

∴ Über die Verseifung von ∴ Nitrocellulose und Nitroglyzerin



Von der
Eidgenössischen polytechnischen Schule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Max Delpy, dipl. Chemiker E. P.
aus Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. M. CÉRÉSOLE

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. BOSSHARD



Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern.

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde vom März 1908 bis März 1910 im chemisch-technischen Laboratorium der Eidgenössischen Polytechnischen Schule ausgeführt.

Es möge hier gestattet sein,

Herrn Privatdozent Dr. E. BERL,
auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde,
meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für den immerwährenden Beistand, den er mir während meines Studiums und vor allem bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liess.

Leer - Vide - Empty

Curriculum vitae.

Ich, Max Delpy, Sohn des Viktor Delpy, Musiker, bin geboren am 27. Dezember 1884 in Zürich. In den Jahren 1890 bis 1896 besuchte ich daselbst die Primarschule. Sodann absolvierte ich das kantonale Gymnasium in Zürich, wo ich 1904 die Maturitätsprüfung ablegte. Vom Herbst dieses Jahres an studierte ich an der eidgenössischen polytechnischen Schule Chemie und erwarb im Frühjahr 1908 das Diplom als technischer Chemiker. In der Folgezeit, während welcher ich Assistent bei Herrn Prof. Dr. Bosshard war, führte ich beiliegende Arbeit „Ueber die Verseifung von Nitrocellulose und Nitroglycerin“ unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. E. Berl aus und beendete sie im Frühjahr 1910.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Allgemeiner Teil	11
Zur Frage der Stabilität von Sprengstoffen	11
II. Über die Denitrirung von Schiessbaumwolle mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,32	25
Experimentelles über die Denitrirung von Schiessbaumwolle mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,32	31
III. Über die Denitrirung von Nitrocellulose mit Ammoniak	44
Experimentelles über die Denitrirung von Nitrocellulose mit Ammoniak	47
IV. Untersuchungen eines Abbauproduktes von Schiessbaumwolle	50
V. Über den alkalischen Abbau von Glycerintrinitrat	57
Experimentelles über den alkalischen Abbau von Glycerintrinitrat	65
VI. Methode zur quantitativen Bestimmung von Blausäure auf colori- metrischem Wege	80

Leer - Vide - Empty

I. Allgemeiner Teil.

Zur Frage der Stabilität von Schiessbaumwolle.

Bei der Beurteilung, ob ein Sprengstoff technisch brauchbar sei oder nicht, muss vor allem darauf gesehen werden, ob er eine gewisse Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen und insbesondere beim langen Lagern aufweist. Je grösser dieser Widerstand gegenüber genannten Einflüssen ist, das heisst je länger man einen solchen Körper bei höheren Temperaturen lagern kann, um so besser wird er sich für die praktische Verwertung eignen. So können andererseits Explosivstoffe, welche höchste Leistungsfähigkeit besitzen, oft zu technischen Zwecken nicht verwendet werden, weil sie in nicht genügendem Masse stabil zu erhalten sind. Ein Beispiel hiefür sind die Nitrats des Zuckers. Trotzdem bei diesen die Darstellung von stickstoffreicheren Produkten als bei Cellulose möglich ist, musste trotz dieser sehr schätzbaren Eigenschaft von ihrer technischen Verwertung Abstand genommen werden, weil es bisher nicht gelungen ist, ihnen einen solchen Grad von Stabilität zu verleihen, dass sie auch jahrzehntelang bei höheren Temperaturen (z. B. in den Tropen) gelagert werden könnten.

Die vorwiegend dargestellten und verwendeten Explosivstoffe sind Nitrocellulose und Nitroglycerin, für sich allein oder in den verschiedensten Kombinationen mit andern Stoffen, in neuester Zeit besonders mit Ammonnitrat und

nitrierten Kohlenwasserstoffen, vor allem mit Trinitrotoluol. Diese Stoffe stellen im allgemeinen, namentlich in reinem Zustande, Körper von ziemlich grosser Beständigkeit dar.

Da man schon früh eingesehen hatte, dass die Stabilität mit dem Grade der Reinheit wachse, dass z. B. reines Nitroglycerin sehr beständig sei, so war man darauf bedacht, beim Darstellungsprozess darauf hinzuwirken, ein möglichst reines Produkt zu erhalten. Im Zusammenhang damit wurden dann die verschiedensten Methoden zur Prüfung der dargestellten Produkte auf ihre Reinheit, respektive Stabilität, ausgearbeitet. Es seien zuerst die Mittel, welche zur Stabilisierung bis jetzt angewendet werden, besprochen.

Bis vor langem glaubte man noch allgemein, dass die Instabilität von Schiessbaumwolle und Nitroglycerin vor allem auf mechanisch anhaftender Säure beruhe, die den Zersetzungsprozess einleite und der dann, durch Autokatalyse beschleunigt, zur Entzündung eventuell zur Explosion führe. Es wurden deshalb eine ganze Anzahl von Mitteln zur Neutralisation der mechanisch anhaftenden Säure angegeben. Waschen mit Natrium- oder Magnesiumcarbonat, mit Ammoniak usw. sollte nicht nur die freie Säure binden, sondern auch die bei der Lagerung durch Zersetzung freiwerdende unschädlich machen. Escalés meint, dass der Nutzen solcher Alkaliwäschen illusorisch sei, indem der geringe Gehalt an Alkali bald aufgebraucht sein würde, wenn wirklich eine Zersetzung eintrete, und dass das angewendete Alkali im andern Falle eher eine Zersetzung einleite, als dieselbe verhindere. Unsere Befunde beim Denitrieren von Schiessbaumwolle mit Ammoniak stützen diese Ansicht, indem, wie die an anderer Stelle beschriebenen Versuche zeigen, das Alkali einen Abbau des Nitrocellulosemoleküls bewirkt.

Luck und Cross (DRP 120562) behandeln Nitrocellulose mit Zink- und Bleisalzen, wobei sich unschädliche

neutrale Metallsalze bilden sollen. Sie weisen darauf hin, dass, während Zusätze von Calcium- und Magnesiumcarbonaten nur die beim Lagern entstehende Säure binden, bei ihrem Verfahren die bei der Fabrikation entstehenden sauren Verbindungen schon unschädlich gemacht würden. Diese beiden Forscher lassen also die Ansicht durchblicken, dass beim Prozess der Nitrierung instabile (saure) Verbindungen entstehen, die sie auf eben genannte Art binden. Dass solche Verbindungen entstehen, ist in neuerer Zeit ja allgemein bekannt. Man sucht sie durch Kochen unter einem Drucke von 5—6 Atmosphären bei 135° in wasserlösliche Verbindungen überzuführen, und so durch nachheriges Auswaschen zu entfernen (O. R. S c h u l z D. R. P. 133954) oder aber, und dieses Verfahren ist in gutgeleiteten modernen Sprengstoffabriken eingeführt, man entfernt diese instabilen Körper durch Waschen mit Alkohol, in welchem sie leicht löslich sind.

Man suchte die Stabilität auch noch auf anderem Wege zu erhöhen. Wenn man z. B. Nitroglycerin mit Kieselguhr mengt, so bedeutet dies eine Art Verdünnung des Nitroglycerins, indem durch die Beimengung dieses neutralen Mittels das Nitroglycerin auf einen grösseren Raum verteilt wird. Mit dieser Verdünnung ist auch eine erhöhte Stabilität erreicht, indem bei allfälligen Zersetzungen die nitrosen Gase leichter entweichen können, da zwischen einzelnen Mengen Nitroglycerin neutrale Kieselguhrteilchen liegen. Allerdings ist nicht nur dies der Zweck der Darstellung des Guhrdynamites gewesen. Man erhielt nämlich auf diese Weise das Nitroglycerin als halbfesten Körper, in welcher Form er in der Technik besser gehandhabt werden kann.

Eine andere Art, Sprengstoffe zu stabilisieren, ist deren Gelatinierung, z. B. die der Nitrocellulose. Sie wird in Aceton, Essigäther oder bei Kollodiumwollen in Aether-Alkohol aufgelöst und dann das Lösungsmittel wieder vertrieben. Auch hier sprach allerdings zuerst die Frage

nach einer geeigneteren Form der Nitrocellulose mit. Man sagte sich, dass die Regelmässigkeit der Verbrennung respektive Explosion wohl auch abhängig sein werde von der physikalischen Beschaffenheit des Explosivkörpers. Je homogener somit der Sprengstoff sei, um so gleichmässiger müsste seine Wirkung sein. So kam man auf die Gelatinierung der Nitrocellulose, die heute fast ausschliesslich bei Sprengstoffen ausgeführt wird, welche militärischen Zwecken dienen.

Diese Gelatinierung kann jedoch besonders bei unreinen Produkten oder bei Anwendung unreiner Lösungsmittel zu einer Verminderung der Stabilität führen. Können die bei der Zersetzung sich bildenden nitrosen Gase entweichen, so wird diese eine geringere sein, als wenn durch mechanischen Einschluss bedingt, diese Produkte selbst an Ort und Stelle verbleiben. Dass diese Ueberlegung richtig ist, zeigt sich in dem Unterschiede der Stabilität von nicht gelatinirten Nitrocellulosen und gelatinirten in dem Sinne, dass fein zerschnittenes und gepülptes Material eine höhere Stabilität besitzt als das gleich zusammengesetzte, aber nicht so fein verteilte Fasermaterial. Im ersten Falle können die im Innern entstehenden Gase leichter entweichen, als im zweiten Falle, wo sie durch die röhrenförmige Struktur zurückgehalten werden. Hiezu kommt noch die Frage des Wärmeaustausches gegenüber der Umgebung. Während bei faserigem Material die sich entwickelnde Wärme abgeleitet werden kann, und dadurch der Entzündungspunkt nicht erreicht wird, wird beim gelatinirten Material diese Wärmetransmission an die Umgebung wesentlich schwieriger vor sich gehen. Es erfolgt dadurch eine Temperatursteigerung im Innern, welche zu erhöhter chemischer Umsetzung führt, die wiederum verstärkte Wärmebildung bedingt, so dass nach kurzer Zeit der Zersetzungs-, respektive Entzündungspunkt erreicht wird.

Auch können instabile Produkte durch Einwirkung von Spuren nicht entfernter veränderter Lösungsmittel entstehen, welche ihrerseits zur Instabilität der sie enthaltenden Produkte führen können; so scheint die verminderte Stabilität von mit Aceton gelatinirten Cellulosenitratn auf die Bildung von leicht zersetzlichem Acetonsuperoxyd zurückzuführen zu sein.

Mittasch hat in einer Untersuchung (Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, 939) die Resultate niedergelegt, welche bei der Zersetzung der Nitrocellulose bei höheren Temperaturen auf Zusatz von festen Verdünnungsmitteln resultieren. In dem von ihm eigens hiezu konstruirten Apparat werden die entstehenden Gasmengen als Abscisse und die Zeitdauer als Ordinate in ein Coordinatensystem selbsttätig aufgezeichnet.

Mittasch fand, dass neutrale Mittel, wie gewöhnlicher Sand, je nach der Grösse des Zusatzes in reaktionsverzögerndem Sinne wirkten. Geglühter Sand wirkte stärker als mit Säure gereinigter oder gewöhnlicher. Mittasch schreibt dies der Einwirkung basischer Oxyde zu, die beim Glühen des Sandes entstehen. Beim Zusatz von geglühtem Marmorpulver, sowie bei Magnesiumoxyd fällt die Kurve anfangs unter Null. Dies kann damit erklärt werden, dass die entstehenden Stickoxyde sich mit den feingepulverten Calcium- und Magnesiumoxyden verbinden, also eine Volumencontraktion stattfindet. Erst wenn diese Aufnahme beendet ist, wird die Zersetzungskurve ansteigen. Den gleichen Vorgang kann man bemerken, wenn man statt im Kohlensäurestrom beim Test von Obermüller, der noch näher zu beschreiben sein wird, in Luft-Atmosphäre arbeitet. Der Sauerstoff der Luft oxydiert zuerst das entstehende Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd, das von Nitrocellulose absorbiert wird, was naturgemäss mit einer Volumenverminderung verbunden ist. Es täusche dies eine höhere Stabilität vor, als tatsächlich vorhanden ist und

zeigt zugleich, dass es durch Zusätze gewisser Substanzen möglich ist, einen besseren Test zu erzielen, als der betreffenden Ware zukommt.

Auch eine Art von Stabilisierung der Nitrocellulose ist die Gelatinierung derselben in alkoholischer Kampherlösung, wie sie zur Herstellung von Celluloid Anwendung findet. Aus dem explosiven Cellulosenitrat entsteht durch Inkorporierung des Kamphers ein ziemlich ungefährliches, schwer zur Explosion bringendes Produkt, das wegen dieser Eigenschaft zur Darstellung der verschiedensten Gebrauchsartikel Verwendung findet. Für diejenigen Explosivstoffe, welche voraussichtlich eine längere Lagerung erfahren müssen (besonders für kriegstechnische Zwecke), wird eine hohe Stabilität gefordert, welche durch geeignete Methoden beständig geprüft wird. Für die Herstellung von Celluloid ist man im allgemeinen weniger rigoros; dies aber mit Unrecht, da nachgewiesenermassen Celluloidbrände auf Anwesenheit instabiler Nitrocellulose zurückzuführen sind.

Dass keine Methode der Stabilitätsprüfung ein genaues, der Wirklichkeit entsprechendes, Bild liefern kann, liegt weniger in der Schwierigkeit der Probenahme, als vielmehr darin, dass die Phänomene, welche sich bei kleinen Quantitäten abspielen, nicht ohne weiteres verglichen werden können, mit denjenigen, welche bei grossen Mengen vor sich gehen. Beispiele hiefür dürften die Selbstentzündung von Steinkohle und von grossen Heulagern sein. Es handelt sich hier um chemische Umsetzungen im Innern der Stoffe, welche mit einer Wärmeentwicklung verbunden sind. Die entwickelte Wärme kann infolge ungenügender Abströmung, wie oben ausgeführt, zu lokalen Temperatursteigerungen und schliesslich zur Erreichung des Entzündungspunktes des betreffenden Materials führen.

Es möge eine kurze Besprechung der verschiedenen Methoden zur Prüfung der Stabilität folgen.

Der älteste Test, der noch vielfach heute Anwendung findet ist der:

Abeltest.

Die Nitrocellulose wird in einem Reagenrohr auf 65° erhitzt. Ein zur Hälfte mit wässrigem Glycerin befeuchteter Jodkaliumstärkepapierstreifen wird an einem Platindraht in das Rohr eingehängt und dieses mit einem Gummistopfen verschlossen. Die Zeit, welche verstreicht bis zum Auftreten eines braunen Streifens an der Grenzfläche zwischen trockenem und feuchtem Teil des Papiers, was für gute Nitrocellulose nicht vor 40 Minuten geschehen soll, wird als Endpunkt des Testes betrachtet. In Deutschland wird an Stelle des Jodkaliumstärkepapieres Jodzinkstärke genommen; die Temperatur beträgt 80° und die Testdauer 25 Minuten; in Holland nur 20 Minuten.

Guttmann (Zeitschr. für angew. Chem. 1897, 266) verwendet statt Jodkalium eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure und Glycerin. Es wird bei einer Temperatur von 80° die Zeit notiert, welche nötig ist, um an der Trennungsfläche von Feucht und Trocken einen blauen Streifen hervorzurufen. Diese Methode ist seit einigen Jahren in der eidgen. Munitionskontrolle im Gebrauch und soll zuverlässige Anhaltspunkte über die Güte der Nitrocellulose geben.

Diese Teste haben beide den Fehler, dass sie nur den Anfangspunkt der eintretenden Zersetzung angeben. Sie zeigen nicht an, ob die eingetretene Zersetzung langsamer oder rascher fortschreitet.

Eine Methode, wie es die

Verpuffungsmethode

ist — wobei die zu untersuchende Substanz in einem Reagenrohre, welches in einem Oelbade auf 100° vorge-

wärmt ist, allmählich bis zur Verpuffung der Substanz weiter erwärmt wird, während in der Minute die Temperatur um 5° C steigt — gibt zwar auf einfache und schnelle Art einen annähernden Anhaltspunkt über die Stabilität der betreffenden Ware. Sie ist jedoch insofern ungenau, als sie nur den Punkt angibt, bei welchem die Reaktionsgeschwindigkeit soweit vorgeschritten ist, dass eine stürmische Zersetzung eintritt. Zudem sind die Differenzen in den Verpuffungstemperaturen von stabilen und instabilen Produkten nur gering und werden durch Zufälle oft unkontrollierbar beeinflusst. Immerhin lässt sich in Hinsicht auf den grossen Temperaturkoeffizienten der Zersetzungsreaktion auch bei einem Unterschied von nur wenigen Graden, ein Rückschluss auf die Stabilität ziehen.

Der 135° Test

besteht darin, dass die Probe in einem lose verschlossenen Reagensrohr einer Temperatur von 135° ausgesetzt wird, und die Zeit, nach welcher die ersten nitrosen Dämpfe sichtbar werden und die Schnelligkeit, wie diese zunehmen, als Mass für die Beurteilung der Haltbarkeit angesehen wird.

Vergleicht man nun dieselbe Nitrocellulose nach dem Abel- oder Guttmantest und dann nach diesem Test, so wird man finden, dass die ersten beiden Teste ein scheinbar weniger stabiles Produkt anzeigen als der 135° Test. Es tritt hier dasselbe Phänomen auf wie z. B. beim Erhitzen eines Stoffes, der sich hiebei zersetzt. Der Schmelzpunkt wird höher gefunden bei raschem Erhitzen als bei langsamerem Erhitzen. Die Zersetzungsprodukte haben im ersteren Falle keine Zeit um miteinander zu reagieren und eine Depression des Schmelzpunktes zu erzielen.

