

Über die Stabilität von Schiesswolle und rauchschwachem Pulver.

Von
Dr. C. Hoitsema.

In der Zeitschr. für physik. Chemie (1898) 27, 567 theilte ich Untersuchungen mit über nichtexplosive Zersetzungen der Schiessbaumwolle, welche bei gelinder Temperaturerhöhung auftreten, und über die Bestimmung der Stabilität von Schiessbaumwolle und verwandten Körpern. Es scheint mir erwünscht, hier auf diese Untersuchungen zurückzukommen, weil Neigung besteht, die alte Stabilitätsbestimmungsmethode verschiedener Unvollkommenheiten wegen zu verlassen und durch eine andere, welche scheinbar auf einem anderen Princip beruht, zu ersetzen. Die ursprünglichen Beschwerden werden jedoch, meiner Ansicht nach, bei der vorgeschlagenen neuen Methode nicht überwunden, und thäte man besser, zu versuchen, tiefer in die Natur der Zersetzungen bei Temperaturerhöhung einzudringen, bevor man auf einigermaassen rationelle Weise zur Feststellung von neuen Methoden übergehen kann. Die folgenden Bemerkungen dürften vielleicht ein wenig zu jenem Zwecke beitragen können.

I.

In der genannten Abhandlung habe ich gezeigt, wie Schiesswolle¹⁾ bei genügend langsamer Temperaturerhöhung in der Luftleere auf allmähliche Weise in einen schwarzen festen Rückstand und in gasförmige Producte übergeht. Die Analyse der letzteren zeigte, dass der Stickstoff des ursprünglichen Körpers hauptsächlich als NO und Stickstoff, und nur zu einem sehr geringen Betrag als andere N-O-Verbindungen entbunden wurde. Aus dem Umstande, dass man gerade aus der ersten Entwicklung dieser nitrosen Dämpfe ein Urtheil über die Stabilität des Explosivstoffes ableitete, erfolgte der Wunsch, diesen Punkt ausführlicher zu studiren. In einem dazu eingerichteten Apparat wurden Versuche angestellt, welche ergaben, dass bei Temperaturerhöhung ein Freiwerden von NO später als die Entwicklung von den anderen N-O-

¹⁾ Über die allmähliche Zersetzung von anderen Explosivstoffen vergl. C. Hoitsema, Zeitschr. f. physik. Chemie 1896, 21, 137.

Verbindungen wahrnehmbar ist. Und im Anschluss an den bekannten Einfluss der Temperatur auf Reactionsgeschwindigkeiten bei chemisch gut zu definirenden Umsetzungen führte dies zu der Betrachtung, dass wahrscheinlich die eigentliche Zersetzung der „reinen“ Schiesswolle Stickstoff und Stickstoffoxyd liefert und andere N-O-Verbindungen nur von einem untergeordneten Theil des erhitzten Stoffes mit wenig abweichender Zusammensetzung („Verunreinigungen“) herühren.

Da aus diesen Experimenten folgte, dass nicht NO, sondern andere nitrose Verbindungen die erste merkbare Einleitung einer Zersetzung angeben, so konnten vielerlei Vereinfachungen an dem gebrauchten Apparat angebracht werden, um ihn für Stabilitätsbestimmungen umzugestalten. Hierzu brauchte derselbe nur aus zwei mit eingeschliffenen Glashähnen versehenen U-Röhrchen zu bestehen, verbunden durch einen kurzen Kautschukschlauch, wobei das erste Röhrchen den Sprengstoff (1 bis 2 g), das zweite einen Pfropfen Glaswolle²⁾ enthielt, durch einen Tropfen einer Diphenylamin-Schwefelsäurelösung nach Vorschlag von Guttman (d. Z. 1897, 233) betupft. Wenn man bei constanter Temperatur das U-Rohr mit dem Sprengstoff in einem Glycerin- oder Ölbad eine Viertelstunde erwärmt und dann kurze Zeit einen trocknen Kohlensäurestrom durchbläst, so gibt Blaufärbung des betupften Theiles der Glaswolle auf höchst empfindliche Weise die erste Spur einer Entwicklung nitrosen Dämpfe an. Indem man die Bestimmung bei einigen, jedesmal 10 Grad niedrigeren Temperaturen wiederholt, erreicht man endlich den Punkt, wo die Reaction ausbleibt. Wir werden unten auf diese und andere Methoden zurückkommen.

