

Über die Stabilität von Schiessbaumwolle und rauchlosem Pulver.

Erwiderung an Herrn Oscar Guttman.

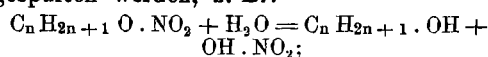
Von

Dr. J. C. A. Simon Thomas.

Die vielen Beschäftigungen meines Amtes haben mir keine Zeit gelassen, eher zu antworten auf die Kritik meiner Arbeiten von Herrn Oscar Guttman in Heft 48 dieser Zeitschrift. Wenn ich jetzt zu einer Beantwortung komme, so muss ich anfangen mit der Mittheilung, dass mir diese Kritik sehr willkommen war, weil sie nur zur Förderung der Sache, um welche es geht, dienen kann. — Der Ton hätte zwar etwas angenehmer sein können, um so mehr Herr Guttman sich in einem Irrthum befindet, wenn er meint, dass meine Arbeiten hauptsächlich gegen seine Ansichten gerichtet waren. In meiner ersten Arbeit über die langsame Zersetzung der nassen Schiessbaumwolle habe ich, nur um anzudeuten, warum Versuche über den verseifenden Einfluss von Calciumcarbonat mir wichtig schienen, entgegen seiner Ansicht die Meinung ausgesprochen, dass man besser thut, der nassen Schiessbaumwolle bei der Aufbewahrung etwas Kreide zuzusetzen, sonst kommt die ganze Arbeit mit Versuchen, welche von Herrn Guttman ausgeführt sind, gar nicht in Berührung. In der zweiten Abhandlung über die Stabilitätsproben habe ich mich ganz seiner Ansicht angeschlossen, dass der Abeltest für die Beurtheilung der Stabilität keinen Werth hat, und nur in der Ersetzung dieser Probe durch eine andere gehen wir auseinander.

Was jetzt die Frage angeht, ob es wünschenswerth ist, der nassen Schiessbaumwolle bei der Aufbewahrung Kreide zuzusetzen, so muss ich gestehen, dass ich durch die Kritik des Herrn Guttman nicht von der Irrigkeit meiner Ansichten überzeugt bin. Herr Guttman stellt meiner Behauptung, dass ich eine geringe Selbstzersetzung in der nassen Schiessbaumwolle nicht für ausgeschlossen halte, nur Behauptungen, aber keine Versuche entgegen, und so lange dieses nicht der Fall ist, bleibe ich der Meinung, dass gerade bei der nassen Schiessbaumwolle solch eine geringe Selbstzersetzung zu fürchten ist, weil auch das Wasser allein einen verseifenden Einfluss ausüben kann. Schlägt man z. B. das Lehrbuch von Victor Meyer und Paul Jacobson auf S. 200 auf, so findet man dort als allgemeine Charakteristik der zusammengesetzten Äther angegeben: „Die Ester können mehr oder

weniger leicht wieder in Alkohol und Säure gespalten werden, z. B.:



dieser sog. Verseifungsprocess tritt zuweilen schon durch Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, stets beim Kochen mit Alkalien ein“. Zufällig wird hier gerade als Beispiel ein Salpetersäureester gewählt, wozu die Schiessbaumwolle auch gehört, und man wird hieraus ersehen, dass ich wohl einigen Grund habe, um eine Selbstzersetzung der nassen Schiessbaumwolle zu fürchten. Dazu kommt noch, dass ich schon seit Jahren eine Probe vollkommen reiner Nitroglycerine unter reinem destillirten Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bewahre. Jedes Jahr war das Wasser in geringer Menge sauer geworden, so dass eine geringe Verseifung der Nitroglycerine stattgefunden hatte; jedes Mal habe ich dann die Nitroglycerine wieder vollständig ausgewaschen und wieder hineingesetzt, aber das folgende Jahr war dieselbe Erscheinung wieder eingetreten. Ich werde jetzt, nachdem die Frage einmal angeregt ist, diese Versuche auch anstellen mit vollkommen säurefreier Schiessbaumwolle ohne irgend welche Zusätze, und diese im feuchten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur und bei etwas erhöhter aufbewahren, um zu sehen, ob nicht eine Selbstzersetzung eintritt. Für trockene Schiessbaumwolle und für rauchlose Pulversorten, die fast kein Wasser enthalten, halte auch ich einen Zusatz von Kreide für unnöthig, aber auch nicht für schädlich, weil gerade das Wasser für die Verseifung nöthig ist.