Da bei den Testproben bei höherer Temperatur der Zeitfaktor mehr oder weniger ausgeschaltet ist, so werden, da ja bei höheren Temperaturen andere Prozesse vor

sich gehen als bei tieferen, auch andere Verhältnisse geschaffen als diejenigen sind, welche im Wesentlichen beobachtet werden sollen. Zur exakten Beobachtung dieser sind so lange Zeiträume erforderlich, dass man naturgemäss zu abgekürzten Methoden greifen muss, die kein richtiges Bild von den wirklichen Stabilitätsverhältnissen der betreffenden Produkte liefern.

Der Thomas-Test (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 1027) will die durch kurze Beobachtungszeit bedingten Fehler umgehen, indem er die zu untersuchende Probe in einer verschlossenen Glasröhre bei 100° während 8 Stunden täglich erhitzt und dann wieder sich abkühlen lässt, wobei die Zeit notiert wird, nach welcher rotbraune Dämpfe auftreten. Es soll dies nicht vor 3 Tagen geschehen. Diese Methode ist wohl für den Grossbetrieb nicht gut anwendbar, da sie zu lange Zeit in Anspruch nimmt und zu unzuverlässige Werte geben kann und es, wie Sy bemerkt, sehr schwer zu sagen ist, wann die braunen Dämpfe auftreten, weil die Zersetzung oft sehr langsam und allmählich vor sich geht.

Der 110° Test von Vieille (siehe Escales: Die Schiessbaumwolle 1905, Seite 184) ist ganz ähnlich, nur wird der Beginn der Zersetzung durch das Rotwerden eines Lakmuspapier angezeigt. Diesen beiden Methoden haftet auch noch der Fehler an, dass die Produkte unter Druck stehen, wobei je nach der Grösse des Reagensrohres und dem mehr oder weniger hermetischen Verschlusse, der Druck verschieden ist und damit das Resultat stark beeinflusst wird.

Beim Test von Hoitsema (Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 705) wird die Nitrocellulose bei einer konstanten Temperatur 15 Minuten lang erhitzt und dann die Zersetzungsprodukte durch einen Kohlensäurestrom auf Glaswolle geleitet, die mit einer Diphenylaminlösung (nach Guttman) befeuchtet ist. Diese Operation wird wieder-

holt, indem man die Temperatur jedesmal um 10° erniedrigt, bis man schliesslich den Punkt erreicht, bei dem keine Zersetzung mehr auftritt.

Hess (Mitt. Art. und Genie 1879, Seite 345) hatte schon 1879 den Uebelstand erkannt, dass man bei der Verpuffungsmethode einen beliebigen Punkt der Zersetzungsreaktion ermittle. Er suchte ihn damit zu heben, dass er die Zersetzung in verschiedene Stadien schied. Ueber die auf 70° erhitzte Nitrocelluloseprobe leitete er einen trockenen Luftstrom. Der mit den flüchtigen Zersetzungsprodukten beladene Strom passierte dann eine verdünnte Lösung von Jodkaliumstärkekleister. Hess teilte die Zersetzungsdauer in folgende fünf Stadien ein:

1. Stadium: Auftreten einer Spur eines farbigen Ansatzes um die Einströmungsöffnung des Luftstromes in die Lösung.

2. Stadium: Auftreten eines farbigen Ringes.

3. Stadium: Färbung der ganzen Lösung.

4. Stadium: Die Durchsichtigkeit der Lösung in einer Schicht von 5 cm verschwindet.

5. Stadium: Die Probe entzündet sich.

Mit dieser ersten Hess'schen Probe beginnt nun die Ausbildung einer Reihe von andern Methoden, welche den zeitlichen Verlauf der Zersetzungsreaktion in Explosivstoffen beobachten.

Hierher gehört eine andere Methode von Hess, welche die bei der Zersetzung entbundenen Gasmengen fortlaufend im Manometer durch Druckmessungen ermittelt. In ähnlicher Weise verfährt Mittasch, wie schon früher ausgeführt wurde.

Will gab endlich eine Methode an (Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 743), die auf rein quantitativer Grundlage aufgebaut war. Er erkannte, dass alle diese Prüfungsmethoden einer Reihe von störenden Einflüssen unterliegen. Entweder verschleiern Zusätze die Reaktion, oder die Be-

obachtung ist nicht einwandfrei. Die Proben geben keinen Aufschluss über den Gehalt an instabilen Produkten und gestatten darum auch kaum, festzustellen, in welchem Masse ein Produkt durch einen Reinigungsprozess besser geworden ist. Zudem ist man ja doch im Zweifel darüber gelassen, in wie weit die bei 80° oder 100° oder 135° sich abspielenden Prüfungen Zuverlässiges über die Beständigkeit der Produkte bei gewöhnlicher Temperatur auszusagen vermögen.

Will ermittelt in seinem Test den Verlauf der Zersetzung und schliesst dann aus diesem auf den Grad der Stabilität des Produktes. Er fand, dass es möglich ist, jede Nitrocellulose durch Reinigung in einen Zustand zu bringen, dass sie, unter dem Einflusse hoher Temperaturen zersetzt, in gleicher Zeit gleiche Mengen Stickstoff abspalte. Eine solche Nitrocellulose bezeichnet Will als im „Grenzstand“ befindlich. Sie stelle ein Produkt dar, welches nicht zu plötzlich sich steigender Zersetzung neige.

Er schlägt folgende Prüfung der Stabilität vor:

Die Probe wird im Kohlensäurestrom auf 135° erhitzt und die sich abspaltenden Gase (nach vorangegangener Reduktion des Stickoxyds durch Ueberleiten über glühendes Kupfer) über konzentrierter Natronlauge in einer Bürette aufgefangen, und das Stickstoffvolumen alle 15 Minuten abgelesen. Sind die beobachteten Differenzen gleichmässig und bleiben sie auch bei länger fortgesetzter Erhitzung bestehen, so hat man die Gewähr für eine stabile Nitrocellulose.

Obwohl diese Methode einen grossen Fortschritt gegenüber den älteren Methoden bedeutet, ist sie doch nicht einwandfrei. Der Kohlensäurestrom führt die entstandenen Stickoxyde ständig ab, was den Verhältnissen beim Lagern von Schiessbaumwolle nicht entspricht. Die Probe bleibt somit der Einwirkung der Stickoxyde nicht weiter ausgesetzt. Es ist nämlich sehr wohl möglich, dass die Stabilität durch die Einwirkung dieser nitrosen Gase,

welche bei der gewöhnlichen Lagerung durch Absorption von den Cellulosenitraten festgehalten werden, verringert wird. Robertson und Napper (Journ. of Chem. Soc. 1907; 91, 761—764) fanden nämlich, dass die bei der Zersetzung von Nitrocellulose im Kohlensäurestrom entstehende NO_2 -Menge abnehme, wenn der CO_2 -Strom verlangsamt wird und dass darauf eine Zunahme der gesamten Stickstoffmenge folge. Es scheinen diese Befunde die eben gegebene Ansicht zu stützen. Die Abnahme der sich entwickelnden NO_2 -Menge kann durch Absorption erklärt werden und die darauf folgende Zunahme an Gesamtstickstoffabspaltung als Resultat der Autokatalyse durch die NO_2 -Dämpfe.

Zum Unterschied von Will ermittelt Sy (J. of amer. Chem. Soc. 1903, 549) den Gesamtgasverlust und zwar bei 115° . Er erhitzt täglich 8 Stunden lang und wägt hierauf. Die prozentuale Abnahme nimmt anfangs fortschreitend zu, um vom kritischen Punkt an, welcher nicht vor dem 8. Tage erreicht werden soll, wieder abzunehmen.

Obermüller hat eine Methode ausgearbeitet (Mitteil. d. Berl. Bez. Ver. 1904, Heft 2), die speziell als Betriebskontrolle beim Reinigungsprozess dienen soll, wo es darauf ankommt, in möglichst kurzer Zeit ein Bild über die durch das Kochen erreichte Stabilität zu gewinnen. Die sich abspaltenden Gasmengen wurden durch den Druck bei konstantem Volumen gemessen. Die Zersetzung geschieht im luftleeren Raum, um eine Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Stickoxyd und damit vorhandene Druckänderungen zu vermeiden und zwar bei einer Temperatur von 140° . Die Drucke werden durch ein Quecksilbermanometer gemessen. Die Geschwindigkeit der Druckzunahme entspricht dann der Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrocellulose.

Diese Methode kommt den Bedingungen, wie sie in Wirklichkeit vorliegen insofern nicht nach, als hier im Vacuum gearbeitet wird; jedoch ist eben, wie schon ge-

sagt, dies notwendig, da bei Anwesenheit von Luft (resp. Sauerstoff) im Anfang eine Volumenkontraktion eintreten müsste, wenn sich NO und O zu NO₂ verbinden.

Bergmann und Junk (Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 982) zersetzen Nitrocellulose in einem grossen Gefäss derartig, dass entstehendes Stickoxyd zu Dioxyd umgewandelt wird, welches zum Teil vom Cellulosenitrat absorbiert, zum Teil in Lösung gebracht wird, wenn nach Beendigung der Probe Wasser zugegeben wird. Man extrahiert dann das Cellulosenitrat mit Wasser und bestimmt in dieser Lösung die Menge des enthaltenen Stickstoffes nach Schlösing-Grandeau. Als Grenze für eine gute Schiessbaumwolle darf die Abspaltung von im Maximum 2,5 cm³ NO aus 1 gr bei zweistündiger Erhitzung auf 130° angesehen werden.

Zusammenfassung.

Es wird sich nach den vorstehenden Darstellungen die Frage, wie man bei Darstellung von Explosivstoffen ein möglichst stabiles Produkt erhalten könne, in folgenden Punkten beantworten lassen:

1. Die Hauptbedingungen zur Erreichung des höchsten Grades von Stabilität sind die Reinheit des Ausgangsmaterials (Baumwolle, Papier, Glycerin usw.)

2. Wenn das erhaltene Produkt gelatiniert wird: Die Reinheit des Gelatinierungsmittels und dessen weitestgehende Entfernung nach der Gelatinierung.

3. Beigabe von Zusätzen.

Diese haben die Wirkung, dass sie die die Zersetzung des Explosivstoffes bedingenden Produkte binden, demnach den Autokatalysator der Zersetzungsreaktion unschädlich machen. Aus den Arbeiten von Will (Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 743, 774), Robertson (J. of Ch. Soc. 91, 761, 764) und Saposchnikoff (Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengst. 1908; 444, 463) über die Zusammensetzung

des Gasgemisches bei der Zersetzung der Nitrocellulose, und Silberrad und Farmer (J. ch. Soc. 1906, 89, 1182 und 1906; 25, 961 J. chem. Soc. Ind.) über die bei der Selbstzersehung von Cellulosenitrat nicht flüchtigen Bestandteile geht hervor, dass vorwiegend sauer reagierende Körper entstehen. Es werden deshalb als Stabilisatoren hauptsächlich sehr schwache organische Basen oder amphotere Stoffe in Betracht kommen, da ja stark alkalische Stoffe ihrerseits die Zersetzung beschleunigen.

Es werden ferner auch solche Stoffe zur Anwendung kommen können, welche salpetrige Säure und nitrose Gase zu binden vermögen unter Umwandlung derselben in Stickstoff. Es ergeben sich demnach als Typen für Stabilisatoren einerseits:

Diphenylamin und ähnliche Stoffe; andererseits Harnstoff und ähnliche Derivate.

Ein wesentlicher Vorzug des Diphenylamins wird noch darin zu erblicken sein, dass seine Wirkung als Stabilisator zugleich mit einer Farbenänderung verbunden ist, und dass das Auftreten der blauen Farbe bereits als Indikation dafür gilt, dass der betreffende Explosivkörper im Zustand beginnender Zersetzung sich befindet. Derartige Stabilisatoren sind wohl den meisten heute verwendeten kriegstechnischen Pulversorten beigemischt. Ihre Wirkung muss als vorzüglich betrachtet werden.

II: Über die Denitrirung von Schiessbaumwolle mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,32.

Die Denitrirung von Schiessbaumwolle mittelst Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,32 ist zuerst im Jahre 1888 von Chardonnnet zum Gegenstande eines Patentes (D. R. P. 46125) gemacht worden. Es heisst dort: „Die nitrirte Cellulose, welche mehr oder weniger gebundene Salpetersäure enthält, wird in Gestalt von natürlichen Fasern, gesponnenem Kollodium (Kunstseide) oder auf verschiedene Weise geformten Platten durch das folgende Verfahren zum Teil denitrirt: Das Pyroxylin wird in einem Bade von Salpetersäure, welche mit Wasser auf 1,32 Dichtigkeit verdünnt ist, auf einer Temperatur von 32—35° C erhalten. Es verliert dadurch nach und nach seine Salpetersäure und fällt nach Verlauf von einigen Stunden in seiner Zusammensetzung unter die Tetranitrocellulose herab, d. h. enthält nicht mehr als ungefähr 6—6½% Stickstoff.“

„Durch Probenahme wird dieser Punkt der Denitrirung bestimmt, der Stoff dann schnell in lauwarmem Wasser ausgewaschen und in lauwarmer Luft das Produkt getrocknet.“ Diese Denitrirung führte Chardonnnet aus, um das Pyroxylin nachher gut färben zu können.

Wie schon aus dem Stickstoffgehalt ersichtlich ist, enthält das Produkt noch so bedeutende Mengen gebundene Salpetersäure, dass dieses Denitrirungsverfahren keineswegs geeignet war, die explosiven Eigenschaften des Kollodiums genügend stark herabzumildern. Tatsächlich sind in der

ersten Zeit der Kunstseidenindustrie, als noch nach diesem Verfahren denitriert wurde, mannigfache Unglücksfälle durch Selbstentzündung der auf solche Weise dargestellten Produkte beobachtet werden.

Da in den nachfolgend beschriebenen Versuchen mit feuchter Nitrocellulose gearbeitet wurde, bemass man die Stärke der Salpetersäure so, dass sie zuzüglich des in der Nitrocellulose enthaltenen Wassers auf das spez. Gewicht 1,32 kam.

Aus dem bisherigen Versuchsmaterial (Literaturangaben bei S a p p o s c h n i k o w, Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen) war zu entnehmen, dass Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,32 keine nitrierenden Eigenschaften gegenüber Cellulose besitzt, sondern dass ihre Wirkung vielmehr eine wesentlich oxydative, d. h. Bildung von Oxycellulosen ist. Stellt man sich auf den Standpunkt, dass Nitrierung und Denitrierung, wenn man von gewissen Nebenreaktionen absieht, ein der Esterbildung respekt. Verseifung entsprechender Prozess ist, dann war vor auszusehen, dass es gelingen müsste, unter geeigneten Versuchsbedingungen mit Salpetersäure (allein) obiger Konzentration zu denitrieren und so zu oxydierten Cellulosederivaten mit wenig gebundenem Stickstoff zu gelangen. Da es ferner vor auszusehen war, dass bei der Denitrierung in sauren Medien Nebenwirkungen wie bei der Denitrierung mit Alkali nicht eintreten würden, so wurde das Studium dieses historisch wichtigen beim ersten Denitrierungsverfahren angewandten Prozesses aufgenommen.

Wir konnten die Angaben von Ch a r d o n n e t nicht ganz bestätigen, indem nach einer Einwirkungsdauer von 7 Stunden bei 35° C ein Produkt mit noch 12,32% N resultierte, der Denitrierungsprozess also weit langsamer vor sich geht als Chardonnet angibt.

Wie aus der Kurventabelle (siehe Seite 34) ersichtlich ist, fällt der Stickstoffgehalt proportional der Einwirkungs-

dauer der Salpetersäure. Ein weiterer Punkt der Kurve lässt sich durch länger andauernde Einwirkung (6×24 Stunden) gewinnen. Auch bei Berücksichtigung dieses denitrierten Produktes ergibt sich eine kontinuierliche Stickstoffabnahme mit der Zeit.

Interessant sind die Beziehungen, die sich zwischen Stickstoffgehalt und Attraktionsfähigkeit zu Methylenblau ergeben. Diese nimmt mit Abnahme des Stickstoffgehaltes sehr rasch zu. Demnach geht mit der Denitrierung Hand in Hand eine oxydative Wirkung. Ergänzt man die Tabelle durch das 6×24 Std. lang denitrierte Produkt, dessen Attraktionsfähigkeit bei 47 liegt, so sieht man, dass die Affinitätskurve fast eine Gerade darstellt, dass also die Oxycellulosenbildung in gleichem Masse fortschreitet wie die Denitrierung. Daneben darf man allerdings nicht ausser Acht lassen, dass in Bezug auf Anfärbevermögen neben chemischen Eigenschaften auch rein physikalische, besonders die Oberflächenbeschaffenheit, sehr grossen Einfluss haben können.

Von einigem Interesse ist die Kurve, die erhalten wird, wenn man die Denitrierungszeit als Abscisse und die Ausflussgeschwindigkeit einer 2% Acetonlösung als Ordinate in ein Coordinatensystem einträgt.

