

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 45.

Die Stabilitätsproben der Schiessbaumwolle und der rauchlosen Pulversorten.

Von

Dr. J. C. A. Simon Thomas.

Bei der grossen Bedeutung, welche die Schiessbaumwolle und die rauchlosen Pulversorten auf militärischem Gebiete erhalten haben, ist eine zuverlässige Methode zur Beurtheilung der Frage, ob die erzeugten Producte eine genügende chemische Stabilität zum Aufbewahren besitzen, von hervorragender Wichtigkeit, da nur auf diese Weise die Kriegsverwaltungen die Sicherheit bekommen können, dass die Vorräthe, welche in grosser Menge in den Kriegsmagazinen aufgesammelt werden, ihre Eigenschaften behalten und nicht Zersetzung anheimfallen werden, welche nach längerer oder kürzerer Zeit ihre Vernichtung und Ersetzung durch neue Vorräthe nöthig machen würden.

Fast schon vom Anfang der Industrie dieser Explosivstoffe wurde und wird noch heute in offiziellen Kreisen der Abel-Test, die Erhitzung einer bestimmten Menge des Explosivstoffes bei einer bestimmten Temperatur, und die Wahrnehmung, nach wie viel Zeit ein mit Jodkalium- oder Jodzinkstärke getränkter Papierstreifen gebläut wird, als die beste Methode zur Prüfung der chemischen Stabilität angesehen, und erst im vorigen Jahre sind Bedenken gegen diese Methode in die Öffentlichkeit gedrungen, Bedenken, welche, wie ich glaube, in technischen Kreisen schon seit längerer Zeit gehegt sind.

Oscar Guttman hat in einem Vortrage, gehalten in der London Section der Society of Chemical Industry¹⁾, darauf hingewiesen, dass diese Reaction bei den jetzt gebräuchlichen rauchlosen Pulversorten in vielen Fällen versagt, indem eine grosse Menge von Bestandtheilen in rauchlosen Pulvern enthalten sein können, welche die Jodkaliumwärme reaction verhindern, und kommt auf Grund zahlreicher Experimente zu dem Entschluss: „dass die Jodkaliumwärmeprobe, wie sie gegenwärtig vorgeschrieben ist, für die meisten rauchlosen Pulver und auch für

manche Sprengstoffe nicht angewendet werden kann“.

Auf Grund langjähriger Erfahrung, erst als Chemiker der Niederländischen Pulverfabrik „de Krygsman“ zu Muiden, jetzt als Chemiker der Niederländischen Marine kann ich dieser Meinung vollauf beistimmen, aber gehenoch weiter und glaube, dass der Abel-Test auch für Schiessbaumwolle absolut keinen Werth hat und dass man bei Benutzung dieser Reaction Gefahr läuft, Schiessbaumwolle für unstabil zu erklären, welche es in Wirklichkeit nicht ist, und umgekehrt Proben einen Ruf von Stabilität zu geben, welche sie gar nicht besitzen. Die Ursache dieser Erscheinung suche ich zum grössten Theile in der jetzt in Deutschland allgemein üblichen Methode, die Schiessbaumwolle bei der Auswaschung mit einer sehr verdünnten Sublimatlösung zu behandeln, eine Methode, welche zur Tötung von Bakterien, welche bei der Aufbewahrung Zersetzung in der Schiessbaumwolle hervorrufen könnten, gewiss ihren Werth hat, aber zugleich den Abel-Test ganz illusorisch macht. Das Sublimat wird nämlich in der Schiessbaumwolle zu Quecksilber reducirt und die äusserst geringe Menge Quecksilber, welche auf diese Weise in der Schiessbaumwolle zurückbleibt, genügt vollständig, um durch seine Verdampfung und Verbindung mit dem freigemachten Jodium die Bläbung des Reagenzpapiers entweder ganz zu verhindern oder doch in sehr merkbarer Weise zu verzögern.

