

toluol auch im Vereine mit anderen Substanzen zu Sprengzwecken verwendbar ist, für die Beurtheilung des Werthes der angezogenen Patentschriften Interesse, und da es nicht angezeigt erschien, die sämmtlichen darin gegebenen Daten einzeln zu prüfen, so wurde die Untersuchung auf den am meisten versprechenden Zusatz von Ammoniumnitrat beschränkt.

Bekanntlich liegt im Securit eine derartige Mischung vor, welche das für sich nur mit sehr geringer Energie explodirende Dinitrobenzol zur Basis hat. Dieses die Bezeichnung „Sicherheitssprengstoff“ in vollem Maasse verdienende Präparat leidet jedoch, so weit bekannt, an dem Übelstand häufiger Versager, sehr geringer Wirkung und totaler Unbrauchbarkeit für Arbeiten unter Tag, weil es bei der Explosion giftige Gase (CO und CNH?) entwickelt.

Wenn nun auch nicht anzunehmen ist, dass sich eine Trinitrotoluol-Nitratmischung bezüglich des letzteren Punktes günstiger verhalten wird, so wurde doch, um wenigstens einige Anhaltspunkte über die Zuverlässigkeit und den Sprengwerth zu gewinnen, ein inniges Gemenge beider Körper in der Art hergestellt, dass der auf dem Wasserbad auf etwa 90° erhitzte Nitrokohlenwasserstoff mit der  $3\frac{1}{2}$ fachen Menge des gröblich gepulverten Nitrats gemischt und dann das Ganze nach dem Erkalten zerkleinert wurde. Auf diese Weise wird einerseits eine möglichst gleichförmige Durchdringung der beiden Stoffe erzielt und andererseits der Gefahr einer späteren Entmischung beim Transport u. dgl. mit Sicherheit vorgebeugt.

Dass eine derartige Verdünnung des Toluolderivats mit Ammoniaksalpeter eine Abschwächung der Energie des ersteren nach sich ziehen würde, konnte schon allein aus dem geringeren cubischen Gewicht gefolgert werden, und erwies sich diese Annahme als vollkommen gerechtfertigt. Bei einem mit der Sprengbüchse von 64 cc Inhalt (abzüglich des Volums der Sprengkapsel) ausgeführten Versuche fand zwar eine heftige Detonation statt; in der That hatte jedoch die Vertiefung, welche auf der Bleiplatte hervorgebracht war, nur einen Inhalt von 13 cc gegen 25, welche die ebenso grosse Ladung von reinem Trinitrotoluol ergeben hatte.

Die Wirkung dieses Gemisches ist jedoch weit energischer als diejenige eines entsprechenden Gemenges von Dinitrobenzol und Ammoniumnitrat, welches unter denselben Verhältnissen nur etwa 8 cc verdrängte. Das erstere könnte deshalb unter Umständen da in Betracht kommen, wo sein höherer Preis nicht in's Gewicht fällt oder

ein Ausgleich durch die grössere Leistungsfähigkeit stattfindet. Ausserdem bietet diese Mischung bei der Fabrikation dem Securit gegenüber den Vortheil, dass das Trinitrotoluol in Folge seiner geringeren Flüchtigkeit und leichteren Veränderlichkeit im Organismus viel seltener Vergiftungserscheinungen hervorruft, als dieses an heissen Tagen und in schlecht ventilirten Räumen beim Manipuliren mit Dinitrobenzol der Fall ist. Ob jedoch im Übrigen das Trinitrotoluolgemisch ebenso harmloser Natur ist, als der Securit, würde erst durch besondere Versuche festzustellen sein, und ist eine etwas höherer Grad von Empfindlichkeit von vornherein wahrscheinlich. Den sauren Sprengstoffen, wie Hellhoff's u. dgl. ist es dagegen in jeder Beziehung überlegen und würde diese, wenn sie überhaupt für die Praxis in Frage kommen könnten, zweifellos schon früher vortheilhaft ersetzt haben.