Wie aus dem Kurvenbild Seite 35 hervorgeht, sinkt die Viscosität zuerst, was auf einen eingetretenen Abbau des Moleküls schliessen lässt. Dann aber steigt sie. Die Anschauung, dass es sich hier um eine eingetretene Vergrösserung des Moleküles trotz einer weitergehenden Einwirkung der Salpetersäure handeln könnte, ist von der Hand zu weisen. Denn es genügt längere Einwirkung von Salpetersäure, um das Cellulosemolekül zu einfachen wasserlöslichen Bruchstücken abzubauen. Die Gründe für dieses abnormale Verhalten der Produkte bezüglich Viscosität müssen auf colloidchemischem Gebiete gesucht werden. Man erhält nämlich aus acetonlöslichen Produkten wie schon

erwähnt und noch genauer beschrieben wird, durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure acetunlösliche Produkte.

Die Viscosität hängt ab von der Dispersion der dispersen Phase. Es ist nun anzunehmen, dass den in Aceton leicht löslichen Produkten Cellulosederivate beigemischt sind, welche steigende Mengen acetunlösliches Produkt enthielten. Dadurch ist die Dispersion der dispersen Phase eine wesentlich weniger weitgehende und damit die Erhöhung der innern Reibung zu erklären.

Die partiell denitrierten Produkte wurden auch unter dem Mikroskop untersucht. Bekanntlich wird die Farbenerscheinung, welche nitrierte Baumwolle unter dem Mikroskop zeigt, zur ungefähren Bestimmung des Stickstoffgehaltes herangezogen. Die Anschauungen über die Beziehungen von Stickstoffgehalt und dem Bild der Faser unter gekreuzten Nicols gehen bei verschiedenen Forschern sehr auseinander. (Siehe: Bokorny, chem. Zeitg. Dez. 1896; Lunge-Weintraub, Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 467, 1899; Hübner und Pope, J. of Soc. of Chem. Ind. XXIII, 404, 1904; Massot, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, Seite 1970 und Mosenthal, J. of Soc. of Chem. Ind. XXVI, 443, 1907.)

Bei einer Einwirkungsdauer der Salpetersäure von $6 \times$ und 8×24 Stunden werden Produkte mit ca. 8%N erhalten. Diese stark denitrierten Körper zeigten keineswegs die Eigenschaften von Penta- (8,02% N) oder Tetranitrocellulosen (6,7%N) (auf C_{24} . . . berechnet), wie Chardonnet angibt. Sie waren in keinem der neutralen Lösungsmittel löslich. Ein ganz geringer Teil ging allerdings in Aceton der grössere war jedoch ganz unlöslich. Bisher galt für alle nitrierten Cellulosen Aceton als Gelatinierungsmittel. Die Struktur war vollständig zerstört, das nasse Produkt schleimig, getrocknet körnig und äusserst hart. Beim Behandeln mit Kreidemehl und 50grädigem Wasser

fiel aus dem Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure ein Produkt aus, das mit 0,05 % N eine beinahe stickstofffreie Oxycellulose stark sauern Charakters zu sein scheint.

Bei ziemlich energischer Einwirkung von Kali unter Zusatz von Wasser und Alkohol tritt alkalisch oxydative Verseifung ein. Die entstehenden stickstoffarmen Produkte sind in Alkali, zum Teil schon in Ammoniak löslich. Es deutet dies auf die starke Oxycellulosenbildung hin. Die Löslichkeit in verdünntem Alkali und Ammoniak nimmt nach Faber und Tollens (BB XXXII 2594, 1899) mit dem Grade der Oxycellulosenbildung zu. Ebenso das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung. Die erhaltenen Produkte reduzieren dieselbe ziemlich stark.

Durch langandauernde Einwirkung von Salpetersäure gelingt es, den Stickstoffgehalt wesentlich unter die von Chardonnet angegebene Grenze herunter zu drücken. Man kann, wie aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen hervorgeht, Produkte mit nur 0,6 % gebundenen Stickstoffes herstellen, allerdings nur unter vollständiger Zerstörung der äusseren Struktur.

Die Elementaranalysen, sowie die leichte Löslichkeit in Ammoniak deuten auf ein stark oxycelluloses Produkt hin.

Ein solches Verfahren langandauernder Denitrirung würde zwar ein bezüglich der leichten Verbrennbarkeit einwandfreies Produkt abgeben; weil aber durch die Zerstörung der äusseren Struktur die Gestalt völlig verändert wird, ausserdem die Denitrirung zu lange dauert, ist an eine Anwendbarkeit zur Denitrirung von Kunstseide nicht zu denken.

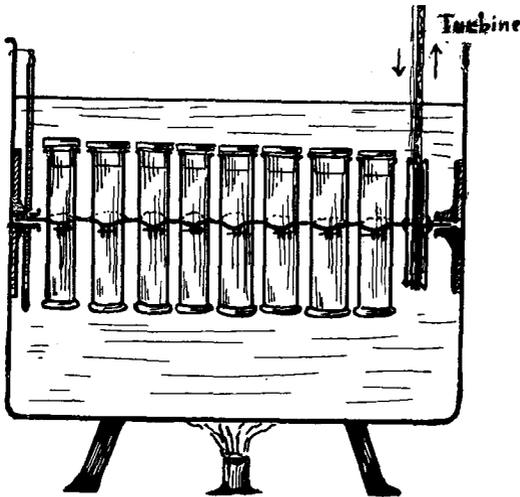
Es war nun noch der Nachweis zu erbringen, dass durch Nitrierung mit der gleichen Säure etwas gebundener Stickstoff einverleibt werden könne. Dies ist nun tatsächlich der Fall, indem sich unter ungefähr gleichen Bedingungen ein Cellulosederivat mit 0,1 % Salpetersäurestickstoff darstellen

liess. Dass man bei Denitrirung und Nitrierung nicht zum selben Stickstoffgehalt kommt, ist in der Veränderung der Säure durch Nebenreaktion bedingt (Berl und Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengst. 1907, Seite 405). Daneben wird auch die Struktur der Faser einen Einfluss ausüben, indem die noch unveränderte Cellulosefaser widerstandsfähiger gegen chemische Eingriffe ist, als die schon nitrierte.

Experimentelles über die Denitrirung von Schiessbaumwolle nach Chardonnet (D. R. P. 46,125).

Je 5 gr feuchter Schiessbaumwolle (das Produkt stammt aus der Nitrocellulosefabrik in Worblaufen, Kanton Bern) wurden mit je 100 gr Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 bei einer Temperatur von 30—35° C in verschlossenen Flaschen geschüttelt. Die Schiessbaumwolle enthielt soviel Feuchtigkeit, dass, um dieselbe zu kompensieren, nicht mit, wie Chardonnet vorschreibt, Salpetersäure von 1,32 spez. Gewicht, sondern mit einer Säure von 1,4 gearbeitet wurde.

Die Denitrirung wird zweckmässig in folgendem Apparat ausgeführt.



Wie aus der Zeichnung ersichtlich, befinden sich die in Flaschen fest verschlossenen Proben in einem mit Wasser gefüllten Kessel, der mit einem Bunsenbrenner geheizt wird. Die Flaschen sind an einer Axe befestigt, die durch eine Turbine in Rotation versetzt wird. Ein im Wasser hängendes Thermometer zeigt die Temperatur an.

Zu gleicher Zeit wurden sechs Proben angesetzt und der Denitrirung wie folgt unterworfen:

1. Probe 1 Std.; 2. Probe 3 Std.; 3. Probe 7 Std.;
4. „ 24 „ 5. „ 72 „ 6. „ 144 „

Die 5. Probe zeigte nach 2×24 Stunden eine Grünfärbung der Lösung durch nitrose Gase. Ebenso natürlich die sechste. Von Zeit zu Zeit wurde der Ueberdruck der Gase in den Flaschen durch schnelles Lüften des Stöpsels abgelassen.

Die ersten Proben wurden durch einen Platinconus filtrirt, der Rückstand gut ausgewaschen (bis das Waschwasser keine Säure mehr enthielt) und dann getrocknet. Bei der dritten Probe jedoch ging das Filtrieren sehr langsam vor sich, weshalb um einer weitem Denitrirung vorzubeugen, der ganze Flascheninhalt in dünnem Strahl in kaltes Wasser eingegeben wurde, die Flüssigkeit rasch abgenutscht und der Rückstand gut nachgewaschen wurde.

Bei Probe 5 und 6 liess man den Rückstand absetzen; das darüber stehende Waschwasser wurde abgossen, durch frisches ersetzt, dann tüchtig umgerührt, wieder absitzen lassen und wieder abgossen und schliesslich abfiltrirt. Diese beiden Proben ergaben schon ein ganz schleimiges Produkt und die erhaltenen Mengen waren infolge oxydativen Abbaues durch die Salpetersäure, wobei wasserlösliche Substanzen gebildet wurden, zu gering, um als Material für Analysenzwecke zu dienen.

Die zur Denitrirung verwendete Schiessbaumwolle enthält nach einer Analyse im Nitrometer von Lunge:

0,3549 gr Substanz bei 18° und 724 mm 81,69 cm³ NO
entsprechend 12,89 % N

Die Proben 1—4 ergaben nach vorangegangennem Trocknen im Glühlampenvacuümexicator über P₂O₅ bei 28—32° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

1. 0,3627 gr Substanz bei 20° und 720,6 mm 84,35 cm³ NO
entsprechend 12,85 % N
2. 0,3745 gr „ „ 21° und 720 mm 85,30 cm³ NO
entsprechend 12,53 % N
3. 0,3223 gr „ „ 21° und 719,4 mm 72,20 cm³ NO
entsprechend 12,32 % N
4. 0,3335 gr „ „ 21° und 719 mm 70,80 cm³ NO
entsprechend 11,66 % N

Zur Bestimmung der Viscosität wurde eine 2%ige Lösung in Aceton hergestellt, und zu einer Bestimmung je 5 cm³ ins Viscosimeter gebracht. Bei einer Temperatur von 18° C wurden folgende Ausflussgeschwindigkeiten gemessen:

0. Ausgangsprodukt 20959 Sek.
1. Probe 15138 „
2. „ 18119 „
3. „ 20412 „
4. „ -Lösung trübe u. zum Teil ungelöste Substanz darin.

Für Viscositätsmessungen bediente man sich dreier Viscosimeter:

1. Grobes Viscosimeter, Ausflusszeit für reines Aceton bei 18° C 2" (?) für dickflüssige,
2. Mittleres Viscosimeter für reines Aceton bei 18° C 35" für mittlere,
3. Feines Viscosimeter für reines Aceton bei 18° C 86" für dünnflüssige Lösungen.

Die Resultate sind jedoch alle auf das dritte (feine) Viscosimeter umgerechnet.

Die colorimetrischen Bestimmungen, in unserem Falle Bestimmungen der Affinität der partiell denitrierten Stoffe zu basischen Farbstoffen, wurden so ausgeführt, dass je 0,50 gr Substanz in je 200 cm³ einer Lösung von 0,05 gr Methylenblau in 1000 cm³ Wasser bei Zimmer-

temperatur unter mehrmaligem Umschütteln 24 Stunden belassen wurden. Dann wurde die Lösung rasch scharf abgenutscht und im Colorimeter mit 60 cm³ der Standardlösung verglichen:

Ausgangsprodukt: 45 cm³ reziproker Wert für die Kurventabelle 15 cm³,

1. Probe	43 cm ³	reziproker Wert für die Kurventabelle	17 cm ³
2. "	42 "	" " " "	18 "
3. "	38 "	" " " "	22 "
4. "	37 "	" " " "	23 "

Die mikroskopischen Untersuchungen wurden im Polarisationsmikroskop vorgenommen:

a) gewöhnliche Baumwolle: stark irisierend in blau, gelb und rot, jede Faser bei beliebiger Stellung der Nicols;

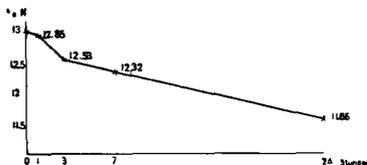
o) Ausgangsprodukt irisiert nicht; abwechselnd bei Drehung der Nicols: stahlblau und gelb.

1. Probe: Wie o) nur werden die beiden Farben blasser.

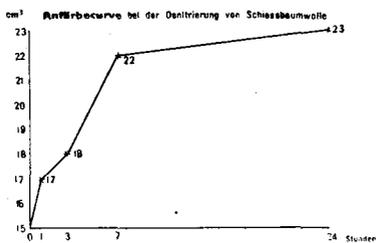
2. Probe: Wie 1) mit weiterer Abnahme der Farbenintensität.

3. Probe: Die Farbenunterschiede (blau und gelb) sind nur noch ganz gering.

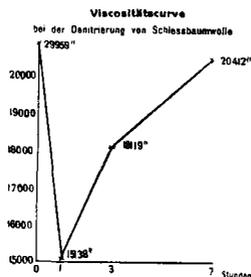
Stickstoffkurve bei der Denitrierung von Schießbaumwolle mit Salpetersäure:



Anfärbekurve bei der Denitrirung von Schiessbaumwolle:



Viscositätskurve bei der Denitrirung von Schiessbaumwolle:



Der auffallende Knick und die darauffolgende Zunahme der Viscosität ist schon Seite 27 diskutiert worden.

Die Versuche, bei denen mehr als 24 Stunden denitriert worden war und welche nicht genügende Mengen analysenfähiger Produkte geliefert hatten, wurden insofern wiederholt, als eine grössere Portion der Denitrirung unterworfen wurde.

30 gr Schiessbaumwolle wurden mit 600 cm³ Salpetersäure (1,4) bei 30—35° zirka 192 Stunden geschüttelt. Wiederum entstanden braune Dämpfe und die Lösung färbte sich grün. Mehrmals wurde der Ueberdruck abgelassen.

Die Lösung wurde abgekühlt und das partiell denitrierte Produkt durch ein Hartfilter abgenutscht. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit zirka $1\frac{1}{2}$ kg Barythydrat neutralisiert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert (überschüssiges Baryum fällt aus) und neuerdings filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, wobei ein syrupartiger Körper entstand, der stark nach Caramel roch.

Die partiell denitrierte Schiessbaumwolle wurde mit viel Wasser gewaschen, wobei sie ganz schneeweiss wurde, und dann getrocknet. Das so erhaltene Produkt (S II) liess sich durch Extraktion mit Aceton in einen acetonlöslichen Teil (A) und einen acetonunlöslichen Teil (B) scheiden. Jedoch ist der acetonlösliche Teil nur etwa im Verhältnis von 1:5 vorhanden. Zirka 4 gr werden im Soxhletapparat mit Aceton ausgezogen und der ungelöste Rückstand in folgenden Lösungsmitteln mit negativem Resultat zu lösen versucht: Aether, Alkohol, Aetheralkohol, Essigsäureanhydrid, Essigäther, Benzol, Nitrobenzol, Anilin und Tetrachlorkohlenstoff.

Der im Aceton gelöste Teil wird durch Eingiessen in Wasser gefällt. Er fällt in Flocken aus. Er wird abfiltriert, getrocknet und im Nitrometer analysiert.

A. 0,2998 gr Substanz bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und 722,3 mm $53,8 \text{ cm}^3 \text{ NO}$
entsprechend 9,99 % N

Der ungelöste Rückstand (B) wird ebenfalls im Nitrometer analysiert:

B. 0,3030 gr Substanz bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und 722,3 mm $43 \text{ cm}^3 \text{ NO}$
entsprechend 7,90 % N

Da die inzwischen neu erfundene Methode Berl-Jurrissen folgendes Resultat ergeben hatte:

0,1063 gr Substanz bei 17° und 701,5 mm $17,10 \text{ cm}^3 \text{ NO}$
entsprechend $8,73_5$ % N

wurde nochmals eine Nitrometeranalyse vorgenommen, um zu sehen, ob das höhere Resultat nicht irgendwie mit einer Veränderung des Körpers zusammenhänge. Wie folgendes Resultat zeigt, war dies nicht der Fall:

0,0779 gr Substanz bei 19° und 719 mm 11,20 cm³ NO
entsprechend 7,83 % N

Die Verbrennungsanalysen von B ergaben:

1. 0,1992 gr Substanz 0,2282 gr CO₂ und 0,0662 gr H₂O
entsprechend 31,24 % C und 3,72 % H
2. 0,2000 gr Substanz 0,2293 gr CO₂ und 0,0705 gr H₂O
entsprechend 31,26 % C und 3,81 % H

Für diese Zahlen lässt sich nach der Grundformel C₂₄H₄₀O₂₁ als Oxycellulose, die nitrierte Oxycellulose der Formel C₂₄H₃₄(ONO₂)₆O₁₅ aufstellen:

berechnet: 8,99 % N	gefunden: 8,73 ₅ % N
30,83 % C	31,25 % C
3,64 % O	3,75 % H

Bei der Verseifung des unlöslichen Produktes (B) mit Natronlauge entstanden gelbbraune Natriumsalze, die sich glatt im Wasser lösten. Demnach war keine vollständig denitrierte Cellulose mehr vorhanden. Diese Natriumsalze ergaben nach einer Bestimmung nach Meisenheimer und Heim folgendes Verhältnis von Nitrit- zu Nitratstickstoff.

0,5378 gr ergaben 16,00 cm³ NO als Nitrit
und 7,40 cm³ NO als Nitrat
gleich 68,4 % Nitrit zu 31,6 % Nitrat.

Der Verpuffungspunkt des Körpers B wurde bei 183° gefunden.

Da die Resultate der über 6×24 Stunden denitrierten Schiessbaumwolle näher interessierten, wurde eine weitere Probe angesetzt:

50 gr Schiessbaumwolle wurden mit 1000 cm³ HNO₃ (1,4) in einer Flasche bei 30—35° C 152 Stunden geschüttelt.

