

und vermittels eines Reinigungsdeckels leicht immer wieder in Ordnung gebracht werden kann, da dieses Ventil der einzige bewegliche Theil des Apparates ist; bei Salzsäure oder Kammereschwefelsäure kann es von Kautschuk, bei Schwefelsäure von 60° B. und darüber muss es von Blei und sehr sorgfältig gearbeitet sein, weil bei nicht völliger Dichtigkeit desselben natürlich die Leistung des Pulsometers bedeutend sinkt.

Der grosse Vortheil dieses Apparates ist der, dass er, einmal richtig eingestellt, gar keiner Bedienung bedarf und vielmehr Tag und Nacht ohne Unterbrechung functionirt; durch Schliessen oder Öffnen eines Hahnes wird er augenblicklich ab- oder angestellt. Die einmaligen Kosten desselben betragen viel weniger als der Bruch Eisenwerth der gewöhnlichen Druckkessel.

Fig. 237 stellt ein Pulsometer von 50 l Gesamtraum und 40 l nützlichem Raum vor; das Steigrohr *d* muss 35 mm weit sein. Die Luft wird dann beim Eintritt durch den Heber die ganze Flüssigkeitssäule heben und hinausschleudern, während bei einem weiteren Rohre ein Theil der Säure zurückfliessen und Luft daneben aufsteigen würde. Der Apparat kann 30 Spiele in der Stunde geben und in 24 Stunden 25 bis 30 cbm Säure heben. Der Apparat (Fig. 238), welcher für grössere Geschwindigkeit bestimmt ist, hat ein inneres Steigrohr *a* von 25 bis 35 mm Weite und ein erheblich weiteres äusseres, mit Ventil versehenes Speiserohr *b*, auf welchem ein weites Druckrohr *c*, ebenfalls mit einem Ventil, aufsitzt, das in der gezeigten Art mit dem Steigrohr *a* nahe an dessen Ausmündung verbunden ist und welches natürlich stets gefüllt bleibt. Der Ausfluss geschieht dann unter dem Drucke der Säule *d e* und kann bei grosser Weite des Rohres *c* eine ausserordentlich grosse Leistung ergeben.

Fig. 239 zeigt die für Thonapparate geeignete Form; diese sollen einen Druck von 4 At. aushalten können.

### Zur Nachweisung von kleinen Mengen von salpetriger Säure.

Von

G. Lunge.

Ein bekannter Nachtheil des sonst so ausgezeichneten Griess'schen Reagens auf Salpetrigsäure ist der Umstand, dass die Lösung des  $\alpha$ -Naphtylamins, selbst bei An-

wendung eines ganz weissen Salzes, nach kurzer Zeit sich dunkel färbt und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüsst. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1 : 1000 Millionen, die Reaction nur so langsam ein, dass man nicht ganz sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit bedeutend abkürzen, aber auch dann kann es noch 15 bis 20 Minuten dauern.

Jlosvay (Bull. chim. [3] 2 S. 317) zeigt, dass die Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure die Zeit der Reaction ausserordentlich abkürzt und zugleich die Farbe viel intensiver macht. Auch gibt er an, dass man den Nachtheil der Dunkelfärbung des Naphtylamins beheben könne, wenn man etwas festes Naphtylamin mit Wasser kocht und nur die von dem Rückstande noch heiss abgegossene wässrige Lösung benutzt und gründet darauf folgende Vorschrift. Man löse 1. 0,5 g Sulfanilsäure in 150 cc verdünnter Essigsäure, 2. koche man 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 cc Wasser, giesse die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab und versetze sie mit 150 g verdünnter Essigsäure. Man setze zu der auf Salpetrigsäure zu prüfenden Lösung (etwa 20 cc) einige cc der Sulfanilsäurelösung, erwärme auf 70 bis 80° und setze dann die Naphtylaminlösung zu. Bei einem Gehalte von 1 : 1000 Millionen Salpetrigsäure tritt die Rothfärbung schon nach einer Minute ein; bei verhältnissmässig grossen Mengen von Salpetrigsäure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine concentrirtere Naphtylaminlösung anwendet.

Ich kann diese Angaben von Jlosvay durchaus bestätigen, möchte aber die von ihm beschriebene Abänderung der Griess'schen Reaction noch weiter verbessern. Die Reaction auf Salpetrigsäure ist nämlich ganz ebenso intensiv und kommt ganz ebenso schnell, wenn man die nach Jlosvay's Angabe bereiteten Lösungen von Sulfanilsäure und Naphtylamin gleich zusammengiesst und als Reagens in einer gut verschlossenen Flasche vorrätig hält. Ausschluss des Lichtes bei Aufbewahrung der Mischung ist ganz unnötig, dagegen Fernhalten von Luft wegen einer möglichen Verunreinigung durch Salpetrigsäure natürlich wesentlich. Durch diese Modification erreicht man nicht nur den kleinen, aber immerhin schätzenswerthen Vortheil, dass man statt zweier Lösungen nur eine als Reagens anzuwenden braucht, sondern einen viel grösseren. Wenn man nämlich die beiden getrennten Lösungen

