Pyridin-, Naphthalinengehalt usw. 420–421.
- Trinitronaphthalin 408, 409, 435–437, 559.
- , Anforderungen 435–436.
- , Nachweis 409.
- , Untersuchung auf Stickstoffgehalt 436, 437.
- Trinitrophenol 1, 345, 361, 407, 408, 409, 410, 411–415, 418, 419–426, 502, 509, 558.
- , Anforderungen 419, 420.
- , Bestimmung in Zündsätzen 509.
- , Nachweis 408, 409, 421–423.
- , Trennung von α -Nitronaphthalin 408.
- , – Trinitrokresol 423, 424.
- , Untersuchung auf Aschegehalt 421.
- , – Dinitrophenol- und Nitrophenolsulfosäuregehalt 421, 425.
- , – Feuchtigkeitsgehalt, Korngröße, Blei-, Säuregehalt usw. 420, 421.
- , – Reingehalt 424, 425.
- , – Stickstoffgehalt 411, 412, 413, 414, 415, 425.
- Trinitrophenylmethylnitramin s. „Tetranitromethylanilin“.
- Trinitroresorcin 435, 559.
- Trinitrotoluol 248, 370, 407, 408, 409, 410, 411–412, 417, 418, 426–431, 432, 469, 500, 501, 502, 507, 508, 559.
- , Anforderungen 427, 428.
- , Bestimmung in Knallsätzen 500, 501, 502.
- , – Zündsätzen 507, 508.
- , Eigenschaften 426, 427.
- , Nachweis 411, 412, 429–431.
- , Trennung von Tetryl 432.
- , Untersuchung auf benzolunlösliche Bestandteile 429.
- , – chemische Beständigkeit 418, 431.
- , – Erstarrungspunkt 428.
- , – Feuchtigkeitsgehalt 429.
- , – Säuregehalt 429.
- , – Siebprobe 428.
- , – Stickstoffgehalt 411, 412.
- , – Tetranitromethan 431.
- , – Verunreinigungen 426, 427, 429.
- , flüssiges 427, 429, 456, 559.
- Trinitroxylol 409, 559.
- Triphenylphosphat 20, 162.
- Trotyl s. „Trinitrotoluol“.



Archivo
Nacional
de Chile

Ultraviolettbestrahlungsmethode zur Stabilitätsprüfung 247, 317.
 Unterlaugen 53, 54, 65, 67.
 —, Bestimmung des Glyzeringehaltes 54, 65.
 Urethane 19, 20, 166, 168, 272, 283, 295.
 —, Bestimmung im rauchschwachen Pulver 295.
 —, Eigenschaften 166.
 —, Nachweis 168.
 —, — im rauchschwachen Pulver 272.
 Vaseline 20, 162, 168—172, 173, 283, 284, 290, 291, 292, 450, 451, 465, 559.
 —, Anforderungen 169.
 —, Bestimmung im rauchschwachen Pulver 283, 284.
 —, Eigenschaften 168, 169.
 —, Trennung von Nitroglyzerin, Centralit, Kolophonium 283, 284, 289—292.
 —, — Nitroverbindungen und Paraffin 465.
 —, Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Vaseline 171.
 —, Untersuchung auf Aschegehalt 169.
 —, — Erstarrungspunkt, Tropfpunkt, Schmelzpunkt usw. 170, 171.
 —, — Farbstoffe 171.
 —, — Fettsäuren 170.
 —, — Harzgehalt 170.
 —, — Paraffingehalt 171.
 —, — spezifisches Gewicht, organische Verunreinigungen, Säuregehalt 169, 170.
 Verbrennungsgeschwindigkeit von rauchschwachem Pulver 151, 165, 327.
 Verbrennungstemperatur von rauchschwachem Pulver, Mittel zur Herabsetzung 165.
 Verbrennungswärme von rauchschwachem Pulver 327, 328.
 Vergleichsprerengstoffe, Herstellung 6.
 Vernichtung von Sprengstoffproben 267, 463.
 „Verpuffungsreaktion“ von rauchschwachem Pulver 309.
 Verpuffungstemperatur von Nitrozellulose 224—226.
 — rauchschwachem Pulver 306—307.

Verpuffungstemperatur von Sprengmitteln 341—344, 418—419, 461.
 — — Zelluloid 268, 331.
 Vieille-Methode zur Stabilitätsprüfung 235, 251, 255, 310—312, 322.
 Viskosität von Dynamit 204—205.
 — — Nitrokunstseide 204, 205.
 — — Nitrozelluloselösungen 35, 45, 111, 204—210, 269, 333.
 — — Pulvergelatine 110, 204.
 — — Zelluloselösungen 27, 35, 45—47.
 Viskositätsprüfung als Stabilitätsmethode 204, 246, 317, 326.

Wachs 539.
 Wachskerzen 537, 538.
 Wärmetest s. „Abeltest“.
 Warmlagermethode zur Stabilitätsprüfung 259—261, 322—325, 344—345, 448, 460—461, 509.
 Wasser 108, 109.
 Wasserstoffionmessungen zur Stabilitätsprüfung 248, 257, 264, 319—320, 331, 418, 438, 461.
 Weichmachungsmittel für Zelluloid und Nitrozelluloselacke 20, 21.
 Wettersicherheit von Sprengmitteln, Mittel zur Erhöhung 336, 385, 401, 450.
 Wettersprengstoffe 334, 335, 336, 401, 449—467.
 Will-Methode zur Stabilitätsprüfung 236—238, 250—257, 312, 313.
 Wunderkerzensatz 534.

Xylol 348, 349, 357—358.
 —, Eigenschaften und Anforderungen 357.
 —, Nachweis 348, 349.
 —, Untersuchung 357, 358.

Zähflüssigkeit s. „Viskosität“.
 Zaponlacke s. „Nitrozelluloselacke“.
 Zellhorn s. „Zelluloid“.
 Zelluloid 20, 21, 24, 141, 142, 151, 152, 155, 159, 165, 200, 204, 223, 248, 267, 268, 328—331, 359.
 —, chemische Beständigkeit 223, 309, 316, 320, 330—331.
 —, Eigenschaften 267, 268.

Zelluloid, Untersuchung auf Kampferersatzstoffe 328, 329—330.
 —, — — Kampfergehalt 328, 329.
 —, — — Nitrozellulosegehalt 330.
 —, Zusammensetzung 20, 21, 268.
 Zelluloidlacke s. „Nitrozelluloselacke“.
 Zellulose 19, 22—53, 559.
 —, Allgemeines 22.
 —, Anforderungen 23, 24, 25.
 —, Eigenschaften 22, 23, 24.
 —, mikroskopische Prüfung 28, 29.
 —, Nachweis und Bestimmung in Nitrozellulose 184, 185, 194—195.
 —, Unterscheidung von Natron- und Sulfitzellstoff 52, 53.
 —, Untersuchung auf Asche-, Feuchtigkeitsgehalt, Alkalität, Azidität, Stickstoffgehalt usw. 25—27.
 —, — — Bleichgrad (Oxyzellulose) 35—42.
 —, — — Fett- und Harzgehalt 27, 28.
 —, — — Holzgummigehalt 29—35.
 —, — — Hydratzellulose 43, 44.
 —, — — Hydrozellulose 42—43.
 —, — — Kupferzahl 27, 37—40, 41, 43, 50, 184.
 —, — — Ligningehalt 49—52.
 —, — — Mercerisierungsgrad 43, 44.
 —, — — Reduktionsvermögen 27, 37—40, 41, 43, 50.
 —, — — Reinzellulose 47—49.
 —, — — Verhalten im ultravioletten Licht 29.
 —, — — Viskosität 45—47.
 —, — — α -, β -, γ -Zellulose 30, 31.
 — s. auch unter „Baumwolle“, „Holzzellstoff“, „Linters“.
 Zellulosenitrate s. „Nitrozellulose“.
 Zerkleinern von Sprengstoffproben 4.

Zerlegung von Geschossen, Bomben usw. 3, 4.
 Zersetzungsdruck, -gase, -temperatur, Einfluß auf das Ergebnis der Stabilitätsprüfung 251—256.
 Zersetzungsverzögerer s. „Stabilisatoren“.
 Zinkstaub, Untersuchung 518—519.
 Zucker 464, 559.
 —, Nachweis in Chloratsprengstoffen 464.
 Zünderpulver 5, 16.
 Zündhölzer 1, 537—556.
 —, Erzeugnis 548—556.
 —, —, Entzündungstemperatur 556.
 —, —, qualitative Untersuchung 549—555.
 —, —, quantitative Untersuchung 555—556.
 —, —, Untersuchung auf farblosen Phosphor 550—554.
 —, Roh- und Ausgangsstoffe 537—548.
 Zündhütchensätze s. „Zündsätze“.
 Zündkirschen 535.
 Zündlichter 535.
 Zündmittel 1, 469—509.
 —, Ausgangsstoffe 470—499.
 — s. weiter unter „Knallsätze“, „Zündsätze“.
 Zündpapier 535.
 Zündsätze 469, 479, 503—509.
 —, Probeentnahme 499.
 —, Untersuchung 503—509.
 Zündschnüre 469, 535.
 Zündschnurpulver 16.
 Zündungen 535.
 Zumischpulver zu Dynamiten, Bestimmung 456, 457.

Berichtigungen während des Druckes

- S. 37, Anmerkung 3, 1. Zeile: lies „173 g krist. Seignettesalz“ statt „173 kg Seignettesalz“
 S. 87 unter „Salpetersäure“ 3. Zeile: lies „spez. Gew. von 1,522 (150/40)“ statt „spez. Gew. von etwa 1,530 (150/09)“
 S. 192, 3. Zeile von unten: lies „von 579,0“ statt „von 590,0“
 S. 286, 13. Zeile von oben in der Gleichung: lies „2,5313“ statt „2,533“
 S. 352, 24. und 25. Zeile von oben: lies „vorsichtigen“ statt „vorsichtigem“
 S. 521, Seitenüberschrift: lies „Mangandioxyd“ statt „Mangantrioxyd“



Archivo
Nacional
de Chile

18. Belg. Pats. 567,538, A. Pugin and E. Stocker and 567,539, A. Pugin and M. Hürlin; Brit. Pat. 831,243, J. R. Geigy, A. G. (1960).
19. Brit. Pats. 869,357, 882,080, 884,821, Ciba Ltd. (1961).
20. U.S. Pat. 2,918,465, L. D. Lytle and R. E. Brouillard (to General Aniline & Film Corp.) (1959).
21. Belg. Pat. 573,539, Farbwerke Hoechst A. G. (1958).
22. H. Beecken, E.-M. Gottschalk, U. v. Glazek, H. Krämer, D. Mousen, H.-G. Matthies, H. Musso, C. Rathjen, and U. I. Záhorszky, *Angew. Chem.* **73**, 665 (1961).
23. H. Brockmann, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe (Progress in the Chemistry of Organic Natural Products)* (Vienna) **18**, 1 (1960).

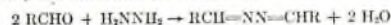
General References

24. K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. 2, Academic Press Inc., New York, 1952, pp. 764-795.
25. H. A. Lubs, ed., *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1955, pp. 235-245, 259-261, 266-269, 288-291.
26. *Reports on the Progress of Applied Chemistry*, Society of Chemical Industry, London. (Annual publication.)
27. *Review of Textile Progress*, Textile Institute, Manchester; Society of Dyers and Colourists, Bradford; Butterworths Scientific Publications, London. (Annual publication.)

HARRY E. NUHSTEN
Massachusetts Institute of Technology

AZINES

The term "azines" designates derivatives of hydrazine containing the grouping $=C=N-N=C=$. The $=N-N=$ group is called the *azino group*. The azines may be prepared by condensing two molecules of an aldehyde (or ketone) with one molecule of hydrazine (qv) to yield aldazines (or ketazines).

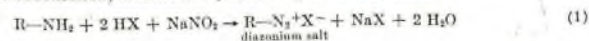


It is also convenient to use the term "azines" for heterocyclic compounds that are characterized by a six-membered ring containing nitrogen and that include the *diazines*, *triazines*, and *tetrazines*, and for similar compounds containing other atoms such as oxygen and sulfur in the ring, viz, *oxazines*, *dioxazines*, *thiazines*, *thiadiazines*, etc (see also Azine dyes).

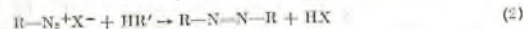
AZO DYES

Azo dyes form the largest and most versatile class of all dyes. They are a well-defined group of compounds characterized by the presence of one or more azo group ($-N=N-$).

The first azo dye was synthesized by Peter Griess soon after his discovery and elucidation of the constitution of the diazo compounds in 1858. Azo dye chemistry involves two basic reactions, *diazotization*, according to the equation



where X equals Cl^- , Br^- , NO_2^- , HSO_4^- , BF_4^- etc, and *coupling*, according to the equation



where R represents an aryl radical and R' represents an alkyl or aryl radical whose conjugate acid HR' is capable of coupling.

Diazotization

Practically every aromatic primary amine is a potential diazo component. The value of an amine as a diazo component is determined chiefly by the properties of the dye prepared therefrom. Cost of amine, ease of diazotization, stability of the diazotized amine, and final cost of the dye are factors that influence the selection of an amine.

Diazotization involves treating a primary aryl amine with nitrous acid to form a diazonium salt according to equation 1 above. Since the free amine and not its ammonium salt enters into the mechanism of diazotization, there frequently arise difficulties in choosing the acidity of the medium to suit the basicity of the amine. Suitable methods of diazotization of a few of the more common amines are given below (8). For a thorough survey of diazotization and diazo compounds, see Saunders (20) and Zollinger (31).

Aniline (qv), 9.3 g (0.1 mole), is stirred with 30 ml water to which is added slowly 25 ml concentrated hydrochloric acid. The mixture is cooled with ice to bring the temperature to 0°C (using excess ice) and 7 g sodium nitrite as a 20% aqueous solution is added quickly. Diazotization should be rapid; the end temperature should not be above 5°C. The completion of the reaction is indicated by blue colors on potassium iodide-starch paper and Congo Red paper. In general this method is suitable for the diazotization of toluidines, xylydines, and chloroanilines.

p-Nitroaniline (see Aniline and its derivatives), 13.8 g (0.1 mole), is dissolved in a warm mixture of 26 ml concentrated hydrochloric acid and 26 ml water. The mixture is rapidly cooled with ice to 0-5°C while stirring mechanically; the p-nitroaniline hydrochloride will separate in a finely divided crystalline form. A cold 20% aqueous solution of 7.3 g sodium nitrite is added quickly. The temperature should not rise above 5-7°C. This method is suitable for the diazotization of very weak bases like nitroanilines and trihalogenoanilines.

1-Naphthylamine (see Naphthalene derivatives), 14.3 g (0.1 mole), is dissolved in 22 g of 30% hydrochloric acid and 100 ml water. The mixture is cooled with ice to 0°C and 60 g sodium chloride is added. When the temperature has reached about -5°C, 20 g of 20% sulfuric acid is added and, immediately thereafter, 7 g sodium nitrite as a 20% solution. Diazotization is completed in a few minutes, the difficultly soluble 1-naphthylamine sulfate going into solution. The end volume should be about 800 ml and the end temperature about 0°C. This method is also applicable to 2-naphthylamine.

