

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 8.

Die chemische Stabilität von Nitrokörper-Explosivstoffen.¹⁾

Von

Oscar Guttman in London.

Ich halte es für unnöthig, die Bedeutung des Ausdruckes „Nitrokörper-Explosivstoffe“, sowie deren chemische Zusammensetzung näher zu erörtern, da diese Fachleuten wohl bekannt sind, und ausserdem in meinem Werke über die Industrie der Explosivstoffe von 1895 ausführlich erörtert wurden. Ich kann mich deshalb sofort mit dem Gegenstande meines Vortrages, nämlich mit der chemischen Beständigkeit solcher Explosivstoffe beschäftigen.

Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet können sie als einigermaassen lose verbunden bezeichnet werden. Wenn Explosivstoffe einer Temperatur von ungefähr 180° ausgesetzt werden, so explodiren sie fast alle, doch weit unter dieser Temperatur findet ein Zerfallen der Molecüle statt, welches sich in der Entwicklung von salpetriger Säure zeigt, und diese wieder, wenn einmal gebildet, befördert rasch die Zersetzung. Wenn wir deshalb von der chemischen Beständigkeit der Nitrokörper-Explosivstoffe sprechen, so haben wir es hauptsächlich mit jenen Umständen zu thun, unter welchen diese Explosivstoffe unter Entwicklung von salpetriger Säure zersetzt werden können.

Gegenwärtig sind die hauptsächlichsten Nitrokörper-Explosivstoffe Nitrocellulose, ob sie aus Baumwolle, Holz oder anderem Cellulosemateriale hergestellt ist, und Nitroglycerin oder Mischungen dieser beiden und auch Nitrobenzol, Nitrotoluol, Pikrinsäure, Pikrate u. s. w. Alle diese werden heutzutage in so vollkommener Weise hergestellt, dass die einzige mögliche Ursache der Zersetzung die Einwirkung von Wärme ist. Zusätze, welche entweder zum Zwecke der Neutralisirung freier Säuren oder zum Behufe der Mässigung oder Erhöhung der Explosivwirkung zugefügt werden und manchmal auch die mechanische Behandlung bei

der Erzeugung können jedoch die Stabilität beeinflussen.

Um zu bestimmen, ob ein Explosivstoff bei Temperaturen zersetzlich ist, welche unter gewöhnlichen Bedingungen der Aufbewahrung und des Gebrauches vorkommen können, wurden verschiedene Mittel vorgeschlagen, von denen alle die Gegenwart von salpetriger Säure anzeigen sollten. In Österreich ist es noch immer gesetzlich vorgeschrieben, dass in jeder Kiste Dynamit ein Streifen Lackmuspapier sich befinde, so dass bei Öffnen der Kiste der Lagerverwalter sehen könne, ob das Dynamit sauer wurde oder nicht. Oberst Hess vom österreichischen Militärcomité erwärmte den Explosivstoff und führte die Dämpfe in eine Lösung von Jodkalium. In einigen anderen Ländern wird der Explosivstoff Temperaturen zwischen 100 und 135° während eines Zeitraumes von einem Tage bis zu einer Woche ausgesetzt, und die Abwesenheit rother Dämpfe gilt als ein Zeichen der Beständigkeit des Explosivstoffes. In Gross-Britannien hat das Ministerium des Innern, wie ich glaube über Vorschlag von Dr. Dupré, eine Probe vorgeschrieben, welche jedermann, der mit Explosivstoffen zu thun hat, geläufig ist, nachdem sie in fast allen Ländern angenommen wurde. Sie besteht darin, dass der Explosivstoff in einem Probirgläschen bei einer bestimmten Temperatur (gegenwärtig 76 $\frac{2}{3}$ ° für Schiessbaumwolle und 82 $\frac{2}{9}$ ° für die meisten anderen Explosivstoffe) erwärmt, und die Anzahl der Minuten bemerkt wird, welche bis zum Erscheinen einer braunen Linie von gewisser Intensität verläuft, die auf einem mit einer Lösung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser befeuchteten und an einem Glashaken durch einen Kautschukstöpsel hindurchgesteckten Stücke Jodkalium-Stärkekleisterpapier erscheint. In Deutschland wird Zinkjodidstärkepapier statt Jodkaliumpapier verwendet. Ich werde diese Wärmeproben später besprechen und will nun die verschiedenen Möglichkeiten von Zersetzung sowohl während der Erzeugung der Nitrokörperbestandtheile, wie des fertigen Explosivstoffes anführen.

Es wurde zuerst von Sir Frederick Abel festgestellt, dass die verschiedenen

¹⁾ Vortrag, gehalten in der „Society of Chemical Industry“ in London am 5. April 1897.