## Neue quantitative Trennungsmethode von Eisen, Aluminium und Chrom.

Von

C. Marchal und J. Wiernik.

Jedem, der mit der quantitativen Trennung der drei Metalle Eisen, Aluminium und Chrom öfters zu thun hatte, ist wohl bekannt, dass die bisher üblichen Methoden, welche für diesen Zweck in Anwendung kommen, recht umständlich und schwer auszuführen sind, sowohl diejenige von Wöhler<sup>1)</sup>, wonach man die Oxyde in salzsaurer Lösung mit überschüssiger Natron- oder Kalilauge versetzt und die so erhaltene klare grüne Lösung so lange mit Chlorgas unter Erwärmen sättigt, bis dieselbe rein gelb geworden ist, als diejenige von Gibbs, laut welcher man die saure Lösung der Oxyde mit kohlensaurem Natron fast sättigt, darauf mit überschüssigem essigsauren Natron und mit Chlor unter öfterem Zusatz von Brom in der Hitze behandelt.

Aber wollte man sogar von der Umständlichkeit, mit der die Ausführung dieser Methoden verbunden ist, absehen, so muss man jedenfalls hervorheben, dass sich mit deren Hilfe in gewissen Fällen, namentlich beim Vorhandensein von sehr wenig Chrom, kaum brauchbare Resultate erzielen lassen.

Und nicht allein für quantitative Be-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 106 S. 121.

stimmungen, sogar für den qualitativen Nachweis von wenig Chrom bei Gegenwart von viel Thonerde, eignen sich die den obigen Methoden zu Grunde liegenden chemischen Reactionen nicht besonders gut.

Unsere Methode gründet sich auf der bisher in dieser Beziehung unbekannten oxydirenden Eigenschaft des frisch gefällten Mangansuperoxyds, und zwar haben wir gefunden, dass, wenn man dieses zu einer Lösung, welche Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd enthält, unter Erwärmen zusetzt, dasselbe nicht nur alles Eisen, was ja schon J. W. Kynaston<sup>2)</sup> nachgewiesen hatte, quantitativ ausfällt, sondern gleichzeitig noch das Chromoxyd ebenfalls quantitativ mit äusserster Leichtigkeit in Chromsäure überführt.

Letztere Reaction verläuft so glatt und geht so rasch von Statten, dass wir sie für den qualitativen Nachweis kleiner Mengen Chrom in Lösungen gut empfehlen können. In der That genügt es, die zu untersuchende Lösung mit einer geringen Menge frisch gefällten Mangansuperoxyds (welches für diesen Zweck am besten durch Wechselsersetzung von Mangansulfat mit Kaliumpermanganat in molecularem Verhältniss dargestellt werden kann) zu erwärmen, damit, wenn Chrom auch nur in geringsten Mengen vorhanden ist, die filtrirte Lösung deutlich gelb erscheint und durch Wasserstoffsuperoxyd vorübergehend blau wird. So waren wir z. B. im Stande, in mancher käuflicher schwefelsaurer Thonerde, welche aus chromhaltigen Materialien, besonders aus irländischem Bauxit, durch directe Aufschliessung mit Schwefelsäure dargestellt wird, wiederholt Chrom nachzuweisen, während wir bei Benutzung der bisher üblichen Untersuchungsmethoden keine Spur desselben finden konnten.

Diese oxydirende Eigenschaft des frisch gefällten Mangansuperoxyds lässt sich nun auch, wie schon erwähnt, zur quantitativen Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom mit Erfolg verwerthen. Es empfiehlt sich, zu diesem Zweck in folgender Weise zu verfahren:

Die Oxyde bringt man am besten in schwefelsaure Lösung (man kann aber ebenso gut mit neutraler salzsaurer Lösung arbeiten), versetzt dieselbe mit kohlensaurem Natron, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, welchen man in einem Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure löst und fügt frisch, am besten nach oben angegebener Art, gefälltes ausgewaschenes