Man kann sich von dieser Thatsache auf verschiedene Weise überzeugen. Die winzigste Menge Quecksilber, in eine leere Probiröhre gebracht, wird einen darüber aufgehängten, mit Jodkalium- oder Jodzinkstärke getränkten und durch Salpetrigsäure gebläuteten Papierstreifen bei 70 bis 80° sofort, in weniger wie eine Minute, entfärbten. Eine ältere Partie Schiessbaumwolle aus Stowmarket, welche bei 80° die Reaction nach 4 Minuten gab, habe ich einmal mit $\frac{1}{10}$ Proc. Sublimatlösung gewaschen, dann sofort mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach dieser Behandlung hielt diese Schiessbaumwolle die Probe mehr wie eine Stunde aus und wurde ein darüber aufgehängter, gebläuter Reagenspapierstreifen in weniger wie einer Minute entfärbt, wovon

¹⁾ Journal of the Society of chemical Industry 1897, S. 283 und diese Zeitschrift 1897, S. 233 u. 265.

vorher gar keine Rede war. Sowohl in dieser mit Sublimat behandelten Schiessbaumwolle, wie in Schiessbaumwolle von Walsrode und von Kruppamühle, welche den Abel-Test bei 80° erst nach mehr wie einer halben Stunde oder gar nicht gaben, habe ich die äusserst geringe Menge Quecksilber auch auf folgende Weise anzeigen können. Ein Glasstab wurde mit Goldblatt umwickelt in einem Korkpfropfen befestigt und so in eine Probiröhre aufgehängt, worin eine Probe der betreffenden Schiessbaumwolle in einem Wasserbade bei 70 bis 80° erhitzt wurde. War die Menge des Quecksilbers einigermaassen bedeutend, dann zeigte sich ihre Anwesenheit nach einiger Zeit durch die Bildung des weissen Goldamalgams. Meistens war die Menge jedoch zu gering, um dieses deutlich hervortreten zu lassen, aber dann war es möglich, durch gelinde Erwärmung des Glasstabes mit einem Körnchen Jodium in einer Probiröhre auf dem oberen Theil des Glasstabes einen rothen Anflug von Quecksilberjodid zu bekommen, und konnten die quadratischen Krystallchen des Quecksilberjodides unter dem Mikroskop deutlich erkannt werden. In der Schiessbaumwolle aus Stowmarket, welche bei dem Abel-Test bei 80° schon nach 4 Minuten Reaction gab, habe ich kein Quecksilber anzeigen können.

Nachdem also sowohl durch die Untersuchungen von Oscar Guttman als durch diese Experimente bewiesen ist, dass der Abel-Test für die Bestimmung der Stabilität kein Vertrauen verdient, ist es nothwendig geworden, nach einer anderen Reaction zu suchen, welche ein sicheres Urtheil zu geben vermag. Oscar Guttmann sucht die Lösung dieser Frage in derselben Richtung, wie der Abel-Test angewendet wird, und ersetzt das Jodkalium- oder Jodzinkstärkepapier durch sein Diphenylaminpapier. Es ist mir fast nimmer gelungen, nach dieser Methode eine scharfe Reaction zu bekommen, obgleich ich die Lösung des Diphenylamins genau nach den Angaben des Verfassers bereitet hatte (d. Z. 1897, 266). O. Guttmann beschreibt den Verlauf der Reaction folgendermaassen: „Sie beginnt damit, dass der feuchte Theil des Papiers eine grünlich-gelbe Farbe annimmt und von diesem Augenblick an soll das Papier sorgsam beobachtet werden. Nach 1 oder 2 Minuten wird ein dunkelblauer Streifen plötzlich an der Trennungslinie zwischen dem feuchten und dem trockenen Theile des Filterpapiers erscheinen und dies ist der Zeitpunkt, welcher bemerkt werden soll.“ Diese plötzliche Erscheinung des blauen Streifens habe ich, wie gesagt, fast