Unglücksfälle mit der ursprünglichen Schiessbaumwolle von Schönbein und von Lenk der unvollständigen Entfernung von Säuren zuzuschreiben war, welche zur Nitrirung der Baumwolle gedient hatten. Abel gab die Behandlung der Schiessbaumwolle in Pülpholändern an, wodurch die Fasern der Schiessbaumwolle gründlich geöffnet wurden, und das Waschwasser leicht eindringen konnte. Dieses Verfahren gibt der Schiessbaumwolle einen so hohen Grad von Beständigkeit, dass man gegenwärtig keine Schwierigkeiten hat, sie der amtlichen Wärmeprobe entsprechend herzustellen. Hie und da bleibt eine grössere Menge von Säuren als üblich in der Schiessbaumwolle in Folge von unvollständigem Abcentrifugiren der Säuren, und da man in der Regel eine bestimmte Anzahl von Waschungen vornimmt, so kann es vorkommen, dass, nachdem die Schiessbaumwolle den ganzen Process von Kochen und Waschen bestanden hat, sie immer noch genügend sauer ist, um eine schlechte Wärmeprobe zu geben. Selbstverständlich kann dies mit einiger Aufmerksamkeit leicht vermieden werden.

Man kommt allmählich davon ab, Alkalien, wie Natrium-, Calcium- oder Magnesiumcarbonat zuzusetzen, und in Gross-Britannien wird dies von der Regierung nicht mehr vorgeschrieben. Ich glaube, ich habe zuerst darauf hingewiesen, dass der Zusatz von Alkalien zu Schiessbaumwolle oder Nitroglycerin ganz unnöthig und in der That eine Täuschung ist. Falls in einem Explosivstoffe eine wirkliche Zersetzung vor sich geht, so wird die kleine Menge Alkali bald verbraucht sein, während manche dieser Alkalien eine directe Neigung haben, die Nitrokörper zu zersetzen, wodurch sie mehr Schaden als Nutzen stiften. Ein ordentlich gereinigter Explosivstoff wird unter den gewöhnlichen Verhältnissen der Aufbewahrung praktisch für immer sich halten, ohne das geringste Zeichen von Zersetzung zu geben, und es gibt kein besseres Beispiel als die Flasche Nitroglycerin, welche in der Nobel'schen Fabrik in Avigliana aufbewahrt wird. Dies ist das erste Nitroglycerin, welches Prof. Sobrero im Jahre 1847 herstellte, und es wird seitdem alljährlich geprüft, hat aber bis jetzt noch keine Verschlechterung der Beständigkeit gezeigt. Dass die verschiedenen Alkalien, welche behufs Neutralisation zugesetzt werden, in verschiedener Weise wirken, wurde von Dr. Dupré im Berichte der Königlichen Explosivstoff-Inspectoren von 1887 gezeigt. Er fand, dass, wenn man Calcium- oder Magnesiumcarbonat zu Gelatindynamit hinzufügt, dies

die Wärmeprobe nicht erheblich beeinträchtigt, Natriumcarbonat aber hat eine ungewisse Wirkung, welche in schlechten Mustern die Dauer der Wärmeprobe zu erhöhen und in guten Mustern sie zu erniedrigen bestrebt ist. Das stimmt vollkommen mit dem, was ich vorher sagte, denn in einem schlechten Muster wird Natriumcarbonat die schon entwickelte Säure neutralisiren, während es ein gutes Muster zu zersetzen geneigt sein wird. Meine eigene Erfahrung zeigte mir, dass der Zusatz von Ammoniumcarbonat zu Sprengelatine zum Zwecke der Neutralisirung von Säuren so hochgradige Zersetzung hervorgerufen hat, dass die Schiessbaumwolle zum Theile verschwand und das Nitroglycerin aus den Kisten in solchem Maasse ausschwitzte, um Wände und Fussboden des Lagerraumes buchstäblich nass zu machen. Ammoniak, welches aus dem Ammoniumcarbonat so leicht frei wird, wirkt lebhaft auf Nitrokörper ein und viel leichter auf Schiessbaumwolle als auf Nitroglycerin.

Auf Pikrinsäure und Pikrate, Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. beziehen sich ähnliche Bemerkungen wie auf Schiessbaumwolle. Wenn dieselben gehörig gewaschen und von der Säure befreit sind, so sind sie beständig, und der Grad der Beständigkeit wird blos von der vollständigen Entfernung der Säuren abhängen. In manchen dieser Nitrokörper kann grössere Reinheit durch Umkrystallisiren, in anderen durch wiederholtes Waschen erzielt werden, wenn nöthig unter Zusatz von Alkalien, um die freien Säuren leichter anzugreifen.