Sulfanilic Acid (see Aniline and its derivatives), 17.3 g (0.1 mole), is dissolved in 5.5 g sodium carbonate and 100 ml water. The mixture is treated with about 25 ml concentrated hydrochloric acid and is then diazotized with about 35 ml 20% nitrite solution with stirring, at the usual low temperature of diazotization. During diazotization which requires about 10 minutes, the temperature should not rise above 15°C. As an alternative, the sodium salt of sulfanilic acid may be treated with the required amount of nitrite in aqueous solution, and this solution may be run into hydrochloric acid solution. This so-called "indirect" method is applicable to metanilic acid, naphthionic acid, the various nitroanilinesulfonic acids and chloroanilinesulfonic acids, diaminitolbenedisulfonic acid, primulinesulfonic acid, etc.



Archivo
Nacional
de Chile

Benzidine (qv), 18.4 g (0.1 mole), is dissolved in 23 ml 30% hydrochloric acid and 100 ml water at 70°C. After addition of another 23 ml 30% hydrochloric acid, the solution is cooled, with agitation, using ice and water to form a very dilute mixture. On cooling, the hydrochloride separates out, but on quick addition of 70 ml 20% sodium nitrite solution the benzidine is tetrazotized and goes into solution.

Coupling

Of all the routes to azo dyes, the coupling reaction (azo coupling) between an aromatic diazo compound and a so-called coupling component is by far the most important. For the preparation of azo compounds in which either or both R and R' are heterocycles, apart from the normal coupling reaction, oxidative coupling is sometimes suitable.

AZO COUPLING

All coupling components used to prepare azo dyes possess one common feature, viz, an active hydrogen atom bound to a carbon atom. Compounds of the following types can be used as azo coupling components: (a) compounds that possess phenolic hydroxyl groups, such as phenols and naphthols; (b) aromatic amines; (c) compounds that possess enolizable ketone groups of an aliphatic character, that is, compounds that have active methylene groups, where X is an electron-attracting group of the



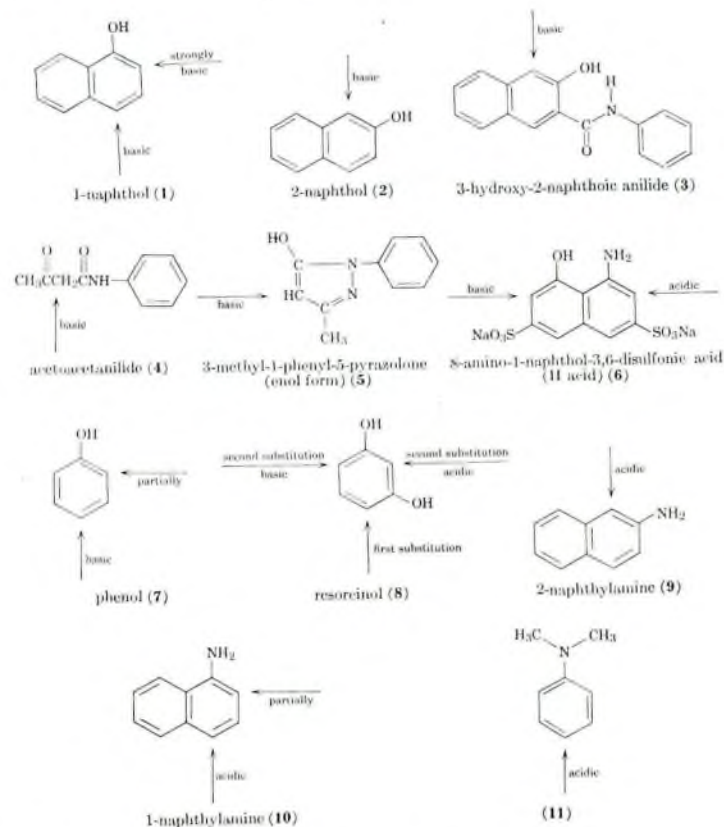
type: -COR, -COOH, -CN (R being alkyl or aryl) and Y, for the most part, is a substituted or unsubstituted amino group; (d) heterocyclic compounds, such as those containing pyrrole, indole, and similar ring systems, for example, 5-pyrazolones.

In considering the coupling to phenols the keto form can be completely disregarded. The increase of reactivity produced by electron-withdrawing α -substituents in methylene compounds (greater CH-acidity) is therefore not required in phenols and aromatic amines; on the contrary, here the presence of groups, such as nitro and sulfonate, depresses the ability to couple. Although such groups shift the phenol-phenolate equilibrium to the side of the anion, which couples more energetically, this action is greatly outweighed by the lowering of the electron density on the carbon atoms of the aromatic ring brought about by their $-M$ and $-I$ effects. Thus nitronaphthols, in which both substituents are in the same nucleus, and especially nitrophenols, couple hardly at all or only very sluggishly. A technically important example is salicylic acid, in which not only the effect of the carboxyl group on the π -electrons of the ring, but also the lower acidity of the phenolic proton due to hydrogen bonding, are responsible for depressing the ability to couple. On the other hand, positive substituents, such as alkyl, alkoxy, and amino residues, facilitate reaction; thus the second hydroxyl group of resorcinol enables this component to be used for syntheses which in practice could not be carried out with phenol.

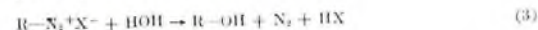
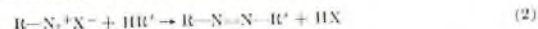
Normally coupling occurs at the position para to the hydroxyl group. If this is occupied by a substituent not readily eliminated, as in *p*-cresol or β -naphthol, the diazo component attacks the ortho position. When both *o* and *p* positions are free, two arylazo residues can be introduced, but with phenols the second coupling occurs with considerably more reluctance.

A few well-known coupling components are shown in formulas (1) to (11), together with their positions of coupling and the conditions normally used. (The com-

plete ionization of sodium sulfonate groups in aqueous solution (as in II acid (6) below) will not be emphasized here by showing them as $-SO_3^-Na^+$. However, it should be recalled that the solution properties and particularly the dyeing behavior of compounds involving them are decisively influenced by such charges and their distribution.)



In coupling there are always two competing reactions,





Archivo
Nacional
de Chile

2 - 2

where R represents an aryl radical; R'H, a compound capable of coupling; and X⁻, halide ions. Reaction 2 is desired; reaction 3 is detrimental. Factors that increase the rate of reaction 2 likewise increase the rate of reaction 3. The fortuitous feature is that the rates of the two are not increased similarly; hence, reaction 2 can be promoted by a judicious choice of conditions.

Without discussing in detail the acid-base equilibria which are so fundamental for the kinetics of azo coupling, it is nevertheless worthwhile to consider some facts of the greatest practical significance for azo technology. Thus, it is important that coupling reactions be carried out in a medium such that the acid-base equilibria of the diazo and coupling components favor as much as possible the diazonium ions and the phenolate ions or the free amine, respectively.

If, for example, a simple diazobenzene derivative is coupled to a naphtholsulfonic acid, the hydroxyl group of which possesses a pK_a of 9.0, it can be predicted with certainty that in the pH range below 8 an increase in alkalinity by one pH unit will increase the rate tenfold. However, above pH 10 the rate of coupling will be independent of the hydroxyl ion concentration as far as the naphthol-naphtholate equilibrium goes, but coupling in too basic a solution is not recommended because the diazonium-diazotate equilibrium fails to remain on the side of the diazonium ions. In consequence, there exists for each combination an optimum pH region for coupling, which is limited by the acidities, expressed in pH units, which correspond to the pK_a value of the coupling component or the constants of the diazonium-diazotate equilibria.

Increasing of the temperature usually does not have a favorable effect, as the diazo decomposition reactions possess greater energies of activation and hence a larger temperature gradient than azo coupling. For every 10° rise in temperature, the rate of coupling increases 2.0 to 2.4 times, whereas that of the decomposition rises 3.1 to 5.3 times.

In regard to the coupling activity of azo components, a few broad rules can be stated, as follows:

1. Diazo coupling follows the rules of orientation of substituents in aromatic systems in accordance with the concept of resonance (see Benzene).
2. Generally, phenols couple more readily than amines, and members of the naphthalene series more readily than members of the benzene series.
3. Negative substituents in the coupling component, such as halogen, nitro, sulfo, carboxyl, and carbonyl, tend to retard coupling.
4. A lower alkyl or alkoxy group substituted in ortho or meta position to an amino group may promote coupling. The compounds substituted with lower alkyl and alkoxy substituents in the 2 and 5 positions to the amino group of the type shown in formula (II), where X may be the same or different lower alkyl and alkoxy substituents, are particularly good couplers.

5. In principle, coupling components, in which the position ortho as well as that para to the directing substituent (OH, NH₂) is free, can be attacked at both by diazo compounds. The technologically most important representatives of such components are 1-naphthylamine and also 1-naphthol and its sulfonic acids. Special mention must be made of the derivatives of 1-naphthol-3-sulfonic acid, such as H acid (8-amino-1-naphthol-3,6-disulfonic acid) and J and Gamma acids (6,1,3- and 7,1,3-amino-naphtholsulfonic acids, respectively). See Naphthalene derivatives.

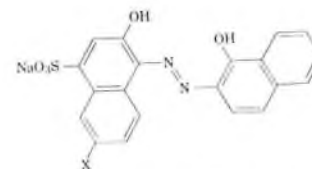
The ortho/para isomer ratio depends on several factors, including (a) the nature of the diazo component; (b) the nature of the solvent; (c) the pH of the medium;

(d) the temperature of coupling; (e) the presence of catalysts; and (f) the position of substituents.

In acid and weakly alkaline solutions 1-naphthol itself couples to simple derivatives of diazobenzene almost exclusively in the *p* position, but in strongly basic media considerable quantities of the 2,4-disazo dye are formed (9).

The ratio between the isomers obtained in coupling with 1,3- and 1,5-naphtholsulfonic acids is dependent on the reactivity of the diazo component. Energetic ones, such as 2,4-dinitrodiazobenzene, couple with 1-naphthol-3-sulfonic acid practically only in the *p* position, but *p*-chlorodiazobenzene and still weaker diazo compounds attack the *o* position. Both isomers result when mononitrodiazobenzenes are used. The tendency to couple para is greater in 1-naphthol-5-sulfonic acid (12). For the combination of *o*-nitrodiazobenzene and 1-naphthol-3-sulfonic acid an increase in temperature from 10 to 20 and 30°C increases the *o/p* ratio from 3.2 to 4.35 and 7.55 (27).

Diazophenols, i.e., *o*-hydroxyaryldiazonium salts, attack 1-naphthol in weakly basic solution preponderantly in the *p* position but, as the hydroxyl ion concentration is increased, formation of the *o* isomer is favored and frequently that isomer can become almost the only product. 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonic acid (1,2,4-acid) and 1-naphthol yield the important *Eriochrome Black A* (12a) (CI Mordant Black 5; 26695), which according to Fierz-David (9) is a mixture of *o* and *p* isomers. The corresponding diazo component with a 6-nitro substituent gives *Eriochrome Black T* (12b) (CI Mordant Black 11; 14645), which is supposed to consist almost exclusively of the *o* compound.



where X = H (12a)
where X = NO₂ (12b)

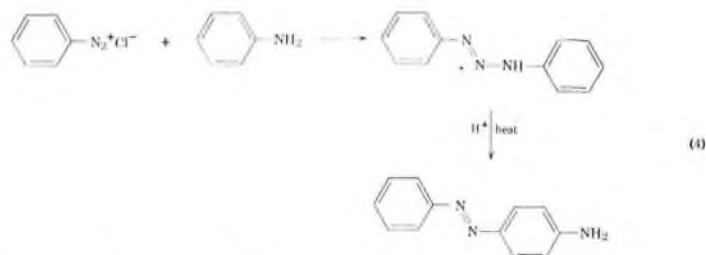
1,5-Dihydroxynaphthalene behaves similarly to 1-naphthol, being attacked mainly in the 4 position by simple diazo components, but in the 2 position by diazophenols. Diazotized 2-aminophenol-4-sulfonic acid couples with 1,5-dihydroxynaphthalene to produce the important mordant dye *Diamond Black PV* (34) (CI Mordant Black 9; 16500).

6-Nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid prefers the 2 position in spite of the nitro group, and increasing alkalinity favors *o* coupling with diazophenols. 1-Naphthalenesulfamic acid (ArNH₂SO₃H) and *N*-nitro-1-aminonaphthalene (ArNHNO₂) couple exclusively in the *p* position. The substitution of resorcinol and *m*-phenylenediamine is complicated and is discussed in literature (2,13,14).

In the case of aniline, the reaction proceeds according to the following equation:



Archivo
Nacional
de Chile



In this type of reaction, it is more usual to block the amino group, as for example by substituting α -sulfo-*N*-methylaniline, $C_6H_4NHCH_2SO_3H$, for the aniline. In that case, coupling occurs in the position para to the amino group, and the sulfomethyl group is hydrolyzed giving the free amine.

Orange II (13) (CI Acid Orange 7; 15510), a monoazo dye discovered by Roussin in 1876, serves as an example of the production of an azo dye by alkaline coupling. Sulfanilic acid is diazotized by the method described above. A suspension of the diazotized acid (0.1 mole) is added to a solution (cooled to about 3°C) of 14.4 g 2-naphthol dissolved in 15 g 30% sodium hydroxide, 25 g sodium carbonate, and 200 ml water. The temperature should not be allowed to rise above 5°C. The reaction is heated to solution and the dye is precipitated with 100 g sodium chloride. The mixture is cooled somewhat (by 50°C) and filtered, and the product is dried.

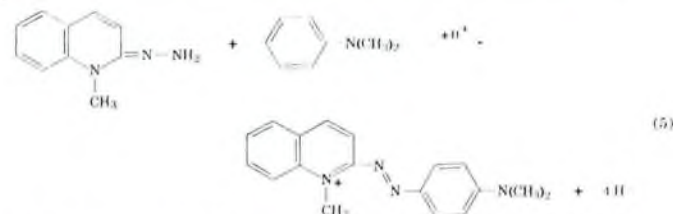


On the other hand, *Chrysoidine Y* (14) (CI Basic Orange 2; 11270) is an example of a dye produced by acid coupling. Aniline, 9.3 g, is diazotized by the method described above. The diazo solution is added to a solution of 11 g *m*-phenylenediamine in 200 ml water, which solution is made slightly acidic with hydrochloric acid. The reaction mixture is maintained with stirring until coupling is complete (as indicated by a spot test in which, on addition of an alkaline solution of 2-naphthol, there is no color change if the diazo is exhausted). The solution is warmed to about 60°C. A concentrated solution of salt is added (about 120 g). The reaction is then allowed to cool and the dye is filtered and dried. Reddish-brown crystals, soluble in water, are obtained.