nimmer beobachten können. In der grossen Mehrzahl der Fälle war der Übergang der erst erschienenen grünlich-gelben Färbung in eine blaue ein ganz allmälicher und war es mir nicht möglich, diesen Zeitpunkt genau zu bestimmen. Auch von anderer Seite sind mir über diese Reaction dieselben Erfahrungen mitgetheilt. Abgesehen von dieser Unbestimmtheit der Reaction, welche, wie ich gern zugeben will, nicht besteht, wenn sie von Guttmann selbst ausgeführt wird, und an einer kleinen Ungenauigkeit bei der Ausführung seiner Methode liegt, glaube ich, dass man principiell die Lösung der Frage in einer anderen Richtung zu suchen hat, und dass dergleichen Reactionen, wobei minimale Spuren von Salpetrigsäure angezeigt werden, auf der einen Seite viel zu empfindlich sind, um eine reelle Zersetzung zu beweisen, auf der anderen Seite durch geeignete Zusätze zu den Explosivstoffen sehr leicht verdeckt werden können und dann ganz unbrauchbar werden. Will man erfahren, ob ein Explosivstoff für längere Aufbewahrung geeignet ist, dann ist, meiner Ansicht nach, die einzige richtige Methode eine reine Erwärmungsprobe, wobei man durch Erhöhung der Temperatur eine Zersetzung in einer für eine Prüfung geeigneten Zeit herbeiführt und wahrnimmt, wie lange es dauert, bevor eine Entwicklung von rothbraunen Dämpfen eine wirkliche Zersetzung andeutet.

Auf dem dritten internationalen Congress für angewandte Chemie zu Wien hat Julius Zigall einen Vortrag gehalten über „Prüfungsmethoden chemisch-technischer und sprengtechnischer Natur für die verschiedenen Kategorien der Explosivstoffe“³⁾), worin die allgemeinen Erwärmungsproben auch erwähnt werden und insbesondere die Erwärmungsprobe auf 130 bis 135° beschrieben wird. „Diese Probe, sagt der Verfasser, besteht darin, dass das zu prüfende Präparat in starkwandigen, mit Korkpfropfen, welche mit Paraffinepapier umhüllt sind, fest verschlossenen Glaseprouvette einer längeren Erhitzung bei relativ höherer Temperatur (130 bis 135°) ausgesetzt und der Grad der hierbei auftretenden Zersetzung durch das frühere oder spätere Auftreten saurer (brauner) Zersetzungsdämpfe (Untersalpetersäure) oder durch Bleichung eines eingehängten, mit Glycerinwasser befeuchteten blauen Lackmuspapiers von bestimmter Tingirungsnüance beurtheilt wird, und darf bei dieser Probe — soll das Präparat als genügend stabil befunden werden — erst nach einer bestimmten Zeit vollständige Bleichung des blauen

³⁾ Mittheilungen dieses Congresses S. 212.

Tabelle.

Nummer N	Bezeichnung	Zusammensetzung	Angew. Menge ¹⁾	Abel-Test. bei 80°	Rothraume Dämpfe nach:				Bemerkung
					94° bis 96°	99° bis 101°	104° bis 106°		
1	Schiesswolle Stowmarket	Schiessbaumwolle	2,5 g	4 Min.	9 u. 11 Tagen	6½ u. 8 Tagen	4 u. 4½ Tagen		
2	" Walsrode	"	33 bis 39	33 bis 39	10 " 10½ "	4 " 4½ "	2 " 2½ "		
3	" Kruppmühle	"	"	12	5	2	2		
4	" Muiden	"	"	11	8	4	2		
5	Pulver, blonde Schüsse Muiden	Schiessbaumwolle, gekörnt, graphitirt	"	20 bis 22	8½ "	5	2		
6	Blättchenpulver Muiden	Schiessbaumwolle, gelatinirt, graphitirt	5	35	6	4	3		
7	" Walsrode	Schiessbaumwolle, gelatinirt, graphitirt	"	21	5	2	3		
8	" Cölr-Rottweil	Schiessbaumwolle, gelatinirt, graphitirt; mit Campher und Paraffine	"	7 bis 9	8 " 8½ "	—	—		
9	Ballistit Muiden 3 mm-Würfel	60 Proc. Schiessbaumwolle, 40 Proc. Nitroglycerin, graphitirt	4	23 bis 27	6½ "	8	3 " 3½ "	1 u. 1 Tag	
10	Ballistit Muiden 4 mm-Würfel	60 Proc. Schiessbaumwolle, 40 Proc. Nitroglycerin, graphitirt	"	24 bis 41	5 " 7	3	3 " 3 "	1 Tag	
11	Ballistit Dünneberg 3 mm-Würfel	50 Proc. Schiessbaumwolle, 50 Proc. Nitroglycerin ungraphitirt, älteste Probe-lieferung	"	13	5½ " 6 Stunden	—	—		
12	Ballistit Dünneberg 3 mm-Würfel	50 Proc. Schiessbaumwolle, 50 Proc. Nitroglycerin, graphitirt, spätere Lieferung	"	11	2 " 3 Tagen	—	—		
13	Röhrenpulver Muiden	60 Proc. Schiessbaumwolle, 40 Proc. Nitroglycerin u. Vaseline	2,5 " ²⁾	48	5½ " 5½ "	3	3 " 3 "	—	
14	" Düneberg	60 Proc. Schiessbaumwolle, 40 Proc. Nitroglycerin u. Vaseline	" ²⁾	>1 Stunde	7 " 8	2½ " 3	—		
15	Jagdpulver Walsrode	Schiessbaumwolle, gelatinirt, gekörnt	5	6 Min.	7	3 " 4 "	—		
16	Röhrenpulver Walsrode	Schiessbaumwolle, gelatinirt	"	>1 Stunde	8½ "	5½ " 7	—		