Da Nitroglycerin eine ölige Flüssigkeit ist, kann sie nicht so leicht gereinigt werden, denn es ist schwierig, es in kleine Theilchen zu vertheilen, welche durch die zur Reinigung angewendeten Mittel angegriffen werden können. Früher benutzte man primitive Waschvorrichtungen, wie z. B. ein in die Erde versenktes Petroleumfass zur Aufnahme des Nitroglycerins und ein durchlöcherter Brett an einer Stange zum Rühren. Heutzutage wird gepresste Luft zur gründlichen Durchmischung des Nitroglycerins mit den Waschflüssigkeiten verwandt, und dieselbe dient zu gleicher Zeit dazu, die niedrigeren Nitrokörper zu oxydiren, welche gewöhnlich das unreine Product begleiten. Bei Nitroglycerin kann es auch vorkommen, dass eine grössere Menge von Säure bei der Abscheidung mit abgezogen wird, und man wird dann häufiger waschen müssen. Um die Hauptmenge der Säure zu neutralisiren, gibt man Natriumcarbonatlösung oder Soda in Pulverform

zum Waschwasser und die zurückbleibende Säure wird entfernt, indem man wiederholt entweder mit warmem oder kaltem Wasser oder sehr verdünnter Sodalösung wäscht. Vor einigen Jahren kam mir ein Fall vor, dass man Tage lang keine Nitroglycerincharge die Wärmeprobe bestehen machen konnte, trotzdem dieselben sehr sorgfältig und häufig gewaschen wurden. Man verdächtigte das Glycerin und die Schwefelsäure; die Reinheit der Salpetersäure, welche nach meinem Verfahren erzeugt war, wurde nicht bezweifelt. Nach sorgfältiger Prüfung mit vollkommen reinem Glycerin und Schwefelsäure in grossem Maassstabe zeigte es sich jedoch, dass die verwendeten Materialien keine Schuld hatten, während die einfache Erklärung, welche ich von Anfang an gab, sich als richtig erwies, nämlich dass der Apparat nicht genügend gereinigt war. Bekanntlich wird Nitroglycerin in Bleiapparaten hergestellt, und obzwar man meinen sollte, dass durch die Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure nur Bleisulfat gebildet würde, so ist doch dieses Bleisulfat von schwammiger, poröser Natur und hält salpetrige Unreinlichkeiten mechanisch zurück. Dies ist besonders der Fall, wo die Oberfläche der Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kommt. Kleine Mengen von Bleisulfat von verschiedenen Theilen des Apparates, von denen Spuren zu Mustern von Nitroglycerin von unzweifelhaft vorzüglicher Qualität gefügt wurden, erniedrigten sofort die Wärmeprobe in erschreckender Weise. Die Erklärung ergab sich nun von selbst. Kleine Theilchen von Bleisulfat lösen sich stets vom Bleiapparate ab und schwimmen im Nitroglycerin herum. Sie werden durch das Waschen mit gepresster Luft in die Höhe geworfen und haben wenig Zeit sich abzusetzen. Wasser allein entfernt die salpetrigen Verunreinigungen nicht, ausser nach sehr langer Behandlung damit, und deshalb werden minimale Mengen in die zu prüfenden Muster gelangen.

Eine ähnliche Möglichkeit, obzwar von entgegengesetzter Natur, wurde von mir vermuthet und experimentell bewiesen durch Waschen von Nitroglycerin mit Soda. Wenn Soda in Pulverform hinzugefügt wird, statt in Lösung, so wird Sodaschlamm niederschlagen. Nimmt man kleine Mengen solchen Schlammes auf, so werden sie auf Lackmuspapier eine deutlich alkalische Reaction geben; wenn jedoch ein Tropfen Nitroglycerin darauf gelegt wird und einige Zeit stehen bleibt, so wird man eine saure Reaction an der Berührungslinie zwischen dem Nitroglycerin und dem Sodaschlamm finden,

welche beweist, dass das Nitroglycerin angegriffen wurde.

Von diesen verhältnissmässig einfachen Nitrokörpern gehe ich zu Mischungen über, wie z. B. Sprenggelatine. Man darf sich nicht darauf verlassen, dass, weil zwei Nitrokörper unter der Einwirkung von Wärme sehr beständig sind, eine Mischung derselben gleich beständig sein werde, es gibt viele Umstände, welche das Gegentheil verursachen können. Sprenggelatine z. B. wird erzeugt, indem lösliche Schiessbaumwolle in Nitroglycerin unter Zuhilfenahme von Erwärmung gelöst wird. Ich werde später zeigen, dass salpetrige Säure aus manchen Nitrokörpern bei viel niedrigeren Temperaturen entwickelt werden kann als die der amtlichen Wärmeprobe, und es wird deshalb sehr von der Temperatur abhängen, bei welcher die Lösung von Sprenggelatine gemacht wird, und der mechanischen Behandlung, welcher sie unterzogen wurde, ob das Endproduct den Grad der Beständigkeit seiner Componenten behalten oder ihn vermindert haben wird. Dasselbe kann mit Mischungen von Pikraten, Lösungen von Nitrobenzol und Schiessbaumwolle, geschmolzenen Massen von Nitrokörpern mit niedrigem Schmelzpunkte u. s. w. vorkommen. Bei der Erzeugung von rauchlosem Pulver in Blättchen wird die Masse häufig in Blättern gerollt durch mit Dampf geheizte Walzen. Bei anderen rauchlosen Pulvern wird die Masse durch langandauerndes Behandeln in Knetmaschinen erzeugt, wobei ihre Temperatur sich erhöht. Nach meiner Ansicht vermindern diese Operationen die Dauer der Wärmeprobe, nachdem, wie ich früher erwähnte, die Behandlung bei erhöhten Temperaturen die locale Bildung von salpetriger Säure begünstigt, und wenn diese einmal begonnen hat, sie sich schneller entwickelt, als früher.