Bei der Besprechung meiner Beobachtungen blieb ein Umstand unberücksichtigt, welcher vielleicht dazu mitberufen ist, den Weg zu späteren, allen Forderungen genügenden Erklärungen zu ebnen. Es ist bekannt, dass Schiesswolle und rauchschwache Pulversorten, welche längere Zeit einer relativ

²⁾ Glaswolle, welche schon geräumige Zeit in der Laboratoriumsatmosphäre aufbewahrt wurde, färbt sich oft schon durch den Tropfen des Reagens allein blau.

geringen Temperaturerhöhung ausgesetzt sind und nachher einer Stabilitätsprobe unterworfen werden (immer von einer Temperaturerhöhung begleitet), jener Probe immer schlechter genügen als vor dem Verweilen bei erhöhter Temperatur. Simon Thomas (d. Z. 1898, 1028) theilt Untersuchungen mit, welche von Lobry de Bruyer vor drei Jahren im Laboratorium der Marine in Amsterdam begonnen und nachher von ihm selbst fortgesetzt wurden, wobei Proben von verschiedenen Pulversorten fortwährend auf Temperaturen von 30, 35, 40 und 50° erhalten und in regelmässigen Zeiten auf ihre Beständigkeit mittels der unten zu besprechenden Stabilitätsprobe bei 94 bis 96° untersucht wurden, wobei sich in allen Fällen das genannte Resultat³⁾ herausstellte.

Diese Erfahrung gibt zu zwei Bemerkungen Anlass. Sie scheint auf den ersten Blick in Widerspruch zu sein mit der einfachen Vorstellung von Schiesswolle als ein gut definirbarer Körper, welchen mehr oder weniger (je besser gewaschen, je weniger) Verbindungen mit abweichender Zusammensetzung begleiten, etwa in der Weise wie Krystall und Mutterlauge. Hierbei würde man nämlich bei längerem Verweilen bei wenig erhöhter Temperatur (z. B. 35 bis 60°) eine Verflüchtigung jener Fremdkörper erwarten, weil bei dergleichen Temperaturen nach meinen Untersuchungen zuerst die Bildung von N-O-Verbindungen (nicht NO) in geringem Maasse auftritt und N und NO gerade die stickstoffhaltigen Producte der eigentlichen Schiesswolle sein würden. Aber, bei einer solchen Auffassung würde kein Verschlechtern der Stabilitätsprobe sich zeigen können, wie es thatsächlich der Fall ist; letztere würde sich bis zu einer gewissen Grenze verbessern müssen und darüber hinaus gleichbleiben.

Dieser Einwand würde jedoch darum nur ein scheinbarer sein, weil derselbe keine Rechnung mit einer Möglichkeit hält, zu welcher wir uns jetzt wenden wollen.

Die gemachte Erfahrung lenkt nämlich die Aufmerksamkeit noch auf die sonst bei den Umsetzungen von gut bekannten chemischen Körpern ungewöhnliche Erscheinung, dass augenscheinlich eine Reaktionsgeschwindigkeit (der Reaction, auf welche die Stabili-

tätsprobe reagirt) bei derselben Temperatur höheren Werth erhält, wenn der wirkende Stoff zuvor längere Zeit auf niedrigeren Temperaturen gehalten wurde. Das widerspricht den schon so ausgebreiteten Erfahrungen auf dem Gebiete der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, welche immer eine für jede Reaction und jede Temperatur bestimmte Constante aufgeliefert haben; und es muss unbezweifelt eine vorläufig noch unbekannte Ursache für diese später auftretende Reactionsbeschleunigung bestehen.