OXIDATIVE COUPLING

The oxidative coupling of heterocyclic hydrazones, discovered by Hünig (15), has opened the way to the preparation of azo derivatives of diazo compounds unobtainable by other means, i.e. heterocyclic compounds in which the diazotizable amino group is conjugated with the heterocyclic nitrogen atom as in 2- and 4-aminopyridine, compounds which do not normally yield stable diazonium salts.

The reaction occurs as illustrated by equation 5 for the interaction of (*N*-methyl-carbostyryl)hydrazone and dimethylaniline, the overall process constituting an oxidation.

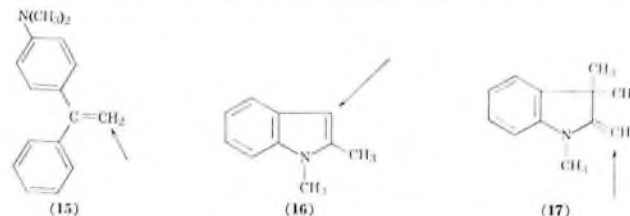


The most suitable oxidizing agent is potassium ferricyanide, but ferric chloride, hydrogen peroxide in the presence of ferrous salts, ammonium persulfate, lead dioxide, lead tetracetate or chromate, silver and cupric salts may be useful. Water mixed, for example, with methanol, dimethylformamide, or glycol ethers, is employed as reaction medium.

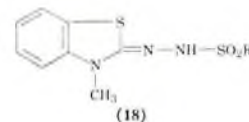
In principle, all coupling compounds which can take part in the classic azo coupling reaction, can also be used here. Nuclear substituents exert the same activating and deactivating effects, but the presence of the oxidizing agent does provide difficulties, as it may cause attack on the coupling component rather than on the hydrazone.

As diazo components the following compounds may be considered: (a) hydrazones (esp *N*-alkylated α - and γ -pyridones) and amidrazones; (b) 2(1H)- and 4(1H)-quinolones; and (c) 2(3H)-benzothiazolone derivatives.

In practice, coupling has been observed with aromatic amines; phenol; 1- and 2-naphthol; 8-hydroxyquinoline; malononitrile; 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone; 2,4-pentanedione; 1-(4-dimethylaminophenyl)-1-phenylethylene (15); 1,2-dimethylindole (16); and 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindole (17).



According to Hünig and Rauschenbach (16), oxidative coupling can be carried out at high alkalinity, if the hydrazones are replaced by their *N*-sulfonyl derivatives, such as (18).





Archivo
Nacional
de Chile

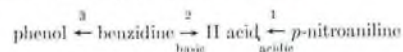
Classification of Azo Dyes

The most authoritative compilation covering the constitution, properties, preparation, manufacturers, and other data of coloring matters, which are or have been commercially available, is the second edition of the *Colour Index*, published from 1956 onwards. Coloring matters are readily classified in two ways, either by chemical constitution or by technological use. In the *Colour Index* nearly 3600 constitutions are listed, more than 2250 coloring matters of different constitution being currently marketed, and of these more than half are of the azo class chemically. Azo coloring matters are not only the largest chemical class by number, but also by value and weight manufactured.

A detailed survey of the various azo dyes is not within the scope of this section; however, attention is directed to the above-mentioned *Colour Index* for very extensive supplementary data. By means of this most important publication, it is possible to correlate the manifold commercial dyes with their chemical structure and dyeing properties.

Practically all manufacturers append letters to the names of their dyes to indicate the tone of the hue; thus, B is blue; G, yellow (the German "gelb") or green; R, red; Y, yellow. Numerals indicate degree, for example, 2G (or GG), 3G, 4G, etc, indicate successively yellower or greener shades. Occasionally suffixed letters indicate other properties, such as solubility, lightfastness, or brightness (3).

To indicate the constitution of azo coloring matters in the conventional manner becomes much too cumbersome, particularly with polyazo dyes. Apart from using trade names, the color chemist has developed a kind of shorthand, which simultaneously provides some information about the synthesis of the azo compound concerned. A system of arrows is employed, linking the intermediates used, the arrow pointing from the amino compound to be diazotized to the substance acting as the coupling component. With polyazo compounds numbers show the order in which the processes are carried out and it is usually indicated whether the reaction is performed in acidic or basic solution when aminohydroxyl compounds are used as coupling components. For example, Diamine Green B (70) is written as follows:



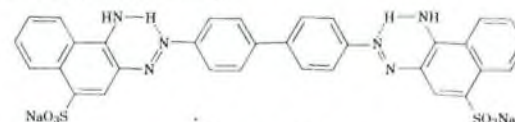
Chemically the azo class is subdivided according to the number of azo groups present into mono-, di-, tri-, tetra-, and higher azo derivatives. Mono- and disazo coloring matters are of approximately equal importance, trisazo ones of rather less, and from tetra- and higher azo dyes onwards significance attaches only to specific compounds. Hence substances with more than three azo groups are generally lumped together as polyazo dyes. Further subdivision is achieved, first according to whether the compounds are water-soluble or not and, secondly, according to the types of component used.

The second method of subdivision is particularly important in the disazo group. Here primary and secondary types are distinguished. The former covers compounds made from two molecules of a diazo derivative and one of a bifunctional coupling component. In both cases the monofunctional reagent may consist of two molecules of one compound or of one molecule of each of two substances used stepwise, the first alternative yielding "symmetrical" products. In stepwise reactions it is the rule to carry

out the coupling occurring with greater difficulty first, since generally when components contain one or more azo groups they become progressively more inert.

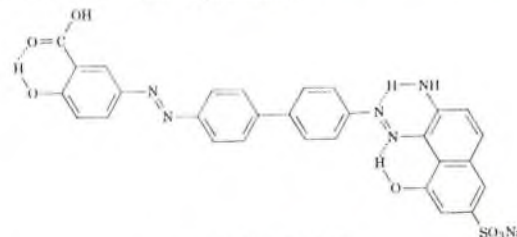
Primary Disazo Dyes. The following dyes will serve as examples of the four types of primary disazo compounds.

Congo Red (19) (CI Direct Red 28; 22120) is a symmetrical primary disazo dye from a tetrazo component (benzidine),



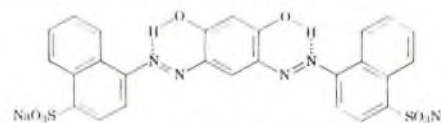
Congo Red (19)

Diamine Fast Red F (20) (CI Direct Red 1; 22310) is an unsymmetrical primary disazo dye from a tetrazo component (benzidine),



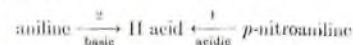
Diamine Fast Red F (20)

Resorcinol Dark Brown (21) (CI Acid Orange 24; 20170) is a symmetrical primary disazo dye with bifunctional coupling component (resorcinol),

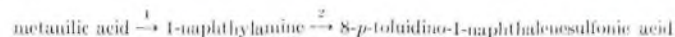


Resorcinol Dark Brown (21)

Naphthol Blue Black B (62) is an unsymmetrical primary disazo dye with bifunctional coupling component,



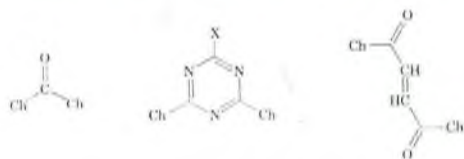
Secondary Disazo Dyes. These are made by diazotizing an aminoazo compound, the amino group of which derives from the original coupling component, and coupling it to a suitable intermediate. Sulphon Cyanine 5R Extra (64) is an example, as follows:





Archivo
Nacional
de Chile

Miscellaneous Disazo Dyes. Yet another group of disazo dyes is prepared by condensation of two identical or different aminoazo compounds, the linking being achieved normally by means of phosgene, cyanuric chloride and, most recently, fumaryl dichloride. Thus, the structures of this type, shown below, contain Ch groups, denoting any desired chromophoric system, and X, an amino or substituted amino group.



Other common blocking groups have the following structures:



In this way many green azo dyes have been made by combining separate conjugated systems in the same molecule, one an absorbing system so that, if present alone, it would produce yellow, and the other one blue. The "blocking" or "insulating" group prevents the electronic interaction of the one system with the second.

The chemical classification and the constitution of azo coloring matters is treated much more fully in textbooks of the chemistry of dyes and pigments (8,8a,8b,8c).

Historical Survey of Azo Dyes

In the following the most important dates in the historical development of technologically important azo dyes are summarized. (For abbreviations of dye manufacturers' names see p. 879).

- 1858 Peter Griess discovered the diazonium compounds.
 1861 4-Aminoazobenzene (CI Solvent Yellow 1; 11000) was prepared by C. Mène.
 1863 Bismarck Brown (CI Basic Brown 1; 21000) was synthesized by C. Martius.
 1875 Chrysoidine Y (CI Basic Orange 2; 11270), the first synthetic azo dye for wool, was discovered by H. Caro and O. N. Witt (BASF).
 1876-1877 Naphthalene derivatives were introduced by H. Caro (BASF), who made Fast Red A (CI Acid Red 88; 15620), and by P. Griess and Z. Roussin (St. Denis) who developed Orange I and II, respectively (CI Acid Orange 20 and 7; 14600 and 15510).
 1879 Discovery of a disazo dye, Biebrich Scarlet (CI Acid Red 66; 26905) was made by R. Nietzki (K).
 1880 T. Holliday discovered the principle of azoic dyes.
 1883 J. Walter (Gy) obtained Solar Yellow without observing its substantivity to cotton.
 1884 P. Böttiger discovered that benzidine-based disazo dyes (Congo Red, CI Direct Red 28; 22120) dyed cotton without mordanting.

- 1887 Alizarin Yellow GG (CI Mordant Yellow 1; 14025), the first metalizable dye involving a salicylic acid ligand, was synthesized.
 1891 Discovery of the isomeric dyes obtained on alkaline or acidic coupling with aminonaphtholsulfonic acids (H acid) was made by M. Hoffmann and A. v. Weinberg (CFM).
 1893 Credit for metalizable dyes of the *o,o'*-dihydroxyazo type goes to E. Erdmann.
 1893 J acid was introduced by A. Bernthsen and P. Julius (BASF).
 1900 E. Hausmann and W. Herzberg (Agfa) developed the metachrome dyeing process.
 1911 Naphthol AS was discovered by A. Winther, A. L. Laska, and A. Zitscher (GrE).
 1914 Copper complexes of direct dyes were prepared (Ciba).
 1912-1915 R. Bohn (BASF) discovered 1:1 metal-complex dyes and the Neolan process was introduced by G. Engi, A. Grob, and F. Straub (Ciba).
 1921 R. Chavel discovered disperse dyes for acetate fiber.
 1913-1918 Rapid Fast and Rapidogen dyes were introduced (IG).
 1922 Green polyazo dyes utilizing triazinyl insulating components were prepared by H. Fritzsche and O. Kaiser (Ciba).
 1936 Vat dyes containing azo groups (eg, Indanthren Yellow GGF, CI Vat Yellow 10; 65430) were developed by E. Honold and M. Schubert (IG).
 1949 G. Schetty (Gy) discovered 2:1 metal complexes applicable to wool from a neutral bath (Irgalan Grey BL, CI Acid Black 58).
 1952 Initial investigations leading to reactive dyeing of wool (Remalan Yellow GG CI Acid Yellow 149) took place (FII).
 1956 Reactive dyes (Procion) for cellulose were discovered by I. D. Rattee and W. E. Stephen (ICI).

Manufacturers' Code Letters. The following abbreviations (used in the above and in succeeding sections) are the same as the code letters used for these firms in the *Colour Index*.

- Agfa Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[†], Germany.
 BASF Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen am Rhein, Germany.
 Ciba Ciba Aktiengesellschaft, Basle, Switzerland.
 CFM Cassella Farbwerke Mainkur A.G., Frankfurt am Main, Germany.
 CT Société Carbochimique S.A., Division Colorants de Tertre, Tertre, Belgium.
 DuP E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., U.S.A.
 FBy Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, Germany.
 FII Farbwerke Höchst A.G., Frankfurt am Main, Germany.
 G General Dyestuff Co., a Division of General Aniline & Film Corp., New York, U.S.A.
 GrE Chemische Fabrik Griesheim-Elektron[†], Frankfurt am Main, Germany.
 Gy J. R. Geigy A.G., Basle, Switzerland.
 ICI Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Division, Manchester, Gt. Britain.
 IG I. G. Farbenindustrie A.G.[†], Frankfurt am Main, Germany.
 K Kalle & Co. A.G., Biebrich am Rhein, Germany.
 S Sandoz A.G., Basle, Switzerland.

[†] Firm no longer exists, changed its name or product line, and/or corporate structure.



Archivo
Nacional
de Chile

Types of Azo Dyes—Structure, Application, Uses

Azo dyes have a multitude of uses depending on their chemical structure and method of application (see Dyes—application and evaluation). There are dyes available for dyeing wool, silk, leather, cotton, paper, and the synthetic fibers (as acetate, viscose rayon, polyamides, polyesters, and acrylics); for the coloring of paints, varnishes, plastics, printing inks, rubber, foods, drugs, and cosmetics; for staining polished as well as absorbing surfaces; and for use in diazotypy (see Printing and reproducing processes) and color photography (qv).

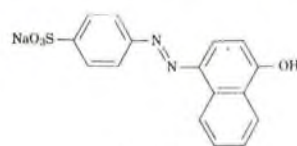
The shades of azo dyes cover the whole spectrum. In the discussion of the various groups, therefore, only important, representative dyes will be described, for the purpose of illustrating the principles involved in the chemistry and application of azo dyes. Every dye mentioned here is identified by its original trade name and by the *Colour Index* designation and number given in parentheses.

The trend of recent research in industrial azo dye chemistry is not at all a search for basically new chromophoric systems, but rather to apply the fundamental chemical knowledge at hand to the specific needs of the older as well as the ever-growing group of newer substrates. Therefore it is preferable to attempt a unified classification scheme which embodies constitutional as well as applicational criteria.

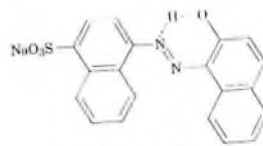
ACID MONOAZO DYES

Commercial acid dyes contain one or more sulfonate groups, which confer solubility in aqueous media. In the terminology "acid monoazo dyes," the word "acid" refers to the fact that such dyes are applied in the presence of organic or mineral acids to fibers in which cationic sites may be produced by protonation. (In wool, eg, $H_2N^+ - \text{wool} - CO_2^- + H^+ \rightarrow H_3^+N - \text{wool} - COOH$). Thus arises the coulombic attraction of the fiber for anionic dye. "Acid" dyes themselves are not generally acids (dye- SO_3H), but rather sulfonate salts (dye- SO_3Na) of the strong sulfonic acid groups. Exceptional cases arise where a dye may show acidity on dissolving in water. These dyes are usually compounds with groups that can easily be protonated, eg, amino. Thus, $H_2^+N - \text{dye} - SO_3^-$ would show acidic properties, but they are not to be ascribed to a sulfonic acid group ($-SO_3H$) in the alternate formulation $H_2N - \text{dye} - SO_3H$, although the latter is often used to ease nomenclature. The designation "sulto" appears to be used without specifying a sulfonate—an ionized salt ($-SO_3^- Na^+$)—or a protonated, ionized form ($-SO_3^- H^+$).

