

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 38.

21. September 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 68, Jerusalemerstr. 53/54.

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18.²² **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5^½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10,50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Dr. O. Silberrad, H. A. Phillips und H. J. Merriman: Die direkte Bestimmung des Nitroglycerins im Cordit 1601.
Prof. Dr. Holde: Über aktuelle Fragen der Fettchemie 1604.
E. Schmidt: Essig, sein hygienischer Wert und die Methoden der Unterscheidung des Alkoholessigs von der Essigessenzlösung 1610.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 1613.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Englische Rübenzuckerindustrie 1623; — Chemische Großindustrie Österreichs; — Verwendung von Farben und gesundheitsschädlichen Stoffen in Österreich 1624; — Erneuerung des österreichischen Petroleumkartells; — Die Bergwerksproduktion Österreichs im Jahre 1905; — Handelsnotizen 1625; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Neue Bücher 1627; — Bücherbesprechungen 1628; — Patentlisten 1629.

Verein deutscher Chemiker:

H. H. Niedenführ † 1631.

Die direkte Bestimmung des Nitroglycerins im Cordit.

Von Dr. OSWALD SILBERRAD, HENRY ABLETT PHILLIPS und HENRY JOHN MERRIMAN.

(Eingeg. d. 29.6. 1906.)

Bis jetzt ist keine Methode zur direkten Bestimmung des Nitroglycerins im Cordit und ähnlichen Sprengstoffen aufgefunden worden.

Gewöhnlich wird das Nitroglycerin und die Vaseline mittels Äther extrahiert und die zurückbleibende Nitrozellulose gewogen. Zur Trennung der Vaseline von dem Nitroglycerin wird Methylalkohol angewendet. Die Vaseline wird gewogen, und das Nitroglycerin aus der Differenz bestimmt.

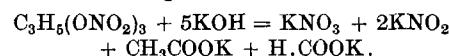
Es ist selbstverständlich unbequem, daß man keine direkten Methoden zur Bestimmung eines so wichtigen Bestandteils des Cordits, wie es das Nitroglycerin ist, besitzt. Erstens sind die Methoden zur Bestimmung der Vaseline ziemlich unbefriedigend. So wird z. B. durch längeres Stehen des Pulvers ein Teil der Vaseline in Methylalkohol löslich und wird dann als Nitroglycerin bezeichnet; zweitens kommt es vor, daß das Pulver noch Bestandteile enthält, deren Gegenwart es unmöglich macht, das Nitroglycerin aus der Differenz zu bestimmen.

Die größten Schwierigkeiten der direkten Bestimmung des Nitroglycerins im Cordit entstehen infolge der unvermeidlichen Gegenwart eines leicht flüchtigen Lösungsmittels. Solche Lösungsmittel stören die Reaktionen des Nitroglycerins bis zu einem solchen Grade, daß alle Versuche zur Ermittlung quantitativer Methoden fruchtlos geblieben sind.

Die folgende Methode beruht auf der Reduktion der Verseifungsprodukte des Nitroglycerins zu Am-

moniak, was eine bequeme und genaue Bestimmungsmethode ergibt.

Die Verseifung allein gibt keine quantitativen Resultate, worüber man die Arbeit von Hay (Moniteur Scient. (3) 15, 424 [1901]) vergleichen möge. Nach diesem Forscher erfolgt die Verseifung nach der Gleichung:



Die vorliegende Arbeit zeigt dagegen, daß die Reaktion nicht quantitativ verläuft, sondern, daß das Ammoniak und andere Produkte gleichzeitig gebildet werden.

Experimentelles.

Direktes Verdunsten der ätherischen Lösung des Nitroglycerins.

Eine Reihe von Versuchen zeigte folgendes:

- Es ist unmöglich, den Äther ohne Verlust an Nitroglycerin zu verdunsten.
- Der Verlust wird auf ein Minimum reduziert, wenn die Entfernung des Äthers bei niedriger Temperatur durch einen Luftstrom durchgeführt wird.
- Auch bei sorgfältigster Ausführung der Versuche ist es unmöglich, konstante Resultate zu erhalten.