Es liegt einigermassen auf der Hand, in welcher Richtung wir hier zu suchen haben. Bei einer Schiesswolle können wir bei der Bereitung die analoge Erscheinung beobachten, dass die Umsetzungsreaction (Entwicklung von nitrosen Dämpfen bei Erwärmung auf bestimmte Temperatur) allmählich abnimmt, je nachdem durch Waschen mit Wasser (mit oder ohne Beifügung eines alkalisch reagirenden Körpers) noch vorhandene freie Säure fortgenommen oder abgestumpft wird. Umgekehrt kann man sich leicht davon überzeugen, dass ein geringes Ansäuern eines sehr vollständig gewaschenen Productes unmittelbar auf jene Geschwindigkeit im Sinne einer Zunahme wirkt. Säuren, in geringer Menge anwesend, üben hier deutlich einen reactionsbeschleunigenden Einfluss aus. Und man wird solchen in diesem Falle die Ursache wohl am ersten Platz zuschreiben wollen, weil es sicher ist, dass sauer reagirende Producte die Folge von Temperaturerhöhung sind, zwar äusserst gering bei gutem Fabrikat, aber schon in minimalen Mengen, wie so oft bei sogenannten katalytischen Processen, von merkbarem Einfluss. Entstehen solche Producte auch bei Erhitzung von absolut reiner Schiesswolle (angenommen, dass dieser Ausdruck gestattet ist) oder wird sie durch abnormale Bestandtheile verursacht? Diese Frage bleibt noch offen, bis der Begriff „rein“ bei der Schiesswolle besser verständlich ist wie jetzt.

Hierzu kommt noch Folgendes. Die allmähliche Zersetzung der Schiessbaumwolle und anderer organischer Nitrats, von mir in der citirten Abhandlung näher untersucht (auch z. B. von Sarrau und Vieille), kann als eine langsame Oxydation der Elemente der Baumwolle durch Salpetersäure aufgefasst werden. Wasserstoff und Kohlenstoff werden zu Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd; Stickstoff zu Stickoxyd, gleich so, wie wir bei so vielen oxydirenden Wirkungen der Salpetersäure aufmerken können. Nun ist seit Millon (1843) die beschleunigende Wirkung einer kleinen Menge salpetriger Säure auf die Oxydationsgeschwindigkeit der

³⁾ Diese Erscheinung ist wohl überall bekannt, wo man rauchschwache Pulversorten auf ihr Verhalten bei verschiedenen Temperaturen untersucht, z. B. mit dem Zweck, ein Urtheil über mögliche Gefahr bei Aufbewahrung in den Tropen oder in Kriegsschiffen zu gewinnen. So hat man nach einer Privatmittheilung bei den „Pyrotechnische Werkplaatsen“ der niederländischen Kriegsverwaltung in Delft auch immer dieselbe Erfahrung gemacht.

Salpetersäure bei gleichbleibender Temperatur bekannt; nachher wurde die Erscheinung noch mehrfach bestätigt und näher untersucht⁴⁾. Auch wissen wir, dass bei der Schiesswolle und anderen rauchschwachen Pulvern deutlich eine Beschleunigung einer Reactions-(Zersetzungs-)geschwindigkeit auftritt, und zwar nach einer Erhitzung auf gewisse Temperaturen, welche Erwärmung von einem Freiwerden von salpetriger Säure (entweder direct, oder zuerst als NO-Entwicklung) begleitet wird. Bei der minimalen Menge der letzteren, welche nur berücksichtigt zu werden braucht, sind die Structur der Schiesswolle und der Betrag der ihr anhängenden Feuchtigkeit (bei obengenannten Proben ist stets von lufttrockner Schiesswolle die Rede) wohl genügend im Stande, die Beschwerde der Nichthomogenität der nach meiner Meinung mitspielenden Phasen unter Annahme von Absorptionswirkungen zu entkräften. Man neigt wohl unschwer zu dem vorläufigen Schlusse, dass die genannte Analogie hier zur Erklärung wird dienen können für das eigentliche Verhalten der besprochenen Explosivstoffe bei Temperaturerhöhung, indem wir die auftretende Reaction als eine innere Oxydation auffassen, wobei salpetrige Säure die Rolle eines Katalysators spielt. Solch eine Annahme wird man weiter prüfen müssen; sie ist in guter Übereinstimmung mit den bis jetzt bekannten Erfahrungen. Dies gilt z. B. von den mehrfachen Waschungen mit Wasser oder mit schwach alkalischen Lösungen vor der Trocknung, auch für das oben besprochene Verhalten bei Temperaturerhöhung.