Über andere Neutralisationsmittel wie Kreide habe ich keine Versuche gemacht und Herr Guttman thut mir zu viel Ehre, wenn er sagt, dass ich durch meine Versuche gezeigt habe, dass „Kreide und andere Neutralisationsmittel eine Zersetzung der Schiessbaumwolle einleiten können.“ Meiner Ansicht nach ist es auch selbstverständlich, dass Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat, welche in Wasser so leicht löslich sind, und deren Einfluss auf die Verseifung daher viel grösser sein muss, nicht auf eine Linie zu stellen sind mit Calciumcarbonat, welches in Wasser so gut wie unlöslich ist, und ich bin weit davon entfernt, die Zufügung von Natrium- oder Ammoniumcarbonat als Stabilisationsmittel vertheidigen zu wollen. Aber gerade für die Kreide glaube ich, dass der Vortheil, den man erreicht durch das Neutralisiren der freien Säure in der nassen Schiessbaumwolle — und dieses wird durch Vermittlung

des Wassers, welches sich immer in Circulation befindet und die Säure aufgelöst hat, leicht stattfinden —, ganz aufwiegt gegen den Nachtheil des verseifenden Einflusses des Calciumcarbonats, welcher, wie ich bewiesen habe, bei Temperaturen, welche vorkommen können, so gering ist. Dass ich meine Versuche bei 50° länger wie 14 Tage hätte fortsetzen müssen, kann ich auch nicht zugeben, denn nach meiner Erfahrung ist es auch in den Tropen gar nicht nothwendig, dass die nasse Schiessbaumwolle solchen hohen Temperaturen während längerer Zeit ausgesetzt ist, wenn man nur die Magazine mit einiger Sorgfalt auswählt, und das darf man doch wohl verlangen, wenn es die Aufbewahrung von Explosivstoffen gilt.

Jetzt übergehend zu Herrn Guttman's Kritik meiner zweiten Abhandlung über die Stabilitätsproben der Schiessbaumwolle und der rauchlosen Pulversorten, so muss ich darauf aufmerksam machen, dass, wenn ich mit meiner Mittheilung, dass ein Zusatz von Sublimat zur Schiessbaumwolle die Jodkalium-Wärmeprobe unbrauchbar macht, um mindestens 10 Jahre zu spät kam, dann Herr Guttman im vorigen Jahre mit seinem Vortrag, worin, wie er jetzt mittheilt, aber ich nicht ahnen konnte, er das Sublimat unter dem „u. s. w.“ versteckte. Herr Guttman wird mir hoffentlich auch wohl zutrauen, dass mir die Sache schon lange bekannt war, und ich glaube dieses auch schon angedeutet zu haben, wo ich im Anfange meiner Abhandlung sage: „und erst im vorigen Jahre sind Bedenken gegen diese Methode (den Abetest) in die Öffentlichkeit gedrungen, Bedenken, welche, wie ich glaube, in technischen Kreisen schon seit längerer Zeit gehegt sind“.

Meiner Ansicht nach macht es aber einen grossen Unterschied, ob etwas in den betheiligten Kreisen schon seit längerer Zeit bekannt ist, oder ob es allgemein bekannt gemacht ist, und so viel ich weiss, war über den Einfluss des Quecksilbers auf die Jodkalium-Wärmeprobe, welche doch in den letzten Jahren eine so grosse Rolle gespielt hat, etwas veröffentlicht weder in einer Zeitschrift, noch in einem Handbuche. Auch Herr Guttman selbst erwähnt in seiner „Industrie der Explosivstoffe“, welche 1895 erschienen ist, die Anwendung des Sublimates in der Schiessbaumwollefabrikation, welche ihm doch wohl bekannt gewesen sein muss, und den Einfluss dieses auf die Wärmeprobe mit keinem Worte. Diese Lücke auszufüllen, war, nachdem auch Herr Guttman in seinem Vortrage das Sublimat nicht nannte, sehr wünschenswerth geworden.