Was ich bisher gesagt habe, hat vielleicht mehr Interesse für den Fabrikanten allein, und nicht so sehr für den allgemeinen Consumenten, welcher ein Recht hat zu verlangen, dass die fertigen Explosivstoffe, seien sie nun einfache oder zusammengesetzte Producte, eine entsprechende Sicherheit während der Handhabung besitzen sollen. Viele der im Gebrauche befindlichen Explosivstoffe sind Mischungen einer Anzahl von Bestandtheilen oft sehr complicirter Natur, und der Einfluss dieser Bestandtheile wurde meines Wissens bisher nicht genügend geprüft. Ich habe während meiner langen Erfahrung mit Explosivstoffen oft einige der hierbei auftauchenden Fragen untersuchen müssen. Kürzlich hatte ich Gelegenheit,

eingehender der Sache näher zu treten, und will nun die Resultate meiner Erfahrungen geben, soweit ich gekommen bin.

Die am meisten interessirenden fertigen Explosivstoffe sind Schiessbaumwolle, Dynamit, Sprenggelatine, Gelignit (Gelatindynamit) und die vielen rauchlosen Pulver, ob sie nun Nitroglycerin, Nitrobenzol u. s. w. enthalten oder nicht. Über Schiessbaumwolle habe ich das Nöthige gesagt. Dynamit ist Nitroglycerin, von Kieselguhr, einer reinen Kiesel-erde, aufgesaugt. Sprenggelatine ist, wie schon erwähnt, eine Lösung von löslicher Schiessbaumwolle in Nitroglycerin, und Gelignit ist eine ähnliche Lösung von dünnerer Beschaffenheit, gemischt mit einem Aufsaugpulver aus Kaliumnitrat und Holzmehl. Sowohl aus Dynamit wie aus Sprenggelatine kann das Nitroglycerin ausschwitzen, wenn es von dem Saugmittel nicht genügend zurückgehalten wird. Dies ist eigentlich keine chemische, sondern nur eine mechanische Unbeständigkeit. Bei Dynamit hängt das Ausschwitzen sowohl von der Saugfähigkeit der Kieselguhr wie dem Einflusse der Temperatur ab, welcher das Dynamit während der Lagerung unterworfen wird. Ist die Temperatur zu niedrig, so friert das Nitroglycerin in dem Explosivstoffe und vermindert sein Volumen um nahezu $\frac{1}{10}$; es wird dadurch die äusseren Schichten des Saugstoffes verlassen, und wenn der Explosivstoff wieder aufgethaut wird, mag es sein, dass es sich nicht gleichmässig wie früher durch die Masse des porösen Saugstoffes vertheilen wird. Falls die Temperatur zu hoch ist, dehnt sich das Nitroglycerin aus, und, falls die Kieselguhr in dem Explosivstoffe ursprünglich vollständig gesättigt war, wird das Nitroglycerin ausschwitzen. Auch der Einfluss von Feuchtigkeit auf Dynamit ist zu berücksichtigen, da Wasser durch Osmosirung das Nitroglycerin verdrängt und an seine Stelle tritt. Bei Sprenggelatine ist die Qualität der verwendeten löslichen Schiessbaumwolle von grosser Wichtigkeit, nachdem es jetzt wohl bekannt ist, dass weder der Procentsatz von Stickstoff noch die vollständige Löslichkeit der Schiessbaumwolle in Nitroglycerin ein verlässlicher Maassstab für die Eignung von Schiessbaumwolle ist, um Nitroglycerin dauernd und sicher zurückzuhalten.

Die Möglichkeit, dass Dynamit oder Sprenggelatine durch Wärme beeinflusst werden, wächst mit der Anzahl der Bestandtheile, aus denen sie zusammengesetzt sind. Obzwar man denken könnte, dass in Dynamit nur Nitroglycerin zu berücksichtigen sei, hat man doch vor etwa 12 Jahren gefunden,

dass aus vollkommen gutem Nitroglycerin, und, was augenscheinlich ausgezeichnete Kieselguhr war, gutes Dynamit nicht erzeugt werden konnte. Nähere Prüfung ergab, dass die Kieselguhr ausser Spuren von Eisen und verkohlten organischen Bestandtheilen vom Rösten verhältnissmässig grosse Mengen von Aluminiumsulfat enthielt. Selbst eine kleine Menge davon hatte zersetzenden Einfluss auf Nitroglycerin mit der Folge, dass salpetrige Säure entwickelt wurde.

