

Stahl sowohl direkt aus Erzen als auch aus Roheisen und Eisenabfällen gewonnen werden kann, wird von mehreren Seiten<sup>39)</sup> näher beschrieben. Die Gestehungskosten für eine Tonne Stahl aus Roheisen, in der Qualität von Tiegelgußstahl, sollen sich auf rund 142 Fr. belaufen. In Elisabeth-Town in den Vereinigten Staaten wird eine Anlage von 8000 PS errichtet, die nach diesem Verfahren arbeiten soll, und eine weitere Gründung in Messina steht in Aussicht. — Der Vollständigkeit halber sei noch auf ein Patent von Ch. Grange<sup>40)</sup>, betreffend einen elektrischen Ofen zum Schmelzen von Eisen-schwamm, und schließlich auf einige interessante Ausführungen von L. Simpson<sup>41)</sup> hingewiesen, der die Vor- und Nachteile der elektrometallurgischen und gewöhnlichen Eisen- und Stahldarstellung gegeneinander abwägt und die Bedingungen erörtert, unter welchen das eine oder andere Verfahren sich ökonomischer erweist; er stellt der elektrometallurgischen Aufbereitung ein günstiges Prognostikon.

(Fortsetzung folgt.)

## Zur Prüfung der Stabilität von Nitrozellulose.

Von E. BERGMANN und A. JUNK.

(Arbeiten aus dem Kgl. Militärversuchsampt Berlin.)  
(Eingeg. 14.3. 1904.)

In den letzten Jahren hat man sich vielfach damit beschäftigt, die älteren Methoden zur Prüfung der Stabilität von Schießwolle und Pulvern zu verbessern oder durch neue zu ersetzen. Aus einer Reihe von Veröffentlichungen, welche über diesen Gegenstand in neuerer Zeit erschienen sind, ist ersichtlich, daß die älteren sogenannten Testproben, deren man sich in der Praxis bediente, für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines Nitrozellulosematerials nicht ausreichen. Es erübrigtsich, diese Methoden, welche im allgemeinen darauf hinauslaufen, den Beginn der Zersetzung von Nitrozellulose bei Erhitzung auf höhere Temperaturen durch empfindliche Reaktionen<sup>1)</sup> festzustellen, über den Verlauf der Zersetzung indes keinen oder doch nur ungenügenden Aufschluß geben, an dieser Stelle im einzelnen aufzuführen und auf ihre Mängel näher einzugehen, da eine Zusammenstellung und Kritik derselben sowohl von W. Will<sup>2)</sup> in seiner Abhandlung

<sup>39)</sup> L'ind. electrochim. 7, 3.

<sup>40)</sup> D. R. P. Nr. 139097.

<sup>41)</sup> Electrochem. Industry 1, 277.

<sup>1)</sup> Z. B. Auftreten des blauen Jodstreifens am Jodkaliumstärkepapier (A b e l) oder am Jod-zinkstärkepapier.

<sup>2)</sup> Mitteilungen aus der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen 2.

„Untersuchungen über die Stabilität von Nitrozellulose“, als auch in der kürzlich erschienenen Arbeit von Sy<sup>3)</sup> „Über eine neue Stabilitätsprobe für Nitrozellulosepulver“ gegeben ist. Den Ausführungen der beiden Autoren über die Nachteile der älteren Methoden können wir uns anschließen; die Unzulänglichkeit derselben wurde auch in den staatlichen Betrieben der preußischen Heeresverwaltung frühzeitig erkannt.

Mit den Veröffentlichungen der Arbeiten von Will ist in der Frage der Stabilitätsprüfung von Nitrozellulose ein Wendepunkt eingetreten. Will hat das Verdienst, eine Prüfungsmethode auf quantitativer Grundlage ausgearbeitet zu haben. Mit Hilfe derselben war es ihm möglich, über die Beziehungen zwischen der Beständigkeit von Nitrozellulose und ihrem Werdegang bei der Fabrikation wichtige Aufschlüsse zu erhalten.