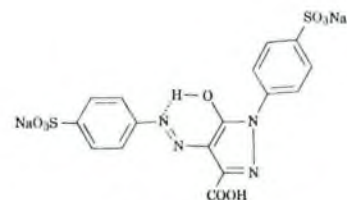
With *Orange I* (22) (CI Acid Orange 20; 14600) the naphthalene moiety was introduced to azo chemistry. *Fast Red A* (23) (CI Acid Red 88; 15620) became the prototype of a large number of red azo dyes that were developed simultaneously with the introduction of new derivatives of naphthalene.



Orange I (22)



Fast Red A (23)

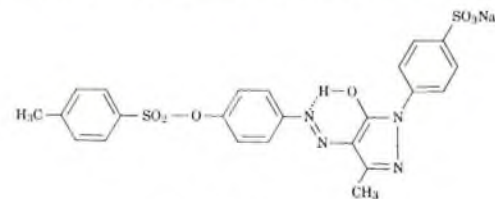


Tartrazine (24)

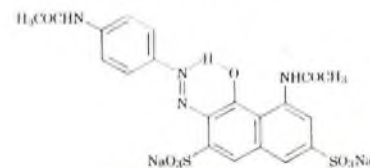
With *Tartrazine* (24) (CI Acid Yellow 23; 19140) Ziegler (1884) introduced the important class of pyrazolone dyes. (NOTE: The hydroxyazo tautomeric structure of pyrazolone dyes has been used throughout this section since this form is involved in many interesting properties. However, a keto-enol equilibrium does exist—see Eriochrome Red B (33).)

In textile dyes, it is very important that hydroxyl and amino groups be ortho to azo, carboxyl, or sterically bulky groups. In the first two cases, as in *Fast Red A* (23) and *Alizarin Yellow GG* (28), hydrogen bonding shifts the acid-base equilibrium to pH regions (pH < 2 or > 11) outside those ordinarily used in textile processing.

If coupling in ortho position to a hydroxyl or amino group cannot be attained (eg, in the case of unsubstituted phenol) these groups must be alkylated, esterified, or acylated afterwards. Phenolic hydroxyl groups can be converted into esters by *p*-toluenesulfonyl chloride, as in *Polar Yellow 2G* (25) (CI Acid Yellow 40; 18950). Coupling components with a second amino or hydroxyl group must also be acetylated or tosylated to get dyes of good alkaline and acid fastness. An important example is *Amino Naphthol Red 6B* (26) (CI Acid Violet 7; 18055) from acetyl H acid. The corresponding compound with a free amino group is of no technical value.



Polar Yellow 2G (25)



Amino Naphthol Red 6B (26)



Archivo
Nacional
de Chile

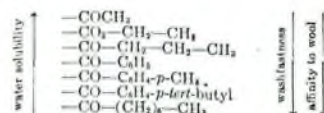
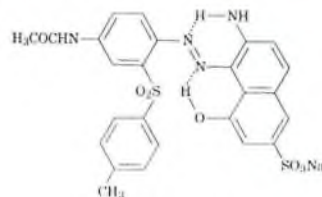


Fig. 1. Dyeing characteristics as affected by various blocking groups.

Instead of acetyl groups, other acyl and aryl groups can be utilized which conveniently and characteristically change the dyeing properties of this type dye (see Fig. 1). To get good leveling properties, these dyes require a dyeing pH of 4-6.5 (often attained by the use of sodium acetate).

Such dyeing methods are characteristic of the Carbolan (ICI), Benzo Fast W (Ciba), and Irjanol (Gy) ranges, which have improved washfastness. All have long aliphatic, alicyclic, or aliphatic-aromatic side chains with additional affinity to protein fibers (18).

Analogous dyes of technological importance are those of the *Kiton Fast Red 4BLN* type (27) (CI Acid Violet 14; 17080). The coupling component Gamma acid (7-amino-1-naphthol-3-sulfonic acid) is most important in obtaining bluish-red shades of excellent lightfastness. The introduction of longer groups instead of the acetyl group results in improved washfastness here, too.



Kiton Fast Red 4BLN (27)

Other modifications of acid wool dyes have reactive groups which react by nucleophilic substitution of basic groups in protein fibers (NH_2 groups, etc). Here may be mentioned the Remalan (FH) and the Cibalan Brilliant dyes.

When in 1956 the Procion dyes were introduced by ICI, the most important recent development in the field of technological azo dye chemistry was achieved. Covalent bonding of dyes to cellulose by reactive groups was commercially successful for the first time. Reactive dyes include compounds of the monoazo, phthalocyanine, and anthraquinone series.

METALIZABLE AND PREMATALIZED MONOAZO DYES

Metalizable or mordant dyes comprise that class which is metalized (chelated) in situ after application to the fiber by the dyer. If the metalization is carried out prior to application, then these dyes are termed prematalized dyes. Premetalization, on the other hand, is carried out exclusively by the dye manufacturer in substance, eg, in solution. Prematalized dyes include two important subclasses, ie, 1:1 complexes and 2:1 complexes, with one-to-one and two-to-one ligand-to-metal ratios, respectively. Chro-

mium serves almost exclusively in metalizable dyes while chromium and cobalt are of roughly equal importance for prematalized types.

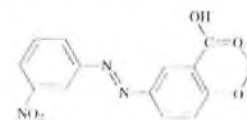
Metalizable and metalized dyes also occur in the direct-dye ranges, with copper(II) almost exclusively as the chelating metal ion. Since these dyes are polyazo, they are discussed in connection with direct dyes.

Mordant Dyes. Certain azo dyes, when fixed on the wool by the method used for acid dyes, are capable of forming complex metallic compounds when aftertreated with metallic salts, as, for example, sodium dichromate, sodium chromate, or chromium fluoride. A considerable molecular-surface increase and often significant solubility decreases result. Such treatment usually produces a bathochromic effect and yields dyeings of improved fastness properties. The chromium salts can be applied to the fiber before dyeing (chrome-mordant or chrome-bottom method), together with the dye (metachrome method), or after dyeing (afterchrome method).

Most of the dyes belonging to this group are monoazo dyes but they include a few disazo dyes. Their great importance is due to their high fastness to light and washing, and to the fact that, with the exception of bright violets, blues, and greens, they cover the whole range of the spectrum. These dyes when treated with chromium salts form very stable metal complexes, the metal being part of a chelate ring and not removable from the complex either by weak acid or alkali (see Coordination compounds).

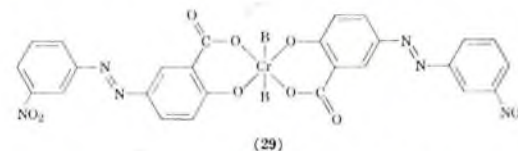
Monoazo Mordant Dyes. Certain chemical configurations are necessary to produce suitable mordant dyes as illustrated by the following examples of monoazo dyes:

1. A hydroxyl group is situated ortho to a carboxyl group, eg, in *Alizarin Yellow GG* (28) (CI Mordant Yellow 1; 14025). When aftertreated with dichromate on the fiber this dye forms a complex with the chromium(III) ion. The latter has a coordination number of six, and therefore normally two dye molecules of the salicylic type are



Alizarin Yellow GG (28)

chelated to the metal ion. The other two coordination positions are available for groups of the fiber having free electron pairs, as in (29) where B is $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, or $-\text{OH}$.



(29)

This is apparently the reason for the high washfastness of these complexes as compared to their unmetalized precursors (19). The dichromate-acid aftertreatment that is used technically oxidizes primarily cystine configurations in the wool, which converts Cr(VI) to Cr(III). Alternatively the fiber may be pretreated with dichromate



Archivo
Nacional
de Chile

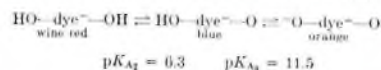
whereby essentially the same final shade is obtained, although it is not known whether the same complexes are formed.

When complexes are formed from monoazo dyes bearing exclusively *o*-hydroxy carboxyl configurations, the color changes little, in contrast to metal complexes of the *o,o'*-disubstituted azo dyes.

2. Substitution in the two positions ortho to the azo group may be illustrated by configuration (30), in which X represents —OH, —OCH₃, —OCH₂COOH, —COOH, —COOC₂H₅, —NH₂, and similar groups.

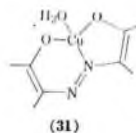


With *o,o'*-dihydroxyazo (see *o,o'*-hydroxyaminoazo and *o,o'*-hydroxycarboxyazo, under 5) configurations there does exist in principle the possibility for hydrogen bonding of both hydroxyl groups to the azo group (30a). It is known from acidity measurements that one of the two is much more strongly bound than the other. For Eriochrome Black T (12b), Schwarzenbach and Biedermann (25) found the equilibria

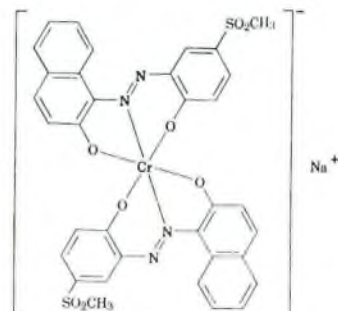


where HO—dye[−]—OH represents Black T as written in (12b) with neither of the two OH groups neutralized. It has never been established in any case which of the hydroxyl groups corresponds to the lower pK_A, that is, which is the more weakly bound. Thus, the convention is adopted here of showing neither of the two hydroxyl groups stabilized through hydrogen bonding. To the more weakly bound hydroxyl group could be attributed the indicator behavior which would be observed with these dyes within the pH range normally encountered in textile processing if they were not metalized on the fiber. But they are in fact always stabilized by coordination with metal ions. This indicator behavior—also termed “very poor alkali fastness”—depends on the sharp differences in the visible absorption spectrum between acid and conjugate base forms, eg. HO—dye[−]—OH (wine red) and HO—dye[−]—O[−] (blue), respectively.

Among the different possibilities the *o,o'*-dihydroxyazo dyes are by far the most important. One of the two nitrogens of the azo group serves with the two hydroxy groups to give a terdentate ligand. When the metal ion has a coordination number of four (eg. Cu(II)), the fourth coordination position usually is occupied by a solvent molecule (31).



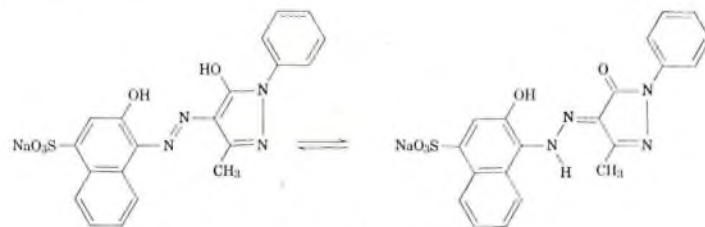
With ions of coordination number 6 (Cr(III), Co(III)), there are several configurational possibilities among which are (1) solvent molecules (H₂O) or ions (OH[−]) etc, which can act as monodentate ligands occupying three positions, the other three being occupied by the terdentate dye; (2) two terdentate dye ligands occupying all six positions. Therefore it is necessary in the case of chromium complex dyes, to distinguish between 1:1 and 2:1 complexes. *Irgalan Brown Violet DL* is an example of an in-substance prepared 2:1 complex.



Irgalan Brown Violet DL; (32)

† For stereochemical reasons it is clear that only one azo nitrogen atom of each azo group occupies a coordination position of the metal ion; it is, however, not known which nitrogen atom acts as ligand.

In the afterchroming process as a rule 2:1 complexes are formed (19). Phenols and naphthols as well as enolizable carbonyl compounds like pyrazolones may serve as coupling components. Eriochrome Black T (12b) is a characteristic example for mordant dyes. Moreover it demonstrates the use of the important nitro-1,2,4-acid. *Eriochrome Red B* (33) (CI Mordant Red 7; 18760) (1,2,4-acid → 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) is a further example. The equilibrium of the two tautomeric forms depends on the nature of the solvent.

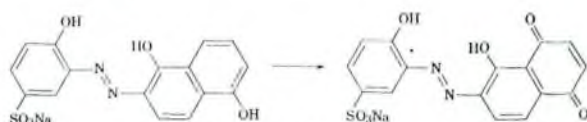


Eriochrome Red B (33)

3. Certain dyes when applied by the afterchroming process are oxidized as well as the fiber. Two classes may be mentioned. Thus, *Diamond Black PV* (34) (CI



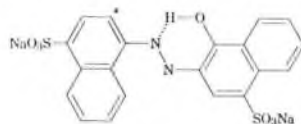
Archivo
Nacional
de Chile



Diamond Black PV (34)

Mordant Black 9; 16500) exhibits the characteristics of the first class, in which a naphthoquinone configuration results while the initially present terdentate ligand is undisturbed. It is not known whether the complex formation observed occurs with the *o,o'*-dihydroxyazo ligand or with the *perihydroxy*-keto one.

The other class includes dyes which have as diazonium component 1-naphthylamine-4-sulfonic acid, for example, *Chromotrope FB* (35) (CI Acid Red 14; 14720) (naphthionic acid \rightarrow 1-naphthol-5-sulfonic acid). In this case, as a result of oxidation, a second hydroxyl group is introduced into the dye molecule in the position marked with an asterisk, after which complex formation occurs in the usual manner (11).

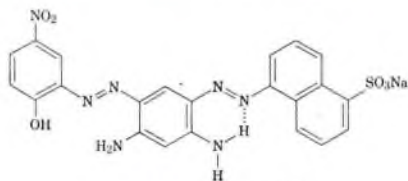


Chromotrope FB (35)

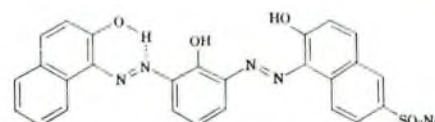
4. A hydroxyl group exists *peri* to another hydroxyl group as in dyes using 4,5-dihydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid (chromotropic acid) as a coupling component. Complex formation occurs between the *perihydroxyl* groups without oxidation.

5. Dyes with *o,o'*-hydroxyaminoazo or *o,o'*-hydroxycarboxyazo ligands are important for yellow shades; in such cases diazotized anthranilic acid is used advantageously with various coupling components. *o,o'*-Hydroxyaminoazo dyes are also employed for green and brown shades; for example, *Monochrome Brown BC* (36) (CI Mordant Brown 1; 20110), an unsymmetrical, primary disazo dye like Naphthol Blue Black B (62).

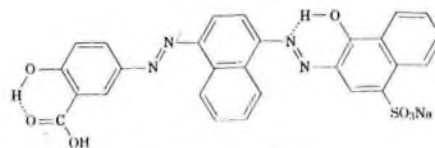
Disazo Mordant Dyes. Examples of disazo dyes illustrating categories 1 and 2 (above) are *Diamond Alizarin Black SN* (37) (CI Mordant Black 25; 21725) and a secondary disazo dye, *Diamond Black F* (38) (CI Mordant Black 5; 26695).