Wie schon gesagt, bleibt die Frage nach dem Ursprung der ersten nitrosen Dämpfe — von der eigentlichen Schiesswolle oder anderem Nitrat selbst stammend, oder von einem beschränkten Theil desselben mit abweichender Zusammensetzung („Verunreinigungen“) — dabei ungelöst. Auf die Art der erstentwickelten Producte ist nur in einem Falle, nämlich in meiner citirten Abhandlung, näher eingegangen worden; bei den zahlreichen unaufhörlich ausgeführten Wärmeproben geben offenbar sowohl salpetrige Säure als NO_2 oder NO (mit dem immer anwesenden Sauerstoff) in der nicht ganz trocknen Atmosphäre Antwort auf dasselbe Reagens. —

II.

Wenn die oben gegebene, keinesfalls neue Annahme den wahren Sachverhalt vorstellt und spätere Erfahrungen nicht mit

ihr in Widerspruch kommen, so wird das Urtheil in der Frage nach der Stabilität bei kürzerem oder längerem Aufbewahren folgenderweise zu geben sein. Schiesswolle oder andere rauchschwache Pulversorten von so vorzüglicher Bereitung, dass ihr nicht die mindeste Spur von freier Säure mehr anhaftet, brauchen, wenn in trockenem Zustande aufbewahrt, auf die Dauer davon nicht frei zu bleiben⁵⁾. Denn jede chemische Reaction, also auch diejenige, welche bei Temperaturerhöhung die Bildung von nitrosen Dämpfen veranlasst, geschieht bei jeder Temperatur, jedoch um so langsamer, je niedriger die letztere; was bei 100° in Stunden mit einem empfindlichen Reagens ans Licht kommt, kann so bei Zimmertemperatur vielleicht Jahre oder noch mehr zu der gleichen Umsetzung brauchen; unsere Fähigkeit für diese Wahrnehmung hängt von der Feinheit der Bestimmungsmethoden ab. Bei weniger gut gereinigtem Fabrikat (oder wenn Trocknung bei zu hoher Temperatur stattfand) sind anwesende Säurereste, je nach ihrer Menge, von geringerem oder grösserem Einfluss auf eine Zersetzung des Nitrates im gegebenen Sinne. Diese Zersetzung muss, verglichen mit derjenigen des reinsten Präparates, in einem sich selbst beschleunigenden Maasse stattfinden. Über die Folgen, welche dies haben kann, kann man sich nur im allgemeinen Sinne äussern; hier sind ausser der Menge des Katalysators alle Momente mit im Spiel, die auf eine Fortführung oder örtliche Anhäufung der entwickelten Wärme von Einfluss sind.

Von Wärmeentwicklung wird bei den vorkommenden Zersetzungen wohl immer die Rede sein. Gemessen ist nur die Wärmeentwicklung bei der Explosion der Schiessbaumwolle — Producte N, CO, CO_2 , H, H_2 , O, (CH_4) — für 1 k des Explosivstoffes.

nach Sarrau und Vieille 1070,7 Cal.

bei einer Ladungsdichte 0,023

nach Sarrau und Vieille 1023,5 Cal.

bei einer Ladungsdichte 0,01

nach Macnab und Ristori 1061 Cal.

bei einer Ladungsdichte ?

Bei Zersetzung unter geringem Druck — Producte N, NO, CO, CO_2 , H, H_2 , O, CH_4 — kann man sie aus der Zusammensetzung der Producte berechnen zu 578 Cal. für 1 k. Durch Umsetzungen zwischen diesen Producten würde diese Zahl noch wohl geringer werden können (z. B. bei Vermehrung von NO_2 unter Übergang von CO_2 in CO), aber da auch in der Luftleere die allmähliche Zersetzung der Hauptsache nach dieselben

⁴⁾ Vergleiche: Ihle, Zft. f. Elektrochemie II, 174 (1895) und für Litteratur: Zft. f. physik. Chemie 19, 577 (1896).

⁵⁾ Man vergleiche auch die Betrachtungen von Spica (Atti del Reale Inst. Veneto 58, 289, 1899).