Mangansuperoxyd hinzu. Dessen Menge wechselt offenbar je nach der Menge Eisen und Chrom, welche in der Lösung enthalten sind. Am besten setzt man mit einem Male nicht zu viel zu, sondern lässt, nachdem man etwa während 10 Minuten zum Sieden erhitzt hatte, ruhig absetzen, führt einerseits mit einem Tropfen der klaren Lösung die Tüpfelreaction auf Eisen mit Ferrocyankalium aus und sieht andererseits nach, ob die Lösung rein gelb ist. Gibt das Ferrocyankalium keinen blauen Niederschlag und ist dabei die Lösung rein gelb gefärbt, so kann der Schluss gezogen werden, dass die zugesetzte Menge Superoxyd genügend war. Ist dies nicht der Fall, so wird noch etwas Superoxyd hinzugefügt, nochmals einige Minuten gekocht und alsdann filtrirt. Das Filtrat enthält alle Thonerde und alles Chrom als Chromsäure (wenn die genügende Menge Superoxyd zur Oxydation verwendet worden ist) neben etwas Mangan, welches in Lösung überging<sup>3)</sup>. Der Niederschlag besteht aus Mangansuperoxyd und dem gänzlichen Eisenoxyd.

Behufs Bestimmung des Eisens wird dasselbe in Salzsäure gelöst. In der Lösung wird das Eisen mittels essigsauren Natron nach der üblichen Methode vom Mangan getrennt, für genaue Bestimmungen abermals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt.

Das die Thonerde und Chromsäure enthaltende Filtrat wird bei Siedhitze mit Ammoniak behandelt, wobei Thonerde und das gelöste Mangan ausfallen. Der Niederschlag wird ebenso, wie oben angeführt, in Salzsäure gelöst<sup>4)</sup> und die so gebildete Lösung behufs Trennung der Thonerde vom Mangan mit essigsaurem Natron behandelt. (Für genaue Bestimmungen empfiehlt es sich auch hier, das Aluminiumacetat wieder in Salzsäure aufzulösen und mit Ammoniak zu fällen.)

Im Filtrat ist alles Chrom als Chromsäure enthalten und kann nach erfolgter Reduction mit Ammoniak gefällt werden. Folgende Analysen können die Brauchbarkeit des Verfahrens belegen:

<sup>2)</sup> Es wird um so weniger Mangan gelöst werden, je neutraler die mit Superoxyd versetzte Lösung ist.

<sup>4)</sup> Es kann vorkommen, dies aber offenbar nur bei Anwendung einer ungenügenden Menge oder nicht ganz frischen Superoxyds, dass nicht alles Chrom von vornherein oxydirt sein wird. In dem Falle wird in diesem Niederschlag noch etwas Chromoxyd enthalten und dadurch die salzsäure Lösung grün sein. Es muss dann mit dieser Lösung die Trennung nochmals vorgenommen werden.

<sup>2)</sup> D.R.P. 21 526; Fischer's Jahresb. 1883 S. 431.

		Angewandt	Gefunden
1.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,042 g	0,046 g
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,099	0,095
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,100	0,104
2.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,180	0,182
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0582	0,0584
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1714	0,1708
3.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,072	0,072
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,029	0,0293
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,070	0,0708

Chemische Fabrik Dieuze.

Mittheilungen aus dem städtischen chemischen Laboratorium Stuttgart.

Von dem Vorstand Dr. A. Klinger und dem I. Assistenten Dr. A. Bujard.

Über die Canaigrewurzel, ein neues Gerbmateriale und über Gerbstoffbestimmungen.

Im Monat Februar d. J. (vergl. S. 321 d. Z. württemb. Bezirksverein) hatten wir den Gerbstoffgehalt in Proben dieser Wurzel zu bestimmen. Wir erhielten die Proben theils in frischen, theils in mehr oder weniger ausgetrockneten Proben.