¹⁾ Die angewandten Mengen sind so gewählt, dass sie ungefähr gleiches Volumen einnehmen.

²⁾ Fein geschabt.

Lackmuspapiers, keinesfalls aber eine Explosion eintreten.“ Aus eigner Erfahrung kann ich der Meinung des Herrn Verfassers: „Alle rationell erzeugten Nitrocellulosepulver halten diese Probe anstandslos fünf Stunden aus“, und später: „(Diese Probe) bietet demnach, analog wie die Stabilitätsprobe von Hess, auf welcher sie übrigens basirt, einen werthvollen Anhaltspunkt für die Beurtheilung des successiven Zerfalls eines Schiesspräparates“, ganz beipflichten.

Neben dieser Probe möchte ich noch eine Methode empfehlen, welche seit längerer Zeit von mir ausgeführt wird und mir für die Beurtheilung der Stabilität immer gute Dienste leistet. Sie besteht darin, dass eine Probe des Explosivstoffes in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen geschlossenen Probirröhre in einem Ölbad auf eine genau einzuhaltende Temperatur, welche in der Nähe von 100° liegt, während 8 Stunden pro Tag erhitzt wird, indem die Proben während der Anwärmung und Abkühlung in dem Bade verbleiben, und jetzt die Zeit notirt wird, nach welcher rothbraune Dämpfe auftreten. Um dieses genau beobachten zu können, haben die Probirröhren die Form der gewöhnlichen Reagircylinder (Höhe 16 cm, innerer Durchm. 1,5 cm), nur das untere Ende, worin sich die Probe befindet, ragt ins Ölbad, das obere Ende ist frei wahrnehmbar, und durch Hinterstellung eines weissen Blattes Papier kann man den Anfang des Auftretens der rothbraunen Dämpfe gut beobachten. Die Probirröhren müssen vorher sorgfältig gereinigt werden und durch die Schließung mit Glasstopfen habe ich zu erreichen gesucht, dass jede Berühring mit fremden Körpern vermieden wird. In der Tabelle sind für eine Reihe von Mustern Schiessbaumwolle und rauchlosen Pulversorten verschiedenen Ursprungs die Resultate der Erhitzungsproben bei 94 bis 96° , 99 bis 101° und 104 bis 106° mit dem Abel-Test zusammengestellt.

Von jedem Muster sind meistens zwei Proben genommen und man sieht, dass, wenn die betreffenden Muster die Probe lange aus halten, die Zeitpunkte, worauf die rothbraunen Dämpfe sich zeigen, ziemlich stark aus einanderlaufen können. Die Unterschiede werden geringer, wenn die Zersetzung bald eintritt, und glaube ich daher, dass dieses den Werth der Reaction nicht beeinträchtigt, da es, wenn ein Muster einmal die Erhitzungsprobe eine bestimmte Zeit aushält, ziemlich gleichgültig ist, nach welcher Zeit genau die Zersetzung eintritt und dieses von kleinen Unterschieden in der physikalischen Beschaffenheit des Pulvers abhängt, welche unserer Wahrnehmung entgehen.