Bei der Willschen Methode wird nicht nur, wie bei den älteren Methoden, der Beginn der bei höheren Temperaturen vor sich gehenden Zersetzung an gezeigt, sondern auch der Verlauf derselben ermittelt, und aus diesem auf den Beständigkeitsgrad der Nitrozellulose geschlossen. Zu diesem Zweck werden die abgespaltenen Stickoxyde durch einen Kohlensäurestrom fortlaufend abgeführt und, nachdem sie durch glühendes Kupfer zu Stickstoff reduziert worden sind, als solcher in gewissen Zeittabitten volumetrisch bestimmt.

Kürzlich hat A. Mittasch<sup>4)</sup> einen Apparat beschrieben, welcher die Aufzeichnung chemischer Vorgänge, die mit Gasentwicklung verbunden sind, gestattet und daher auch den Vorgang der allmählichen Zersetzung von Nitrozellulose automatisch zu registrieren vermag. Hierzu sei bemerkt, daß H eß, angeregt durch eine ältere, denselben Gegenstand betreffende Arbeit von A b e l, bereits im Jahre 1879 eine Methode ausgearbeitet hat, mit Hilfe deren, ähnlich wie bei der Methode von Mittasch, die bei der Zersetzung von Schießwolle entbundenen Gasmengen fortlaufend durch Druckmessungen im Manometer ermittelt wurden.<sup>5)</sup>

So wertvoll die Methoden von Will und von Mittasch besonders für wissenschaftliche Untersuchungen sind, so haben dieselben doch für den praktischen Gebrauch im Betriebe, wo fortlaufend zahlreiche Unter-

Neu-Babelsberg bei Berlin. Dezember 1900.  
Diese Z. 1901, 743—53 und 774—83.

<sup>3)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1903, 549—570.

<sup>4)</sup> A. Mittasch. Ein Apparat zur Aufzeichnung mit Gasentwicklung verbundener chemischer Vorgänge und seine Anwendbarkeit für das Studium der allmählichen Zersetzung von Nitrozellulose. Diese Z. 1903, 929—939.

<sup>5)</sup> H eß, Mitt. Artill. u. Geniewesen 1879, 359.

suchungen von Nitrozellulose stattfinden müssen, um den Fabrikationsgang zu kontrollieren und schnell ein Urteil über den Beständigkeitsgrad des Produktes zu gewinnen, den Nachteil, daß die zu ihrer Ausführung dienenden Apparate sehr kompliziert sind<sup>6)</sup>, und daß die Methode selbst großer Sorgfalt in der Handhabung benötigt.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, daß es für den praktischen Gebrauch, besonders für den Schießwollbetrieb ein Bedürfnis ist, eine zuverlässige, möglichst einfache Methode mit quantitativer Grundlage zu besitzen, haben Verfasser schon vor Jahren eine solche Methode ausgearbeitet. Dieselbe ist in den Betrieben der preußischen Heeresverwaltung nunmehr seit 6 Jahren im Gebrauch und wird seit längerer Zeit an Stelle der Jodzinkstärkeprobe bei der Abnahmeversuchung von Schießwolle verwendet. Sie hat außerdem bereits Eingang gefunden in mehreren der bedeutendsten deutschen Privat-Schießwollfabriken, wo sie sich überall gut bewährt hat.

Da über die Brauchbarkeit der Methode somit reiche Erfahrungen vorliegen, so halten es Verfasser an der Zeit, dieselbe auch weiteren fachmännischen Kreisen zugänglich zu machen.

Die nachstehend beschriebene Methode lehnt sich an die vielfach gebräuchliche Erhitzungsprobe bei 132° an, bei der das Auftreten von roten Dämpfen den Beginn der Zersetzung des Nitrozellulosematerials anzeigen<sup>7)</sup>, sie unterscheidet sich von dieser dadurch, daß die bei 132° in einer bestimmten Zeit abgespaltenen Stickoxyde quantitativ bestimmt werden. Dieselbe soll im Folgenden als Stickoxydabspaltungsmethode bezeichnet werden.