Vor einigen Jahren haben verschiedene Fabrikanten grosse Schwierigkeiten gehabt, Gelatindynamit nach Australien zu verschiffen, welches bei der Ankunft die Wärmeprobe bestehen konnte, und einige Sendungen wurden deshalb verworfen und vernichtet. Wenn solche Explosivstoffe mit Segelbooten bei dicht geschlossenen Luken ohne Lüftung und beim Übergang über den Äquator der brennenden Sonnenwärme ausgesetzt reisen und im Sommer in Indien oder Australien ankommen, dann wird der Fabrikant sorgfältigst einen genügenden Spielraum für die Wärmeprobe zu lassen haben und ungeeignete Lagerung im Schiffe verhindern müssen. Nichtsdestoweniger hat sorgfältige Behandlung, Erzeugung und Prüfung des Gelatindynamites vor Versand und nach einem Jahre Lagerung erwiesen, dass in manchen Fällen Gelignit die Wärmeprobe in England bestand, während es in Australien verworfen wurde. Nach eingehender Untersuchung des Falles kam ich zu der Überzeugung, dass das Holzmehl daran schuld sei. Es ist wichtig, dass der Explosivstoff so wenig Feuchtigkeit als möglich enthalte, und deshalb wird das Holzmehl einem Trockenprocesse unterworfen, welcher in manchen Fabriken so weit getrieben wird, bis das Holzmehl ein lichtchocoladenfarbenes Ansehen hat, während in anderen Fabriken es einfach einer Temperatur von ungefähr 120° unterworfen wird, um alle Feuchtigkeit auszutreiben. Gewöhnlich wird dieses Trocknen des Holzmehles in eisernen Trommeln mit oder ohne Rührwerk ausgeführt, welche Trommeln einem gelinden Feuer ausgesetzt sind. Wenn das Holzmehl leicht angekohlt ist, so ist es klar, dass theilweise Destillation und damit die Entwicklung von Essigsäure stattfindet, aber selbst bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen kann eine locale Aufspeicherung von Wärme stattfinden und kleine Verkohlungsknollen gebildet werden, welche sich rapid ausbreiten mögen. Diese verkohlten Theile wurden gewöhnlich nicht berücksichtigt. Essigsäure hat auf Jodkalium eine starke Einwirkung und die folgende Tabelle zeigt aus thatsächlichen

Versuchen, dass die Essigsäure, welche während des Trocknens des Holzmehles gebildet wird, die Wärmeprobe stark beeinflusst.

Material	Zusatz	Wärmeprobe in Minuten		
		vor Zusatz	nach Zusatz	Verlust
Gelatindynamit	Holzmehl und			
	Kalisalpeter	31	20	11
do.	Holzmehl	33	20	13
do.	do.	50	29	21
do.	Kalisalpeter	34	32	2
Nitroglycerin	3 Tropfen Essigsäure	30	3	27

Gleichzeitig mit der Entwicklung von Essigsäure wird auch etwas Methylalkohol gebildet, und wenn das Gelatindynamit ein Alkali enthält, wie Natriumcarbonat, dann wird die Gegenwart von Alkohol verursachen, dass das Alkali den Nitrokörper viel rascher zersetzt. Andererseits glaube ich nicht, dass die Gegenwart von Essigsäure in Gelatindynamit, welches ein Alkali nicht enthält, einen schädlichen Einfluss auf die Beständigkeit gegen Wärme ausüben wird, oder dass sie die Nitrokörper zersetzt, und ich habe deshalb geringen Zweifel, dass Gelatindynamit wegen zu niedriger Wärmeprobe verworfen werden konnte, wenn die Nitrokörper und thatsächlich der ganze Explosivstoff vollkommen beständig sind. Das Gelatindynamit mag die Wärme lange Zeit aushalten, ohne dass salpetrige Säure entwickelt werde, und dennoch kann eine Reaction auf dem Jodkaliumpapiere erfolgen durch die Gegenwart der unschädlichen Essigsäure.

Wir kommen nun zu einer Klasse von Explosivstoffen, welche innerhalb der letzten 9 Jahre sich so enorm entwickelt hat, dass sie einen Zweig der Explosivstoffindustrie vollständig umgewälzt hat, nämlich die der rauchlosen Pulver. Es kann nicht behauptet werden, dass das letzte Wort bezüglich ihrer Erzeugung gesagt wurde, noch dass ein Idealpulver schon gefunden wurde. In jedem Jahre werden neue Pulver erfunden und die alten fortwährend verbessert. Es ist deshalb nicht überraschend, dass bisher mehr Aufmerksamkeit auf deren gute und sichere Erzeugung verwendet wurde, als auf die Eigenschaften während der Lagerung gerichtet werden konnte, nachdem, was immer für Laboratoriumsversuche gemacht werden, die wirkliche Probe für die Stabilität eines Pulvers unter den veränderlichen Umständen seines Gebrauches nur durch jahrelange Erfahrung in der Praxis gewonnen werden kann.