Monochrome Brown BC (36)



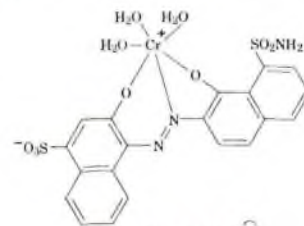
Diamond Alizarin Black SN (37)



Diamond Black F (38)

Dyeing Procedures Employing Mordant Dyes. In (1) the chrome-mordant or chrome-bottom method, the wool is mordanted by immersion in a bath containing about 3% of sodium dichromate and a small amount of, preferably, cream of tartar, or oxalic or formic acid, and by bringing to the boil; the chromate is reduced to the chromic state, which combines with the wool. The mordanted goods are rinsed and immersed in a dye bath containing 1-8% of acetic acid and are slowly brought to the boil. In (2) the afterchrome or topchrome method, wool, after being dyed with a mordant dye, is aftertreated in acid solution with a chromium compound, generally dichromate. (3) The metachrome or monochrome method, being a one-bath process, is simple and less expensive to use. Sodium chromate is added to the dye bath together with a salt of a strong acid and a weak base, such as ammonium sulfate, just before introduction of the fiber; mordanting and dyeing take place simultaneously. Recently it has been found that the suitability of dyes for the one-bath (metachrome) method diminishes as the number of solubilizing groups increases (24).

Premetalized Dyes. 1:1 Chromium complexes, well-known to the dyer as Palatine Fast (BASF) or Neolan (Ciba) dyes, although discovered in 1912, had little practical use as wool dyes until 1920, when it was found that an uncommonly low pH (approximately 2.0) (5) was necessary to obtain satisfactory level dyeing and normal development of fastness properties. A representative example is *Neolan Blue 2G* (39) (CI Acid Blue 158A; 15050).

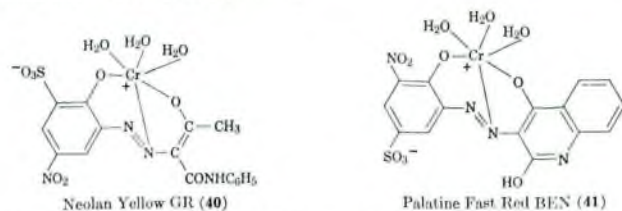


Neolan Blue 2G (39)



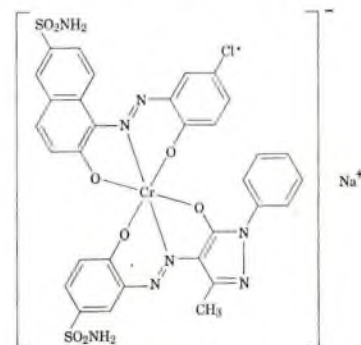
Archivo
Nacional
de Chile

As coupling components acetoacetanilides as well as 2,4-dihydroxyquinoline are used. As examples may be mentioned the chromium complexes *Neolan Yellow GR* (40) (CI Acid Yellow 99; 13900) (4-nitro-2-aminophenol-6-sulfonic acid \rightarrow acetoacetanilide) and *Palatine Fast Red BEN* (41) (CI Acid Red 214; 19355) (2-aminophenol-4,6-disulfonic acid \rightarrow 2,4-dihydroxyquinoline).



At the low pH values employed in the application of Neolan dyes, 2:1 complexes from sulfo-containing precursors, on the other hand, disproportionate into 1:1 complex and metal-free dye. At higher pH values these 2:1 complexes are stable but do not provide satisfactory leveling owing to their ionized substituents ($-\text{SO}_3^-$).

In 1949 Geigy introduced a basic modification of other 2:1 metal complexes, the Irgalan dyes (33). These have excellent leveling properties and washing fastness and are dyed at pH 5-7. Chemically, these dyes often are derived from *o,o'*-dihydroxyazo precursors without any substituents which are ionized in the 5-7 pH range (sulfo and carboxyl groups). Generally, however, representatives of this class bear nonionized, solvated groups in order to promote solubility in water (eg, alkylsulfonyl, sulfamyl, and acylamino groups). Irgalan Brown Violet DL (32) (CI Acid Violet 78) is an example involving methylsulfonyl solubilizing groups. So-called "mixed complexes" (42) (1 mole of dye A + 1 mole of dye B + 1 mole of metal ion) are very valuable for obtaining homogeneous browns (39). Both chromium and cobalt complexes exist, although the color of the latter types is shifted hypsochromically with respect to that of the former.

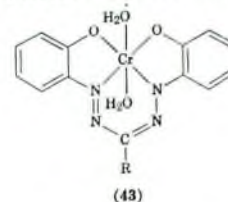


a reddish-brown 2:1 metal complex dye utilizing sulfamyl groups (42)

Analogous ranges of other manufacturers are in the market today as Capracyl (DuP), Cibalan (Ciba), Lanasyne (S), Ortolan (BASF), Isolane (FBy), Supralan (G), and other dyes.

The Neopalatine Fast dyes (BASF) are mixed complexes from one colored terdentate ligand and one colorless bidentate ligand, eg, salicylic acid (17).

Another class of metal complexes is formed by formacyl compounds (43) (30). Concerning the dyeing process the formacyl complexes are analogous to the neutral-dyeing 2:1 complexes. They are in the market as Formalan (CT) dyes.

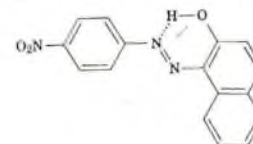


For leading references to the chemistry of metal complex azo dyes, see G. Schetty (21-23).

AZOIC DYES

Azoic dyes (known also as Ice colors and Ingrain colors) are water-insoluble azo pigments (free from solubilizing groups) formed on the fiber by reaction of a diazo component with a coupling component (a Naphthol AS compound, such as an aryldide of 3-hydroxy-2-naphthoic acid).

History. The idea of producing insoluble azo dyes on the fiber was first patented in 1880 by Read Holliday & Sons, Ltd., in England. They impregnated cotton cloth with an alkaline solution of 2-naphthol and then coupled it with diazotized 2-naphthylamine to produce a bluish-red dyed fiber. Various combinations were developed, among which *Paranitraniline Red* (44) (CI Pigment Red 1; 12070) became important due to its bright scarlet shade, low cost, and good fastness properties. The introduction in 1912 of the so-called Naphthol AS (so designated from "Anilid Säure," German for acid anilide), by Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, was an event of major



Paranitraniline Red (44)

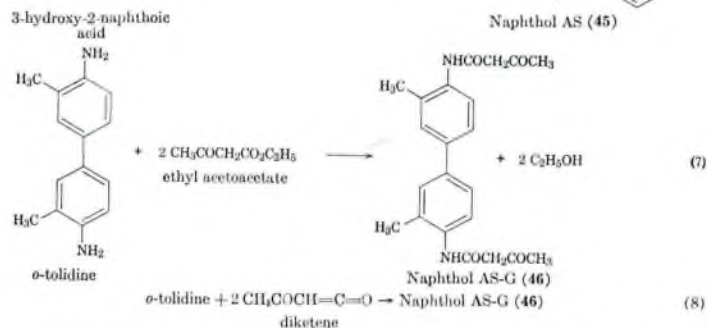
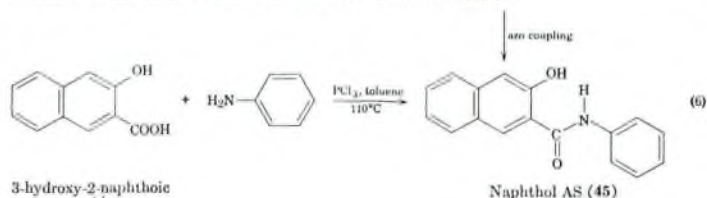
importance in the dyeing and printing industry. The discovery that 3-hydroxy-2-naphthoic acid arylides have greater substantivity for cotton than 2-naphthol, tremendously increased the range of bright and fast shades. It led to the introduction of an extensive line of (1) Naphthol AS derivatives, (2) Fast Color salts, (3) Rapid Fast dyes, and (4) the Rapidogen dyes, from diazoamino compounds.



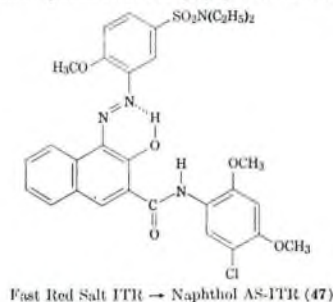
Archivo
Nacional
de Chile

Naphthol AS Coupling Components. Chemically, Naphthol AS components are the arylides of either *ortho*-hydroxyarylarboxylic acids or acylacetic acids; they are free of sulfo and carboxyl groups and have the common property of forming salts with bases. These salts dissolve in water to give colloidal solutions, which couple with diazo components to form colored pigments. The whole class derives from the anilide of 3-hydroxy-2-naphthoic acid, Naphthol AS (45) (CI Azoic Coupling Component 2; 37505).

Naphthols of the *o*-hydroxyarylarboxylic acid type are manufactured almost exclusively according to equation 6. In the production of arylides of acetoacetic acid, two methods are employed, as illustrated by equations 7 and 8.

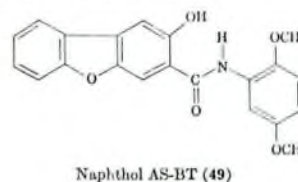
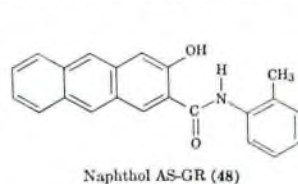


A highlight of the development in the Naphthol AS series was the combination of *Fast Red Salt ITR* with *Naphthol AS-ITR* (47) (CI Azoic Coupling Component 12;

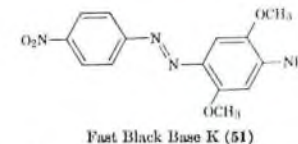
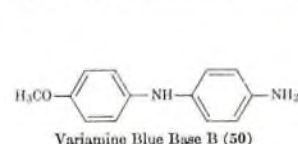


37550), which gives a red pigment with the fastness properties of the classical Turkey red.

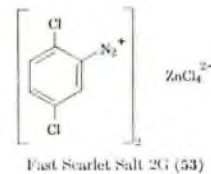
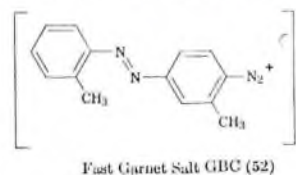
With arylides of 3-hydroxy-2-naphthoic acid *orange, red, and bordeaux* shades are usually obtained, but it is possible to obtain other colors as well. Thus, (a) *brown, black, and bluish-green* shades are obtained by replacing the naphthalene skeleton in naphthols by carbazole, anthracene, dibenzofuran, and other ring systems. As examples are shown *Naphthol AS-GR* (48) (CI Azoic Coupling Component 36; 37585) and *Naphthol AS-BT* (49) (CI Azoic Coupling Component 16; 37605).



For (b) *yellow* shades, acetoacetanilides with affinity to cellulose are used (eg, *Naphthol AS-G* (46) (CI Azoic Coupling Component 5; 37610)). (c) Deeper shades of *violet, brown, blue, and black* mostly require special diazonium components, such as derivatives of *p*-phenylenediamine (see *Variamine Blue Base B* (50) (CI Azoic Diazo Component 35; 37255)) or of aminoazobenzenes (see *Fast Black Base K* (51) (CI Azoic Diazo Component 38; 37190)).

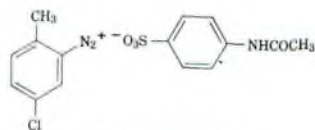


Fast Color Salts. In order to simplify the work of the dyer, diazonium salts in the form of stable dry powders were introduced, under the name of Fast Color salts. When dissolved in water they react like ordinary diazo compounds. These diazonium salts derived from amines free from solubilizing groups, are prepared by the usual method and salting out from the solutions, as the sulfates, eg, (52) (CI Azoic Diazo Component 4; 37210); the metallic double salts, such as zinc chloride double salt (53) (CI Azoic Diazo Component 3; 31010); or as the aromatic sulfonate (54) (CI Azoic Diazo Component 32; 37090). The isolated diazonium salt is sold in admixture with anhydrous salts, such as sodium sulfate or magnesium sulfate.





Archivo
Nacional
de Chile



Fast Red Salt KB (54)

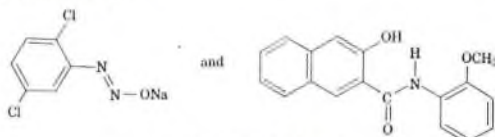
Among the amines most commonly used are diaminidine, for blue; 3-nitro-*p*-anisidine, for bordeaux; *m*-chloroaniline, for orange; *p*-nitroaniline, and 4-chloro-*o*-toluidine, for red; 4-nitro-*o*-anisidine, 4-nitro-*o*-toluidine, and 2,5-dichloroaniline, for scarlet; and *o*-chloroaniline, for yellow.

Applications of Naphthol AS Compounds and Fast Color Salts. For dyeing, the Naphthol AS is dissolved in water with base and diluted to the proper concentration. The cloth is passed through the solution and squeezed. The degree of squeezing together with the concentration of the Naphthol AS determines the depth of the final color. After impregnation, the material which may or may not be dried, is passed into a cold solution of a Fast Color salt or diazotized amine, where practically instantaneous coupling takes place and the insoluble dye is formed on the material. After coupling the material is passed through squeeze rolls, washed with cold water to remove all unreacted diazo compound, and washed in boiling soap solution to develop the true shade and improve fastness.

For printing, the Naphthol and the Fast Color salts are coupled as for dyeing, but by different mechanical means. In one important method the cloth is naphtholated as for dyeing. The material is then dried and passed through the printing machine. To obtain multicolor prints, each roller of the printing machine prints a paste containing a different Fast Color salt. The cloth is dried again, aged in either neutral or acid steam, washed, soaped to remove the uncombined Naphthol AS from the unprinted part of the material, and dried, leaving a colored print on a white background.

In order to eliminate the expensive naphtholating and drying operations some further important developments were introduced by Griesheim under the names of Rapid Fast, Rapidazol, and Rapidogen combinations (mixtures of substantive coupling components with antidiazotates, diazosulfonates, and diazoamino compounds, respectively).

Rapid Fast Dyes. These dyes are basic mixtures of a Naphthol AS and a diazo compound stabilized (so that coupling in paste or powder form does not occur on storage) as an antidiazotate, for example, *Rapid Fast Scarlet 11H* (55), which is produced by treating 2,5-dichloro-1-diazobenzene with base and mixing with Naphthol AS-OL (CI Azoic Coupling Component 20; 37530). The range of shades with such combinations is limited owing to the difficulty of producing more than a few antidiazotates having good stability.



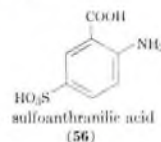
Rapid Fast Scarlet 11H (55)

The most important diazotates used are derived from 3-nitro-*p*-toluidine, diaminidine, 4-chloro-*o*-anisidine, 4-chloro-2-nitroaniline, *p*-nitroaniline, 2,5-dichloroaniline, and 4-chloro-*o*-toluidine.