Das entstandene Produkt, wir nennen es S III, war wiederum eine weisse schleimige Masse. Wie bei S II wurde die ganze Lösung abgekühlt und durch ein Hartfilter rasch abgesogen. Die partiell denitrierte Schiessbaumwolle wurde sofort in viel kaltes Wasser gegeben, gut mit einem Glasstab durchgerührt, um sie von freier Säure zu befreien und dann absitzen gelassen, hierauf die Flüssigkeit abgegossen, um dann wiederum mit frischem Wasser die Auswaschung fortzusetzen. Dies wurde so oft wiederholt, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte, was sehr lange dauerte. Zum Schluss wurde dann stark abgesogen und das Produkt getrocknet. Es stellte ein weisses (etwas ins gelb spielendes), strukturloses Pulver dar.

Um den so gewonnenen Körper zu reinigen, wurde er 8 Stunden lang im Soxhletapparat mit reinem Aceton ausgezogen, wobei ein in Aceton löslicher Körper erhalten wurde, der mit Wasser wiederum aus der Acetonlösung in schleimigen Flocken ausfiel. Der Körper wurde nicht zur Analyse gebracht. Der in Aceton unlösliche Teil wurde nun einer Reihe von Lösungsversuchen unterworfen.

1. Mit reiner Kreide und kaltem Wasser zusammengesüttelt. Das Filtrat zeigt auf HCl-Zusatz einen gelatinösen minimalen Niederschlag. Der Versuch wurde mit warmem Wasser wiederholt, wobei sich etwas mehr löste, jedoch dürfte dabei schon ein weiterer Abbau des Moleküls erfolgt sein.

2. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper langsam (24 Stunden) unter intensiver Rotbraunfärbung und Gasentwicklung.

3. In Essigsäureanhydrid und einem geringen Zusatz von H₂SO₄ löst sich der Körper ziemlich gut und ist mit Wasser wieder ausfällbar. In Essigsäureanhydrid allein löst er sich nicht. Nach Berl und Smith Ber. Be. XXXXI,₂

1838; 1908) sollte das Produkt keinen oder doch nur wenig Stickstoff enthalten, da die ONO_2 -Gruppen ganz oder zum grössten Teil durch Acetylreste ersetzt werden. Der Nachweis von Stickstoff durch Schmelzen des Körpers mit Natrium und nachheriger Berlinerblaureaktion war negativ; demnach war eine vollständige Verdrängung der Salpetersäurereste durch Acetylgruppen eingetreten.

Der acetonunlösliche Körper, über dessen Untersuchung im Folgenden berichtet wird, wurde bis zur Gewichtskonstanz im Glühlampenvacuumexicator getrocknet und im Nitrometer analysiert:

0,2710 gr Substanz bei 20° und 732,5 mm $38,60 \text{ cm}^3 \text{ NO}$
entsprechend 7,96 % N

Versuche mit dem Produkt S III.

1. 1 gr S III wurde mit 10 gr Kreidemehl und Wasser bis 50° erwärmt, das Gemisch filtriert und das Filtrat mit HCl angesäuert, wobei ein gelatinöser Körper ausfiel. Dieser Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet. Der ungelöste Rückstand von S III wurde wieder gleich behandelt. Diesmal ging jedoch fast nichts mehr in Lösung, was beim Ansäuern mit HCl ersichtlich war. Die Gesamtniederschläge waren so gering, dass eine Analyse nicht viel versprechen konnte:

0,0371 gr Substanz bei 21° und 720 mm $0,33 \text{ cm}^3 \text{ NO}$
entsprechend 0,05 % N

Von 0,6301 gr Subst. S III waren 0,0371 gr gelöst worden. Es ist kaum anzunehmen, dass Kreide eine wesentliche Verseifung hervorrufen kann. Demnach ist anzunehmen, dass in dem ursprünglichen S III-Produkt schon eine stickstofffreie Oxycellulose vorhanden war, welche, vermöge ihres sauern Charakters, ein wasserlösliches Kalksalz gab.

2. Ein Versuch mit Natriumcarbonat statt Kreide hatte denselben Erfolg.

Nachdem das Produkt S III nochmals fein gepulvert worden war, wurde eine kleine Probe in verdünnter Schwefelsäure durch Kochen sorgfältig gelöst (wenig Gelbfärbung und etwas Geruch nach Caramel), die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und mit Fehling'scher Lösung gekocht. Es tritt starke Reduktionserscheinung ein. Eine andere Probe wurde mit Schwefelsäure gelöst und mit Natriumcarbonat neutralisiert, dann mit Wasser verdünnt und sorgfältig eingedampft. Der Rückstand wird mit Fehling'scher Lösung gekocht, wobei starke Reduktionserscheinung eintritt.

Es werden noch folgende Versuche gemacht:

1. S^{III} mit Alkohol + NaOH + H₂O₂ + H₂O erwärmt
2. S^{III} „ „ + „ + „ + „ kalt geschüttelt.

Beidemale löst sich ein geringer Teil. Die qualitative Analyse im Nitrometer ergibt bei beiden Proben Stickstoffgehalt.

Eine grössere Portion wird auf der Schüttelmaschine 4 Stunden geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde abfiltriert und das Filtrat mit H₂SO₄ angesäuert. Es fiel dabei ein gelatinöser Körper aus, der über Nacht absitzen gelassen, dann filtriert, sorgfältig gewaschen, getrocknet und im Nitrometer analysiert wurde:

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bereitete grosse Schwierigkeiten. Da sich beim Eingeben von grösseren Portionen auf einmal Umhüllungserscheinungen einstellten, wodurch die Lösung noch erschwert wurde, wurde die Substanz in kleineren Portionen in H₂SO₄ eingegeben. Die Lösung erforderte 24 Stunden. Dass dadurch die Genauigkeit des Resultates durch Entweichen von Salpetersäure aus der schwefelsauren Lösung beeinträchtigt wird, ist vorauszusehen.

0,0957 gr bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ und 730,0 mm $2,05\text{ cm}^3$ NO
entsprechend 1,21 % N

Demnach war alkalisch-oxydative Verseifung eingetreten.

Ein zweiter Versuch mit folgenden Mengeverhältnissen wurde angesetzt:

0,9038 gr S III wurde in eine Mischung von 10 cm^3 H_2O_2 (3%) und 0,39 gr NaOH in 64 cm^3 Alkohol eingegeben und 24 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Um ein Zerspringen der Flasche zu verhüten, wurde dieselbe mit einem Korkstopfen, durch welchen eine Glasröhre kapillar ausgezogen geführt war, verschlossen, so dass entstehendes Gas durch die feine Kapillaröffnung austreten konnte. Es zeigte sich, dass sich der grösste Teil nicht gelöst hatte. Die Lösung wurde filtriert und der Rückstand wieder mit neuer Mischung versetzt und geschüttelt. Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand löste sich in Wasser leicht auf. Der Alkohol verhinderte somit die Lösung.

Weitere Versuche mit wechselnden Mengeverhältnissen ergaben Produkte mit folgendem Stickstoffgehalt:

0,0646 gr Substanz bei 20° und 733,5 mm $5,43\text{ cm}^3$ NO
entsprechend 4,71 % N

0,1607 gr Substanz bei 18° und 728 mm $9,20\text{ cm}^3$ NO
entsprechend 3,21 % N

Um nun den Nachweis zu liefern, dass man durch länger dauernde Denitrierung mit Salpetersäure noch wesentlich stickstoffärmere Produkte erhalten kann, wurde folgender Versuch durchgeführt:

2×100 gr Schiessbaumwolle wurden in je 2000 cm^3 HNO_3 (1,4 spez. Gew.) bei 30° — 35° C in zwei getrennten Portionen 160 Stunden lange geschüttelt. Der Inhalt beider Flaschen wurde dann mit kaltem Wasser bis auf ca. 5 Liter verdünnt. Der Rückstand (R) wurde von der Säure

abgetrennt. Mit Wasser gewaschen, ergab er eine colloidale Lösung, deren Filtration Wochen dauerte. Nach dem Trocknen resultierte ein säurefreies, weisses Pulver, das an Aceton nichts Lösliches abgibt und das in der Folge als S IV-Produkt bezeichnet werden soll. Die ganze Ausbeute betrug nur 11,2 gr.

Löslichkeitsversuche in kaltem und heissem Aceton, Alkohol, Aether, Benzol, Chlorform und Tetrachlorkohlensstoff ergaben die Unlöslichkeit des Produktes in diesen Solventien.

Analysen:

1. 0,2262 gr S^{IV} 0,3272 gr CO₂ und 0,0984 gr H₂O
entsprechend 39,45 % C und 4,83 % H
2. 0,1990 gr S^{IV} 0,2796 gr CO₂ und 0,0833 gr H₂O
entsprechend 38,32 % C und 4,65 % H
3. 0,2046 gr S^{IV} 0,2892 gr CO₂ und 0,0851 gr H₂O
entsprechend 38,55 % C und 4,62 % H
0,3029 gr S^{IV} bei 17° und 723 mm 1,80 cm³ NO
entsprechend 0,65 % N

Zum Zwecke der Reinigung wurde der Körper in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Es ist diese Löslichkeit in Ammoniak ein Beweis für starke Oxycellulosenbildung. Beim Versuche, den Körper säurefrei auszuwaschen, geht er, nachdem fast alle Säure ausgewaschen ist, durch das Filter, zeigt demnach typische colloidale Eigenschaften. Durch Zusatz von NH₄Cl konnte eine Ausflockung bewirkt werden, worauf dann das Produkt leicht filtrierbar wurde.

Getrocknet und zur Gewichtskonstanz gebracht ergab der Körper im Nitrometer analysiert:

- 0,1023 gr Substanz bei 17° und 733 mm 0,9 cm³ NO
entsprechend 0,49₈ % N

Die Lösung in Schwefelsäure geht sehr langsam von statten, wodurch immer Verluste an Stickstoff eintreten.

Eine weitere Bestimmung wurde deshalb im Zersetzungskolben von Berl und Jurrissen (Zeitschr. f. angew. Chem., 1910) gemacht und ergab folgendes Resultat:

0,1063 gr S^{IV} (gereinigt) bei 20° und 718 mm 1,58 cm³ NO
entsprechend 0,79, % N

Man sieht, wie unzureichend in diesem Falle die Nitrometeranalyse ist.

Der nachfolgende Versuch bezweckt, den Nachweis der vor sich gegangenen Esterverseifung zu erbringen.

5 gr reine Baumwolle wurden mit 100 cm³ HNO₃ (spez. Gewicht 1,32) bei 30—35° ca. 140 Stunden lang geschüttelt und dann mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. Das getrocknete Produkt stellt ein schneeweisses, körniges, strukturloses Pulver dar, das sich in H₂SO₄ schwer löst. Im Nitrometer ergab sich:

0,1758 gr Substanz bei 15° und 723 mm 0,27 cm³ NO
entsprechend 0,08 % N

Nach der Methode Berl-Jurrissen:

0,1547 gr Substanz bei 24° und 723 mm 0,26 cm³ NO
entsprechend 0,09 % N

III. Ueber die Denitrirung von Nitrocellulose mit Ammoniak.

Die Gesamtliteratur über alkalische Verseifung von Cellulosenitrat^{en} ist von Fodor (Dissertation, Zürich, 1909) ausführlich besprochen worden. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die ammoniakalische Verseifung von Cellulosenitrat^{en} noch nicht durchgeführt worden ist. Diese Untersuchungen sind für die Praxis von grosser Wichtigkeit, weil beim Denitrierungsverfahren von Kunstseide mit ammoniakalischen Lösungen gearbeitet wird, wobei neben der Reduktion der Salpetersäurereste durch Schwefelammon eine alkalische Verseifung durch das überschüssige Ammoniak eintreten kann. Demnach sind die in folgendem beschriebenen Versuche als Vorarbeiten für das in der Technik in grösstem Masstabe geübte Denitrierungsverfahren von Nitrocellulose mit Schwefelammon zu betrachten. Des fernern können die Untersuchungen eine Aufklärung über die Veränderungen von Cellulosenitrat^{en} durch die in der Praxis geübten Stabilisierungsverfahren mit mehr oder weniger starkem Alkali bringen.

Die Resultate der Denitrierungsreaktion mit Ammoniak sind in der Tabelle Seite 47 und in den Kurventabellen Seite 48 und 49 niedergelegt.

Die Diskussion der Resultate führt zu nachfolgend ausgeführten Folgerungen.

Mit wachsender Dauer der Einwirkung von Ammoniak auf die Schiessbaumwolle fällt der Stickstoffgehalt ziemlich rasch; es tritt also eine Denitrirung ein, ein Vorgang, der sowohl den Wert der Schiessbaumwolle als auch ihre Stabilität ungünstig beeinflusst. Mit dieser Deni-

trierung ist ein abbauender und oxydierender Vorgang verbunden, wie dies aus der Viscositäts- als auch der Anfärbe- kurve ersichtlich ist. Mit zunehmender Denitrierung nimmt die Affinität zu Methylenblau zu. Dies beruht auf Bildung von Oxycellulose.

Die Viscositätsabnahme zeigt uns ebenfalls, dass ein starker Abbau des Moleküls stattgefunden hat. Auffallend ist das rapide Sinken der Werte für die innere Reibung in den ersten 2 Tagen. Es scheint ein Abbau des Moleküls zu erfolgen, der im Verhältnis zur Denitrierung im Anfang in weit stärkerem Masse eintritt, um dann allmählich proportional mit der Denitrierung fortzuschreiten.

Die in den ersten Intervallen konstatierten Werte für Attraktion gegenüber Methylenblau sind ausserordentlich gross, woraus hervorgeht, dass die Oxycellulosenbildung wesentlich am Beginn der Denitrierungsreaktion stattfindet. Der Gang der Kurven, welche die Veränderung des Stickstoffgehaltes als Funktionen der Denitrierungszeit und die Affinität zu Methylenblau wiedergeben, ist beim sauern und beim ammoniakalischen Abbau ziemlich ähnlich. Der Vergleich der mit Ammoniak partiell denitrierten und mit dem ursprünglichen Ausgangsprodukt unter dem Polarisationsmikroskop zeigt, dass mit fortschreitender Denitrierung die anfänglich homogene stahlblaue Farbe der Faser über gelb wechselt in ein Aussehen, das der nicht nitrierten Faser ähnlich ist. Es ist demnach auch der Schluss zu ziehen, dass die einheitliche blaue Farbe abhängig ist von der Anzahl der ins Molekül eingetretenen Salpetersäurereste und das Verhalten der Faser in diesem Falle als isotropes Medium von chemischen Ursachen, nicht aber von physikalischen (Änderung des Spannungszustandes) abhängig ist. Diese Erscheinungen lassen sich unter dem Mikroskop nur solange wahrnehmen, als die Faser ihre ursprüngliche Struktur beibehalten hat. Bei

fortgesetzter Einwirkung von Ammoniak wird sie strukturlos und zeigt diese Phänomene nicht mehr.

Schlussfolgerung.

Ueberblickt man den Vorgang der Denitrierungsoperation mit Ammoniak, so ist aus den erhaltenen Resultaten die stark abbauende und oxydierende Wirkung unmittelbar zu ersehen. Man hat speziell für Stärkenitrate zur Erreichung der Stabilität die Behandlung mit Ammoniak vorgeschlagen. Es ist nach dem Vorhergesagten ganz ausgeschlossen, dass hiebei eine stabilisierende Wirkung eintreten vermag, wobei noch der hindernde Umstand hinzutritt, dass das betreffende Produkt an gebundenem Stickstoff einbüsst, was natürlich als schwerer Nachteil anzusprechen sein würde.

Das erhöhte Attraktionsvermögen gegenüber basischen Farbstoffen ist für die aus Nitrocellulose dargestellte Kunstseide charakteristisch. Trotz der Anwesenheit von Schwefelammon lässt sich diese mit Oxycellulosenbildung verbundene Einwirkung von Ammoniak auf die Kollodiumwolle nicht vermeiden und diese ist es, welche zu erhöhter Anziehungsfähigkeit von Methylenblau Anlass gibt.

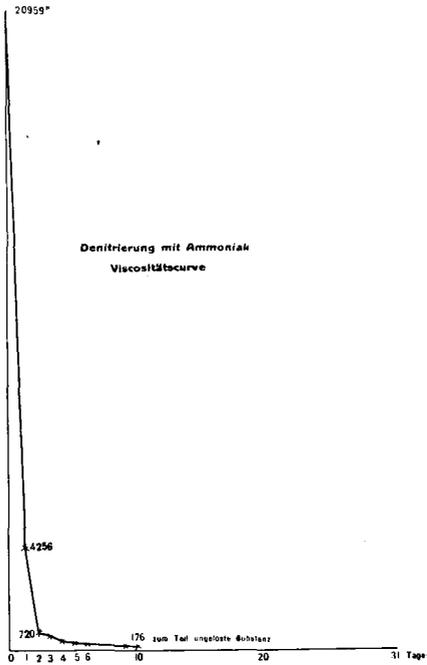
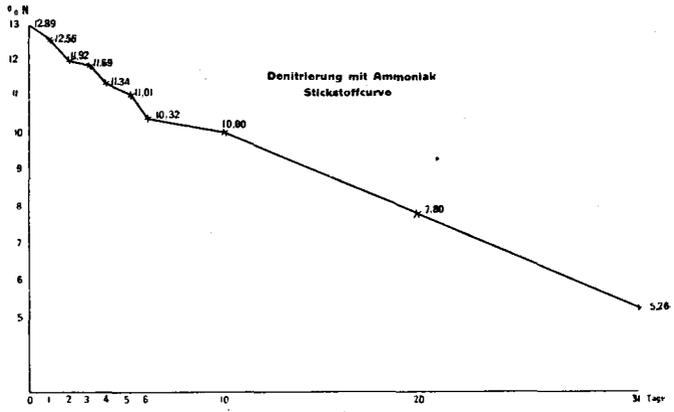
Experimentelles über die Denitrierung von Nitrocellulose mit Ammoniak.