#### Beschreibung des Apparates.

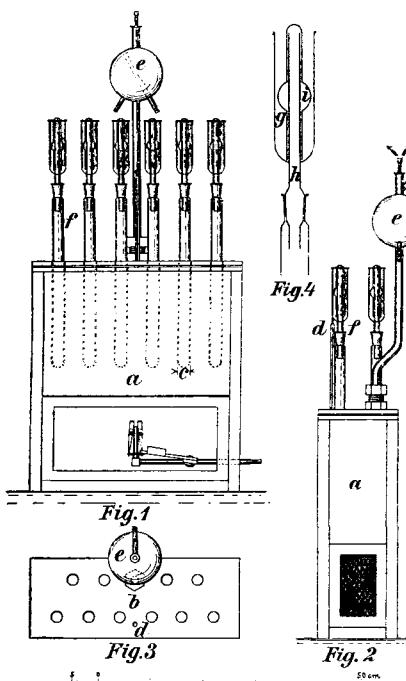
Der zu dieser Prüfung benutzte Apparat ist in Fig. 1—4 dargestellt. (Fig. 1 Vorder-

ansicht, 2 Seitenansicht, 3 Querschnitt, 4 Erhitzungsrohre mit Aufsatz.)

Der Apparat zum Erhitzen der Röhren besteht aus einem kupfernen, geschlossenen Kasten (a) von 35 cm Breite, 10 cm Tiefe, 25 cm Höhe, der mit einem aufgeschraubten Deckel (b) luftdicht verschlossen ist und mit 200 ccm Amylalkohol beschickt wird. Der Deckel trägt, eingeschraubt und gut verlötet, 10 aus starkem Messing gezogene Röhren<sup>8)</sup> von 20 cm Länge (c) für die die Nitrozellulose aufnehmenden Glasröhren, außerdem ein dünneres Rohr für das Thermometer (d) und einen metallenen Kugelkühler (e).

Der Apparat wird durch einen Kochschen Sicherheitsbrenner geheizt, die Temperatur wird konstant auf 132° gehalten. Die Einsatzröhren (f), welche zur Aufnahme der Nitrozellulose dienen, sind starkwandige, unten zugeschmolzene Glasröhren von 35 cm Länge und 20 mm lichter Weite. Sie sind mit einer 50 ccm-Marke versehen. Der Absorptionsapparat (Fig. 4) besteht aus einem Glasbecher (g) von 100 mm Höhe und 30 mm lichter Weite, durch dessen Boden ein Glasrohr (h) geht, welches sich unten zu einem in das Erhitzungsrohr eingeschliffenen Stopfen erweitert. Über das Rohr im Innern des Glasbechers ist ein kleines, in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen (i) gestülpt. Der Becher (g) wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Die Kugel hat den Zweck, das Zurücksteigen von Wasser<sup>9)</sup> in das Einsatzrohr während des Erhitzen zu verhindern.

An Stelle des in Fig. 4 dargestellten Aufsatzes wird auch noch ein solcher von nebenstehender Form (Fig. 5) benutzt. Die Konstruktion dieses Kugelapparates gewährleistet eine sichere Absorption der nitrosen Gase und verhindert bei rich-



<sup>6)</sup> Vgl. Guttmann, J. Soc. Chem. Ind. 1902, 824.  
<sup>7)</sup> Böckmann, Die explosiven Stoffe 1895, 218. Ziegall, Prüfungsmethoden chemisch-technischer und sprengtechnischer Natur für die verschiedenen Kategorien der Explosivstoffe (Vortrag, gehalten auf dem III. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Wien 1898).

<sup>8)</sup> Die Metallröhren sind aus einem Stück gearbeitet und so stark gewählt, daß sie Explosionen von 2 g Schießwolle aushalten, was durch besondere Versuche festgestellt wurde.