Als Beispiel mag der folgende Versuch angegeben werden.

Abgewogene Mengen des Nitroglycerins wurden in Äther aufgelöst, der Äther in einem Luftstrom abgedunsten gelassen und der Stickstoff im Rückstand nach dem Lungeschen Verfahren bestimmt.

0,4508 g des ursprünglich vorhandenen Nitroglycerins ergaben 140,8 ccm NO bei 758,9 mm und 19° = 18,24% N.

Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Nitroglycerins in ätherischer Lösung.

Versuchsbedingungen	Prozent des Nitro- glycerins durch den Reagens versucht gefunden		Bemerkungen
	Anzahl der Moleküle des Reagens auf 1 Molekül Nitroglycerin		
I. Verseifung durch Kochen der ätherischen Lösung mit alkoholischer Natronlauge.			
Versuch 1. Reaktionsprodukt titriert ohne Filtern	86,35 ¹⁾	4,32 NaOH	
Versuch 2. " " ohne Filtern	86,43 ¹⁾	4,32 NaOH	
Versuch 3. " " nach dem Filtern	86,42 ¹⁾	4,42 NaOH	
Versuch 4. " " nach dem Filtern	88,10 ¹⁾	4,45 NaOH	
II. Verseifung durch Kochen der ätherischen Lösung mit alkoholischer Kallauge während 24 Stunden.			
Versuch 1. Reaktionsprodukt titriert ohne Filtern	84,63 ¹⁾	4,23 KOH	
Versuch 2. " " "	85,10 ¹⁾	4,25 KOH	
III. Verseifung durch Erhitzen der ätherischen Lösung mit alkoholischer Kallauge in einem zugeschmolzenen Rohr.			
Versuch 1. 6 Stunden lang auf 100°	81,75 ¹⁾	4,09 KOH	
Versuch 2. Erwärmung der ätherischen Lösung mit Natronalkoholat.			
Versuch 1.	86,16 ¹⁾	4,31 C ₂ H ₅ ONa	
Versuch 2.	86,53 ¹⁾	4,33 C ₂ H ₅ ONa	
V. Verseifung durch Erhitzen der ätherischen Lösung mit alkoholischen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr.			
Versuch 1. 6 Stunden lang auf 100°	—	1,88 NH ₃	
V. Reduktion der ätherischen Lösung zu Ammoniak mittels des Kupfer-Zinkpaares.			
Versuch 1. In alkoholischer Lösung	69,51	—	
Versuch 2. In saurer Lösung	54,26	—	
VII. Reduktion der ätherischen Lösung zu Ammoniak mittels Zinnsstaub und Schwefelsäure in Gegenwart von Salzsäure.			
Versuch 1.	—	—	
Versuch 2.	—	—	
VIII. Reduktion zu Ammoniak durch Kochen der ätherischen Lösung mit Zinn und Salzsäure.			
Versuch 1.	66,39	—	
IX. Reduktion zu Ammoniak durch Erhitzen der ätherischen Lösung mit Zinncchlorür und Salzsäure. Überschuss von Zinncchlorür durch Titration gegen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bestimmt.			
Versuch 1. Beim Siedepunkt der ätherischen Lösung	—	5,03 SnCl ₂	
Versuch 2. " "	—	6,40 SnCl ₂	
Versuch 3. 6 Stunden lang auf 100° im zugeschmolzenen Rohr	—	9,76 SnCl ₂	
Versuch 4. 6 " "	88,35	SnCl ₂	
Versuch 5. 6 " " 100° "	81,49	9,66 SnCl ₂	
X. Reduktion der ätherischen Lösung zu Sticksäure durch Kochen mit Ferrosulfat und Schwefelsäure.			
Versuch 1.	34,60	—	
Versuch 2.	100,18	—	
Versuch 3.	99,43	—	
Versuch 3.	99,78	—	
XI. Bestimmung des Nitroglycerins als Ammoniak durch die Reduktion seiner Verseifungsprodukte mit Zink, Eisen und Natronlauge.			
Versuch 1.	18,33%	Theoretisch 18,50%.	
Versuch 2.	18,39%		
Versuch 3.	18,40%		