Im Allgemeinen zeigen weiter die nitroglycerinhaltigen Pulver eine geringere Beständigkeit wie die nitroglycerinfreien und meiner Ansicht nach ist die Ursache dieser Erscheinung darin zu suchen, dass das Nitroglycerin für Temperaturerhöhung empfindlicher ist wie Schiessbaumwolle.

Von einem Parallelismus zwischen dem Abel-Test und den Erwärmungsproben ist, wie man sieht, gar keine Rede und sind in dieser Beziehung die Resultate der Versuche No. 1 der Schiessbaumwolle von Stowmarket und No. 11 der ersten noch nicht graphitirten Probierlieferung von Ballistit insbesondere interessant.

Aus allen Versuchen zusammen möchte ich den Schluss ziehen, dass man von einem guten nitroglycerinhaltigen Pulver verlangen darf, dass es die Probe bei 94 bis 96° 4 Tage aushält und von nitroglycerinfreiem und von Schiessbaumwolle, dass sie bei 99 bis 101° während 3 Tage keine rothbraunen Dämpfe zeigen. Bei den zwei letzten Sorten habe ich die höhere Temperatur gewählt, weil bei 94 bis 96° die Versuchszeit zu lange wird, und, wie oben gesagt, die Unterschiede bei den einzelnen Bestimmungen geringer werden, wenn die Zersetzung schneller eintritt.

Eine wichtige Stütze für die Brauchbarkeit der Methode erblicke ich in dem Folgenden. Schon vor drei Jahren hat mein Vorgänger, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, mit Erwärmungsproben grösserer Versuchsmengen von verschiedenen Pulversorten, Tag und Nacht hindurch bei verschiedenen constanten Temperaturen, welche bei 30° , 35° , 45° und 50° liegen, angefangen, um allgemeine Anhaltspunkte über die Haltbarkeit der Pulversorten zu erlangen. Bei den letzten zwei Temperaturen kommt es manchmal vor, dass eine Pulversorte in Zersetzung übergeht, welche sich durch Entwicklung rothbrauner Dämpfe kennzeichnet. Ich habe diese Versuche fortgesetzt und bei den Öfen von 30° und 35° untersucht ich jedes halbe Jahr, bei den Öfen von 45° und 50° jedes Vierteljahr die Stabilität mit Hülfe der Erwärmungsproben von 94 bis 96° . Ein deutlicher Rückgang der Stabilität ist bei allen Proben wahrnehmbar, bei den Proben der Öfen von 30° und 35° gering, bei den andern oft sehr bedeutend. Manchmal ist es mir schon vorgekommen, dass ich auf Grund des Versuchsergebnisses bei 94° bis 96° eine Pulversorte als verdächtig wieder hinsetzte und dass sie auch wirklich während der folgenden drei Monate in Zersetzung übergegangen ist.

Aus der Combination der beiden Erwärmungsproben, dass über 30° alle Pulversorten in der Stabilität zurückgehen, glaube ich schon

jetzt den Schluss ziehen zu können, dass es für die Haltbarkeit der jetzt gebräuchlichen Pulversorten eine gebietende Nothwendigkeit ist, die Temperatur der Pulvermagazine so niedrig wie möglich zu halten.

Für die Marine der verschiedenen Staaten, deren Schiffe oft längere Zeit in den Tropen verweilen, ist dieses von besonderer Bedeutung und glaube ich, dass man hier allgemein zu künstlicher Abkühlung der Magazine wird übergehen müssen, da es sonst nicht möglich sein wird, die Temperatur niedrig genug zu erhalten, um keine Selbstzerstörung der Pulversorten fürchten zu dürfen.

Amsterdam, September 1898, Marine-Laboratorium.

Brennstoffe, Feuerungen.

Einrichtung zum absatzweisen Pressen der zu verkokenden Kohle der Röchling'schen Eisen- und Stahlwerke (D.R.P. No. 99 541) ist dadurch gekennzeichnet, dass eine feststehende, mit einer fahrbaren Form gekuppelte Presse mittels ihres Pressstempels den oberhalb der Form verschiebbaren Einfülltrichter bei dem Rückgange des Stempels mitnimmt und bei der Vorwärtsbewegung durch eine Platte abschliesst.