<sup>9)</sup> Ein Zurücksteigen des Wassers aus dem

tiger Füllung ein etwaiges Zurücksteigen des Wassers.

Zur Prüfung darf nur gut getrocknete Nitrozellulose verwendet werden. Das Trocknen geschieht zweckmäßig im warmen Luftstrom bei einer  $50^{\circ}\text{C}$  nicht überschreitenden Temperatur. Ist die Nitrozellulose nahezu trocken, so wird sie gesiebt und in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure fertig getrocknet. Sie soll nicht mehr als 1% Feuchtigkeit enthalten. Man überzeugt sich davon, indem man in einer besonderen Probe (2 g) den Feuchtigkeitsgehalt durch zweistündiges Trocknen bei  $80^{\circ}$  bestimmt.

Die Prüfung wird in folgender Weise ausgeführt: 2 g der getrockneten Nitrozellulose werden mittels eines Metalltrichters in das Erhitzungsrohr gebracht. Die an den oberen Wandungen anhaftenden Schießwolleteilchen werden durch Klopfen oder mittels Federfahne beseitigt. Der eingeschliffene Stopfen des Aufsatzes wird, sorgfältig gefettet, in das Einsatzrohr gesetzt. Darauf wird der Becher (g) zur Hälfte mit Wasser gefüllt und das Rohr mit Aufsatz in den zuvor auf  $132^{\circ}$  angeheizten Apparat gebracht. Bald nach dem Einsetzen des Rohres treten aus demselben infolge der Erwärmung Luftblasen durch das vorgelegte Wasser aus, gleichzeitig verdampft allmählich das der Schießwolle noch anhaftende Wasser und verdichtet sich am oberen Teile des Rohres als leichter Beschlag, wodurch in dem Aufsatz ein Ansaugen des Wassers im Glaskröpfchen (i) herbeigeführt wird. Nach einiger Zeit tritt eine Verlangsamung der rücksteigenden Bewegung bzw. ein Stillstand ein. Während der Abspaltung der nitrosen Dämpfe bleibt der Minderdruck meistens bestehen. Bei sehr schlechten Nitrozellulosen tritt Überdruck ein. Wie besondere Versuche gezeigt haben, werden die hierbei austretenden nitrosen Gase von dem Wasser im Becher g absorbiert.<sup>10)</sup>

Aufsatzbecher in das Erhitzungsrohr während der Erhitzung ist bei nicht genügend getrockneten und bei schlechten Wollen beobachtet worden.

<sup>10)</sup> Nur bei sehr unstabilen Wollen, deren Zersetzung sehr schnell vor sich geht, hat man kleine Verluste.

Nach einer bestimmten Zeit (bei der Abnahmeuntersuchung von Schießwolle zwei Stunden) werden die Röhren aus dem Apparat herausgenommen. Infolge der Abkühlung steigt das Wasser aus dem Aufsatz in das Innere und durchtränkt die Schießwolle. Bei Anwendung des Kugelaufsatzes ist es, um das Einfüllen des vorgelegten Wassers in die Erhitzungsrohre zu bewirken, erforderlich, nach Beendigung des Erhitzens durch den kleinen Trichter etwas Wasser nachzugießen.

Hierauf wird bei gleichzeitigem Ausspülen des Aufsatzes bis zur Marke aufgefüllt und kräftig durchgeschüttelt. Der Röhreninhalt wird durch ein trockenes Filter in ein

Kölbchen filtriert. Mit 25 ccm des Filtrates wird dann nach vorherigem Zusatz von 1 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Kaliumpermanganat die Stickstoffbestimmung nach der Methode von Schulze-Tiemann (Schloesing) ausgeführt. Hierbei benutzt man zum Auffangen des Gases zweckmäßig ein Meßrohr, dessen oberer Teil (10 ccm) einen geringeren Durchmesser hat, so daß mit Genauigkeit Zehntel-Kubikzentimeter abgelesen werden können. Die abgelesenen Kubikzentimeter Stickoxyd wer-

