

Die Explodirbarkeit des reinen Kaliumchlorats.

Von

C. A. Lobry de Bruyn.

In Heft 23 dieser Zeitschrift (S. 537) gibt Hr. Lunge einige interessante Mittheilungen über auffällige Explosionen; er citirt u. A. die heftige Explosion, welche unlängst in St. Helens in England stattgefunden und wobei ein Magazin mit 156 t Kaliumchlorat detonirt ist; er fragt, wie es möglich ist, dass ein ganzes Lager von nicht mit organischen Substanzen vermengtem chloresäuren Kalium zu einer wirklichen Explosion kommt.

Die Erklärung dieser Erscheinung liegt m. E. in der jetzt eben durch die Explosion zu St. Helens bewiesenen Eigenschaft des reinen Kaliumchlorats, an und für sich ein explosiver Körper zu sein. Man konnte solches aus den bekannten Eigenschaften dieses Salzes vorhersagen; es genügt den zwei Forderungen, welche man an einen explosiven Körper stellen muss, d. h. sich exothermisch zu zersetzen und bei der Zersetzung Gase zu entwickeln. Die Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung: $\text{KCl O}_3 = \text{KCl} + \text{O}_3$ entbindet nach Berthelot 11000 cal.

Vor mehreren Jahren habe ich zeigen können, dass das reine Ammoniumnitrat ebenfalls ein explosiver Körper ist; die betreffenden Versuche habe ich im „Recueil des Pays-Bas“ (1891, 10, 127) publicirt, sie sind beim Studium der Eigenschaften des Bellits (einer Mischung von 4 Th. Ammoniumnitrat und 1 Th. Dinitrobenzol) ausgeführt worden. Es stellte sich damals heraus, dass, indem das Bellit schon mittels eines gewöhnlichen Detonators mit 1 g Knallquecksilber zur Explosion gebracht werden kann, der reine Ammoniaksalpeter einen viel kräftigeren Zünder braucht (3 g Fulminat oder eine Zündladung von 10 bis 20 g Bellit), dann aber ebenfalls als brisanter Explosivstoff wirkt. Es ist übrigens bekannt, dass verschiedene Explosivkörper verschieden starke Initialzündungen brauchen; man denke nur an die nasse Schiessbaumwolle der trocknen gegenüber.

Ich habe in meiner citirten Notiz schon darauf hingewiesen, dass es höchst wahrscheinlich ist, dass auch andere endother-

mische Verbindungen, welche bei der Zersetzung Gase entwickeln (Salpetersäure, Kaliumchlorat u. s. w.) zur Detonation gebracht werden können, falls man nur eine genügend starke Zündladung anwendet.

Ich hatte damals auch die Absicht, weitere Versuche mit den genannten Körpern auszuführen; leider konnten mir die dazu nöthigen besonderen Hilfsmittel (Granaten, Sprenggrube, elektrische Zündmittel) nicht weiter zur Verfügung gestellt werden. Das Kaliumchlorat wird zweifelsohne einen sehr starken Zünder brauchen; seine Explosivität ist aber durch den Unfall in St. Helens schon bewiesen.

Man muss sich nun bei dieser Katastrophe vorstellen, dass dasselbe geschah, was stattfindet, falls z. B. ein grösserer Vorrath Schiessbaumwolle in Feuer geräth; die Masse fängt an mit messbarer Schnelligkeit sich zu zersetzen, das Feuer wird bald heftiger bis zu dem Augenblick, wo die Gase nicht mehr schnell genug in die Atmosphäre entweichen können, sie brechen dann explosionsartig hervor, wirken dadurch als Initialzündung auf den noch nicht brennenden Theil und das Feuer wird zur Detonation. Scheinbar liegt ein principieller Unterschied vor zwischen Schiessbaumwolle und Chlorat, weil das letztere nicht brennbar ist; falls aber durch ein Feuer ein Theil einer grösseren Quantität des Salzes in Zersetzung kommt, kann die Wärme sich stets mehr anhäufen und die Zersetzung wird eine explosionsartige. Ein principieller Unterschied ist dann nicht mehr da, auch nicht, falls eine detonirende Mischung des Salzes (z. B. mit Holz) als Initialzündung wirkt.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

Zur jodometrischen Zuckerbestimmung mittels Fehling'scher Lösung.

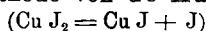
Von

N. Schoorl.

Während Lehmann¹⁾ die Priorität des Gedankens zukommt, die umständliche Titration mittels Fehling'scher Lösung zu vereinfachen, indem er das nach der

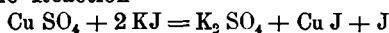
¹⁾ Sitzungsberichte der phys.-med. Gesellschaft Würzburg (11) 3 (1897).

Kochung in Lösung gebliebene überschüssige Kupfer nach der jodometrischen Kupferbestimmungsmethode von de Haën



bestimmte, hat Riegler aufs Neue dieselbe Methode publicirt²⁾; er lässt nach Absetzung des Kupferoxyduls die Flüssigkeit filtriren und das Filter mit so wenig als möglich Wasser auswaschen. Gleichwohl habe ich mich überzeugt, dass die unumgängliche grosse Verdünnung der kupferhaltigen Flüssigkeit auf die Reaction zwischen Kupfersulfat und Jodkalium sehr verzögernd wirkt und der Endpunkt der Titration dann erst allmählich erreicht wird.