Producte wie bei Zerfall unter geringem Druck liefert, sind wahrscheinlich alle solche Zersetzungen der Schiesswolle (und dergleichen Verbindungen) exothermisch. Ganz unmöglich ist jedoch ein endothermischer Zerfall nicht. Jedenfalls ist Wärmeentwicklung unschädlich, so lange sie so langsam auftritt, dass die entstandene Temperaturerhöhung noch nicht merklich weitere Zersetzung verursacht. Und einem Beginnen von einer solchen beugt man fast immer vor durch Beimischung eines Stoffes, welcher etwa gebildete schädliche Producte eliminirt, Carbonate oder Amine. Durch Carbonate wird z. B. salpetrige Säure nur gebunden, durch Amine vernichtet; das würde zu Gunsten der letzteren reden.

III.

An die gemachten Bemerkungen möchte ich jetzt noch einige andere anknüpfen über die Methoden zur Bestimmung der Stabilität, insbesondere weil diese Frage in der letzten Zeit wieder in den Vordergrund trat; auch möchte ich nicht verfehlen, zu untersuchen, ob meine Vorstellung der Art der Zersetzungen auch zu Consequenzen auf diesem Terrain Anleitung gibt.

Ich habe schon angegeben, warum meines Erachtens der Begriff einer absoluten Stabilität keinen Sinn hat und nur die Frage überbleibt, durch welche Mittel wir ein Urtheil darüber gewinnen können, ob eine Menge einer der genannten Explosivstoffe im Lauf der Zeit einer rapiden Zersetzung anheimfallen wird oder nicht. In Wirklichkeit kann nur die Zeit selbst die sichere Entscheidung hierüber geben; allein die Praxis fragt unmittelbare Antwort, und man kann dazu nur den Weg einschlagen, dass man unbekannte Präparate mit anderen vergleicht, von deren Haltbarkeit man sich durch langjähriges Aufbewahren (und indem man sie den Einflüssen unterwirft, denen die Explosivstoffe ausgesetzt werden können) überzeugt hat. Eine solche Vergleichungsprobe wird jedoch nur Gültigkeit haben für eine bestimmte Zeit und dazu kommt noch, dass man die Vergleichung nur durchführen kann mittels gewisser Stabilitätsproben von immer einigermaassen künstlicher Natur. Jedenfalls muss man sich des relativen Werthes solcher Haltbarkeitsbestimmungen immer gewärtig bleiben, und es sind gewisse Aussprüche, dass man mit einer der herrschenden Methoden „zufriedenstellende Resultate“ erzielt, nicht vollkommen zu vertheidigen.

Solche Stabilitätsproben bestehen alle in der Beobachtung der Erscheinungen, wenn man den Explosivstoff auf bestimmte Tem-

peraturen über die Zimmertemperatur bringt. Nur in Nebensachen sind die Abel'sche Probe, dieselbe nach Abänderung durch Guttman (d. Zft. 1897, 233), dann noch modificirt durch Verfasser⁶⁾, durch Spica⁷⁾, weiter die von Simon Thomas (d. Zft. 1898, 1020) oder von Zigall⁸⁾ vertheidigte Methode, oder die erste von allen, die Hess'sche Probe⁹⁾ von einander unterschieden.