Da nun gerade in jüngster Zeit diesem amerikanischen Gerbmittel grössere Beachtung geschenkt wird, so glauben wir, unsere Untersuchungsergebnisse und Beobachtungen, sowie das uns durch die Güte des Herrn Prof. Dr. v. Ahles, an der technischen Hochschule hier, aus der sehr spärlichen Litteratur be-

tief sandigen, sonst wenig ausnutzbaren Boden liebt. Die Wurzeln stellen bataten-ähnliche Knollen mit tiefgefurchter, dunkelrothbrauner Schale dar und haben ein citronengelbes, mit fortschreitendem Trocknen rothbraun werdendes Fleisch und einen krapp-ähnlichen Geruch. Nach Hilgard (Californ. Staatsuniversität) hat die bei 100° getrocknete Wurzel 38,4 Proc. Gerbstoff.

Es ist nun nicht angegeben, nach welcher Methode der Gerbstoffgehalt bestimmt worden ist. Nach Eitner wurde im günstigsten Entwicklungsstadium der Wurzel deren Gerbstoffgehalt bis zu 28 Proc. gefunden. Auch dieser macht keine Angaben über die angewandte Methode.

Wir fanden den Wassergehalt von frischen, d. h. noch vollständig saftigen Wurzeln mit citronengelbem Fleisch zu 61,08 Proc., während die Gerbstoffbestimmung in der bei 100° getrockneten Wurzel

nach Löwenthal	33,62 Proc.
- Gantter	42,14 -
- der gew.-anal. Methode	40,80 -

ergab.

Die Untersuchung dieser Wurzel gab uns Veranlassung, auch die von Gantter empfohlene Methode anzuwenden (d. Z. 1889) und dieselbe auch auf einige bekanntere Gerbmittel auszudehnen. Es wurden ausser der Canaigrewurzel Proben von Eichenrinde, Valonia und Mirobalanen untersucht und nach den verschiedenen Methoden folgende Resultate erhalten: 100 Theile der bei 100° getrockneten Substanz ergaben in Procenten:

	nach Löwenthal	Gew.-analyt. Methode	nach Gantter	Bei Vernachlässigung des Hautfiltrats nach Gantters Methode erhalten	daber zu viel.
Eichenrinde . . . . .	7,28	9,20	9,50	14,50	+ 5,0
Valonia I . . . . .	25,32	35,60	34,79	38,50	+ 3,71
Valonia II . . . . .	22,55	26,40	25,08	—	—
Mirobalanen . . . . .	22,14	24,40	22,12	38,20	+ 16,08
Canaigre . . . . .	33,62	40,80	42,14	47,13	+ 4,99

kannt Gewordene veröffentlichen zu dürfen, und zwar um so eher, als nach Eitner, welcher im Gerber 1891 S. 109 das Gerbmateriale und die Ergebnisse praktischer Versuche mit demselben beschreibt, die Waare schon im Handel anzutreffen ist.

Die Canaigrewurzel wurde bisher von den Gerbern in Texas gebraucht und führt dort auch den Namen „Tanners Dock of Texas“ (texicanischer Gerberampfer). Die Stammpflanze ist nach Semler (Trop. Agricultur, San Francisco 1888) eine Polygonöe und zwar Rumex\*hymenosepalus, die vorzugsweise in Neu-Mexico, Arizona und Süd-Californien wild wächst und die, was für Anpflanzungszwecke sehr günstig ist, einen

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung ersichtlich ist, stimmen die in den verschiedenen Gerbmitteln nach Gantter ermittelten Zahlen mit den durch die Gewichtsanalyse erhaltenen zwar nicht ganz überein, doch kommen sie denselben sehr nahe, während die in der Eichenrinde ermittelten Zahlen — und für diese allein empfiehlt Gantter die Methode — für die Praxis hinreichend übereinstimmen. In der Zusammenstellung führten wir ferner die Zahlen auf, welche unter Vernachlässigung des Permanganatverbrauchs für das Hautfiltrat als Gerbstoffprocente erhalten worden sind.

Gantter sagt zwar in seiner Abhand-