Über die Diphenylaminprobe kann mein Urtheil, auch nach den näheren Auseinandersetzungen des Herrn Guttman, zu meinem Bedauern nicht günstiger lauten wie vorher. Ich hatte früher die Probe bei 70° durchgeführt, weil Herr Guttman schreibt (d. Z. 1897, 268): „Die Temperatur für die Wärmeprobe habe ich nach sehr sorgfältiger Erwägung auf 70° festgestellt“ und weiter: „Eine sorgfältige Vergleichung einer grossen Anzahl von Explosivstoffen, welche gegenwärtig marktgängig sind, sowohl mit der Jodkalium- als mit meiner Diphenylaminprobe, hat gezeigt, dass die Temperatur von 82 $\frac{2}{3}$ ° zu hoch ist, um genügenden Spielraum für Beobachtung und Irrthümer zu gestatten.“ Jetzt gibt er an, dass der Grund, warum ich so wenig Erfolg hatte, wahrscheinlich darin zu suchen ist, dass ich bei zu niedriger Temperatur oder mit feuchten Explosivstoffen arbeitete, und dass „die Reaction um so deutlicher ist, je höher die Temperatur bei der Wärmeprobe ist, also mehr bei 80° als bei 70° und bei 90° natürlich noch viel auffallender“. Die Vermuthung, dass ich mit feuchten Explosivstoffen arbeitete, kann ich bestimmt zurückweisen, da ich die Proben der Schiessbaumwolle vorher immer getrocknet habe und die Proben von nitroglycerinhaltigen Pulvern fast gar keine Feuchtigkeit enthalten.

Ich habe jetzt noch einmal die Diphenylaminprobe bei 80° mit sorgfältig getrockneten Mustern durchgeführt, aber keine günstigeren Resultate erhalten können.

Die Erscheinung war ganz dieselbe wie vorher; der Übergang der grünlich-gelben Färbung in eine blaue war gewiss in 90 Proc. der Fälle ein allmählicher und der Zeitpunkt nicht genau zu bestimmen.

Dazu kommt, dass man die Reaction ebenso verdecken kann, wie die Jodkalium-Wärmeprobe, wenn man nur etwas Diphenylamin unter die Schiessbaumwolle oder das Pulver mischt; in diesem Falle tritt nur die gelbe Färbung auf, aber die blaue bleibt aus.

Dies ist Thatsache, denn ausser Diphenylamin werden noch wohl andere Stoffe zu finden sein, welche die Reaction beeinträchtigen und auf der anderen Seite die zu grosse Empfindlichkeit der Reactionen, welche, wie ich in meiner vorigen Abhandlung auseinandersetzte, mich zu einem principiellen Gegner aller dergleichen Reactionen gemacht haben und mich die reinen Erwärmungsproben bei Weitem vorziehen lassen. Mögen diese denn etwas länger dauern, man bekommt doch ein Resultat, woraus man sichere Schlüsse ziehen kann, und meiner Ansicht nach ist dieses doch die Hauptsache.

So schlimm, wie Herr Guttman es vorstellt, dass man 10 Tage auf ein Resultat zu warten hat, ist es doch nicht. Ich habe am Ende meiner Arbeit den Schluss gezogen, dass man von einem guten nitroglycerinhaltigen Pulver verlangen darf, dass es die Probe bei 94 bis 96° 4 Tage anhält und von nitroglycerinfreiem und von Schiessbaumwolle bei 99 bis 101° 3 Tage. Dieses gilt für eine Erwärmungsdauer von täglich 8 Stunden, die gewöhnliche Arbeitszeit in meinem Laboratorium. Wenn es Noth hat, kann man diese Zeit leicht auf das Doppelte steigern, weil man hierbei nur Jemand nöthig hat, um von Zeit zu Zeit nachzusehen, ob rothbraune Dämpfe auftreten, und kann dann in 2 Tagen ein Resultat bekommen.

Es wäre mir auch lieber, wenn man in einer Stunde fertig kommen könnte, aber wenn man mit den Reagenspapieren nach kurzer Zeit keine Reaction bekommt, ist dieses noch kein Beweis, dass der Explosivstoff auch wirklich haltbar sein wird; die Reaction kann auch verdeckt sein. Und umgekehrt, wenn man eine Reaction bekommt, so ist, wie auch Herr Guttman zugibt, die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Explosivstoff doch in Wirklichkeit wohl haltbar sein wird.