Diese Meinung wird nicht allgemein getheilt. So nennt Simon Thomas die von ihm empfohlene (und schon vor ihm von Lobry de Bruyn, wie auch anderswo für vergleichendes Studium benutzte) Erwärmungsmethode principiell von der älteren, in so vielfachen Gebrauch gekommenen Abel'schen Untersuchungsweise verschieden. Ich kann diesem Urtheile nicht beipflichten. Abel-Test ist Erhitzen auf bestimmte Temperatur, etwa 70 bis 80°, wobei man die Zeit bestimmt, nöthig zur Entwicklung von der geringen Menge nitroser Dämpfe, durch welche ein Jodidstärkepapierehen andere Farbe anzunehmen anfängt. Guttman schlug ein empfindlicheres Reagens, Diphenylamin in Schwefelsäure, vor, auf dieselbe Weise angewandt und Verf. behält letzteres Reagens bei, indem er die Ausführung der Probe etwas abändert und ausserdem vorschlägt, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher eine Erhitzung während einer bestimmten Zeit (Viertelstunde) die erste Spur der Reaction anzeigt. Simon Thomas will nun aber die äusserst empfindliche Auffindung nitroser Dämpfe durch eine gröbere, das Erkennen der gelben oder braunen Farbe der gasförmigen NO-Verbindungen, ersetzen; übrigens bleibt die Form der Abel-Guttman'schen Probe beibehalten. Ein principieller Unterschied in diesen Methoden würde nur dann bestehen, wenn man beweisen könnte, dass die Entwicklung der ersten Spur von nitrosen Dämpfen bei Erhitzung einen anderen Ursprung hätte als die der folgenden Dampfmenge, etwa auf die Weise, dass an die Beobachtung der gelbbraunen Farbe der N-O-Verbindung eine Zersetzung der Schiesswolle selbst, an die einer der viel empfindlicheren Reactionen ein Zerfall von nicht zur Schiesswolle gebörenden abnormalen Beiproducten zu Grunde läge. Das ist nicht bewiesen und ausserdem scheint mir diese Auffassung zu einfach, da sie Einfluss der ersten Spuren nitroser Dämpfe auf weitere Zersetzung

⁶⁾ Zeitschr. für physik. Chemie 27, 573 (1898).

⁷⁾ Spica (Atti del Reale inst. Veneto 58, 27, 1899) schlägt die Anwendung einer salzsauren Lösung von m-Phenylendiamin vor.

⁸⁾ Mitth. des 3. intern. Congresses, Wien, S. 212.

⁹⁾ Mitth. d. Art. und Geniewesens (1879) 345.

negirt und die oben als Ausgangspunkt genommene wichtige Erfahrung über die Verschlechterung der Stabilitätsprobe nach vorherigem sanften Erwärmen sich nicht mit ihr versteht. Aus diesen Gründen hat man also keine Ursache, diese „reine Wärmeprobe“ als der anderen überlegen zu betrachten.

Wenn die oben von mir vertretene Ansicht über den Anfang der Zersetzung der Schiesswolle (u. s. w.) auf andere Weise Unterstützung finden kann, so wird dann zu folgern sein, dass, wenn in anderer Hinsicht keine Unterschiedsgründe vorliegen, die verschiedenen Prüfungsmethoden Resultate geben müssen, welche einander in groben Zügen parallel verlaufen. Denn eine schnellere Entwicklung der ersten Spuren nitroser Verbindungen bei Temperaturerhöhung muss einigermaassen eine mit jener erstentwickelten Menge zunehmende Fortschreitung der Zersetzung zu Folge haben. Doch scheint es sehr gut möglich, dass diese Übereinstimmung sich nur in grossen Zügen zeigen kann, weil in unserem Falle von einer katalytischen Wirkung in einem nicht vollkommen homogenen Medium die Rede sein würde, welche nur auf äusserst vorsichtige Weise zu urtheilen ist.

Weil man sich also bei der Wahl zwischen den verschiedenen Methoden noch nicht auf ganz sicherem Boden befindet, wird es verfrüht erscheinen, aus theoretischen Gründen einer Methode vor der anderen den Vorzug zu ertheilen. Von der oben gegebenen Betrachtungsweise ausgehend hat man höchstens nur mit relativer Stabilität zu rechnen, und da nach denselben Anschauungen die genannten Methoden gleichwürdig sind, so liegt die Wahl der kürzesten und einfachsten Methode auf der Hand.

Gegen eine oder mehrere der Methoden können übrigens noch Beschwerden von anderer Natur vorliegen. So ist gegen die Abel'sche Probe einzuwenden, dass, wie man schon lange wusste, durch Hinzufügung von einigen Stoffen (z. B. von Hg-Salzen, ursprünglich zum Töden von Organismen) die Reaction „verschleiert“ wird. Gerade aus diesem Grunde schlägt Guttman eine Änderung des Reagenspapiers vor, und will Simon Thomas die jedenfalls einfache und schnell wirkende Probe durch eine von viel längerer Dauer (s. o.), bei welcher die genannte Beschwerde hinfällig werden soll, ersetzen.