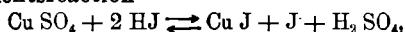
Maquenne vereinfachte darauf³⁾ die Methode, indem er ohne Trennung des niedergeschlagenen Kupferoxyduls die abgekühlte Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark ansäuerte, um die Reaction



zu beschleunigen, um dann nach Hinzufügung des Jodkaliums mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung zu titriren. Das suspendirte Kupferoxydul setzt sich dabei in Berührung mit Jodwasserstoffsäure schnell in Kupferjodür um; solches würde ohne Jodabscheidung geschehen, wenn nicht die Schwefelsäure ziemlich rasch das Kupferoxydul auflöste und die Luft es zu Cuprisalz oxydirte; man kann sich davon leicht durch einen Blancoversuch überzeugen. Überdies macht der grosse Überschuss an Schwefelsäure den Farbenumschlag sehr un deutlich, namentlich da man, der gelben Farbe des Cuprojodids wegen, auf den Gebrauch von Stärkelösung angewiesen ist, und die blaue Farbe der Jodstärke in stark saurer Lösung am Ende in weinroth überschlägt⁴⁾.

Auf diese beiden Übelstände mag es vielleicht zurückgeführt werden, dass die Zahlen, welche Maquenne für Saccharose angibt (0,9 cc $\frac{1}{10}$ N.-Thio für 2,5 mg Saccharose bis 17,8 cc für 50 mg Saccharose) viel zu hoch (ungefähr 15 Proc.) sind, was so gleich aus einer Vergleichung mit den Zahlen der Allihn'schen Tabelle (1 cc Thio = 6,36 mg Kupfer) hervorgeht.

Die Reaction zwischen Cuprisalz und Jodkalium in saurer Lösung ist eine Gleichgewichtsreaction



die sich während der Titration allmählich vollzieht, indem man das Jodium mittels Thiosulfats jedesmal fortnimmt. Besser als durch einen grossen Überschuss an Schwefelsäure, geht die Einstellung des Gleichge-

wichts durch einen ziemlichen Überschuss an Jodkalium von Statten. Und in Betreff der Löslichkeit des Kupferoxyduls in Schwefelsäure kommt es nur darauf an, dass das gelöste Cuprosalz unmittelbar Jodwasserstoff um sich findet, also dass das Jodkalium an die alkalische Flüssigkeit hinzugefügt und danach mit genügend verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert wird.

Wenn man die Titration mit diesen Abänderungen ausführt, sind die Resultate in gutem Einklang mit der gewichtsanalytischen Bestimmung des präcipitirten Kupferoxyduls und man kann die Kupfertabellen von Allihn, Meissl, Soxhlet, Wein u. A. gebrauchen, um die Quantität Zucker zu ermitteln, muss dann aber die verschiedenen Vorschriften (60 cc Fehl. Lös. aufgefüllt auf 145 cc, 50 cc auf 100 cc oder 50 cc auf 150 cc), auch diejenigen, betreffend die verschiedene Alkalinität der Lösungen innehalten.

Es erscheint mir aber bequemer, immer die Fehling'sche Lösung nach der alten Vorschrift von Soxhlet-Meissl (also mit 5 Proc. Natron) zu gebrauchen, und, damit die Titration nicht 50 cc (die Füllung einer Bürette) überschreiten kann, jedesmal nur 20 cc Fehling'sche Lösung zu nehmen.

Die modificirte Methode wird dann wie folgt ausgeführt:

10 cc Fehling'sche Kupfersulfatlösung (69,28 g zu 1 l, wovon 10 cc 27,74 cc $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat) werden mit 10 cc Fehling-Soxhlet'scher Tartratlösung (346 g Seignettesalz und 100 g Natron zu 1 l) im Erlenmeyerkölbchen von ungefäh 200 cc gemischt, auf 50 cc mit destillirtem Wasser angefüllt und auf dem Drahtnetz mit Asbestpappe, worin ein kreisförmiger Ausschnitt von 6 cm Durchmesser, 2 Minuten lang gekocht. Nachdem die Flüssigkeit unter dem kalten Wasserstrahl schnell und vollständig abgekühlt, werden erst 10 cc einer 20 proc. Jodkaliumlösung, dann 10 cc einer 25 proc. Schwefelsäure (1 $\frac{1}{2}$ Vol. conc. Schwefelsäure, 8 $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser) zugefügt und das abgetrennte Jodium, ohne zu warten, mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung titrirt, wobei man gegen Ende der Titration ein wenig einer Stärkelösung hinzufügt und durchtitrirt, bis die schwachblaue Farbe in rahmgelb (von Cu J) umschlägt.

Nachdem man durch diesen Blancoversuch den Titer der Fehling'schen Lösung genau festgestellt hat, macht man ganz dieselbe Probe mit 20 cc Fehling'scher Lösung und einem bekannten Volum der Zuckerlösung (höchstens 90 mg Glucose oder invertirte Saccharose, oder 125 mg Lactose enthaltend),

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 37, 22 (1898).

³⁾ Bull. de la Soc. Ch. XX, 22, 926 (1898).

⁴⁾ Siehe hierüber auch Lobry de Bruyn, Recueil X, 121 (1891).