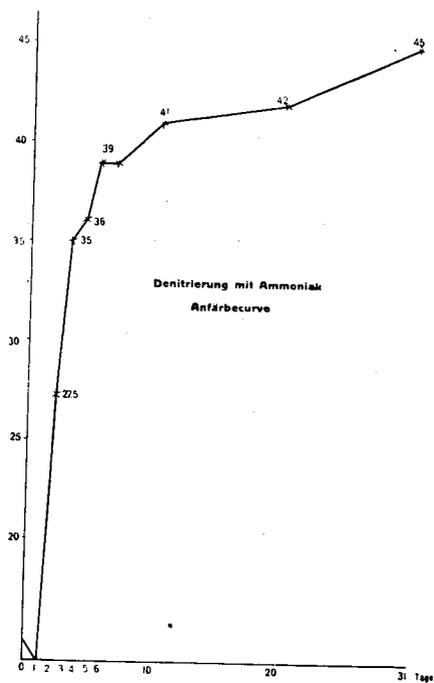
100 gr feuchte Nitrocellulose wurden mit 300 cm³ einer 11prozentigen Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur in einer geschlossenen Flasche geschüttelt und daraus nach und nach 9 Proben entnommen, deren Eigenschaften in folgender Tabelle niedergelegt sind.

Nr.	Denitrir. Zeit in Tagen	N-Gehalt in %	Viscosität in Sek. einer 2% Acetonlösung	Anfärbevermögen (Methylblau)	Mikroskop. Befunde (polar. Licht)	Löslichkeit in Ätheralkohol	Sonstige Eigenschaften	
							Flüssigkeit	Feste Subst.
0	0	12,89	20.959	15	schwach irisierend	etwas löslich	farblos	farblos
1	1	12,56	4 256	14	do.	löslich	hellgelb	hellgelb
2	2	11,92	720	27,5	do. etwas gelb	löslich	gelb	gelb
3	3	11,69	675	35	do. einige Fasern stark irisierend	etwas ungelöst	dunkelgelb	dunkelgelb
4	4	11,34	410	36	do., dunklere Färbung	do.	gelbbraun	gelbbraun
5	5	11,01	300	39		do.	braun	braun
6	6	10,32	227	39	nicht mehr irisierend	do.	braun	braun
7	10	10,00	175	41	do., braune Färbung	ziemlich viel ungelöst	braun	braun
8	20	7,80	zum Teil ungelöst	42	Struktur fast zerstört	fast alles ungelöst	dunkelbraun	dunkelbraun
9	31	5,26	"	45	Struktur ganz zerstört	fast alles ungelöst	dunkelbraun	fast schwarz

Proben 0 und 1 wurden mit Alkokol und Äther nacheinander gewaschen.

Proben 2—9 wurden nur mit Wasser gewaschen.





IV. Untersuchungen eines Abbauproduktes von Schiessbaumwolle.

Im vorhergehenden Abschnitte sind Abbauprodukte von Cellulosenitrat^{en} beschrieben worden, wie sie durch dauernde Denitrirung entstehen. Es war anzunehmen, dass ähnliche Abbauprodukte bei der Darstellung von Cellulosenitrat^{en} in der Technik entstehen würden. Durch das freundliche Entgegenkommen der schweizerischen Nitrocellulosefabrik in Worblausen sind wir in die Lage versetzt worden, im Anhang zu diesen Studien über ein im Betriebe entstehendes Abbauprodukt Versuche zu machen, dessen Untersuchung deswegen von Wichtigkeit zu werden versprach, weil damit die Frage nach der Stabilität mancher Cellulosenitrate ganz oder teilweise gelöst werden konnte.

Zur Stabilisierung der Nitrocellulose wird die gekochte Nitrocellulose mit Alkohol in steigenden Konzentrationen gewaschen. Die alkoholischen Laugen werden zur Regeneration des Alkohols destilliert, wobei ein braunes, leichtes Pulver zurückbleibt. Dieses Pulver wurde nachfolgenden Untersuchungen unterzogen.

2,9368 gr Substanz wurden (bei 40°—60° auf dem Wasserbad in einer Platinschale bis zu konstantem Gewicht getrocknet) durch Berühren mit einem glühenden Platindraht entzündet. Unter starker gelber Rauchentwicklung erfolgt die Veraschung. Es bleiben 0,1451 gr Asche zurück, entsprechend 4,94%.

Das Ergebnis der qualitativen Analyse dieser Asche ergab:

Hauptmenge: Eisen.

Daneben: Natrium- und Calciumsalze und Kieselsäure, die jedenfalls aus dem Waschwasser und Kochwasser stammen.

Die getrocknete aschenhaltige Substanz ergab im Nitrometer:

0,4973 gr bei $3\frac{1}{2}^{\circ}$ und 703 mm korr. $45,14 \text{ cm}^3 \text{ NO}$
entsprechend $5,68\% \text{ N}$

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure erforderte 2×24 Stunden, wobei deutlicher NO_2 -Geruch auftrat. Somit ist diese Lösung mit Stickstoffverlusten verbunden.

Zirka 11 gr des getrockneten Produktes wurden mit absolutem Alkohol geschüttelt, dann vom Ungelösten abfiltriert, und die klare braune Lösung in Wasser gegossen, wodurch der ursprüngliche Körper wieder ausfällt. Eine Aschenbestimmung des getrockneten Produktes ergibt:

1,5018 gr Substanz ergeben 0,0294 gr Asche, entsprechend $1,95\%$.

Das Produkt wird nochmals in absolutem Alkohol gelöst und wiederum durch Eingiessen in $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser ausgefällt. Nachdem gut umgerührt ist, lässt man über Nacht den schleimigen Niederschlag absitzen, hebert dann die Flüssigkeit sorgfältig ab, filtriert den Rückstand, saugt scharf ab, streicht auf Thon und trocknet, nachdem der Körper etwas zerrieben ist, über Phosphorperoxyd. Der so gereinigte fein gepulverte Körper stellt ein graubraunes Pulver dar.

Eine Probe mit Fehling'scher Lösung gekocht, ergibt starke Reduktionserscheinung.

Eine andere Probe wird mit 5% Sodalösung geschüttelt. Auf Zusatz von Salzsäure fällt jedoch aus der klaren, filtrierten Lösung fast nichts aus. Das Produkt ist somit in 5% Sodalösung so gut wie unlöslich.

Eine Stickstoffbestimmung dieses Produktes (mit 1,95% Asche) ergibt im Nitrometer:

0,1017 gr Substanz bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$ und 728 mm (korr.)

11,40 cm³ NO entsprechend 7,01 % N

Nun wurden 41 gr feuchten ursprünglichen Produktes in absoluten Alkohol eingetragen und auf der Schüttelmaschine 24 Stunden geschüttelt, dann über Nacht absetzen gelassen und vom Rückstand abfiltriert, was sehr langsam vor sich ging. Das klare braune Filtrat wurde nun in zwei Teilen in je 2—3 Liter Wasser eingegeben, wobei der Körper wieder ausfällt. Zusatz von Ammoniumchlorid bewirkt ein flockiges Ausfallen, wodurch ein besseres Filtrieren erzielt wird. Der zweite Teil wird durch Zusatz von wenig Salzsäure besser ausgeflockt. Der Rückstand wird filtriert, auf Thon gestrichen, oberflächlich getrocknet, im Porzellanmörser zerrieben, und dann das hellbraune mehliges Pulver über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tief brauner Farbe langsam.

In Aether ist ein Teil mit gelber Farbe löslich, in Aceton löst sich alles glatt. Es wird deshalb die ganze Portion im Soxlethapparat mit kochendem Aether vollständig ausgezogen (4 mal mit je 100 cm³ Aether, wobei beim letzten Mal der Aether farblos blieb).

Die gelbe Aetherlösung wird über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, dann abfiltriert und der Aether langsam abgedampft. Es bleibt ein gelbbraunes Pulver zurück, das Fehling'sche Lösung reduziert. Das Verhältnis des ätherlöslichen zum ätherunlöslichen Teil ist ungefähr wie 2:1.

Das Produkt (ätherlöslich) zersetzt sich mit ganz wenig konzentrierter Schwefelsäure, benetzt spontan unter Ausstossung von gelben Dämpfen (Stickoxyden). Es löst sich leicht in verdünnter Kalilauge und fällt mit Säure

wiederum aus. Nach der Methode Berl-Jurrisen analysiert ergeben sich folgende Stickstoffwerte:

1. 0,0735 gr Substanz bei 19° und 701 mm (korr.)
= 11,82 cm³ NO entsprechend 10,06 % N
2. 0,1759 gr Substanz bei 17° und 694 mm (korr.)
= 27,77 cm³ NO entsprechend 9,88 % N

Um einen weiteren Einblick in die Grössenordnung des Moleküls des ätherlöslichen Körpers zu erhalten, wurden nach der Siedepunktmethode Molekulargewichtsbestimmungen in wasserhaltigem Aether ausgeführt, da sich zeigte, dass absoluter Aether ein sehr geringes Lösungsvermögen für dieses Produkt besass. Die Siedepunktskonstante des wasserhaltigen Aethers wurde mit reinem Naphtalin bestimmt und ergab folgende Werte:

1. Bestimmung.

0,3126 gr Naphtalin (S) Molgew. 138 (M)
16,981 gr wasserhaltiger Aether (L)
0,2943 ° Siedepunkterhöhung (Δt)

Es ergibt sich somit nach der Formel

$$K_{(onstante)} = \frac{\Delta t L}{MS} = 1152.$$

2. Bestimmung.

0,3730 gr Naphtalin
16,602 gr wasserhaltiger Aether
0,3549 ° Siedepunktserhöhung
K = 1145.

3. Bestimmung.

0,3948 gr Naphtalin
15,860 gr wasserhaltiger Aether
0,3886 ° Δt
K = 1138

Der Mittelwert der Konstanten ist somit 1145.

Die Molekulargewichtsbestimmungen mit diesem was-
serhaltigen Aether ergaben für das ätherlösliche Produkt
folgende Werte:

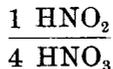
1. 0,3009 gr Substanz	2. 0,3422 gr	3. 0,4065 gr
1145 Konst.	1145	1145
0,0360 <i>At</i>	0,0388	0,039
16,21 L	15,76	17,94
M = 590,4	M = 640,7	M = 665,3
4. 0,3510 gr	5. 0,3401	6. 0,4396
1145	1145	1145
0,032	0,030	0,0486
16,425	18,09	15,915
M = 764,7	M = 717,6	M = 665,9

Mittlerer Wert: 675,7 = Molekulargewicht.

Eine Elementaranalyse ergab:

$$\begin{aligned}
 0,2350 \text{ gr Substanz} &= 0,3237 \text{ gr CO}_2 \\
 &= 0,0900 \text{ „ H}_2\text{O} \\
 \text{entsprechend: } &37,57 \% \text{ C und } 4,25 \% \text{ H.}
 \end{aligned}$$

Zu einer Bestimmung des Gehaltes an Nitrit- und Ni-
tratstickstoff wurde die Substanz mit wässrigem Alkali
verseift und das Verhältnis nach Meisenheimer und
Heim bestimmt und zu



gefunden. Es ergibt sich somit ein auffallend hoher Wert
von HNO₃ in den Verseifungsprodukten, wenn man bedenkt,
dass das gewöhnlich sich einstellende Verhältnis von
HNO₃:HNO₂ = 1:2 ist.

Der ätherunlösliche Teil wird getrocknet. Er-
stellte ein violettes, mehliges Pulver dar. Im Nitrometer er-
gibt sich:

0,1263 gr Substanz bei 18° und 731 mm (korr.)
= 16,98 cm³ NO entsprechend 8,41 % N

Nach Berl-Jurrissen:

0,1016 gr Substanz bei 19° und 720,2 mm (korr.)
= 15,41 cm³ NO entsprechend 9,45 % N

Da aus der Verpuffungstemperatur der einzelnen Komponenten oder des ganzen Komplexes dieses Produktes wichtige Schlüsse auf die Stabilität der mit diesem Körper verunreinigten Nitrocellulose zu erhoffen waren, wurden nach der vereinbarten Methode für Bestimmung der Verpuffungstemperatur (siehe Kast, Schiess- und Sprengmittel S. 936) je 0,1 gr Substanz unter gleichen Bedingungen erhitzt und der Verpuffungspunkt bestimmt.

1. Reine Nitrocellulose (Worblaufen)	181,5 ° C
2. Nitrocellulose selbst bereitet	177,0 ° C
3. Abbauprodukt von Worblaufen (ursprünglich)	173,0 ° C
4. Abbauprodukt (mit absolut. Alkohol gereinigt)	162 ° C
5. Aetherlöslicher Teil	174 ° C
6. Aetherunlöslicher Teil	157 ° C

Aus diesen Daten hätte man nun erwartet, dass geringe Beimengungen der Körper 5) oder 6) zu reiner Nitrocellulose die Verpuffungstemperaturen der Gemische herabsetzen würden, die Schiessbaumwolle also weniger stabil machen würden.

Zu diesem Zwecke werden zu 0,1 gr reiner Nitrocellulose 0,01 gr, dann 0,02 gr des ätherunlöslichen Produktes so beigemischt, dass man letzteres in Alkohol löste und die Nitrocellulose darin durch gutes Umrühren tränkte, den Alkohol im Vacuum abdampfte und die trockene Mischung dieser beiden Körper in üblicher Weise erhitzte. Der Verpuffungspunkt ergab sich bei 182° und 181,5°; also gegenüber dem ursprünglichen Produkt unverändert.

Bei Beimischungen mit ätherlöslichem Produkt fand man 180°. Somit beeinflusste diese geringe Beimengung keine Erniedrigung des Verpuffungspunktes.

Die Viscositätsmessungen der Produkte ergaben in 2% Acetonlösung im feinen Viscosimeter (für reines Aceton 86'') bei 18° C:

In absolut. Alkohol gereinigtes ursprüngl. Produkt	91" (4)
Aetherunlösliches Produkt	86" (6)
Aetherlösliches Produkt	94" (5)

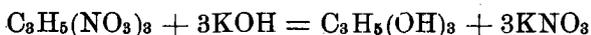
V. Über den alkalischen Abbau von Glycerintrinitrat.

Die alkalische Verseifung von Glycerintrinitrat war öfters Gegenstand allerdings nicht sehr eingehender Studien gewesen.

Williamson (Journ. f. Chem. 1855; 64, 56) stellte für das Glycerintrinitrat die heute angenommene Formel als Salpetersäureester des Glycerins auf und gab an, dass man bei der alkalischen Verseifung des Glycerintrinitrats Kaliumnitrat und Glycerin erhalte.

Im selben Jahre erbrachten Berthelot und Lucca (Jahresberichte 1854 und 55) für das Glycerin den Nachweis, dass es als ein mehrwertiger Alkohol anzusprechen ist und Wurtz (Ann. chem. phys. [3] XLIII, 492; 1855) erweiterte diesen Befund dahin, dass das Glycerin ein dreisäuriger Alkohol (wie man damals für dreiwertig sagte) sei.

Railton teilte 1855 (Journ. pr. Chem. 64, 176; 1855) dieselbe Beobachtung mit wie Williamson und gibt den Vorgang der alkalischen Verseifung wie folgt an:



Im Jahre 1859 konstatierten de la Rue und Müller (Ann. 109, 122; 1859), dass sich Glycerintrinitrat beim Stehen an der Luft bei einer Temperatur von bis zu 30° C langsam zersetzte, indem es sich zuerst grün färbte und dann bald salpetrige Dämpfe entwichen. Trotz diesen mit aller Deutlichkeit beschriebenen Befunden, dass also salpetrige Säure entstehe, wurde die Gleichung, welche Railton aufgestellt hatte, in der Literatur weiter fortgeführt.

1864 zerlegte J. Mills (Journ. of Chem. Soc. Ind. II, 153; 1864) Glycerintrinitrat durch Erwärmen mit wässriger Jodwasserstoffsäure bei 90° und konstatierte eine Zersetzung nach folgender Gleichung:



also ein Zerfall in Glycerin und Stickoxyd.

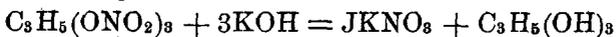
Wenn diese Gleichung wirklich quantitativ von links nach rechts verlaufen wäre, hätte sich mit Leichtigkeit eine quantitative Bestimmung des Stickstoffes im Glycerintrinitrat finden lassen müssen. Dies scheint jedoch nicht der Fall gewesen zu sein. Es sei nämlich bemerkt, dass die meisten oben angeführten Untersuchungen zu diesem Zwecke unternommen worden waren, da es bis dahin an einer brauchbaren Methode zur Stickstoffbestimmung dieses in der Technik schon in grossem Masstabe dargestellten Sprengstoffes fehlte, und dieser Uebelstand eigentlich erst durch die Erfindung des Nitrometers von Lunge (im Jahre 1878) und dessen Anwendung auf die Analyse von Glycerintrinitrat gehoben wurde. (Die Methode von Schlösing-Grandeau lässt sich für die Analyse des Nitroglycerins wegen seiner Flüchtigkeit im Vacuum und mit Wasserdämpfen nicht gut verwenden).