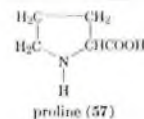
Rapid Fast dyes are sold in the form of a powder, paste, or solution and, when mixed with starch or gum paste, can be used according to standard printing practices. The printed goods are coupled or developed by steaming and treating with acetic acid solution or acetic acid vapors. Coupling takes place in a few minutes. The material is washed, soaped, and finished.

Dyes from Diazoamino Compounds. These dyes likewise are stabilized so that they do not couple in alkaline solution; they are also sold as combinations and applied in the same manner as Rapid Fast dyes. The diazonium compound in this important group is stabilized as a water-soluble diazoamino or diazoimino compound susceptible to quick regeneration of reactive diazonium compound in weakly acidic solutions.

Among the most important amines used to form the diazoamino and -imino compounds are sarcosine ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$), *N*-methyltaurine ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), and sulfoanthranilic acid (56) (34). U.S. patents include compounds made with *N*-methylglucamine ($\text{CH}_2\text{NHCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$) (36), guanylurea-*N*-sulfonic acid ($\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NHCONHSO}_3\text{H}$), and heterocyclic amines (37), eg proline (57).

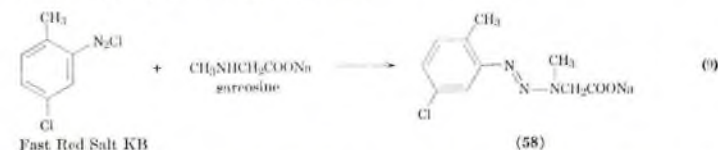


(56)



proline (57)

In order to form the diazoamino and diazoimino compounds, a suitable primary aromatic amine, free from solubilizing groups, is diazotized in the usual manner and treated with an equimolar amount of a stabilizing amine (containing at least one water-solubilizing group), according to equation 9.



Fast Red Salt KB

(58)

Mixed with Naphthol AS-PH (CI Azoic Coupling Component 14; 37558) as the coupling component, and properly standardized, the diazoimino compound (58) prepared from Fast Red Salt KB (CI Azoic Diazo Component 32; 37090) is sold as *Rapidogen Scarlet IR* (FBy). On printing and developing in an acid ager, the diazonium compound is regenerated and coupling takes place immediately to form a pigment having excellent fastness properties.

Rapidogen combinations require acid conditions in color development and therefore cannot be used in the same pattern with vat dyes, since the acid liberates sulfur dioxide and formaldehyde from the reducing agents, resulting in chemical attack on the azo pigment. This problem has been solved in recent times by the discovery of the



Archivo
Nacional
de Chile

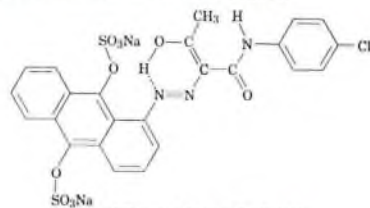
Rapidogen N (38), Neutrogen (32) and Cibacutren dyes. All these can be developed fully on the fiber under neutral conditions through the action of steam alone. In the same way the Itapidazol dyes (mixtures of sulfonates of diazotized aminodiphenylamines with azoic coupling components (35) are developed on the fiber.

By variation of the Naphthols and the bases described in the *Colour Index*, azoic dyes result with a full range of shades including now even bright greens, eg, Naphthol AS-FGGR (FBy). For further information on azoic dyes see (1).

VATTABLE AZO DYES

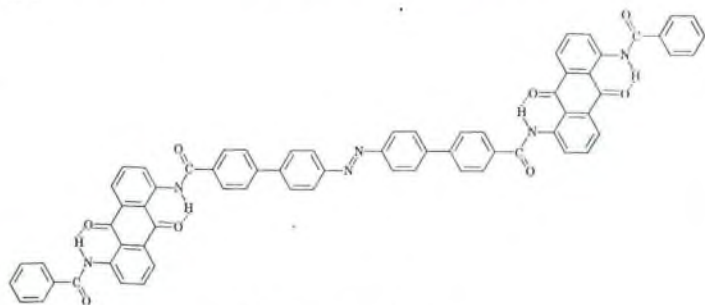
A small number of azo compounds may be used as vat dyes. This may be contrary to expectation since azo groups are generally reduced by sodium dithionite in basic media, yielding the two corresponding amines. Two subclasses having reduction-resistant azo groups may be distinguished, as follows:

(a) Dyes formed from aminoanthraquinones as the diazo component and acetoacetanilides or 3-hydroxy-2-naphthoic acid derivatives as coupling components, are employed as sulfuric acid esters (Indigosol) of the leuco compounds. A typical example is *Anthrasol Printing Yellow I 3G* (59) (CI Solubilized Vat Yellow 8; 60605). Such dyes enrich the yellow and red hues in the vat dye range.



Anthrasol Printing Yellow I 3G (59)

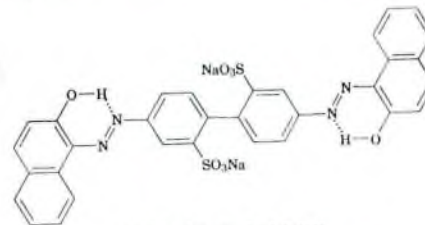
(b) The azo group can occur as a link between two anthraquinone moieties. Azo-benzene or azodiphenyl groups as bridges may be used as in *Indanthren Yellow GGF* (60) (CI Vat Yellow 10; 65430), which is prepared from azodiphenyl-4,4'-dicarboxylic acid.



Indanthren Yellow GGF (60)

ACID DIS- AND POLYAZO DYES

In the case of direct azo cotton dyes, anionic groups, usually sulfo, function only to solubilize the dye. However, acid azo dyes for wool embody sulfo groups not only as solubilizing groups, but also to enable coulombic attraction to the wool fiber which exists in the acid dye bath as a cation $\text{HOOC}-\text{W}-\text{NH}_3^+$. Various steric configurations or specifications have little effect on the substantivity of wool dyes; eg, *Acid Anthracene Red G* (61) (CI Acid Red 97; 22890) cannot be planar due to the 2,2'-disulfodiphenyl bridging group but, on the other hand, the long, linear, planar molecular specification for direct cotton dyes is decisive. Congo Red (19) exhibits such a long, linear, planar configuration.



Acid Anthracene Red G (61)

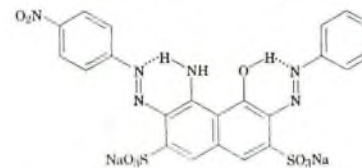
Thus, Acid Anthracene Red G, due to its nonplanarity, does not significantly dye cotton. These principles may be utilized to selectively dye the wool vs the cotton, or vice versa, in cotton/wool fabrics.

For Wool. It is difficult to obtain navy blues, greens, and blacks on wool by the use of acid monoazo dyes. Thus, the dyer must turn to dis- and polyazo dyes which produce violet, navy blue, and black hues. But for bright blues and greens sulfonated triphenylmethane and anthraquinone dyes must be employed.

Compounds with three or more azo groups have little importance in wool dyeing, because of their poor leveling properties.

Among the primary disazo dyes, resorcinol and *m*-phenylenediamine compounds may be mentioned. They are used as inexpensive colorants in leather dyeing, for example, Resorcine Dark Brown (21) (CI Acid Orange 24; 20170).

Most important are disazo dyes derived from H acid; *Naphthol Blue Black B* (62) (CI Acid Black 1; 20170) is still produced in large amounts.



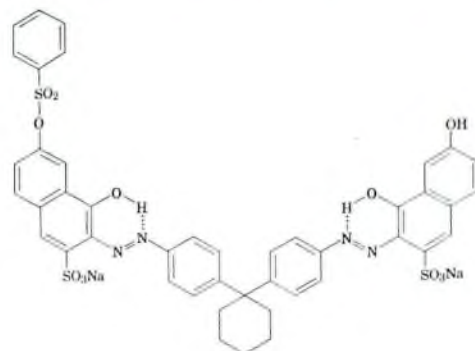
Naphthol Blue Black B (62)

More recent developments in acid dyes for wool have applied the planarity-substantivity relationship; 4,4'-diaminodiphenylmethane derivatives as middle com-



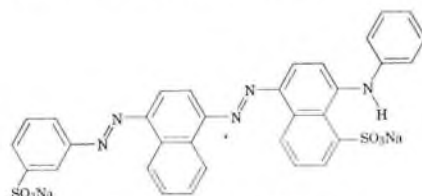
Archivo
Nacional
de Chile

ponents prevent coplanarity and thus reserve cellulosic fibers while dyeing wool. *Supranol Red BR* (63) (CI Acid Red 163; 24790) exhibits a cyclohexyl group which prevents coplanarity and, thus, cellulose substantivity. Simultaneously it sterically inhibits resonance over the whole molecule and so acts as an insulating group. As a result, the color of the dye is essentially the same as that of either of the two nearly identical half-structures.



Supranol Red BR (63)

Secondary disazo dyes are important in obtaining navy blues, for example, *Sulphon Cyanine 5R Extra* (64) (CI Acid Blue 113; 26360).

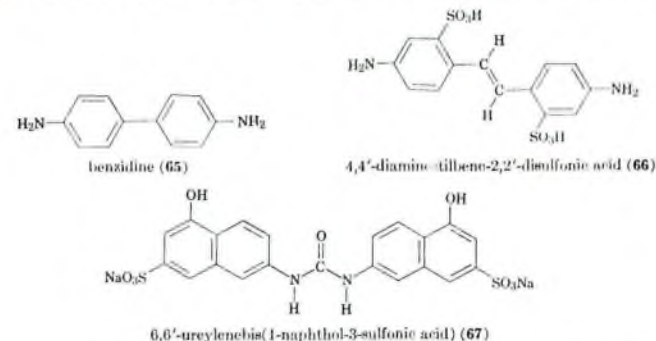


Sulphon Cyanine 5R Extra (64)

For Cellulosic Fibers. These acid dis- and polyazo dyes are often termed direct, direct cotton, or substantive dyes, the terminology being derived from their dyeing properties. Originally, cotton dyeing required the use of a mordant—tannic acid + tartar emetic—which was applied as a pretreatment and promoted the sorption of basic dyes. However, the advent of Congo Red (19), the first direct cotton dye, dispensed with the need for a mordant, and thus gave rise to the concept of dyes which could be *directly* applied to cotton. Subsequently, other dye classes were discovered which could also be applied *directly* although they were never named "direct," eg, leuco derivatives of vat and sulfur dyes, and the components of azoic dyes. "Substantive" is synonymous with "direct" in that both terms indicate the property of

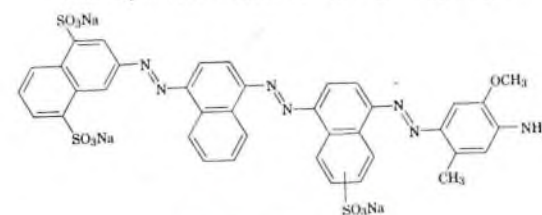
compounds that permits them to be selectively adsorbed from solution under specific conditions of dyeing.

History. Before the discovery of Congo Red by Böttiger in 1884, only mordanted cotton could be dyed. Congo Red (19), which is made readily from diazotized benzidine and naphthionic acid, was the precursor of a most important line of dyes, including all shades, derived from benzidine (65) and its homologs. In 1886 Bender discovered Chrysofenine (71), and thereby introduced a new series based on 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid (66) as a tetrazo component. The shades are



chiefly yellow to orange. Shortly thereafter another group of substantive dyes derived from urea was introduced. Of chief importance is the urea derivative (67) of J acid (6-amino-1-naphthol-3-sulfonic acid), which gives shades ranging from orange to red.

With the discovery of *Naphthogene Blue RR* (68) (CI Direct Blue 126; 34010) another series of substantive dyes was produced, based on the presence in the molecule of a chain of azo groupings of the types



Naphthogene Blue RR (68)

where D and D' are diazo components, M and M' are coupling components capable of further diazotization, and C is a coupling component. The arrows indicate the

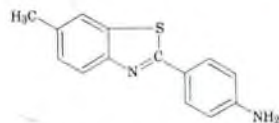


Archivo
Nacional
de Chile

direction of the reaction. Colors of the above dyes may vary through a wide range of shades, being chiefly yellowish green, blue, and black. For a general survey of the development of substantive dyes for cotton see H. E. Woodward (29).

Four characteristic structural units may be mentioned which are usually components of substantive azo dyes for cotton, as follows:

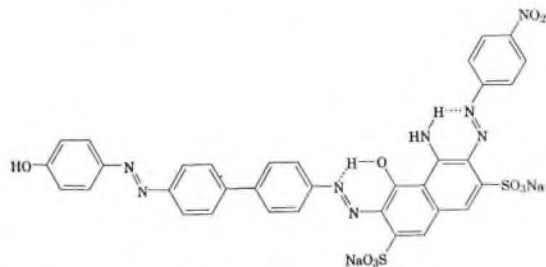
1. Units of dehydrothio-*p*-toluidine (69) or its derivatives.
2. 4,4'-Disazodiphenyl groups from tetrazotized benzidines.
3. Dis- and polyazo dyes based on 6-amino-1-naphthol-3-sulfonic acid (J acid) and its derivatives.
4. Trisazo dyes not necessarily possessing any of the above configurations.

dehydrothio-*p*-toluidine (69)

The dyeing procedure for applying direct dyes is as follows: Two to 5% of dye, calculated on the weight of the material to be dyed, is dissolved in water and diluted to the desired concentration. About 20% of Glauber's salt or sodium chloride is added. The cotton is immersed in the bath and held under constant agitation at or near the boiling temperature for about 45-60 minutes; it is then withdrawn, rinsed, and dried.

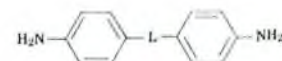
A large group of substantive dyes is based on Congo Red (19). Tetrazotized benzidines can be coupled unsymmetrically because the reactivity of the second diazonium group is strongly decreased after the first has coupled. Diamine Fast Red F (20) (CI Direct Red 1; 22310) is an example.

Tris- and tetrakisazo dyes may be obtained by coupling tetrazotized benzidines with one mole of monoazo dye and one mole of a coupling component containing an azo group, eg, *Diamine Green B* (70) (CI Direct Green 6; 30295); or with two moles of the same monoazo dye; or with one mole each of two different monoazo dyes.



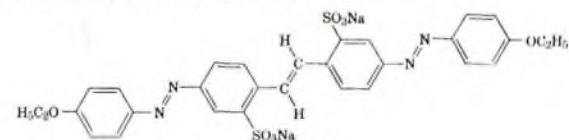
Diamine Green B (70)

Another group of diamines may be tetrazotized and coupled to yield dyes substantive to cotton; these may be considered as benzidine derivatives. Representative dyes have the structure



where L is —NHCONH—, —NHCO—, —CH=CH—, etc.

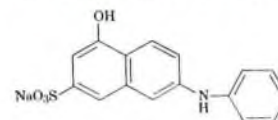
Such linking groups must promote coplanarity of the diamine, and thus of the resultant dye, in order to allow selective adsorption by cotton. A classic example of the ethylene link is found in *Chrysophenine G* (71) (CI Direct Yellow 12; 24895), which may also be represented as a stilbene derivative.