¹⁾ Diese Zahlen sind nach der allgemein angenommenen Gleichung für die Verseifung von Nitroglycerin ausgerechnet, wodurch ein Molekül dieser Substanz 5 Moleküle Alkali braucht.

²⁾ In wässriger Lösung geht die Verseifung viel langsamer und unvollständiger, während von Alkohol die Anwendung von Wasserstoffperoxyd untersagt. Die vor kurzem publizierte Methode für die Bestimmung von Stickstoff in Nitrozellulose (M. Busch, Berl. Berichte **39**, 1401 [1906]) ist darum nicht anwendbar.

I. Die Reaktion war auch nach 24 Stunden Kochen kaum vollständig²⁾. Ammoniak wurde entwickelt und in drei Fällen bestimmt.

1. 1,39% des vorhandenen Stickstoffs wurde als Ammoniak entwickelt.

2. 1,65% des vorhandenen Stickstoffs wurde als Ammoniak entwickelt.

3. 2,09% des vorhandenen Stickstoffs wurden als Ammoniak entwickelt.

IV. Die Reaktion verläuft viel schneller als bei den oben gegebenen Fällen und ist nach 6 Stunden vollendet. Ammoniak wurde entwickelt und in 2 Fällen bestimmt.

1. 1,05% des vorhandenen Stickstoffs wurde als Ammoniak entwickelt.

2. 0,81% des vorhandenen Stickstoffs wurden als Ammoniak entwickelt.

V. Die Reaktion ist offenbar unvollständig, indem wenigstens 3 Moleküle Ammoniak notwendig sind.

VI. Spuren von unverändertem Nitroglycerin konnten noch im Kolben nach abdampfendem Kochen nachgewiesen werden.

VII. Reaktion heftig und vollständig ungeeignet zu quantitativer Bestimmung. Die Zahlen werden deshalb nicht angegeben.

VIII. Die Reduktion wurde 3 Stunden lang ausgeführt.

IX. In allen Fällen genügt die Menge des gebrauchten Zinncchlorurs nicht, um die ganze Menge des vorhandenen Nitroglycerin zu erklären.

X. Das Sticksäure wurde mit Überschuss von Luft getrocknet, das gebildete Stickstoffsuperoxyd in normaler Natronlauge absorbiert und der Überschuss von Alkali gegen $\frac{1}{10}$ -n. Säure titriert. Es stellte sich heraus, daß die Reaktion nicht vollständig verläuft; trotz fortwährenden Kochen während der Reduktion ging unverändertes Nitroglycerin immer in den Absorptionskolben hinein.

XI. Berechnet für Sticksäure, d. h.

18,33%.

0,4501 g des ursprünglich vorhandenen Nitroglycerins ergaben 140,5 ccm NO bei 762,2 mm und $22,8^\circ = 18,07\% N$.

Diese Prozentzahlen entsprechen nur 98,58 bzw. 97,67% Nitroglycerin.

Es wurden daher Versuche durchgeführt, um eine direkte Methode zur Bestimmung des Nitroglycerins in ätherischer Lösung zu ermitteln. Die Resultate, welche endlich zu einer brauchbaren

Methode führten, sind in den nebenstehenden Tabellen kurz angegeben.