1874 bringt Hess (Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 257; 1874), dem die Verbrennung nach Dumas zu umständlich erscheint, eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Glycerintrinitrat, darauf beruhend, dass es sich mit dem alkoholischen Kali quantitativ umsetze in Glycerin und Kaliumnitrat. Nach Schulze-Tiemann bestimmt er nun den Stickstoff im entstandenen Salpeter und findet 13,7—14,0% Stickstoff, Werte, die er auch bei der Verbrennung gefunden hatte. Nach der Methode von Siewert (Ann. 125, 293; 1863) erhält er etwas unter 14,27%. Von allen Nitroglycerinen, die er untersuchte, stieg bei keinem der Stickstoffgehalt über 16,6%, während der theoretische

Wert bei 18,5%N liegt. Hess scheint diese grosse Differenz jedoch nicht der Methode, sondern der Unreinheit der Produkte zugeschrieben zu haben.

1876 ermittelte Beckerhinn (J. B. 1876; 1009) den Stickstoff im Nitroglycerin, indem er dasselbe mit reinem alkoholischem Kali ($\frac{1}{10}$ normal) im Ueberschuss 10 Minuten lang auf 60—80° C erwärmte und die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Lösung (Lakmus als Indikator) mit $\frac{1}{10}$ normal Oxalsäure zurücktitrierte. Er erhielt 18,70%N. Dieses Resultat kann nur als ein rein zufälliges betrachtet werden, da einerseits im Nachfolgenden nachgewiesen werden wird, dass sich beim Verseifen mit alkoholischem Kali ein Teil des Glycerintrinitrats der Verseifung entzieht, und etwas Glycerindinitrat entsteht. Beides wäre mit einem Minderverbrauch von Alkali verbunden, während durch Bildung von sauren Abbauprodukten andererseits über die Neutralisation der entstandenen Stickstoffsäuren hinaus Alkali verbraucht würde. Dies würde einen Mehrverbrauch von Alkali erfordern. Es scheint also, als ob bei den Versuchen von Beckerhinn eine Compensation beider Fehlerquellen stattgefunden hätte.

1877 greifen A. Sauer und F. Ador (Ber. Be. X B 1982; 1877) auf die Publikation von Hess zurück und führen den Nachweis, dass die von Hess gefundenen Stickstoffwerte von Glycerintrinitrat deswegen zu tief seien, weil neben der Bildung von Nitrat und Nitrit auch Bildung von Ammoniak stattfindet, und dass dieser Ammoniakstickstoff bei der Methode von Schlösing und Grandeau natürlich nicht zur Mitbestimmung gelangte. Sie führen den Nachweis der Ammoniakbildung, indem sie Glycerintrinitrat mit geglühtem Kalk zersetzen und 2—3%N in Form von Ammoniak nachweisen. Sie kommen deshalb zum Schluss, dass die von Railton aufgestellte und Hess angenommene Gleichung:



nicht so glatt vor sich gehe, sondern dass noch Nebenreaktionen eintreten, so z. B. die Bildung von Ammoniak.

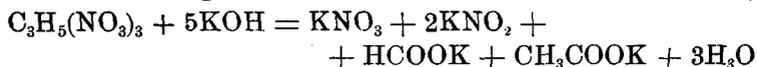
Im folgenden Jahr bestätigen auch Hess und Schwab (Ber. XI A 192; 1878) diese Befunde: Sie bemerken auch, was in einem gewissen Zusammenhange mit dem von de la Rue und Müller konstatierten Auftreten von salpetriger Säure bei der Selbstersetzung des Glycerintrinitrates steht, dass nämlich neben Kaliumnitrat auch Nitrit gebildet werde. Sie halten es für sehr wohl möglich, dass die ONO_2 -Gruppen durch beim Erhitzen entstehenden Wasserstoff noch weitere Reduktion erleiden können zu Ammoniak, wodurch eben Stickstoffverluste eintreten müssen, wenn man nach der Methode Schlösing-Grandeau arbeitet. Nach ihrem Dafürhalten bekommt man allein durch Verbrennung nach Dumas richtige Werte.

Eine Arbeit von Hay (Moniteur Scientifique XXVII, 424; 1885*) über die Verseifung von Nitroglycerin mit alkoholischem Kali scheint allgemein als wichtig und zu Recht bestehend angesehen worden zu sein.

Hay gibt den bei der alkalischen Verseifung vor sich gehenden Vorgängen in folgenden Gleichungen Ausdruck:

1. $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KOH} = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{KNO}_3$
2. $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 2\text{KOH} = \text{HCOOK} + \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$
3. $3\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2 = \text{KNO}_3 + 2\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

oder zusammengefasst:



Auch Berthelot (C. v. 131, 519; 1900) beobachtete bei der alkalischen Verseifung von Glycerintrinitraten die Bildung von Nitriten.

*) Eine wenig erweiterte Uebersetzung dieser Arbeit ist von Macdonald in der Zeitschrift für d. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. 1908 erschienen.

Die Bestimmung der Salpetrigen Säure als Nitrit mit der von Hay angewandten Methode (durch Farbenvergleichung mit der durch eine bekannte Nitritlösung mit JodkalistärkeLösung entstandenen Bläuung) ist bei der stark gefärbten Lösung ungenau.

Die Abhandlung gibt keinerlei Anhaltspunkte dafür, wie Hay die in obiger Gleichung formulierte Bildung von Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen hat. Fernerhin sind die Angaben über den negativen Befund des Glycerinnachweises mangelhaft.

Die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche über die Verseifung mit alkoholischem Kali haben zum Nachweis folgender Produkte geführt:

Salpetersäure, salpetrige Säure, Blausäure, Ammoniak, Glycerintrinitrat, Glycerindinitrat, Mesoxalsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und nicht näher charakterisierte flüchtige Säuren und Aldehyde.

Es muss indess darauf hingewiesen werden, dass hiermit zweifelsohne nur ein Teil der bei der verseifenden und abbauenden Reaktion entstandenen Reaktionsprodukte identifiziert worden sind. Die entstandenen organischen Derivate (Mesoxalsäure, Oxalsäure und Kohlensäure) sind Oxydationsprodukte. Sie wurden auf Kosten der gebundenen Salpetersäure gebildet, welche ihrerseits in niedere Oxydationsstufen übergeführt wurde.

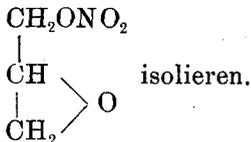
Ueber die Erklärung des Reaktionsmechanismus sei einerseits auf die begründete Anschauung von Klason und Carlson (Ber. 39, 2752; 1906; 40, 4183; 1907 Carlson 40; 4191; 1907; Archiv for Kemi, Min. och Geol 3, 1; 1908, Chem. Zeitschr. Bl. 1908; 933) hingewiesen; welche in Uebereinstimmung mit Brühl (Ber. 11, 192; 1878) und v. Baeyer und Villiger (Ber. 34, 755; 1901) der Salpetersäure die Formel eines Wasserstoffperoxyderivates erteilen, und die Esterbildung, wie sie in der Gleichung:



formuliert ist, erklären. Andererseits muss die Erklärung von Nef (Annal. 335, 322; 1904) welche von Klason und Carlson abgelehnt wird, erwähnt werden, wonach bei der Verseifung neben normalem Verlauf Aethylen- und Aethylidenspaltungen eintreten. Letzteres werde von der Salpetersäure zum Aldehyd oxydiert, diese dabei in salpetrige Säure übergeführt. Bei dieser oxydativen Reaktion entstehen, wie oben angeführt, eine Reihe von niedrigeren Oxydationsstufen von Stickstoffsäuren, in überwiegender Quantität salpetrige Säure, ferner Hydroxylamin, welches mit den gleichzeitig gebildeten Aldehyden unter Bildung von Oximen reagiert, die ihrerseits zu Blausäurebildung Anlass geben.

Als Endstufe der Reduktion von Salpetersäure erscheint das Ammoniak. Das bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte vorgefundene Glycerintrinitrat hat sich, wie im experimentellen Teil ausgeführt wird, durch mechanischen Einschluss bedingt, der Verseifungsreaktion entzogen. Als interessantes Zwischenprodukt entstand Glycerindinitrat, und zwar wie durch Darstellung des wohl charakterisierten Paranitrobenzoylestere festgestellt wurde, das α - α Glycerindinitrat.

Glycerinmononitrate konnten nicht identifiziert werden. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Mononitrate scheint unter den eingehaltenen Bedingungen demnach wesentlich grösser zu sein, als die des Dinitrates zum Mononitrat. Will (Ber. 41, 1107; 1908) konnte bei der alkalischen Verseifung des α - α und α - β -Glycerindinitrates Mononitroglycid:



Glycerin konnte unter den Reaktionsprodukten nicht aufgefunden werden.

Als Oxydationsprodukt, welches noch die Kohlenstoffkette des Glycerins unverändert erhalten hat, ist die Mesoxalsäure zu nennen. Ihre Entstehung ist dahin zu erklären, dass das intermediär gebildete Glycerin oxydiert wird zu Glycerinsäure, diese oxydiert zu Tartronsäure und dann zu Mesoxalsäure. Durch oxydativen Abbau der letzteren entsteht dann Oxalsäure und Kohlensäure, welche beiden Säuren auch in den Reduktionsprodukten vorgefunden wurden.

Diese Befunde werden dadurch gestützt, dass Debus und Soccollof (Ann. 106, 79 und 95; 1858) und de la Rue und Müller (Ann. 109, 222; 1859) bei der Selbstzersetzung von Glycerintrinitrat Glycerinsäure fanden, während Nef (Annal. 335, 322; 1904) und Jox, Wanklyn und Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 588; 1886) bei der Oxydation von Glycerinsäure mit alkalischer Permanganatlösung der Hauptsache nach Oxalsäure und Kohlensäure nachwiesen. Nef gibt der Meinung Ausdruck, dass die Oxydation über Zwischenprodukte gegangen sein muss, welche nicht isoliert werden konnten, weil sie in dissociiertem Zustande vorhanden und deshalb leicht oxydierbar seien, so dass man nur Spuren erhalten könne.

Neben diesen mit aller Sicherheit identifizierten Abbauprodukten entstehen indes noch flüchtige Säuren, deren Nachweis, wie im experimentellen Teile ausgeführt wird, auf analytischem Wege geschehen ist. Die Natur der flüchtigen Säuren konnte nicht aufgeklärt werden, ebenso wenig die der bei der Reaktion gebildeten Aldehyde.

Zusammenfassung.

Es entstehen demnach beim alkalischen Abbau von Glycerintrinitrat mit alkoholischem Kali eine Reihe von

primären und sekundären Reaktionsprodukten. Die Aufstellung einer einheitlichen Reaktionsgleichung für die beobachteten Vorgänge ist wohl nicht angängig.

Von praktischem Interesse ist der Befund des Nachweises von unverändertem Glycerintrinitrat und gebildetem Glycerindinitrat. Man findet die Angabe, dass die Vernichtung von Glycerintrinitrat am sichersten durch alkalische Verseifung erfolge. Wenn nun auch der grösste Teil des Trinitrates auf diese Weise in nicht explosive Verbindungen zerlegt werden kann, so muss doch der Nachweis von unverändertem Trinitrat und entstandenem Dinitrat auch bei dieser Reaktion zur Vorsicht mahnen.

Experimentelles über den alkalischen Abbau von Glycerintrinitrat.

115 gr reines Glycerintrinitrat aus der Fabrik in Isleten (Nobel) wurden mit alkoholischer Kalilauge folgendermassen verseift:

Je 5 cm³ Glycerintrinitrat wurden mit absolutem Alkohol auf 100 cm³ verdünnt und diese Lösung auf zirka 4° C abgekühlt, unter fortwährendem Umrühren in 100 cm³ ebenfalls abgekühlter Kalilauge (1000 cm³ absoluter Alkohol und 75 gr KOH) langsam eingegeben. Auf je 1 Mol. Salpetersäure im Glycerinnitrat kommen demnach zirka 2 Mol. Aetzkali, so dass die Verseifung mit überschüssigem Kali vorgenommen wird, auch wenn man berücksichtigt, dass beim Abbau organische Säuren entstehen, welche ebenfalls Alkali wie die Stickstoffsäuren verbrauchen. Die Temperatur steigt beim Eintragen ziemlich stark. Es wurde so gearbeitet, dass sie nie 25° C überschritt, was durch Abkühlung leicht erreicht wurde. Die anfänglich farblose Flüssigkeit färbt sich erst gelblich, wird dann dunkler bis orangebraun, um bald ein gelbbraunes, halbflüssiges Salzgemisch auszuscheiden. Man lässt in der Kälte noch 1—2 Stunden stehen, giesst die Lauge ab und wäscht mehrere Male mit absolutem Alkohol nach. Die Laugen der 23 Chargen werden alle vereinigt und unter A weiter behandelt.

Die ausgefallenen Salze lässt man unter absolutem Alkohol noch einige Zeit stehen. Um nicht zersetztes Glycerintrinitrat aus den Alkalisalzen zu entfernen, wurde dann nochmals die ganze zähe dunkelbraun gewordene Masse mit absolutem Alkohol durchgeknetet, wobei sie etwas erhärtet, dann vom Alkohol abgegossen und im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ver-

geblich wurde versucht, die Salze pulvertrocken zu erhalten, da jede Zerkleinerung der klumpenförmigen, nun äusserst hart gewordenen Masse weder mit Messer noch sonstigen Mitteln möglich war. Zudem zog die Substanz an der Luft sofort begierig Wasser an, so dass auch aus diesem Grunde von der Zerkleinerung und vollständigen Trocknung Abstand genommen werden musste.

Das Salzgemisch B wurde deshalb in 250 cm³ Wasser gelöst.

Es waren somit zu untersuchen:

A. Die alkoholische Mutterlauge.

B. Das Salzgemisch.

Bei A wurde nachgewiesen:

Aldehyde, Ammoniak, Glycerintrinitrat und Glycerindinitrat ($\alpha\alpha$).

Bei B:

1. Als flüchtige Substanzen:

Kohlensäure, Blausäure, Stickstoffperoxyd, Salpetersäure, Ammoniak und Aldehyde.

2. Als nicht flüchtige Substanzen:

Oxalsäure (isoliert als schwerlösliches Ba- und Ca-salz), Mesoxalsäure (isoliert als schwerlösliches Silbersalz).

A. Die Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge.

Die alkoholische Lauge (ca. 3000 cm³, wovon 250 cm³ für eine Ammoniakbestimmung verwendet wurden) wird mit Schwefelsäure angesäuert, wobei etwas Kaliumsulfat ausfällt, nach dessen Abtrennung mit Wasser verdünnt und dann die ganze Flüssigkeitsmenge in starkem Vacuum auf dem Wasserbade bei ca. 30° C vom Alkohol und leicht flüchtigen Verbindungen befreit. Das Destillat wird in einem mit etwas Kalilauge versetzten Absaugkolben gekühlt aufgefangen. Es erweist sich bei der Destillation als zur Hauptmenge aus Alkohol bestehend. Mit Fuchsin-schwefeliger Säure versetzt, zeigt es die für Aldehyde charakter-

istische Rotfärbung, doch konnte auch durch sorgfältige Fraktionierung der diese Reaktion hervorrufende Körper in nennenswerten Quantitäten nicht isoliert werden. Gegen das Ende der Destillation scheidet sich am Boden des Kolbens ein braunes Oel aus und wird von der übrigen Flüssigkeit abgetrennt. In Aether löst es sich sehr leicht auf. Diese Aetherlösung wird filtriert und der Aether im Vacuum abgedampft. Zwei Stickstoffbestimmungen im Nitrometer ergeben:

1. 0,1079 gr Substanz bei 22 ° und 712 mm (korr.)
29,05 cm³ NO entsprechend 16,85 % N
2. 0,1277 gr Substanz bei 21 ° und 710 mm (korr.)
34,66 cm³ NO entsprechend 16,88 % N

Beim Draufschlagen mit einem Hammer explodierte das Oel. Es kann sich somit nur um ein Gemisch von Glycerintrinitrat und Glycerindinitrat handeln. Reines Glycerintrinitrat erfordert 18,50% N. Der Geschmack ist etwas sauer. Auf der Zunge erzeugt das Oel ein brennendes Gefühl.

Es hat sich also, trotz des genügenden Ueberschusses an Alkali ein Teil des Glycerintrinitrates der Verseifung entzogen. Es konnte dies dadurch geschehen, dass bei der Bildung der halbfesten Alkalisalze Glycerintrinitrat eingeschlossen wurde und so der Verseifung entging. Beim nachfolgenden Ausknetten mit absolutem Alkohol löste es sich darin.

Die nach der Destillation erhaltene gelbgefärbte Flüssigkeit wird im Aetherextraktionsapparat für Flüssigkeiten von Berl (Chemikerzeitung 1910) ausgeäthert. Die Aetherlösung ergibt im Vacuum verdampft einen öligen, gelbbraunen Rückstand. Dieser riecht stechend, ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, reduziert Fehling'sche Lösung und ist stark stickstoffhaltig. Auch explodierte ein Tropfen beim Draufschlagen mit dem Hammer.

Im Nitrometer ergaben sich folgende Stickstoffwerte:

1. 0,1236 gr Substanz bei 23 ° und 727 mm (korr.)
29,10 cm³ NO entsprechend 14,74 % N
2. 0,1053 gr Substanz bei 23 ° und 727 mm (korr.)
25,05 cm³ NO entsprechend 14,88 % N

Durch Lösen in getrocknetem Aether wurde der Körper gereinigt und im Nitrometer neuerdings analysiert:

- 0,0993 gr Substanz bei 18 ° und 699,5 mm (korr.)
23,99 cm³ NO entsprechend 15,12 % N

Glycerindinitrat hat einen theor. Stickstoffgehalt von 15,38%. Aus diesem Stickstoffgehalt ging unzweifelhaft hervor, dass man es mit einem Glycerindinitrat zu tun hatte. Es wurde deshalb der wohl charakteristische Paranitrobenzoyl-ester nach Will dargestellt. (Ber. XXXXI [1], 1107; 1908.)