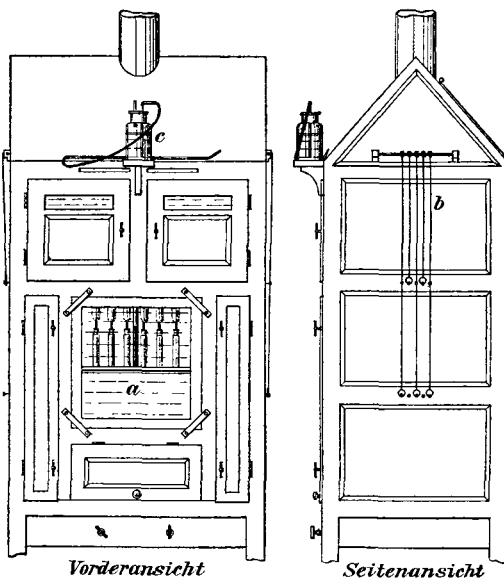


Fig. 6

denauf  $0^{\circ}$  und 760 mm reduziert. Der Zusatz von 1 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Kaliumpermanganat ist erforderlich, um die niederen Oxyde des Stickstoffs zu Salpetersäure zu oxydieren.

Von einer guten Schießwolle darf 1 g bei zweistündigem Erhitzen nicht mehr als 2,5 ccm Stickoxyd abspalten.

#### Sicherheitsmaßnahmen bei Ausführung der Prüfung.

Bei der Prüfung unbeständiger Nitrozellulosen sind Explosions nicht ausgeschlossen. Der Erhitzungsapparat ist infolgedessen in ein Gehäuse eingebaut (Fig. 6), in dessen Vorder- und Rückseite je zwei (a), durch runde Gummistrengte getrennte, 8—9 mm starke Glasscheiben eingesetzt sind. Das Gehäuse trägt oben ein weites Abzugsrohr, welches mit dem Schornstein verbunden ist.

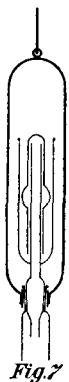


Fig. 7

Um das, namentlich bei unbeständigen Wollen, nicht unbedenkliche Herausnehmen der Erhitzungsrohren aus dem Apparat ohne Gefahr ausführen zu können, ist eine mechanische Vorrichtung angebracht worden, welche von außen bedient wird. Dieselbe besteht, wie Fig. 7 zeigt, aus einem Metallbügel, der mit seinem unteren ringförmigen Ende um den Hals jeder Röhre gelegt wird. Vermittels einer über Röllchen laufenden Schnur können die Röhren von außen hochgezogen und so einzeln dem Apparat entnommen werden. Fig. 6 (b).

Das Nachfüllen von Wasser in das kleine Trichterchen des Kugelaufsatzen erfolgt gleichfalls von außen, wie aus Fig. 6 (c) ersichtlich ist.<sup>11)</sup>

(Fortsetzung folgt.)

## Über eine neue keramische Masse.

Vortrag gehalten bei der Besichtigung der Deutschen Steinzeugwarenfabrik Friedrichsfeld durch die Teilnehmer der Hauptversammlung zu Mannheim.

Von Dr. MAX BUCHNER, Mannheim.

Während die technische Chemie in den heutzutage mit allem fachmännischen Raffinement ausgestatteten Laboratorien sich an die experimentell schwierigsten Probleme heranwagen kann, bestehen für die Überführung der dort ausgearbeiteten Verfahren in den Betrieb nicht selten erhebliche Schwierigkeiten, welche weniger auf den Mangel an geeigneten Apparaturen — denn hier weiß der mit Rat und Tat bereite und geschickte Bundesgenosse des Chemikers, der Ingenieur, Abhilfe zu schaffen — als auf den Mangel an dem zu ihrer Konstruktion erforderlichen Material zurückzuführen sind. Darum behüten die chemischen Fabriken die technische Ausführung ihrer durch die Patent- und wissenschaftliche Literatur bekannt gewordenen Verfahren mit Argusaugen gegen den Einblick Unbefugter. Diese Absperrungspolitik ist sehr begreiflich in Anbetracht der hohen Kosten, welche die Technik für den goldenen Schatz ihrer praktischen Erfahrungen ausgibt.