Ich bezweifle, ob genug gewonnen wird, um die lange Zeitdauer der Simon Thomas'schen Bestimmungsweise zu rechtfertigen. Denn es ist dabei auch nicht die Möglichkeit durch bestimmte Beifügungen

zur Schiesswolle starke Abweichungen von einer normalen Bestimmung hervorrufen zu können, ausgeschlossen. Einerseits mögen solche Beifügungen direct wirken, wie die erlaubte Zufügung von alkalischen Stoffen, welche ein erstes Freiwerden von nitrosen Dämpfen auf sehr ungleichartige Weise hindern kann. Zwar ist die geringste für eine Beobachtung nöthige Menge der N-O-Dämpfe hier ansehnlicher als bei den anderen „Spuren“-Methoden, aber sie ist doch bei der hohen Temperatur gewiss noch gering genug, um sehr merkbar von anderen anwesenden alkalisch reagirenden Stoffen beeinflusst zu werden. Und andererseits wird man nicht leugnen können — wie man auch über das Gemisch meiner oben gegebenen Probe eine Erklärung der hier obwaltenden Erscheinungen denken möge —, dass die Möglichkeit eines starken indirecten Einflusses der erstentwickelten nitrosen Verbindungen auf den weiteren Verlauf des Processes besteht, und dass kleine absichtlich verursachte Abweichungen im Anfang die späteren Resultate ganz unerkennbar verstellen können.

Es scheint mir darum ein vollständiger Ersatz der älteren Stabilitätsprobe mit einer der vorgeschlagen Abänderungen durch die viel umständlichere, welche Simon Thomas u. A. einführen wollen, nicht genügend motivirt, solange bei letzteren, ebenso wie bei den vorigen, „Verschleierungen“ durch Beifügungen zu den Möglichkeiten gehören. Würde es, was den letzten Punkt betrifft, nicht rathsamer sein, die Lieferungsbedingungen für die grossen Partien dieser Explosivstoffe so einzurichten, dass von Beifügungen, so sie überhaupt erwünscht werden, nur bestimmt angewiesene und diese in festgestellten Maximalconcentrationen zugesetzt werden dürfen, wobei natürlich alle diejenigen auszuschliessen sind, welche die Stabilitätsprobe untauglich machen. Man kann dann nach der einfachsten Form jener Probe greifen, welche grosse Empfindlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung in sich vereint, falls deren Zulänglichkeit durch weitere Untersuchungen auf dem Gebiete der langsamen Zersetzungen der Schiesswolle und ähnlicher Explosivstoffe immer mehr bestätigt wird.

Da die von mir angegebene Methode gewisse Vortheile besitzt, möchte ich zu weiterem Studium derselben anregen. Man muss dazu ausgebreitetes Material besitzen von sehr verschiedener Qualität, dessen Eigenschaften man durch langjähriges Aufbewahren unter bekannten Umständen ziemlich gut beurtheilen kann. Ich kann nur noch einige

Bestimmungen mittheilen, die auf meine Weise an einem Theil der Präparate ausgeführt sind, über welche Simon Thomas berichtete, und welche von jenem Forscher freundlichst zu meiner Verfügung gestellt wurden.

In der folgenden Tabelle enthält die erste Spalte die Nummern der Simon Thomas'schen Mittheilung (d. Zft. 1898), aus welcher auch die Ziffern für die Abel'sche Probe und für die Entwicklung von rothbraunen Dämpfen bei 94 bis 96° entnommen sind. In der letzten Columnne sind die Temperaturen angegeben, bei welchen nach meiner Bestimmungsweise zuerst die Reaction sichtbar wird, und welche also nicht bei einer um 10° niedrigeren Temperatur zu erkennen war.