1 gr des Oels wurde in Wasser suspendiert und die auf Glycerindinitrat berechnete Menge Paranitrobenzoylchlorid (auf 1 Mol. Glycerindinitrat 1 Mol. Paranitrobenzoylchlorid) in ätherischer Lösung zugegeben und dann mit einem Mol. Aetznatron versetzt. Das Gemisch wurde nun eine halbe Stunde geschüttelt, wobei sich etwas Benzoat ausschied. Der Aether wurde abgetrennt und auf dem Wasserbad abgedampft. Hierbei bleibt eine bräunliche wachsartige Masse zurück, in der man schon einige Kristalle erkennen kann. Die Masse wird in heissem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung wieder erkalten gelassen. Es scheiden sich bald gelbliche, feine Kristallnadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol bei 94—95° schmelzen. (Paranitrobenzoyl-ester von

Nitroglycerin K (α - α -Modifikation) nach Will F. P. 94 °
F (α - β -Modifikation) nach Will F. P. 81 °

Es ist somit der aus der Modifikation K des Glycerindinitrates α - α Glycerindinitrat nach Will entstandene Paranitrobenzoyl-ester isoliert worden.

Die Gesamtstickstoffbestimmung nach Berl-Jurris-
sen ergibt:

0,0721 gr Substanz bei 20,5 ° und 703,6 mm korr.

17,55 cm³ NO entsprechend 13,11 % N

theoretischer Wert 12,69 % N

Die ausgeätherte Lösung wird im Vacuum bis zur
Trockene gebracht und der hygroskopische Rückstand, der
brennend schmeckt und Fehling'sche Lösung reduziert, wird
im Soxhlet'schen Apparat mit absolutem Alkohol ausge-
zogen. Es war die Möglichkeit vorhanden, dass sich bei
der stufenweisen Verseifung, das nun im Wasser leicht-
lösliche Mononitroglycerin gebildet hatte. Um dies nach-
zuweisen, wurde versucht, den Di-para-nitrobenzoyl ester
darzustellen, welcher Versuch jedoch resultatlos verlief.
Es ist demnach der Schluss zu ziehen, dass die Verseifungs-
geschwindigkeit des Glycerinmononitrates wesentlich grö-
ser ist als die des Dinitroglycerins, so dass intermediär
gebildetes Mononitrat sehr rasch der chemischen Wechsel-
wirkung unterliegt und daher in den Reaktionsprodukten
nicht aufzufinden ist.

Ammoniakbestimmung.

250 cm³ der ursprünglichen alkoholischen Lauge wird
mit Schwefelsäure angesäuert, mit wenig Wasser verdünnt
und auf dem Wasserbade der Alkohol vertrieben:

1. Bestimmung.

50 cm³ dieser Flüssigkeit werden im Apparat für Be-
stimmung flüchtiger Säuren (Berl-Smith) mit Kalilauge
im Ueberschuss versetzt und destilliert.

Es waren vorgeschaltet 20 cm³ HCl $\frac{n}{5}$
zurücktitriert 19,65 cm³ NaOH $\frac{n}{5}$
0,35 cm³ HCl $\frac{n}{5}$

waren somit neutralisiert worden durch Ammoniak. Dies
entspricht 0,0013 gr NH₃.

2. Bestimmung:

100 cm³ Flüssigkeit ebenso destilliert:

Es waren vorgeschaltet	10,00 cm ³ HCl $\frac{n}{5}$
zurücktitriert	9,15 „ NaOH $\frac{n}{5}$
	<hr/>
	0,85 cm ³ HCl $\frac{n}{5}$

waren somit neutralisiert worden durch NH₃, entsprechend 0,0031 gr NH₃.

Auf die 3000 cm³ alkoholischer Lauge umgerechnet ergibt sich ein Gehalt von 0,093 gr Ammoniak.

B. Die Untersuchung des Salzgemisches.

Die wässrige Lösung (etwas alkalisch) hat rotbraune Farbe und reduziert Fehling'sche Lösung. Beim Ansäuern entweicht Kohlensäure, auch ist deutlich der Geruch von Blausäure wahrzunehmen.

25 cm³ dieser Lösung werden zur Bestimmung der flüchtigen Säuren verwendet.

Bei Bestimmungen, die bei einem früheren Versuche gemacht worden waren, erhielt man, nach der gewöhnlichen Arbeitsweise vorgehend, ganz voneinander abweichende Resultate, wie zum Beispiel:

10 cm³ Flüssigkeit (schwach alkalisch) wurden in einen Destillationskolben eingegeben, in welchem sich reine Phosphorsäure (aus Phosphorpentoxyd mit Wasser selbst dargestellt) befand. Der Kolben war an einen Dampfentwicklungsapparat angeschlossen, dessen Wasser mit wenig Barythydrat versetzt worden war, um die im Wasser vorhandene Kohlensäure sicher zu binden. Auf der andern Seite war ein Kühler angeschlossen und an diesen eine Peligotröhre, welche mit 59,67 cm³ NaOH $\frac{n}{5}$ beschickt war. Nach einstündiger Wasserdampfdestillation wurde mit 50,48 cm³ HCl $\frac{n}{5}$ zurücktitriert. Es sind demnach 9,19 cm³ NaOH $\frac{n}{5}$ für flüchtige Säuren verbraucht worden. Der Versuch wurde mit 10 cm³ wiederholt. Es ergab sich ein Verbrauch von 8,72 cm³ NaOH $\frac{n}{5}$.

Ein 3.	Versuch	ergab	6,23 cm ³	NaOH	verbraucht	(10 cm ³	Flüssigkeit)	
" 4.	"	"	6,00	"	"	(40	"	auf 10 cm ³ ungerechnet.
" 5.	"	"	5,70	"	"	(40	"	
" 6.	"	"	4,95	"	"	(100	"	
" 7.	"	"	5,25	"	"	(50	"	
"	"	"		"	"		"	

Die Erklärung dieser Resultate ist dahin zu geben, dass das beim Ansäuern aus Nitrit entstehende Stickoxyd nicht genügend Sauerstoff vorfindet, um sich vollständig in die durch Lauge absorbierbaren nitrosen Gase (Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd) umzuwandeln. Verarbeitet man wenig Flüssigkeit im Kolben, so wird voraussichtlich genügend Sauerstoff vorhanden sein, um das entstehende NO zu oxydieren. Verarbeitet man viel Flüssigkeit, so muss es kommen, dass NO als solches unabsorbiert die Absorptionsröhre verlässt, wie auch tatsächlich durch Geruch und Farbe an den aus dem äusseren Schenkel des Peligotrohres entweichenden Gasen nachgewiesen werden konnte. Es musste demnach eine Versuchsanordnung getroffen werden, welche gestattet, das NO vor dem Eintreten in die Absorptionsflüssigkeit so hoch zu oxydieren, dass eine vollständige Absorption der nitrosen Gase ermöglicht wird. Dies wurde folgendermassen bewirkt:

Der Destillationskolben von Berl-Smith wurde durch ein Gabelrohr mit einem Dampfentwicklungsapparat und einer Sauerstoffbombe verbunden, so dass also Dampf und Sauerstoff zugleich durch dieselbe Oeffnung in den Kolben gelangten. Auf der andern Seite wurde wie oben ein Kühler angebracht. Nachdem Kolben und Kühler 15 Minuten lang mit Dampf und Sauerstoff durchgespült und gefüllt waren, wurde eine Peligotröhre und zur Sicherheit eine Absorptionsspirale nach Berl (Chem. Zeitg. 1910), mit zusammen 72,92 cm³ NaOH ⁿ/₅ beschickt, angeschaltet.

Nun wurden 10 cm³ der zu untersuchenden Flüssigkeit in den Destillationskolben eingegeben. Beim gleichzeitigen

Einleiten von Dampf und Sauerstoff wurde nach und nach konzentrierte (reine!) Phosphorsäure zugegeben bis zur stark sauern Reaktion der Flüssigkeit (durch Farbenumschlag von braun in hellgelb deutlich sichtbar). Beim Eingeben von Phosphorsäure trat immer starke Gasentwicklung auf und der Kolben füllte sich mit braunen Dämpfen. Diese Dämpfe bestehen aus nitrosen Gasen und wasserdampfflüchtigen Stickstoffsäuren, die aus den Nitraten und oxydierten Nitriten beim Zerfall der entstandenen salpetrigen Säure gebildet worden sind. Die übergetriebenen nitrosen Dämpfe wurden nunmehr vollständig von der Natronlauge absorbiert. Nach 2 $\frac{1}{2}$ stündiger Destillation wurde der Inhalt der beiden Vorlagen in ein Becherglas gespült und mit Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{n}{5}$ HCl neutralisiert.

Es waren vorgeschaltet 72,92 cm³ NaOH $\frac{n}{5}$
zurücktitriert 6,70 cm³ HCl $\frac{n}{5}$

Es sind also 66,22 cm³ NaOH $\frac{n}{5}$ durch flüchtige Säuren (HNO₃, HNO₂, HCN, CO₂ und unbekannte) neutralisiert worden.

Der Becherglasinhalt wurde nun quantitativ in den wieder gereinigten Destillationskolben gebracht, dem 2 Waschflaschen mit Kalilauge und Schwefelsäure vorgeschaltet waren. Nachdem die Flüssigkeit mit ca. 50 cm³ Kalilauge (1 : 3) stark alkalisch gemacht worden war, wurden ca. 3 gr Devarda'sche Legierung eingegeben und mit Wasser nachgespült.

Der Kolben wird mit einem Kühler und ausschliessender Peligotröhre und Absorptionsschlange, beschickt mit 85,48 cm³ HCl $\frac{n}{5}$ mit der Saugleitung verbunden und dann bis zur beginnenden lebhaften Wasserstoffentwicklung erwärmt. Nun überlässt man den Kolbeninhalt sich selbst, wobei nach einer Stunde alles Nitrat und Nitrit zu Ammoniak reduziert wurde. Unter Durchsaugen von

kohlensäure- und ammoniakfreier Luft wurde dann 2 Stunden lang destilliert.

Der Inhalt der Peligotröhre und der Absorptionsschlange wurde in ein Becherglas gespült und mit $\text{HCl } n/5$ zurücktitriert.

Es waren vorgeschaltet $85,48 \text{ NaOH } n/5$

und zurücktitriert mit $31,52 \text{ HCl } n/5$

Somit waren $53,96 \text{ cm}^3$

durch Neutralisation von Ammoniak (entstammend aus den Stickstoffsäuren) verbraucht worden. Für andere flüchtige Säuren bleiben also noch:

$66,21 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } n/5$ als Gesamt flücht.

Säuren bestimmt. $53,96 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } n/5$ als HNO_3 und HNO_2

Es bleiben also $12,25 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } n/5$

für andere flüchtige Säuren und Substanzen. Dies ist 22,7% der gesamtflüchtigen Säuren.

Nitrit-Nitratbestimmungen im Salzgemisch.
(Nach Meisenheimer und Heim.)

Aus dem Salzgemisch zweier getrennt verseiften Portionen Glycerintrinitrat wurden folgende Nitrat-Nitritbestimmungen nach Meisenheimer und Heim ausgeführt.

Vom 1. Abbau herrührendes Salzgemisch:

1. Versuch: 10 cm³ der wässrigen Lösung wurden schwach alkalisch gemacht. Sodann 20 cm³ Jodkalilösung (5%) und 20 cm³ verdünnte Salzsäure zugegeben und bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Das entstehende Stickoxyd wurde im Azotometer über Kalilauge aufgefangen.

12,2 cm³ bei 22° und 726 mm (korr.) 10,79 cm³ NO aus Nitriten stammend.

Sodann, nachdem sich die Lösung abgekühlt hatte, wurden 20 cm³ FeCl₂ (frisch bereitet) und 40 cm³ konzentrierte Salzsäure eingegeben, stark erhitzt und das entstehende NO im Azotometer aufgefangen.

$$\begin{array}{r} 38,80 \text{ cm}^3 \text{ NO bei } 23^\circ \text{ und } 726 \text{ mm} = 33,74 \text{ cm}^3 \text{ NO} \\ - 10,79 \text{ „ NO} \\ \hline 22,95 \text{ cm}^3 \text{ NO} \end{array}$$

aus Nitraten stammend. In Prozenten:

31,9% Nitrit und 68,1% Nitrat.

2. Versuch: 10 cm³ Flüssigkeit.

Nitrit-N 12,0 cm³ NO bei 18,5° und 723 mm = 10,69 cm³ NO
und 38,80 „ NO bei 19° „ 721 „ = 34,45 „ NO
23,76 cm³ NO

aus Nitraten stammend. In Prozenten:

31,06% Nitrit und 68,94% Nitrat.

Vom 2. Abbau herrührendes Salzgemisch.

1. Versuch: 10 cm³ Flüssigkeit.

Durchführung wie oben.

41,6 cm³ NO aus Nitrit stammend

59,6 „ NO

18,0 cm³ NO „ Nitrat „

entsprechend 69,8% Nitrit und 30,2% Nitrat.

2. Versuch: 10 cm³ Flüssigkeit.

36,86 cm³ NO aus Nitrit

52,38 cm³ NO

15,52 cm³ NO „ Nitrat

entsprechend 70,3% Nitrit und 29,7% Nitrat.

Man ersieht hieraus, dass das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat nicht wie bei Abbauprodukten von Nitrocellulosen ein konstantes ist, vielmehr zeigt sich in diesem Falle, dass sich das Verhältnis direkt umgekehrt hat.

Der grössere Teil der Salzgemischlösung
(225 cm³ Flüssigkeit)

werden in Wasserstoffstrom destilliert und zwar so, dass die Lösung in einem Kolben, in dem man die Luft mit Wasserstoff verdrängt hat, mit verdünnter Schwefelsäure eben ansäuert und nun in der Kälte einen Wasserstoffstrom durchschickt. Das Destillat wird in eisgekühltem Peligotrohr aufgefangen. Da nur wenige Tropfen auf diese Weise überdestillieren, wird bis 90° langsam erhitzt. Die Flüssigkeit hellt sich wie schon oben erwähnt, beim Ansäuern auf und dann noch mehr beim Erwärmen, wobei nitrose Gase und Kohlensäure entbunden werden. Das Destillat riecht stark nach Blausäure. Auf 50 cm³ mit Wasser verdünnt, ergaben je 5 cm³ dieser verdünnten Lösung nach der bei dieser Gelegenheit ausgearbeiteten Bestimmungs-

methode¹⁾ im Colorimeter mit einer Standardlösung (0,001 gr KCN in 100 cm³ H₂O) verglichen:

Standardlösung 100 cm³, zu analysierende Lösung 55 cm³. Der Gehalt an Cyankali respektive Blausäure ist somit 1,82 mal grösser als der der Standardlösung.

Ist also: $1,82 \times 0,001$ gr KCN oder $1,82 \times 0,0004$ gr HCN
= 0,00073 gr HCN in 5 cm³

untersuchter Lösung. In der Gesamtmenge des Destillates sind also 0,0073 gr Blausäure enthalten.

Mit Metaphenylendiamin (Dr. Th. Bokorny, Chem. Zeit. **130**, 1150; 1909) in salzsaurer Lösung erwärmt, entsteht die für Aldehyde in starker Verdünnung typische braunrote Färbung.

Ein Versuch zur Darstellung einer Phenylhydrazinverbindung mit 13 cm³ des Destillates ergab so wenig Substanz, dass nicht einmal eine Schmelzpunktsbestimmung gemacht werden konnte.

Der Destillationsrückstand (gelbbraune Flüssigkeit) wurde im Extraktionsapparat für Flüssigkeiten, Konstruktion Berl, Ch. Ztg. 1910) erschöpfend ausgeäthert. Der Aether, mit welchem extrahiert worden war, wird abgedampft. Es bleibt eine gelbe dickflüssige Masse zurück, die jedoch für Analysenzwecke nicht zureichend ist. Wahrscheinlich ist es Dinitroglycerin.

Die ausgeätherte Flüssigkeit C wird auf 750 cm³ mit Wasser aufgefüllt und 500 cm³ davon zur Darstellung von Bariumsalzen verwendet. Zu diesem Zweck neutralisiert man die schwefelsaure Lösung mit fein gepulvertem Barythydrat. Es fallen die Bariumsalze α - δ aus, sowie Bariumsulfat; im ganzen zirka 3,5 gr.

Fraktioniert gelöst erhielt man folgende Fraktionen:

α) Mit 50 cm³ H₂O von 15° C, es bleibt nach dem Verdampfen des Wassers nur eine Spur eines gelben kristallinen Körpers.

¹⁾ Siehe Seite 80.

β) Mit 50 cm³ H₂O von 60° C, wie α, etwas dunkler gefärbt.

γ) Mit 100 cm³ siedendem H₂O, wie β.

Diese drei Fraktionen ergaben für Analysenzwecke unzureichende Mengen.

- δ) Mit 1000 cm³ siedendem H₂O, gelbbrauner krist. Körper
 ε) „ 1500 „ „ „ , hellgelbe Blättchen
 ξ) „ 1500 „ „ „ , ebenso [Blättchen.
 ϑ) „ 2000 „ „ „ , intensiv gelbe kristallis.