Aus den hier angegebenen Resultaten erhellt, daß die Schwierigkeiten der direkten Bestimmung des Nitroglycerins in ätherischer Lösung (z. B. bei der Analyse des Cordits) durch Reduktion des

Verseifungsproduktes mittels Zink, Eisen und Natronlauge überwunden werden können. Unter diesen Bedingungen wird der Stickstoff quantitativ in Ammoniak umgewandelt. Der verwendete Apparat¹⁾

ist in der Fig. 1 und 2 abgebildet. Fig. 1 zeigt den Apparat für die Extrahierung und Verseifung des Nitroglycerins und Fig. 2 denjenigen, welcher zur Reduktion des Produkts zu Ammoniak dient. Es ist zu bemerken, daß der Extraktions- und Verseifungsapparat durchaus mit Glasschliffen und mit einem gut wirkenden Kühler ausgestattet sein muß. Diese Vorsichtsmaßregeln sind notwendig, um Verluste an Nitroglycerin das mit den Ätherdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist, zu vermeiden.

Die direkte Bestimmung des Nitroglycerins im Cordit geschieht in der folgenden Weise:

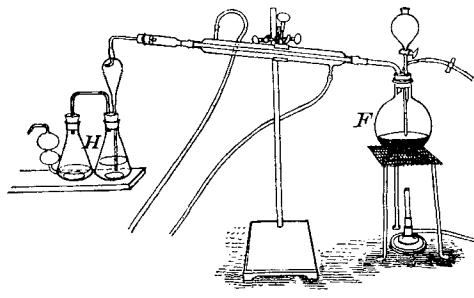


Fig. 1.

Eine abgewogene Menge des pulverisierten Cordits, genügend um etwa 2 g Nitroglycerin zu liefern, wird in einer Extraktionshülse in den Soxhletapparat A, welcher wie in der Figur aufgestellt wird, eingefüllt. 80 ccm absoluten Äthers werden in den Kolben gegossen und die Extraktion in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Nachdem die Extraktion

des Cordits vollzogen ist, wird die Extraktionshülse, welche die zurückgebliebene Nitrozellulose enthält, mit etwas frisch destilliertem Äther nachgewaschen und aus dem Extraktionsapparate entfernt. Die Absorptionskolben C, welche 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure enthalten, werden nun angesetzt und ein Überschuß von Natriumalkoholat²⁾ (etwa 50 ccm einer Lösung, durch Lösen von 5 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol bereitet) langsam durch das Seitenrohr D hinzugegeben. Die Reaktion geht rasch vor sich und wird durch 6 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet; ihren Verlauf kann man durch zeitweises Nehmen von kleineren Proben mittels des Hahnes E verfolgen, die auf Nitroglycerin mittels Diphenylamin und Schwefelsäure geprüft werden.

Der Äther wird alsdann in den Theil A des Soxhletapparates destilliert und durch den Hahn E abgelassen. Der Rückstand wird zunächst in Wasser aufgenommen und auf 250 ccm verdünnt, wobei die wässrigen und ätherischen Waschflüssigkeiten auch zur Lösung zugesetzt werden. 50 ccm der Lösung werden in den Kolben F des Reduktionsapparates eingefüllt und hierzu ein Gemisch von 50 g Zink-Eisen (2 T. Zink und 1 T. Eisen) und 50 ccm 40%ige NaOH hinzugefügt. Das Ammoniak wird alsdann in einem langsamen Luftstrom abdestilliert und durch die im Absorptionskolben H enthaltene Absorptionssäure (etwa 75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure) absorbiert. Der Überschuß der Säure wird dann durch Rücktitration bestimmt.

1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure entspricht 0,007 57 g Nitroglycerin. Die folgenden Analysenresultate, die den als Nitroglycerin vorhandenen Stickstoff anzeigen, erweisen die Genauigkeit der Methode. Stickstoffbestimmungen sowohl im ursprünglichen Explosivstoff als auch in der durch Extraktion mit Äther getrennten Nitrozellulose wurden ferner nach der Methode von Dumas ausgeführt und der als Nitroglycerin vorhandene Stickstoff, auf Grund dieser Zahlen ausgerechnet, zur Vergleichung angegeben.