nicht unbedingt vor Luft geschützt aufbewahrt (und dies ist doch bei öfterem Öffnen der Flaschen garnicht möglich), so kann man nicht wissen, ob eine später damit gemachte Reaction auf Salpetrigsäure wirklich aus der zu untersuchenden Substanz oder aber aus den Reagentien stammt; man muss also mit diesen immer einen Gegenversuch anstellen und sie oft neu bereiten. Hat man dagegen beide Reagentien vereinigt, so wird die Flüssigkeit eine Verunreinigung mit Salpetrigsäure aus der Luft gleich in der Flasche durch ihre eigene Röthung anzeigen, und ist somit ein Irrthum ausgeschlossen. Eine solche geröthete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtrirt; das farblose Filtrat reagirt ebenso deutlich und intensiv wie die ursprüngliche Lösung. In dieser Form besitzen wir also ein durchaus zuverlässiges, bequemes und zugleich enorm empfindliches Reagens auf salpetrige Säure.

Der Grund davon, dass die gemischte Lösung ebenso gut wie die von Griess und Jlosvay gegebene Vorschrift wirkt, liegt jedenfalls darin, dass sich die Sulfanilsäure viel leichter als das Naphtylamin diazotirt, und die Salpetrigsäure also auch in der Mischung nur die Sulfanilsäure angreift, worauf das Sulfodiazobenzol mit dem Naphtylamin den rothen Azofarbstoff bildet.

## Methode und Apparat zur genauen Bestimmung des Entzündungs- bez. Detonationpunktes von Sprengstoffen.

Von

Dr. Bein, Gerichtschemiker zu Berlin.

Zu den wichtigsten Eigenschaften von Schiesspulver und ähnlichen Sprengstoffen gehört bekanntlich die Entzündlichkeit. Dieselbe muss je nach dem Bestimmungszwecke innerhalb gewisser Grenzen liegen und darf sich auch nach langem Lagern nicht wesentlich verändern.

Die von L. Leygue und Champion (C. r. 73 S. 1478) mitgetheilte Bestimmungsart der Zersetzungs- und Detonationstemperatur explosiver Stoffe lässt bei ihrer grossen Umständlichkeit weder ein rasches, noch ein genaues Arbeiten zu. Nach dieser Methode ist ein, an einem Ende zu erhitzender Kupferstab mit Vertiefungen in Abständen von je 0,1 m versehen, die mit Öl oder

Darcet'scher Legirung angefüllt sind, in welchen, bei einer Stablänge von etwa 0,6 m, 6 eingesenkte Thermometer die Temperaturen anzeigen. Es muss versuchsweise jene Stelle des erhitzten Stabes ermittelt werden, an welcher die zu untersuchende Substanz explodirt.

Abgesehen davon, dass die Vorbereitung und Ausführung dieser Methode sehr umständlich ist, lässt sie sich nur bei einer beschränkten Anzahl von Substanzen anwenden. Überdies können die abgelesenen Resultate insofern nicht genau sein, als die auffallende Substanz einen Spielraum zwischen den Thermometern (= 0,1 m Weite) besitzt.

Nach Horsley (Upman: das Schiesspulver, 1874 und Muspratt: Techn. Chem. 5. 1664) wird ein Ölbad, in welchem ein Thermometer hineinreicht, und auf welchem eine kleine, die zu untersuchende Substanz enthaltende, Schale schwimmt, so lange erhitzt, bis sich der explosive Körper entzündet.

In meinem Laboratorium wurden bei den mit Gewehrpulver im behördlichen Auftrage vorgenommenen Versuchen die Entzündungspunkte ursprünglich nach der Methode von Horsley bestimmt, wobei ich jedoch eine Änderung dahin eintreten liess, dass das Ölbad zunächst auf die muthmassliche Entzündungs-Temperatur erhitzt wurde. Das das Gewehrpulver enthaltende Schälchen wurde nunmehr in das bereits erhitzte Bad gebracht. Hierdurch vermied ich die beim allmählichen Erwärmen lästigen, das Resultat beeinträchtigenden Schwefelsublimationen, sowie durch Anwendung eines Sicherheits-Ölbades die Entzündung der Öldämpfe. Diese Methode hat aber auch noch den grossen Nachtheil, dass für Körper mit verschieden hoch liegenden Entzündungstemperaturen (etwa zwischen 200 und 450°) verschiedene Bäder hergestellt werden müssen. Ein weiterer Übelstand ist auch der, dass das Thermometer wohl die Temperatur des Bades, nicht aber jene des plötzlich eingetauchten Schälchens genau angibt.

Um allen diesen Übelständen abzuweichen, habe ich den Apparat (Fig. 240) bauen lassen. Ich ging hierbei von der Idee aus, dass Luft beliebig erhitzt werden kann und dass die Temperatur derselben in einem entsprechenden Reagensrohr durch ein bis auf 460° graduirtes Thermometer (gel. von der Firma Dr. Fr. Geissler's Nachf. H. Müller in Bonn) für die betreffenden Zwecke genügend genau angezeigt werden kann. Diejenige Temperatur des Verbrennungsraumes nehme ich als Entzündungstemperatur an, welche am Thermometer unmittelbar vor dem Momente der durch Feuererscheinung kenntlich