Die Salze werden über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Bariumbestimmung (als BaSO₄)

δ) 0,1151 gr Substanz 0,1046 BaSO₄ = 53,49 % Ba

Verbrennungsanalyse:

- δ) 0,1619 gr Substanz 0,0509 gr CO₂ entsprechend 8,57 % C
 und 0,0162 „ H₂O „ 1,11 % H
 ε) 0,1001 „ Substanz 0,0920 „ BaSO₄ „ 54,04 % Ba
 0,1098 „ „ 0,0395 „ CO₂ „ 9,81 % C
 0,0140 „ H₂O „ 1,42 % H
 ϑ) 0,1092 gr Substanz 0,1006 gr BaSO₄ entspr. 54,22 % Ba
 ξ) 0,2522 „ „ 0,2382 „ „ 55,61 % Ba

NB. Die Substanz wurde im Cu-schiffchen innig mit Bleichromat gemischt verbrannt.

Das Atomverhältnis von Kohlenstoff zu Barium ist wie 2:1.

Die theoretischen Werte für Bariumoxalat sind

mit 1/2 Kristallwasser 58,61 % Ba 10,24 % C u. 0,43 % H
 „ 1 „ 56,44 % Ba 9,86 % C u. 0,83 % H

Demnach liegt unreines Bariumoxalat vor.

Nach folgendem Schema wurde versucht, irgend welche andere organische bei der Verseifung entstandenen Salze zu erhalten, jedoch ohne positives Resultat.

Salzgemisch (minus erstes Destillat)
mit Ba (OH)₂ neutralisiert.

Bariumsalze $\alpha - \beta$	Lauge I mit H ₂ SO ₄ angesäuert
BaSO ₄	Lauge II konzentriert
Anorgan. Salze (K ₂ SO ₄)	Lauge III mit Pb-acetat
PCO ₃	Lauge IV mit H ₂ S
PbS	Lauge V konzentriert
Ba(NO ₃) ₂	Lauge VI

Durch weitere Konzentration bis Lauge X erhält man nur anorganische Salze.

Lauge X wurde im Vacuum zur Trockene gebracht. Das hierbei zurückbleibende hygroskopische Salzgemisch besteht aus anorganischen und organischen Substanzen. Es riecht etwas nach Essigsäure (aus Bleiacetat?), daneben konstatierte man einen caramelartigen Geruch. Versuche, das Gemisch durch fraktionierte Kristallisation oder fraktionierte Lösung in Wasser zu trennen, führten nicht zum Ziele. Die Bestandteile des Gemisches erweisen sich als in absolutem Alkohol unlöslich.

Die übriggebliebenen 250 cm³ ausgeätheter Salzlösung (C) werden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure zur Darstellung eines Silbersalzes verwendet.

Ein aliquoter Teil der Lösung wird mit Silbernitrat versetzt, die Flüssigkeit nach kurzem Stehen im Dunkeln von ausgeschiedenem Silbersalz abgetrennt und dieses mit

kaltem Wasser gewaschen. Das über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz wird durch Abrauchen zuerst mit Königswasser allein und dann mit Salzsäure in Silberchlorid umgewandelt und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Es ergeben 0,1797 gr Subst. 0,1553 gr AgCl = 65,04% Ag). (Mesoxalsaures Silber 65,03% Ag).

Wird das Silbersalz nach erfolgter Filtration mit heissem Wasser gewaschen, so resultiert ein höherer Silbergehalt: 0,1555 gr Subst. 0,1372 gr AgCl = 66,40% Ag.

Erhitzt man vor dem Filtrieren und wäscht mit viel heissem Wasser aus, so wächst neuerdings der Gehalt an Silber.

1. 0,2030 gr Substanz 0,1808 gr AgCl = 67,04 % Ag
2. 0,2006 „ „ 0,1793 „ AgCl = 67,28 % Ag

Es ergibt sich daraus, dass ein Behandeln mit heissem Wasser eine Zersetzung des Silbersalzes herbeiführt, wie dies auch schon von Petriew (Journ. der russ. chem. Gesell. 10, 72; 1879) nachgewiesen worden ist.

Das Filtrat des mit Silbernitrat gefällten Silbersalzes wird mit Salzsäure versetzt und vom ausgefallenen Silberchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird in der Hitze mit Calciumchloridlösung versetzt und Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt. Nach längerem Stehen scheidet sich ein weisser kristallinischer Körper aus, der abfiltriert und mit heissem Wasser gründlich gewaschen wird. Das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz ergibt nach der Bestimmung als Calciumoxyd 0,1497 gr Subst. 0,0509 gr CaO = 34,00% CaO (Calciumoxalat + 2 H₂O = 34,15% CaO).

Durch Titration mit Permanganat:

0,1337 gr Subst. brauchten 16,53 cm³ KMO₄ n/10
(theor. Verbrauch 16,31 cm³ für CaC₂O₄ + 2 H₂O)

VI. Methode zur quantitativen Bestimmung von Blausäure auf kolorimetrischem Wege.

Bei den Untersuchungen der Abbauprodukte von Nitroglycerin handelte es sich darum, in einem Destillat geringe Mengen Blausäure nachzuweisen und wenn möglich annähernd quantitativ zu bestimmen. Da nun beim vorliegenden blausäurehaltigen Destillat die Reaktion auf Blausäure nur mit der Berlinerblaureaktion eintrat — (die Rhodaneisenreaktion trat nicht ein, da sich immer das komplexe in Aether unlösliche Salz bildete) — so wurde eine Methode gesucht, um die Blausäure, in Berlinerblau übergeführt, in wässriger Lösung nach der Farbenintensität zu bestimmen. Man kam hiebei zu befriedigenden Resultaten. Es können mit einem mittelguten Colorimeter durch die im folgenden zu beschreibende Methode Mengen von 0,004 — 0,000004 gr Blausäure (entsprechend 0,01 — 0,00001 gr KCN) im Kubikcentimeter Flüssigkeit quantitativ nachgewiesen werden und dies mit einem Fehler bis höchstens 5%.

Die Bestimmung wird wie folgt ausgeführt:

Die auf Blausäure zu untersuchende Lösung (die Salze werden in möglichst wenig Wasser gelöst) wird mit Kalilauge 1:1 alkalisch gemacht. Ein Ueberschuss stört nur insofern als er die Lösung verdünnt, oder dass beim Ansäuern mit Salzsäure die Lösung so heiss wird, dass noch nicht gebundene Blausäure frei wird und dadurch natürlich Verluste eintreten. Ist die Lösung stark blausäurehaltig, zum Beispiel über 0,01 gr im cm^3 Lösung, was ja leicht aus einem Vorversuch zu konstatieren ist, so wird man die Lösung am besten schon vor der Bestimmung entsprechend verdünnen. Fällt in einem Reagensglas auf 2 cm^3 Flüssigkeit ein mehr als den vierten Teil des Flüssigkeitsvolumen einnehmender Niederschlag aus, so zeigt dies

an, dass die Lösung mehr als 0,01 gr Cyankali im cm^3 enthält. Ist jedoch sehr wenig Blausäure zugegen, so wird man tunlichst jede Verdünnung bei Zugabe der Reagentien vermeiden.

Zu der alkalischen Lösung setzt man nun einen grossen Ueberschuss an oxydhaltiger Ferrosulfatlösung hinzu und zwar auf 1 Mol. zu erwartender Blausäure etwa 2 Mol. Ferrosulfat, lässt dieses Gemisch mindestens 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen (hie und da umschütteln) und kocht dann je nach der Menge der Blausäure 2—15 Minuten, lässt dann ganz abkühlen und versetzt in der Kälte mit Salzsäure bis zur sauern Reaktion. Das zuerst noch ungelöst bleibende basische Ferrisalz löst sich allmählich unter Grünblaufärbung der Lösung auf und nach längerem Stehen (mehrmaliges Umschütteln ist vorteilhaft) flockt das Berlinerblau aus und setzt sich zu Boden. Man lässt mindestens 5 Stunden stehen, bei grösseren Mengen länger.

Hatte man eine gefärbte Lösung auf Blausäure zu untersuchen, deren Farbe beim Kochen nicht zerstört wird, so dass die Lösung also jetzt noch gefärbt erscheint, so wird die Lösung vorsichtig abgegossen und der Niederschlag mit Wasser so lange dekantiert, bis das Wasser über dem Niederschlag von Berlinerblau farblos erscheint.

Man bringt das Flüssigkeitsvolumen, den Berlinerblau-niederschlag enthaltend, auf 100 cm^3 , schüttelt tüchtig durch und vergleicht nun im Calorimeter mit einer Standardlösung, die man sich in geeigneter Weise herstellt, indem man 1,0000 gr reines Cyankali in 1000 cm^3 Wasser löst, davon aus einer Bürette 1 cm^3 entnimmt und damit die Berlinerblaureaktion ausführt. Man füllt nun auf 100 cm^3 auf und erhält eine Standardlösung, deren Farbenintensität als Einheit und zwar mit einem Gehalt von 0,001 gr KCN gesetzt wird.

In beiden Messgefässen des Colorimeters befinden sich nun zwei blaugefärbte Flüssigkeitssäulen von je 100 cm³ Volumen und gleicher Höhe der Säule.

Links sei die Vergleichslösung, rechts die zu untersuchende Lösung. Nehmen wir an, diese Lösung sei intensiver (dunkler) gefärbt als die links, was im Colorimeter leicht zu unterscheiden ist, so lässt man rechts durch Oeffnen der Hahnen so lange Lösung abfliessen, bis die Intensität gleich der der Vergleichslösung links ist und liest nun am graduierten Zylinder die Zahl der Kubikcentimeter ab, die sich noch darin befinden. Die Ablesungen müssen mindestens 3—5 mal wiederholt und das Mittel daraus genommen werden.

Die Vergleichslösung kann längere Zeit unverändert aufbewahrt werden; sie verliert innerhalb 14 Tagen auch am Sonnenlicht ihre Intensität nicht. Vor dem Gebrauch muss aber jedesmal gut durchgeschüttelt werden.

In beiliegender Tabelle sind die Analysen zusammengestellt, welche zur Ausarbeitung der Methode führten.

Es wurde zuerst mit einer KCN-Lösung gearbeitet, die 0,001 gr KCN im cm³ enthielt, dann mit einer Lösung von 0,01 gr KCN im cm³ und schliesslich mit einer Lösung, die neben KCN als Verunreinigung NaCl enthielt. Als Reagentien wurden verwendet: KOH 1:1, FeSO₄ 1:30 (oxydhaltig, was beim Stehen an der Luft sofort eintritt), Oxalsäure 1:30, Salzsäure 10%.

Nach dieser Berlinerblaumethode wurde dann auch Kirschlorbeerwasser analysiert und die Resultate mit denen der Silbernitratmethode verglichen. Versuche, neben complexgebundener Blausäure freie Blausäure quantitativ nachzuweisen nach den üblichen Methoden (Destillation mit Natriumbicarbonat¹⁾) gaben keine positiven Resultate, da das Destillat so verdünnt wird, dass wenn man nur mit Spuren von freier Blausäure in der zu untersuchenden Flüssigkeit arbeitet, die Berlinerblaureaktion nicht mehr auftritt.

¹⁾ Autenrieth: Auffindung der Gifte 1903. Seite 20.

Tabelle der Blausäureanalysen.

Nr.	cm ³ KCN 1 cm ³ =1 Milli- gramm KCN	KOH 1 : 1	FeSO ₄ 1 : 30	Zeit stehen gelassen vor dem Kochen	Kochen	Abkühlen	Ansäuern	Zeit stehen gelassen nach dem Kochen u. Ansäuern	Im Color. verglichen mit einer Lösung von 1 mgr in 100 cm ³
		Tropfen							
	cm ³			Minuten				Stunden	
1	1	2	20	10	—	—	—	5	101
2	1	2	10	10	—	—	—	5	100
3	1	2	10	10	—	—	—	15	100
4	1	2	10	10	—	—	—	15	100
5	1	2	10	10	—	—	—	15	100
6	1	2	10	—	—	—	—	6	100
7	1	2	10	30	—	—	—	6	100
8	1	2	10	90	—	—	—	6	99
9	1	2	10	120	—	—	—	6	100
10	1	2	10	10	—	—	—	6	94
11	1	2	10	10	—	—	—	6	98
12	2	2	20	10	—	—	—	15	100
13	3	2	20	10	—	—	—	15	99
14	4	2	20	10	—	—	—	15	96
15	5	2	20	10	—	—	—	15	105
16	10	2	20	10	—	—	—	15	120
17	10	10	30	auf 5 cm ³ eindampfen	—	—	—	6	112
18	20	2	100	do.	—	—	—	15	110
19	20	1 cm ³	30	auf 10 cm ³ eindampfen	—	—	—	6	140
20	1	6 Tr.	2 cm ³	20	} Kochen	—	—	20	100
21	1	1 cm ³	2 „	20		—	—	—	20
22	} Lösungen Nr.	4 im Dunkeln aufbewahrt nach 2 Wochen	9 am Licht	„	„	2	„	100	
23								95	
24	1 (0,001)	2 Tr.	2 Tr.	sofort gekocht u. angesäuert	—	—	—	15	130
25	2	3 cm ³	5 „	do.	—	—	—	3	HCNgeruch 170
26	1	2 Tr.	2 „	3 Tropf. Oxal- säure (1 : 30)	—	—	—	12	grünlich 130
27	2	2 „	4 „	16 Tropfen FeCl ₃ (1 : 30)	—	—	—	14	„ 140
28	1	10 „	30 „	10 Min.	—	—	—	5	verglichen mit Nr. 4 } 68
29	1	10 „	30 „	10 „	—	—	—	5	

Der Gehalt des Kirschchlorbeerwassers an Blausäure würde demnach sein:

$$100 : 67,5 = 1,48$$

$$\text{Also } 0,0004 \times 1,48 = 0,00059 \text{ gr HCN im cm}^3 \\ = \text{rund } \frac{6}{10000} \text{ HCN}$$

Nach der Silbernitratmethode titriert, ergeben sich für dieses Kirschchlorbeerwasser folgende Werte:

10 cm ³ Kirschchlorbeerwasser	verbrauchten	1,12 cm ³ AgNO ₃ $\frac{n}{10}$
10 " "	" "	1,15 " "
10 " "	" "	1,14 " "
	Im Mittel	1,137 " "
10 cm ³ Cyankalilösung	verbrauchten	0,70 cm ³ AgNO ₃ $\frac{n}{10}$
10 " "	" "	0,76 " "
10 " "	" "	0,80 " "
	Im Mittel	0,753 " "

$$1,14 : 0,76 = 1,51$$

$$\text{Somit } 0,0004 \times 1,51 = 0,0006 \text{ gr HCN im cm}^3 \\ = \text{rund } \frac{6}{10000} \text{ gr HCN.}$$

Die Maximaldosis für Kirschchlorbeerwasser ist nach der Pharmacopoea helvetica 1 $\frac{0}{00}$ HCN. Diese Lösung ist somit fast ein halb mal so schwach als zulässig ist.

Bemerkung zur quantitativen Bestimmung von Blausäure.

Der analytische Nachweis von Blausäure nach der Schönbein'schen Methode ist insofern ganz unzulässig, als Ammoniak, flüchtige Ammonverbindungen, Oxydationsmittel wie Ozon, Wasserstoffperoxyd, Salpetersäure und Chlordämpfe ebenfalls eine Blaufärbung des mit Guajak-tinktur und Kupfersulfat getränkten Papierstreifens bewirken. Obwohl diese Reaktion für Blausäure sehr empfindlich ist, wurde sie eben aus diesen Gründen nicht zur Ausarbeitung einer quantitativen Bestimmung auf colorimetrischem Wege herangezogen.

Ausser der Rhodaneisenreaktion, welche aus verschiedenen Gründen, die nachher besprochen werden sollen, nicht in Betracht kommen konnte, blieb nur die Berlinerblaureaktion übrig, da alle andern Bestimmungen bei einer Verdünnung, wie sie bei unsern Versuchen (Blausäurelösung beim Abbau von Nitroglycerin) vorkamen, versagten.

Die bei der Rhodaneisenreaktion entstehende Rotfärbung verblasst je nach der Verdünnung immer mehr und geht in ein schmutziges Orangegebbraun über. Bei einer colorimetrischen Bestimmung können nun natürlich nur Farben gleicher Art in Betracht kommen, was hier eben nicht der Fall ist. Einen weitem Uebelstand hat diese Reaktion, dass sich immer Schwefel ausscheidet (vom Schwefelammon herrührend), welcher die Klarheit der Lösung beeinflusst. Filtriert man davon ab, so bleibt immer etwas färbende Substanz auf dem Filter zurück, wodurch, zumal da es sich im vorliegenden Falle um geringe nachzuweisende Mengen handelt, grosse Verluste entstehen. Zudem kommt noch, dass in unserm speziellen Fall die Rhodaneisenreaktion überhaupt nicht eintrat, vermutlich wie anfangs schon erwähnt, weil sich das komplexe Salz bildete.

Berichtigungen.

Seite	Zeile	von	unten	soll	es	heissen:	täuscht	statt	täusche.
"	35,	erste	Kurve	"	"	"	Anfärbekurve	"	Anfärbecurve
"	35,	zweite	"	"	"	"	Viscositäts- kurve	"	Viskositäts- curve
"	57,	Zeile	6	von	oben	"	Williamson	"	Williamsohn.
"	36,	"	6	"	unten	"	analytischem	"	analytischem.
"	67,	"	9	"	"	"	Auskneten	"	Ausknetten.
"	77,	"	4	"	"	"	Bariumoxalat	"	Bariumoxolat.