Sie sind alle mit der Thatsache vertraut, dass moderne rauchlose Pulver entweder aus Schiessbaumwolle allein oder aus Mischungen von Nitrocellulose, Nitroglycerin, Nitrobenzol

u. s. w. mit oder ohne Nitate und ähnliche Körper erzeugt werden. Als das Ministerium des Innern die Jodkaliumwärmeprobe auf die rauchlosen Pulver ausdehnen wollte, hatte es wahrscheinlich bedeutende Schwierigkeiten überwinden müssen, denn wie sich später zeigen wird, verhalten sich diese Pulver manchmal in sehr launischer Weise in Bezug auf die vorgeschriebene Wärmeprobe. Die Schwierigkeit wurde scheinbar überwunden, indem man vorschrieb, dass im Falle von Schultze und E. C. Pulver u. s. w. das Pulver in einem Trockenofen bei $48\frac{8}{9}^{\circ}$ getrocknet, dann 2 Stunden an die Luft gesetzt werden solle, bevor die übliche Wärmeprobe anzustellen ist, während Cordit und ähnliche rauchlose Pulver in einer Mühle zu mahlen waren, sodann durch einen Siebapparat mit drei Sieben passirt und endlich das Pulver auf dem zweiten Siebe für die Wärmeprobe zurückgehalten wurde.

Es war im September 1895, als mein Freund, Herr Hermann Gütler aus Reichenstein, der wohlbekannte Pulverfabrikant, mir die merkwürdige Thatsache zeigte, dass, während er eine Wärmeprobereaction mit Jodkaliumpapier von seinem eigenen Pulver, dem sogenannten Plastomenit, erhalten konnte, Walsrode-Pulver entweder gar keine Reaction gab oder nur nach stundenlanger Erwärmung, und dass sogar, wenn er ein Papier mit der braunen Linie von der Wärmeprobe in ein Probirröhrchen mit Walsrode-Pulver steckte, die braune Linie fast augenblicklich verschwand. Diese Thatsache war so befremdend, dass sie Untersuchung forderte, und bei meiner Rückkehr im October hatte ich Gelegenheit, auf die Frage in Verbindung mit anderen näher einzugehen. Es war mir sofort klar, dass Walsrode-Pulver etwas enthalten müsse, was auf das auf dem Stärkepapiere frei gewordene Jod einwirke. Ich fand aber auch, wie wohl verständlich, dass, wenn ich ein gefärbtes Jodkaliumpapier in eine leere Probirröhre gab und dieselbe auf $82\frac{2}{9}^{\circ}$ erwärmte, das Papier in ungefähr 5 Minuten durch Verdampfung des Jods wieder weiss wurde. Das deutsche Zinkjodürpapier zeigte sich empfindlicher als das englische Papier, da ich damit Reactionen in ein Drittel geringerer Zeit erhielt und Jod in ungefähr der Hälfte der Zeit verschwinden machen konnte.

Obzwar diese Erscheinung mich auf einige Tage von der Spur ablenkte, so fand ich doch bald, dass die Zeit für das Entfärben des Jodkaliumpapieres zu lang war, um einen so augenfälligen Einfluss auszuüben, wie in dem Falle von Walsrode-Pulver. Ich fand dann, dass altes Walsrode-Pulver raschere

Wärmereaction gab als solches von jüngerer Erzeugung, und ohne in die Details der vielen Hunderte von Versuchen einzugehen, welche ich machte, um in positiver Weise alle mit diesem Verschwinden von Jod verbundenen Umstände aufzuklären, glaube ich besser zu thun, wenn ich Ihnen die endgültigen ziemlich überraschenden Schlüsse mittheile, zu welchen ich gelangte.

Sie wissen, dass es eine grosse Menge von Körpern gibt, welche entweder Jod absorbiren, wie z. B. Fette und Öle, oder solche, welche unter gewissen Bedingungen sich mit Jod verbinden, oder solche, welche Jod lösen. Ich war im Stande nachzuweisen, dass eine grosse Menge von Bestandtheilen in rauchlosen Pulvern enthalten sein können und enthalten sind, welche die Jodkalium-Wärmereaction verhindern. Im Vordergrund stehen Essigäther, Aceton und Öle, aber auch Vaseline, Anilin und verschiedene andere.