Was Herr Guttman meint mit seiner Anmerkung, dass meine Versuche nicht überzeugend sind, weil ich nur allgemein den Gehalt an Schiessbaumwolle und Nitroglycerin angebe, aber nicht die anderen Bestandtheile, welche das Pulver noch enthalten kann, ist mir nicht recht deutlich. Erstens habe ich dieses nicht gethan, weil es mir nicht erlaubt schien, auf diese Weise, was mir von den Fabrikanten privatim mitgetheilt war, zu publiciren, und zweitens glaube ich, dass es bei den reinen Erhitzungsproben auch von keiner Bedeutung ist, da hier von einer Verdeckung der Reaction keine Rede sein kann. Am Ende seiner Kritik kommt Herr Guttman, und hiermit möchte ich diese Erwiderung beenden, noch mit einem Vorschlag, welcher doch auch den von ihm so gefürchteten Nachtheil hat, dass man in vielen Fällen mehr wie eine Woche auf das Resultat zu warten hat. Dass ich mich mit diesem Vorschlag, welcher ganz auf die Diphenylaminprobe basirt ist, nicht befreunden kann, wird nach dem Gesagten wohl deutlich sein.

Amsterdam, Marine-Laboratorium, December 1898.

Atomgewichte: $H = 1$ oder $O = 16$?

Wie bereits d. Z. 1898, 1148 ausgeführt, wurde von einer Commission „für den Gebrauch der Praxis“ eine neue Atomgewichtstabelle vorgeschlagen. Die Commission ist dann (Ber. deutsch. 1898, 2949) „beauftragt, internationale Vereinbarungen über die den praktisch-analytischen Rechnungen zu Grunde zu legenden Atomgewichte anzubahnen“.

Dass eine allgemein anerkannte Vereinbarung hierüber sehr wünschenswerth ist, wurde schon früher (d. Z. 1898, 140) hervorgehoben. Um so nothwendiger ist es aber, dass auch die Praxis zu dieser vorgeschlagenen Tabelle Stellung nimmt.

Für die Zusammenstellung der jetzt feststehenden bez. wahrscheinlichsten Verhältnisszahlen der Elemente kann man der Commission nur dankbar sein und es wäre sehr zu wünschen, wenn diese allgemein anerkannt würden.

Anders steht es mit dem Vorschlage, als Einheit dieser Verhältnisszahlen nicht mehr $H = 1$, sondern $O = 16$ zu nehmen.

Die Mitglieder der Commission begründen a. a. O. diesen Vorschlag folgendermaassen:

1. W. Ostwald: Wie allseitig zugegeben, kann es sich nur um eine Wahl zwischen Sauerstoff und Wasserstoff handeln, wenn über diesen Gegenstand ein Zweifel erhoben wird, und es ist geschichtlich auch nie ein anderes Element ausser diesen beiden für den Zweck vorgeschlagen worden.

Während Dalton aus dem Grunde den Wasserstoff als Einheit wählte, weil er das kleinste der bekannten Atomgewichte besitzt, ging Berzelius, der weit sorgfältiger als Dalton sich um die Feststellung der relativen Zahlenwerthe bemühte, alsbald dazu über, diese Stelle dem Sauerstoff zu übertragen. Es war dies nicht sowohl ein Ausdruck für die centrale Stellung, welche seit Lavoisier dieses Element unter allen übrigen besass, sondern eine rein praktische Erwägung. Der Sauerstoff bildet mit fast allen anderen Elementen Verbindungen, sodass deren Verbindungsgewicht mit Bezug auf den Sauerstoff meist unmittelbar experimentell feststellbar ist. Dem Wasserstoff kommt diese Eigenschaft nicht zu; um bei der Dalton'schen Einheit bleiben zu können, muss man daher die Verbindungsgewichte in Bezug auf ein anderes Element (z. B. den Sauerstoff) messen, und dann mit dem Verhältniss zwischen dem Wasserstoff und diesem multipliciren. Da dieses Verhältniss nie fehlerfrei bestimmt werden kann, so gelangen auf diese Weise in die Verbindungsgewichte Fehler, die nicht in der Natur der Sache liegen, sondern in der Wahl der ungeeigneten Einheit.

Berzelius brachte diese seine Überlegung dadurch zum anschaulichen Ausdruck, dass er das Atomgewicht des Sauerstoffs als willkürlich festzustellende Ausgangszahl gleich 100 setzte, nachdem er die Zahlen 1 oder 10 (welch' letztere