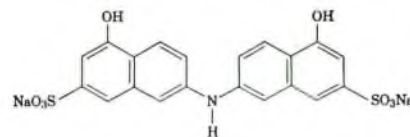
Chrysophenine G (71)

Apparently the presence of two sulfonic acid groups in ortho position to the ethylenic link does not hinder coplanarity sufficiently to affect substantivity on cotton. On coupling of two moles of phenol with the tetrazotized diamine, a yellow dye results which is ethylated to give *Chrysophenine G*. This measure is necessary to give alkali fastness due to the acid-base equilibrium which is an important feature of the intermediate dye (Brilliant Yellow).

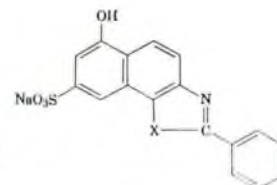
A large number of direct dyes is based on J acid (6-amino-1-naphthol-3-sulfonic acid). Coupling in basic media takes place in the 6 position. Besides J acid the following important derivatives may be mentioned: *N*-aryl J acids, mainly *N*-phenyl J acid (72); carbonyl J acid (Scarlet acid; 6,6'-ureylenebis(1-naphthol-3-sulfonic



(72)



(73)

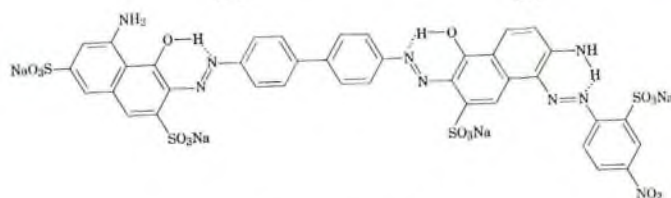
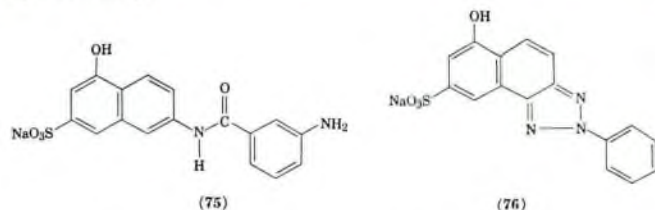


(74)



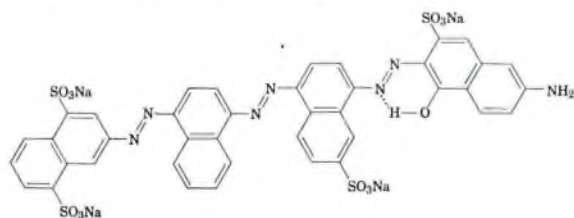
Archivo
Nacional
de Chile

acid) (67); J acid imide (di-J acid) (73); J acid imidazole or thiazole (X = NH or S) (74); N-royl J acids, mainly N-benzoyl and m- and p-aminobenzoyl J acids (75), the aminophenyl group of which may be either acylated or, in a further step, diazotized and coupled; J acid triazole (76). *Triazol Dark Blue B* (77) (CI Direct Blue 43; 30205) is a J acid dye.



Triazol Dark Blue B (77)

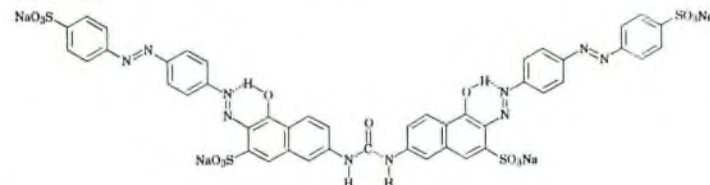
Secondary trisazo dyes often involve an aminobenzenesulfonic acid as starting component, 1-naphthylamine or its 6- or 7-sulfonic acid (6- or 7-Cleve's acid) as middle component, and a derivative of J acid as end component. Such a dye is *Sirius Supra Blue BRR* (78) (CI Direct Blue 71; 34140; 2-naphthylamine-4,8-disulfonic acid $\xrightarrow{1}$ 1-naphthylamine $\xrightarrow{2}$ 1-naphthylamine-7-sulfonic acid $\xrightarrow{3}$ J acid).



Sirius Supra Blue BRR (78)

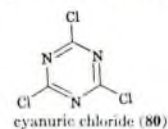
It is very difficult to obtain pure secondary tetrakisazo dyes by successive diazotization and coupling, because complete and uniform coupling becomes more and more difficult with an increasing number of azo groups. Therefore, polyazo dyes of commerce include large amounts (up to 50%) of functionless isomers or decomposition products of diazonium intermediates.

On the other hand, tetrakisazo dyes obtained by combining two equivalents of diazotized aminomonoazo compound with a bifunctional coupling component are of better purity. An example of such a dye is *Solantine Red SBLN* (79) (CI Direct Red 80; 35780).



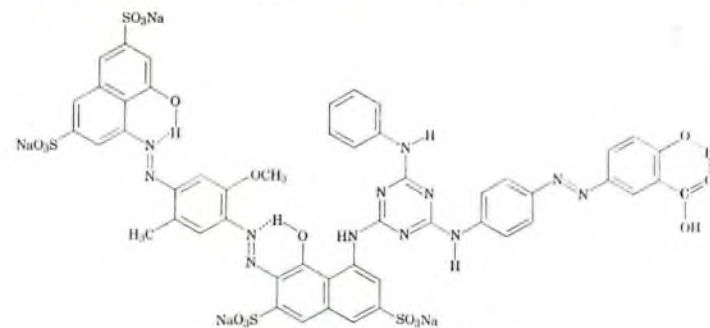
Solantine Red SBLN (79)

The same dye may be obtained by reaction of the aminodisazo half-structure with phosgene. Another bridging reagent of great importance is cyanuric chloride (80). In contrast to the reactivity of the two chloride atoms of phosgene, the reactivity of the different chloride atoms of cyanuric chloride is not equal.



cyanuric chloride (80)

Here also it is possible to combine different amino compounds. By use of this method, brilliant green direct dyes with improved lightfastness are obtained. Brilliance results from the intramolecular combination of a yellow and a blue component by the triazinyl group, which so efficiently insulates the two different chromophoric systems from resonance interaction that no dulling occurs. The classic example is *Chlorantine Fast Green BLL* (81) (CI Direct Green 26; 34045).



Chlorantine Fast Green BLL (81)

Anthraquinone derivatives may also be used as blue components.



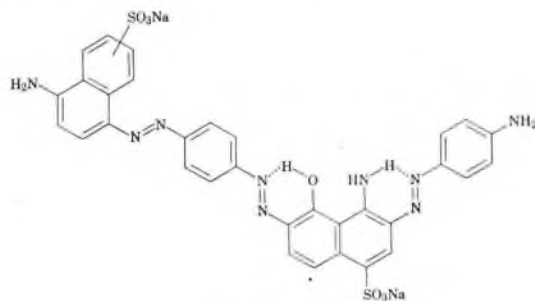
Archivo
Nacional
de Chile

AFTERTREATED DIRECT DYES

As a rule the purpose of the aftertreatment is to modify the dye molecule on the fiber so that its water solubility is decreased and the washfastness thereby increased.

Aftertreated by Diazotization and Coupling (generally identified by the trade name "Diazo"). Developed dyes are essentially direct dyes containing one or more free amino groups meta or para to the azo group. After application on the fiber by the procedure described above, these dyes are capable of further diazotization and coupling; 2-naphthol, *m*-phenylenediamine, *m*-toluylenediamine (2,4-toluyenediamine), and 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone are the customary developers. The shades generally are more bathochromic and the dyeings have improved wetfastness properties.

In the course of the aftertreatment, the dyed material is immersed in a cold bath containing 5% of sulfuric acid (or hydrochloric acid), based on the weight of the material, and 3% of sodium nitrite. After 20 minutes the material is removed, rinsed, and put into a bath containing 1.5% of 2-naphthol or other developer dissolved in water with a slight amount of base. After coupling (approx 20 min) the material is withdrawn, rinsed, and dried. An example of this type of direct dye, *Zambesi Black V* (82) (CI Direct Black 78; 30015) (Agfa) is coupled ("developed") on the fiber with 2-naphthol.



Zambesi Black V (82)

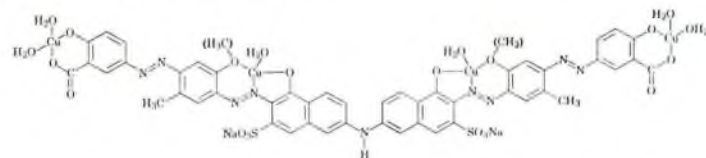
Aftertreated with Formaldehyde or with a Diazo Component. Certain direct dyes have positions in their molecules capable of further coupling with a diazo compound or capable of forming less soluble compounds when treated with formaldehyde. These dyes generally have resorcinol or *m*-phenylenediamine and their derivatives as end components. Such aftertreatment produces a bathochromic effect together with a general improvement in wetfastness properties.

For diazo aftertreatment, the dyed material is rinsed and put into a bath containing 2-4% (on weight of material) diazotized *p*-nitroaniline buffered with approximately 0.2% acetic acid and approximately 0.1% sodium acetate. The bath should be neutral to Congo Red paper. After a suitable time (15-20 min) in the bath, the material is withdrawn, rinsed, and dried.

Formaldehyde aftertreatment may be carried out after dyeing in the dyebath (one-step method) or as an added step (two-step method). In the one-step method, cotton material is dyed in a dyebath containing 2% dye and 20% salt (based on weight of material) for 45 minutes at the boil. The bath is allowed to cool and 2% formaldehyde is added. The bath is maintained for 30 minutes at 60°C, after which the material is withdrawn, rinsed, and dried. In the more usual two-step method, the dyed material is withdrawn from the dyebath, rinsed, and immersed in a cold, aqueous acetic acid bath containing formaldehyde.

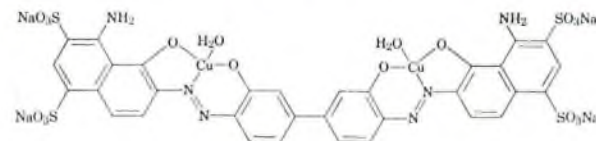
Direct dyes aftertreated with cationic auxiliaries have improved wetfastness. Here less soluble salts are formed on the fiber (6).

Aftertreated with Metal Salts. As previously discussed, certain groupings (*o,o'*-dihydroxyazo, *o*-hydroxy-*o'*-carboxyazo, etc) in the dye molecules can react with metal ions to form less soluble coordination complexes with improved lightfastness, and sometimes improved washfastness, depending on conditions of metalization. A number of such dyes involve *o*-hydroxy-*o'*-methoxyazo configurations, since these are more convenient to manufacture than the *o,o'*-dihydroxyazo analogs. During metalization the methyl group is cleaved, generating an *o,o'*-dihydroxyazo ligand which complexes with copper(II) as usual. While chromium(III) is the predominant ion used for metalization of mordant wool dyes, copper is mainly used for direct dyes, forming 1:1 complexes. *Coprantine Blue RRL* (CI Direct Blue 162; 35770) is representative. It is applied to cellulosic fibers by the ordinary direct dyeing procedure, but aftertreatment with copper(II) ion follows so that the complex (83) is first formed after sorption of the dye onto the fiber.



copper complex of Coprantine Blue RRL formed in situ on the fiber (83)

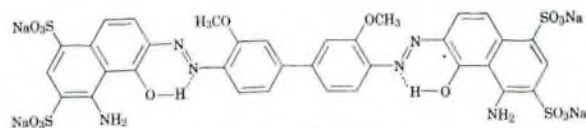
1:1 Copper complexes of direct dyes may also be prepared *in substance*, i.e., by the dye manufacturer. Such dyes are applied by the dyer just as the ordinary unmatalized direct dyes are but, as would be expected, their solubility is often marginal. *Direct Sky Blue FFM* (84) is produced in substance from the well-known *Sky Blue FF* (*Chlorazol Sky Blue FF*, or *Chicago Blue 6B*) (85) (CI Direct Blue 1; 24410), which might alternatively be employed as an aftercopperable direct dye.



Direct Sky Blue FFM (84)

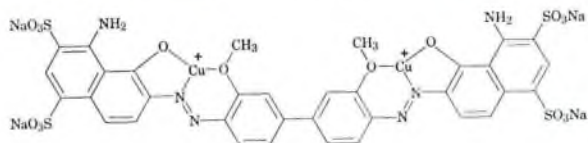


Archivo
Nacional
de Chile



Chlorazol Sky Blue FF (85)

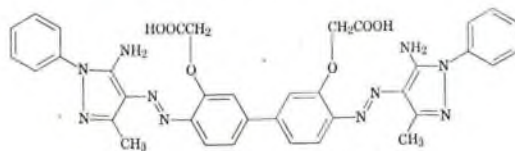
Chlorazol Sky Blue FF is interesting in that it may even be dyed as a direct dye without aftercoppering since its *o*-hydroxy-*o'*-methoxyazo ligand is not sensitive to base, and thus has relatively good alkalifastness. But aftercopperable dyes with *o,o'*-dihydroxyazo ligands *must* be metalized; the pK_A of the first hydroxy group is in the region where its ionization would be strongly affected by the pH changes of textile processing and washing and this would show itself in strong changes in hue. Nevertheless, it should be noted that coppering of Chlorazol Sky Blue FF strongly improves its lightfastness. Generally, however, the coppering of *o*-hydroxy-*o'*-methoxyazo ligands on the fiber is difficult, and the resultant loss of improvement in lightfastness on mild soaping might allow postulation of the less stable copper complex (85a) of



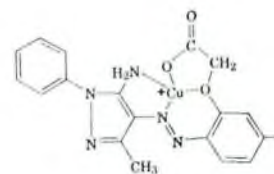
(86)

Sky Blue FF where demethylation has not occurred. For this reason, dyes with *o*-hydroxy-*o'*-methoxyazo moieties are more important for the preparation of 1:1 copper complexes in substance. In either complex, ie (84) or (86), coordination of metal ions with the azo group may be supposed to stabilize the dye to photochemical attack, since metalized dyes in which azo groups are present but not acting as ligands, eg Alizarine Yellow GG (28), are not stabilized to such degradation.

Several dyes of the Benzo Fast Copper series are singular in possessing terdentate ligands—all four coordination positions of copper are thus occupied by the dye, a condition which should lead to increased complex stability (chelate effect). *Benzo Fast Copper Red GGL* (87) (CI Direct Red 180; 24565) exhibits this structure, being based on 4,4'-diaminodiphenyl-3,3'-bisglycollic acid. One part of its copper complex may probably be demonstrated by formula (88).



Benzo Fast Copper Red GGL (87)



(88)

The use of various copper complexes, eg, sodium cupric tartrate Coprantine Salt allows aftertreatment simultaneous with dyeing from the same bath, or at least aftertreatment from the incompletely exhausted dyebath, without precipitation of the less soluble copper complex in the bath. This may not be possible if copper(II) sulfate is used.

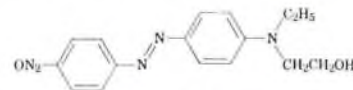
For a discussion of copper azo lakes see references 7,7a,10.