Untersuchter Sprengstoff	Stickstoffbestimmung nach Dumas			Als Nitroglycerin vorhandener Stickstoff	
	Stickstoff im ursprünglichen Cordit usw.	Stickstoff in der extrahierten Nitrozellulose	Prozentgehalt an Nitrozellulose	Berechnet aus den Resultaten nach Dumas	Nach der neuen Methode gefunden
Versuchs-Cordit I	14,77	12,82	36,33	10,11	10,02
" " II	15,53	13,22	31,83	11,32	11,35
" " III	13,90	12,85	65,43	5,49	5,47
Sprenggelatine	17,21	11,81	8,26	16,24	16,00

Der kleine Unterschied zwischen den bei der Analyse der Sprenggelatine erhaltenen Resultaten ist dem Umstände zuzuschreiben, daß die D u -

¹⁾ Zu erhalten von Townsend & Mercer, 34 Camomile Street, London E. C. oder von Muller & Co., 6 Orange Street, London W. C.

²⁾ Dieses Reagens ist für derartige Zwecke von Lunge & Weintraub (diese Z. 12, 473 (18 9) vorgeschlagen worden.

m a s s e Methode zu hohe Werte gibt, und daß die neue Methode auch in diesem Fall zu richtigen Ergebnissen führt.

Research Laboratories, Royal Arsenal,
Woolwich.

Über aktuelle Fragen der Fettchemie.

Vortrag, gehalten im Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker am 21./6. 1906.

Von Prof. Dr. HOLDE.

(Eingeg. d. 28./6. 1906.)

M. H.! Wie den meisten von Ihnen bekannt sein dürfte, reicht die Technologie der Fette, d. h. ihre Gewinnung aus pflanzlichen und tierischen Rohstoffen, zeitlich recht weit zurück. Die Benutzung von Olivenöl zur Beleuchtung wird schon in der Bibel erwähnt, und Griechen und Römer kannten bereits im I. Jahrhundert n. Chr. Bereitungen von Rizinus-, Nuß- und Mandelöl. Nach Herodot und Hippokrates sollen die Skythen schon 500 v. Chr. Butter durch Schütteln der Pferdemilch erhalten haben.

Auch andere organische Stoffe, deren chemische Zusammensetzung erst spät aufgeklärt ist, können auf eine mehr oder weniger lange technologische Herstellung zurückblicken. Ich erinnere an den Krappfarbstoff oder Alizarin, den Indigo, den Zucker, an viele Alkaloide und eine Reihe anderer wichtiger Stoffe, deren Zusammensetzung und künstliche Herstellung erst in der zweiten Hälfte oder gegen Ende des vorigen Jahrhunderts aufgeklärt worden ist. Die Chemie der eben genannten Stoffe, ferner diejenige der ätherischen Öle, und endlich des Eiweißes und Kautschuks, deren Abbau mit dem begonnenen Jahrhundert so erfolgreich in die Wege geleitet worden ist, nehmen heute das Hauptinteresse der chemischen Fachwelt in Anspruch.

Das Interesse an der allgemeinen Chemie der Fette steht zurzeit an den großen chemischen Arbeitsstätten Deutschlands und der benachbarten Länder ziemlich zurück, während die Analyse der Fette, hauptsächlich nach dem Aufschwung, den sie durch die Arbeiten von v. Hübl, Benedikt, Köttendorff u. a. in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts genommen hat, auch noch heutzutage ziemlich eifrig bearbeitung unter den Fachgenossen der angewandten Chemie findet.

Es entsteht die Frage, wodurch ist die theoretisch chemische Forschung auf dem Gebiete der Fette scheinbar in starkes Stagnieren geraten, wobei natürlich keineswegs die schönen, bis in die 70er und 80er Jahre zurückreichenden Arbeiten Krafft's über die Synthese der höheren gesättigten Fettsäuren, von Saytzeff und Hasskova über die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren und andere wichtige Arbeiten vergessen werden sollen.