Vorrichtung zum Feststampfen der zu verkokenden Kohle von M. Klein (D.R.P. No. 99 492) besteht im Wesentlichen aus einzelnen, längs des ganzen Stampfkastens angeordneten losen Stampfern, die mittels unrunder Räder oder Rollen hochgehoben und fallen gelassen werden, wobei die Stampfen durch ein eigenartiges Bremsgesperre ausser Betrieb gesetzt werden können. — Stampfvorrichtung von Kuhn & Cp. (D.R.P. No. 99 565).

Gasabzugsrohr für Koksofen, Öfen zur Gasfabrikation, Generatoren u. s. w., von Boecking & Cp. (D.R.P. No. 99 540) ist gekennzeichnet durch einen den unteren, an den Ofen angeschlossenen Theil des Abzugsrohrs umgebenden Wasserbehälter, in welchen das Steigrohr eintaucht, wobei infolge Abkühlung ein Theil der durch die Gase mitgerissenen Theerpechdämpfe gleich beim Verlassen des Ofens niedergeschlagen wird und durch die stattfindende Wasserverdunstung den abziehenden Gasen Wasserdämpfe zugeführt werden, welche die Bildung harter Ansätze in der Vorlage verhindern.

Kohlenanzünder. Nach J. Ahrens (D.R.P. No. 99 608) werden die aus dem Torfstich kommenden unregelmässigen Torfstücke ihrem Zwecke entsprechend in der Länge, Breite und Dicke für eine bestimmte Grösse beschnitten, hierauf senkrecht und in der Längsrichtung wagerecht durchbohrt und schliesslich mit Einschnitten versehen, um die Torfstücke in kleinere, leicht von einander zu trennende Abschnitte zu zerlegen.

Verarbeitung von Schwellbraunkohle. Nach E. Meyer (D.R.P. No. 99 566) enthalten die Braunkohlen des sächsisch-thüringischen Bezirks wachsartige Verbindungen von hohem Schmelzpunkt, die höher verwerthbar sind als die aus dem Schwelltheer gewonnenen Paraffin- und Ölsorten. Dieses Bitumen ist in Benzin löslich, sobald das Wasser aus der Braunkohle entfernt ist. Um das Wasser zu entfernen, sollen die Kohlen zunächst mit Alkohol, dann mit einem Gemisch von Alkohol und Benzin behandelt werden. In der zuerst ablaufenden Flüssigkeit ist nur wenig Bitumen vorhanden, da hier noch der durch Wasser verdünnte Alkohol überwiegt, durch welchen das Bitumen ausgeschieden wird; die spätere enthält das Bitumen in grösserer Menge gelöst. Es ist vortheilhaft, diese Flüssigkeiten getrennt zu verarbeiten, da die zuletzt gewonnenen Bitumenlösungen wasserfrei sind und in der Blase mehr Theer geben, während die zuerst abgelaufenen Flüssigkeiten das darin in geringer Menge gelöste Bitumen sehr bald nach Austreibung des Benzins bez. Alkohols als schwimmende Flocken abscheiden. Letztere sind deshalb, nachdem aus der Blase die sämtlichen Alkohol- und Benzindämpfe durch Destillation entfernt sind, leicht mechanisch zu gewinnen. In der Blase bleibt das Wasser der Braunkohle zurück, während Alkohol und Benzin concentrirt wiedergewonnen werden sollen. Die Umwandlung des Bitumens in reine Producte geschieht nach den bei der Darstellung von Paraffin und Erdwachs üblichen Methoden (?).

Amerikanischer Anthracit. Nach W. B. Philips (Am. Man. 63, 50) hat Anthracit aus der Rubymine, Colorado, folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	87,56 Proc.
Wasserstoff	3,11
Sauerstoff	2,69
Stickstoff	1,29
Schwefel	0,89
Asche	4,15

Zur Gewinnung von Benzol aus Koksofengasen empfiehlt die Compagnie