DISPERSE AZO DYES

Disperse dyes are colored organic compounds which are only very slightly soluble in water and, therefore, dyeing is carried out with an aqueous dispersion. Recent investigations have shown that the dyes are absorbed by the fiber from solution (4).

Originally technical disperse dyes were introduced for the dyeing of cellulose acetate, but today they are also used for polyesters, polyamides, and other synthetic fibers, as well as plastics. Such applications have been discussed recently (28).

This class includes dyes of the anthraquinone, azomethine, and azo series, the latter being mainly yellow, orange, and red derivatives of azobenzene, although azo blues are commercially available. In contrast to the acid monoazo dyes, derivatives of benzene rather than of naphthalene are of the greatest importance as coupling components. Among these components mono- and dialkylanilines (especially β -hydroxy- and β -methoxy-*N*-ethylaniline) must be mentioned. Nitrodiazobenzenes are widely used as diazo components. A typical example is *Celliton Scarlet B* (89) (CI Disperse Red 1; 11110).



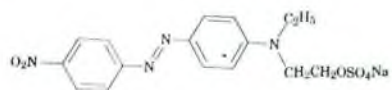
Celliton Scarlet B (89)

During application dyes are generally brought into solution, and therefore the physical form of the solid dye is not of great importance. Exceptions are the disperse dyes and the vat dyes, which are applied more satisfactorily when used in a very finely divided form which disperses readily in water and, in the case of the vat dyes, is readily reduced. Thus, disperse dyes contain large amounts of dispersing agents to produce homogeneous dispersions.

Reproducible dyeings may also be obtained by using an interesting modification of disperse dyes, ie, temporarily solubilized disperse monoazo dyes which usually contain acid ester groupings. A typical example is *Solacet Fast Scarlet B* (90) (CI Acid Red 53; 13055). It is not known to what degree the ester group is hydrolyzed on dyeing.



Archivo
Nacional
de Chile

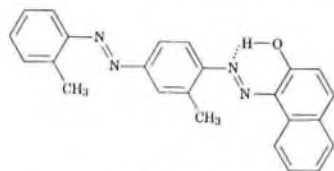


Solacet Fast Scarlet B (90)

Aminomonoazo disperse dyes may be diazotized and coupled on the fiber. An important dye for blacks on acetate, triacetate, nylon, and polyester fibers is 4-amino-2-phenylazo-4- α -naphthylamine (CI Disperse Black 1; 11365), which is diazotized and developed on the fiber with 2-hydroxy-3-naphthoic acid.

Chemically the oil- and spirit-soluble azo dyes also belong to the same class as the disperse dyes.

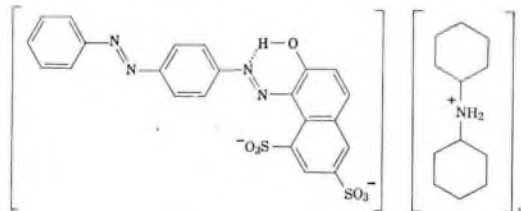
Oil-soluble azo dyes do not contain water-solubilizing groups and hence are insoluble in aqueous media but are soluble in oils, fats, waxes, etc. Generally, yellow, orange, red, and brown oil colors are azo compounds. Blacks are usually nigrosines and indulines (see Azine dyes). An example is *Oil Red (91)* (CI Solvent Red 24; 26105). Dyes of this type are employed in coloring hydrocarbons, waxes, oils, gasoline, candles, and the like.



Oil Red (91)

Substitution by chloro, nitro, and similar groups results in an increase in molecular weight and in fastness to sublimation but a decrease in oil solubility.

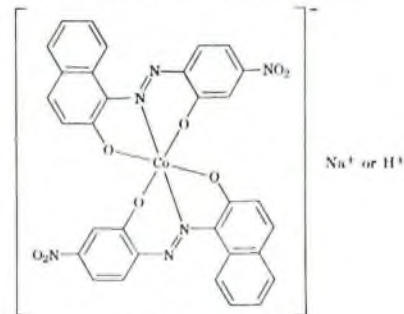
Spirit-soluble azo dyes are soluble in polar solvents, such as alcohol and acetone, and find application in coloring lacquers, plastics, printing inks, and ball-point-pen inks. Two specific subclasses may be distinguished, the more important one being that of salts of comparatively complex organic amines and azo dyes bearing sulfo groups. Mono- and dicyclohexylamine, isoamylamine, and arylguanidines, discovered by Rose (40), often serve as the amine, while the anionic component is usually chosen from acid wool azo ranges. For example, *Zapon Fast Scarlet CG (92)* (CI



Zapon Fast Scarlet CG (92)

Solvent Red 30; 27201) is the dicyclohexylamine salt of Crocein Scarlet N (CI Acid Red 73; 27200).

The second subclass includes 2:1 metal complexes of *o,o'*-dihydroxyazo moieties which generally have neither sulfo nor other strongly hydrated groups such as are characteristic of the 2:1 metal complex wool dyes (p. 888). Thus, their solubility in esters, ketones, and alcohols is relatively increased. *Zapon Fast Violet BE (93)* (CI Solvent Violet 1; 12196) is characteristic of this type of dye.



Zapon Fast Violet BE (93)

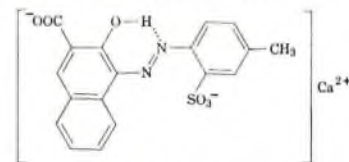
AZO PIGMENTS

In addition to textile applications, pigments find extensive use in nontextile fields, such as plastics, which are expanding steadily. Furthermore, the use of pigments is increasing in the textile field through the mass coloration of man-made fibers and through textile printing. Thus, organic pigments have achieved a significant position among organic colorants.

A pigment is insoluble in the medium in which it is used. Furthermore, its physical properties are of great significance and the coloring process does not involve solution.

In the series of azo pigments we may distinguish between (1) metal toners; (2) metal chelates; and (3) metal-free azo pigments.

The first man-made organic pigments were used to shade or tone the weaker colorants and therefore are called "toners." Metal toners normally include at least one sulfonic acid group and often a carboxylic acid group, "laked" with a heavy metal, eg, *Lithol Rubine BK (94)* (CI Pigment Red 57; 15850).



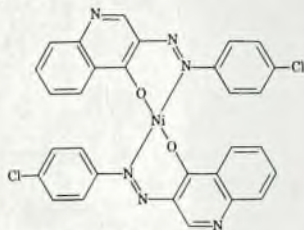
Lithol Rubine BK (94)



Archivo
Nacional
de Chile

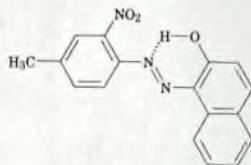
Toners from 6-chlorometanilic acid, 6-amino-4-chloro-*m*-toluenesulfonic acid, and 6-amino-*m*-toluenesulfonic acid have improved fastness properties. They find use in paints, inks, and plastics.

Metal chelation is also a means of insolubilizing organic molecules. For example, *Lithosol Fast Yellow 3 GD* (95) (Nickel Yellow) (CI Pigment Green 10; 12775) contains metal in the molecule.



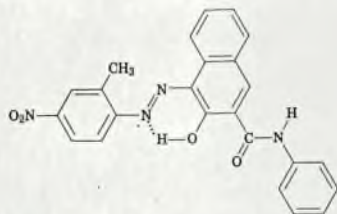
Lithosol Fast Yellow 3 GD (95)

Metal-free Azo Pigments. It is striking that in this class of azo dyes the simplest derivatives of 2-naphthol, such as *Hansa Red B* (96) (CI Pigment Red 3; 12120) and *Para Red*, both known since 1905, are still of the greatest importance.



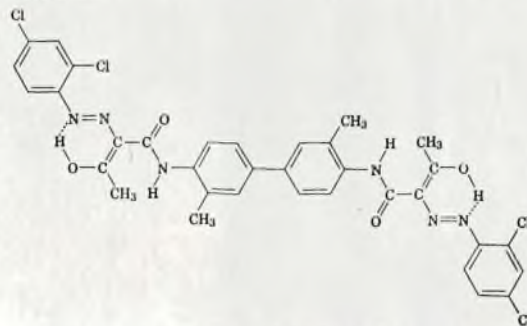
Hansa Red B (96)

Because these pigments are organophilic in character they tend to bleed in resins and solvents. Increasing the molecular weight often reduces this tendency. For this reason I. G. Farbenindustrie introduced a range of pigments based on Naphthol AS as coupling component, for example, *Permanent Bordeaux FRR Extra* (97) (CI Pigment Red 12; 12385).

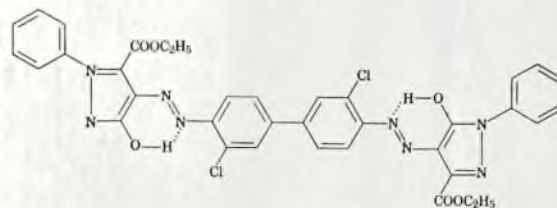


Permanent Bordeaux FRR Extra (97)

In the same way acetoacetanilides and pyrazolones can be used as coupling components, eg, *Permanent Yellow NGG* (98) (CI Pigment Yellow 16; 20040) and *Vulcan Fast Red B* (99) (CI Pigment Red 38; 21120). It is interesting to note that larger molecules can be formed in the pigment series by using a benzidine derivative as middle component.

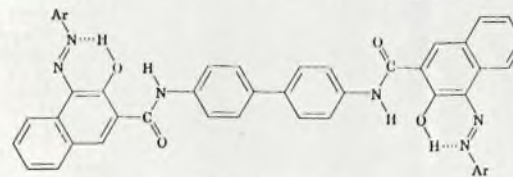


Permanent Yellow NGG (98)



Vulcan Fast Red B (99)

Carbonyl chlorides of azo dyes have lately achieved considerable importance in the preparation of pigments. The range of *Cromophthal* pigments (Ciba) is selected from compounds made from such chlorides and diamines, eg, (100), where Ar equals



Cromophthal dye (100)

aryl residues (31). These colors find wide use in the coloring of car bodies. For a survey of organic pigments, see Smith (26).



Archivo
Nacional
de Chile

Bibliography

1. D. A. W. Adams, *J. Soc. Dyers Colourists* **67**, 223 (1951).
2. Z. J. Allan and F. Mužik, *Collection Czech. Chem. Commun.* **23**, 1927 (1958).
3. C. L. Bird, *J. Soc. Dyers Colourists* **61**, 321 (1945).
4. C. L. Bird, F. Manchester, and P. Harris, *J. Soc. Dyers Colourists* **72**, 343 (1956).
5. R. Casty, *Melliand Textilber.* **33**, 950 (1952).
6. A. Chwala, A. Martina, and F. Becke, *Melliand Textilber.* **17**, 583 (1936).
7. H. D. K. Drew and J. K. Landquist, *J. Chem. Soc.* **1939**, 823.
- 7a. H. D. K. Drew and J. K. Landquist, *J. Chem. Soc.* **1938**, 292.
8. H. E. Fierz-David and L. Blangey, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, 8th ed., 1952.
- 8a. H. E. Fierz-David and L. Blangey, *Fundamental Processes of Dye Chemistry*, transl. fr. Austrian ed. by P. W. Vittum, Interscience Publishers, Inc., New York, 1949.
- 8b. H. A. Lubs, ed., *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, Reinhold, New York.
- 8c. K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, 2 vols., Academic Press, Inc., New York, 1952.
9. H. E. Fierz-David and H. Brütseh, *Helv. Chim. Acta* **4**, 380 (1921).
10. H. E. Fierz-David and H. Ischer, *Helv. Chim. Acta* **21**, 664 (1938).
11. H. E. Fierz-David and E. Mannhard, *Helv. Chim. Acta* **20**, 1024 (1937).
12. L. Gattermann and H. Liebermann, *Ann. Chem.* **393**, 198 (1912).
13. T. S. Gore and K. Venkataraman, *Proc. Indian Acad. Sci.* **34A**, 368 (1951).
14. H. F. Hodson, O. A. Stamm, and H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1816 (1958).
15. S. Hünig, *Angew. Chem.* **70**, 215 (1958).
16. S. Hünig, R. D. Rauschenbach, and A. Schütz, *Ann. Chem.* **623**, 191 (1959).
17. H. Pfitzner, *Melliand Textilber.* **35**, 650 (1954).
18. C. Preston, *Hexagon Digest (ICI)* **11**, 31 (1952).
19. E. Race, F. M. Rowe, and J. B. Speakman, *J. Soc. Dyers Colourists* **62**, 372 (1946).
20. K. H. Saunders, *The Aromatic Diazo Compounds*, 2nd ed., Edward Arnold & Co., Lond.
21. G. Schetty, *J. Soc. Dyers Colourists* **71**, 705 (1955).
22. G. Schetty and H. Ackermann, *Angew. Chem.* **70**, 222 (1958).
23. G. Schetty, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1027, 1095, 1473 (1962).
24. G. Schetty, *Helv. Chim. Acta* **35**, 716 (1952).
25. G. Schwarzenbach and W. Biedermann, *Helv. Chim. Acta* **31**, 678 (1948).
26. F. M. Smith, *J. Soc. Dyers Colourists* **78**, 222 (1962).
27. O. A. Stamm and H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **40**, 1105, 1955 (1957).
28. J. M. Straley and D. G. Carmichael, *Can. Text. J.* **76**, 49-59 (May 1, 1959).
29. H. E. Woodward, in H. A. Lubs, *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1955, p. 114.
30. H. Ziegler, *Chem. Abstr.* **50**, 13782 (1956).
31. H. Zollinger, *Diazo and Azo Chemistry*, transl. from the German by H. E. Nursten, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961.
32. U.S. Pat. 2,675,374 (1954), P. Petitcolas, A. P. Richard, R. F. Michel, R. P. V. Roe, and Develotte (to Compagnie Française des Matières Colorantes).
33. U.S. Pat. 2,551,056 (1951), G. Schetty (to J. R. Geigy A.G.).
34. U.S. Pat. 1,882,560 (1932), E. Glietenberg, W. Neelmeier, and J. Haller (to General Aniline Inc.). U.S. Pat. 1,822,561 (1932), J. Haller, E. Glietenberg, and W. Henrich (to Aniline Inc.). U.S. Pat. 1,822,562 (1932), E. Glietenberg, W. Neelmeier, and J. Haller (to General Aniline Inc.).
35. U.S. Pat. 1,807,410 (1933), A. Zitscher and W. Seidenfaden (to General Aniline Inc.).
36. U.S. Pat. 1,968,878 (1934), M. A. Dahlen and F. Zwilgmeyer (to Du Pont).
37. U.S. Pat. 1,982,681 (1934), E. A. Markush (to Pharma Chemical Corp.).
38. U.S. Pat. 2,232,405 (1941), A. Schmelzer (to General Aniline & Film Corp.).
39. U.S. Pat. 2,885,392 (1959), E. Csendes and I. W. Dobratz (to Du Pont).
40. U.S. Pat. 1,674,125 (1928), R. E. Rose (to I. E. du Pont de Nemours & Co., Inc.).

R. F. JOHNSON, A. ZENHÄUSEN, AND H. ZOLLINGER
Swiss Federal Institute of Technology



Archivo
Nacional
de Chile