| | Bezeichnung | Abel- sche Probe bei 80° Min. | Rothbr. Dämpfe 94 bis 96° | Reac- tion bei ° |
|----|-----------------------------------|---|------------------------------|------------------------|
| 1 | Schiesswolle Stowmarket | | 4 9 u. 11 Tg. | 100 |
| 2 | Schiesswolle Walsrode | 33 bis 39 | 10 - 10½ | - 100 |
| 3 | Schiesswolle Kruppamühle | 12 | 5 | - 100 |
| 6 | Blättchenpulver Muiden | 35 | 6 - 8 | - 80 |
| 8 | Blättchenpulver Cölln-Rottweil | 7 bis 9 | 8 - 8½ | - 80 |
| 9 | Ballistit Muiden (3 m M.) | 23 bis 27 | 6½ - 8 | - 70 |
| 11 | Ballistit Düne- berg (3 m M.) | 13 | 5½ - 6 Std. | 80 |
| 13 | Röhrenpulver Muiden | 48 | 5½ - 5½ Tg. | 90 |
| 14 | Röhrenpulver Düneberg | > 60 | 7 - 8 | - 90 |

Die Zahl der Bestimmungen ist viel zu gering und die Bekanntschaft mit dem Material viel zu ungenügend, um hieraus andere als nur oberflächliche Schlüsse zu ziehen. Weitere Untersuchungen müssen zuerst abgewartet werden.

Breda, Chem. Labor. der Kgl. Milit.-Akad.

Über einige neue Laboratoriumsapparate.

Von

Max Kaehler und Martini, Berlin.

1. **Trockenkasten für constante Temperaturen von 100 bis 105° nach Kaehler.** Die Seitenwände, Decke und Boden dieses Trockenschranks sind doppelwandig und communiciren mit einander (Fig. 189 u. 190). In der Decke des Schrankes befinden sich 4 Tuben, von denen der seitlich stehende zum Einfüllen des Wassers oder sonstiger Flüssigkeit (bei Temperaturen über 100°)

bestimmt ist. Die drei in der Mitte befindlichen Tuben stehen mit dem Innenraum in Verbindung; der mittlere Tubus dient zur Ableitung der Feuchtigkeit, während die seitlichen zur Aufnahme eines Thermometers bez. Thermoregulators bestimmt sind. Der Boden des Kastens ist mit einem System

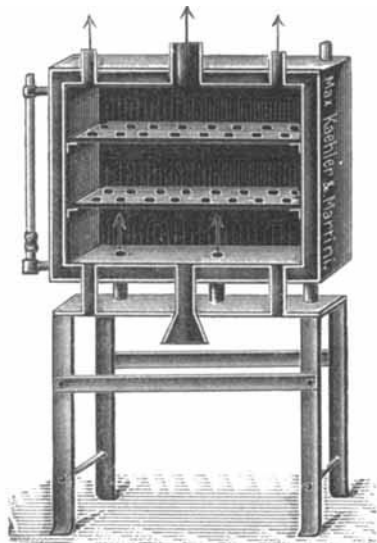


Fig. 189.

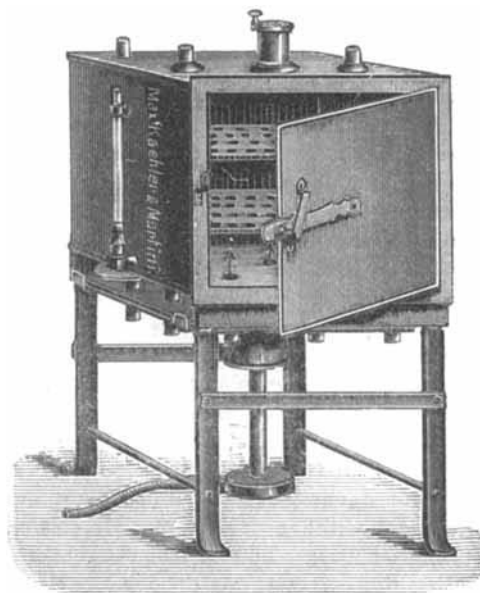


Fig. 190.

senkrecht stehender Röhren versehen, welche etwa 4 cm unten hervorragen (geschütztes System Kaehler) und durch die Heizflamme zunächst erhitzt werden. Hierdurch ist beständige Luftcirculation im Innern des Kastens bedingt, so dass der Trockenprocess schnell und sicher vor sich geht.

2. **Röhrelektrode nach R. Perlin.** An dem neu construirten Rührer ist die Ein-