Das Fehlen eines geeigneten Materials macht sich namentlich fühlbar bei allen chemischen Großoperationen, wo stark dissozierte Säuren und saure Flüssigkeiten erhitzt, abgedampft oder destilliert werden oder säurebildende Gase in der Wärme reagieren

<sup>11)</sup> Der nach unseren Angaben gefertigte Erhitzungsapparat mit Schutzgehäuse wird von der Firma E. A. Lentz, Berlin N., Gr. Hamburger Strasse 2 in den Handel gebracht; die Erhitzungsrohren mit Becher- und Kugelaufsatzen liefert die Firma C. Richter, Berlin N., Johannisstraße 14.

sollen. Die unedlen Metalle sind wegen ihrer erheblichen Ionisierungstendenz nicht anwendbar und die edlen Metalle wegen ihres hohen Preises nur im beschränktesten Maße. Die zur Durchführung von chemischen Umsetzungen aller Art im Laboratorium wohl verwendbaren Glas- und Porzellangefäße können in großen Dimensionen infolge der bei ihrer Fabrikation entstehenden technischen Schwierigkeiten entweder nicht hergestellt werden, oder es verbietet sich die Benutzung größerer Gefäße daraus überhaupt in allen Fällen, wo die Reaktion nur bei höherer Temperatur oder unter schroffem Temperaturwechsel verläuft, weil die in den Gefäßen alsdann wirkenden inneren Spannungen ein Zerspringen verursachen. So kommen für die Anfertigung der für die Ausführung chemischer Großoperationen bestimmten säurebeständigen Apparaturen außer dem edlen, aber teuren Metall Platin im wesentlichen noch zwei Stoffe in Betracht, Email und Steinzeug.

Apparate aus Email können heute in beträchtlichen Dimensionen hergestellt werden, aber ihre Verwendung ist begrenzt durch das Verhalten des Emails in der Wärme, da es einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt als das von ihm zu schützende Metall. Durch die erhebliche Ausdehnung des letzteren wird die Emailhaut verletzt, durch entstehende feine Kapillarrißchen dringt Säure ein, zerstört das unterliegende Metall und bewirkt in kurzer Zeit ein vollständiges Abblättern des Emails. Hingegen besitzen wir in dem Steinzeug ein für die Durchführung chemischer Großoperationen unter bestimmten Verhältnissen geeignetes Hilfsmittel. Der aus scharf gebranntem Ton bestehende, säurebeständige, dichte Scherben von feinkörnigem, schwarzem oder blaugrauem Bruche, mit der charakteristischen Salzglasur versehen, ist zwar nicht beständig gegen schroffen Temperaturwechsel, kann aber bei langsamem Anheizen Temperaturen bis 100° aushalten, sofern nicht besondere Formen oder größere Dimensionen diese Eigenschaft aufheben. Für die chemische Industrie, namentlich für die anorganische ist das Steinzeug von erheblicher Bedeutung. Aus ihm werden die säurebeständigen Turills und Türme, Montejus, Kühlslangen, Platten, Kugeln, Wannen, Rohrleitungen, Pumpen, Ventilatoren und Elektrolyseure hergestellt, die das „eiserne keramische“ Inventar einer chemischen Fabrik bilden.

Schroffe Temperaturwechsel, plötzliches scharfes Erhitzen auf höhere Temperaturen als 100° verträgt Steinzeug nicht, weil auch in ihm innere Spannungen bestehen infolge der bedeutenden, durch den Brenn- und Sinterungsprozeß verursachten Schwindung, die