Die Konstitution der Fette ist wesentlich früher als diejenige der obigen zum Vergleich herangezogenen Stoffe, nämlich im Anfang des vorigen Jahrhunderts in ihren Hauptprinzipien durch Chevreul, den Nestor unter den Chemikern, in seinem

großen Lebenswerke: „*Recherches Chimiques sur les corps gras d'origine animale*“¹⁾), und durch Berthelot aufgeklärt worden. Chevreul erkannte die Fette als einfache Verbindungen von hochmolekularen Fettsäuren, wie Stearinsäure, Ölsäure, Margarinsäure, Palmitinsäure usw. mit Glycerin, nachdem übrigens schon Geoffroy 1756 aus der Seife durch Mineralsäure Fettsäure, und Scheele 1786 beim Kochen von Olivenöl mit Bleiglätte das Glycerin entdeckt hatte. Freilich hatten diese Forscher nicht etwa den erst von Chevreul aufgeklärten wichtigen Prozeß der Seifenbildung klar erkannt.

Wir könnten die Arbeitsweise Chevreuls, der die Fette verseift und so Säure und Glycerin abschied, mit dem modernen Ausdruck „Abbau der Fette“ bezeichnen, dem bald Berthelot in der Mitte des vorigen Jahrhunderts in seiner *Chimie synthétique organique* die Synthese vieler Fettester folgen ließ. Die synthetische Methode Berthelots ist gleichfalls eine sehr einfache, er schmilzt die aus den Fetten abgeschiedenen Fettsäuren und Glycerin im Ölbad, bei hohen Temperaturen, 180—220°, zusammen, und da die Reaktion umkehrbar ist, sind natürlich seine Ausbeuten geringe.

Vergleichen wir nun die Einwirkung der Laugen auf die verhältnismäßig leicht zugänglichen Moleküle der Fettkomponenten mit der Erforschung der oben erwähnten nicht fettartigen Körper, nämlich der natürlichen Farbstoffe, des Zuckers und der Alkaloide, oder gar mit denjenigen der jetzt bearbeiteten Eiweißstoffe und des Kautschuks, so ist es begreiflich, daß in der geschichtlichen Entwicklung der organischen Synthese die Fette mit an erster Stelle, die Eiweißstoffe an allerletzter Stelle stehen. Gegenüber den verhältnismäßig einfachen Methoden des Abbaues und Aufbaues bei den Chevreulschen und Berthelotschen Arbeiten, erforderte die Aufklärung der oben genannten, zum Vergleich herangezogenen nicht fettartigen Körperklassen, fortschreitend immer schwierigere chemische Einwirkungen auf die zu erforschenden Moleküle. Weil aber gerade aus diesen Konstitutionserforschungen in überraschend schneller Auseinanderfolge fast alle modernen chemisch organischen Arbeitsmethoden, z. B. die Oxydations- und die Reduktionsmethoden, die Verestierung, die Hydrolyse, die Sulfurierung, Nitrierung, Amidierung usw. hervorgingen und die gesamte organische Technik der Farben, pharmazeutischer Stoffe usw. befruchteten, war es begreiflich, daß nach den grundlegenden Arbeiten Chevreuls und Berthelots über die Fette das Interesse der Fachwelt für die Fettchemie etwas erlahmte und sich fruchtbaren Gebieten zuwandte. Meine Aufgabe soll es nun heute sein, Ihnen zu zeigen, daß trotz der geschilderten, für die Fettchemie allerdings ungünstigen Sachlage das unwillkürlich sich überall betätigende Prinzip der Fortbildung die Arbeiten der Fettchemie, sowohl in theoretischer wie in analytischer und technologischer Hinsicht in den letzten Jahrzehnten dennoch merklich beeinflußt hat.

¹⁾ Paris 1813—1815; Neuauflage 1889.