Je grösser die Dichte des Pulvers, desto schwieriger ist es, das bei der Erzeugung verwendete Lösungsmittel zu verjagen. Manche Pulver halten bis zu 1 Proc. Aceton, Essigäther u. s. w. zurück, manche nur einen kleinen Bruchtheil eines Procentes. Obzwar eine so geringe Menge des Lösungsmittels sich durch den Geruch nicht merkbar machen wird, so wird sich doch, wenn das Pulver gemahlen und im Probirröhrchen erwärmt wird, zeigen, dass eine gewisse Menge des Lösungsmittels stets im Innern der Pulverkörner zurückgehalten wurde. Dieses Lösungsmittel oder andere geeignete Bestandtheil, wenn er auf Jod einwirkt, wird die Bildung der braunen Linie auf dem Reagenspapiere verhindern, weil, sobald Jod durch salpetrige Säure entwickelt wird, das Lösungsmittel oder der Bestandtheil es auch wieder verschwinden macht. Ich nenne dieses das „Verschleiern“ der Wärmeprobe, und das Resultat wird sein, dass ein Pulver in voller Zersetzung sich befinden kann, und dass doch das Lösungsmittel, wie Aceton oder Essigäther, welches sich in dem Probirröhrchen befindet, eine Zeit lang die Bildung der braunen Linie verhindern wird, bis entweder die Entwicklung der salpetrigen Säure zu gross geworden ist, oder ein Theil des Lösungsmittels um den Stöpsel und den Glashaken herum entwichen ist.

Es wird Sie nun wohl nicht verwundern zu hören, dass mit einem Pulver, welches nach dem Patente von Hiram S. Maxim gemacht wurde und das aus 80 Th. Schiessbaumwolle, 10 Th. Nitroglycerin und 2 Th. Ricinusöl mit Aceton als Lösungsmittel erzeugt wurde, ich manchmal eine Wärme-

reaction selbst nach 2 Stunden Erwärmung bei 90° nicht erzielen konnte. Dasselbe, obzwar in geringerem Maasse, geschah mit Walsrode-Pulver und mit Cordit. Im Falle von Cordit verhielten sich Jodkaliumpapiere, welche von 2 verschiedenen Chemikern hergestellt wurden, ganz verschieden. Papier A gab die Wärmereaction nach der doppelten Zeit wie Papier B. Als aber dieselben Papiere auf einem anderen Pulver versucht wurden, da war die Reihenfolge umgekehrt, und es war Papier B, welches die Reaction zweimal so spät zeigte als Papier A. Der Unterschied war jedoch nicht einer Verschiedenheit der Empfindlichkeit der Reagenspapiere zuzuschreiben.

Mit Rücksicht auf die hohen Temperaturen, welchen Öle unterworfen werden können, ohne zu sieden, oder sichtbare Dämpfe abzugeben, schien es unwahrscheinlich, dass in einem Pulver das darin enthaltene Öl die Wärmeprobe verschleiern könne, und ich war geneigt, dies dem Aceton allein zuzuschreiben, aber ich fand bald, dass z. B. Ricinusöl bei einigermaassen niedriger Temperatur flüchtige Bestandtheile verhältnissmässig leicht abgibt. Ich setzte Ricinusöl in einer 25 mm hohen Schicht in einem Becherglase einer Temperatur von 82 $\frac{2}{9}$ ° während 30 Minuten aus, was eine gute Durchschnittszeit und Temperatur für die amtliche Wärmeprobe ist, und fand, dass es 0,245 Proc. an Gewicht verloren hatte, was selbstverständlich ein viel höherer Procentsatz ist, als nothwendig wäre, um die geringe Menge von Jod auf dem Reagenspapiere zu absorbiren. Ich liess auch 20 g in einer flachen Glasschale einer Temperatur von 38° 72 Stunden hintereinander ausgesetzt, und der Verlust war 0,656 Proc.

Es schien durchaus nicht wahrscheinlich, dass Vaseline die Wärmeprobe verschleiern könne, und eine Zeit lang fiel mir nicht ein, seinen Einfluss zu versuchen. Aber ein einigermaassen launisches Benehmen von Cordit veranlasste mich, dieser Frage von einem anderen Standpunkte aus näher zu treten. Ich löste sowohl Ricinusöl wie Vaseline in heissem Äther und nahm 3 Proben von Schiessbaumwolle aus ein und demselben Muster, begoss die eine mit 5 cc Äther allein, die andere mit 3 Tropfen Ricinusöl aufgelöst in 5 cc Äther und die dritte mit geschmolzener Vaseline in derselben Menge von Äther. Ich setzte diese 3 Muster einer Temperatur von 40° in einem Trockenofen aus, um den Aether zu verjagen, und nahm dann die Wärmeproben vor. Die Dauer war wie folgt:

	Minuten
Schiessbaumwolle allein	9
Schiessbaumwolle und 3 Tropfen Ricinusöl	19
Schiessbaumwolle und 3 Tropfen Vaseline von Chesebrough	44

Ich hielt es für möglich, dass während des Trocknens der fertigen Explosivstoffe, welche Ricinusöl oder Vaseline enthielten, flüssige Bestandtheile abgetrieben werden könnten, welche die Wärmeprobe beeinflussten, und deshalb wurde Mineralgallerte (Vaseline) 72 Stunden hintereinander einer Temperatur von 38° ausgesetzt und der Verlust hierbei wurde mit 0,061 Proc. gefunden. 3 Tropfen dieses Rückstandes von der so exponirten Vaseline und von Ricinusöl wurden dann in Äther wie früher gelöst, wobei ein anderes Muster von Schiessbaumwolle guter Qualität verwendet wurde. Ich will hier sogleich anführen, dass alle vergleichenden Wärmeproben mit 1,500 g des Explosivstoffes bei einer Temperatur von 80° gemacht wurden, da dies die nächstliegende runde Zahl nach metrischem Systeme zu den in England vorgeschriebenen 25 grains bei 180° F. ist.

Die Resultate waren folgende:

	Minuten
Schiessbaumwolle allein mit Äther begossen	16
Schiessbaumwolle mit in Äther gelöstem, getrocknetem Ricinusöl	32
Schiessbaumwolle mit in Äther gelöster getrockneter Mineralgallerte	22
Schiessbaumwolle mit in Äther gelöster ungetrockneter Mineralgallerte	22

Ich hatte nun den unzweifelhaften Beweis, dass es eine Anzahl von Bestandtheilen rauchloser Pulver gibt, welche die Wärmeprobe verschleiern, und auch eine gute Erklärung dafür, warum manche Pulver sich bei der Jodkaliumwärmeprobe so launisch verhielten. Ein Pulver, das z. B. am Abend gemahlen und sofort geprüft wurde, gab eine längere Dauer der Wärmeprobe, als wenn man es erst am nächsten Morgen prüfte. Grob gemahlene Körner gaben eine schlechtere Wärmeprobe als fein gemahlene. Manchmal gab ein Pulver, welches viele Monate aufbewahrt war, eine bessere Wärmeprobe als ein frisch bereitetes. All dies ist dem Grade der Vertheilung des Pulvers zuzuschreiben, wenn die Wärmeprobe angestellt wird, und der grösseren oder geringeren Menge von Aceton oder anderen Bestandtheilen, welche zurückgehalten wurden und während der Dauer der Wärmeprobe verdampft werden konnten. Überdies ist die Mühle, welche zum Mahlen von rauchlosem Pulver bisher diente, eine solche, welche nicht zerreibt, sondern das Pulver nur zersplittert und, obzwar nur jene Körner für die Probe verwendet werden, die auf einem gewissen

Siebe zurückgehalten bleiben, so finden doch grosse Unterschiede in der Grösse statt, wodurch verschiedene Mengen von Lösungsmitteln entwickelt werden können. Alle diese Versuche bewiesen mir endgiltig, dass die Jodkaliumwärmeprobe, wie sie gegenwärtig vorgeschrieben ist, für die meisten rauchlosen Pulver und auch für manche Sprengstoffe nicht angewendet werden kann, nachdem das Jod, welches in Freiheit gesetzt werden soll, von einigen in den Explosivstoffen enthaltenen Bestandtheilen angegriffen wird. Wenn Sie in Betracht ziehen, dass die Wärmeprobe eine der Hauptgrundlagen für die Bestimmung der Eignung eines Pulvers zu längerer Aufbewahrung ist, und dass jedes Land der Welt eine ähnliche amtliche Probe vorgeschrieben hat, so werden sie die Wichtigkeit meiner Entdeckung begreifen. Ein Fabrikant und selbst die Regierungsfabriken können sich unmöglich dem aussetzen, dass ihre Lieferungen zurückgewiesen werden und sie manchmal grosse Geldverluste erleiden durch eine ungeeignete Prüfungsmethode.

[Schluss folgt.]

Ist die zur Zeit geltende Handelsbasis für den Thomasmehlhandel richtig?

Eine agricultur-analytische Studie von

Dr. Max Passon,

I. Assistent an der landwirthschaftlichen Versuchsstation für die Provinz Posen.

Durch Beschlüsse einer am 2. Mai 1895 seitens der deutschen Landwirthschaftsgesellschaft einberufenen Versammlung von Vertretern der Industrie, des Handels und des Verbandes der landwirthschaftlichen Versuchsstationen sollte vom 1. Juli 1895 ab das Thomasmehl nur noch auf Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure ohne Bestimmung der Gesamtposphorsäure und des Feinmehlgehaltes untersucht werden. Unter citratlöslicher Phosphorsäure war lediglich die in Wagner's Lösung nach der von ihm vorgeschriebenen Methode lösliche zu verstehen.

Maassgebend für diese Beschlüsse waren Vegetationsversuche von Wagner, deren kurzes Facit war, dass die Thomasmehle nicht im Verhältniss ihres Gehaltes an Gesamtposphorsäure vegetativ wirksam sind, sondern in einem bald grösseren, bald kleineren Bruchtheil derselben. Und um diesen Bruchtheil der Gesamtposphorsäure analytisch festzustellen, gab Wagner eine Lösung an, die aus Ammoncitrat und freier Citronensäure bestehend, soviel von der