

gestellt. Man schüttelt darauf mindestens 100 cm³ des Kraftstoffes mit dem dreifachen Volumen 100%iger Schwefelsäure eine halbe Stunde. Sind weniger als 10% Naphthene vorhanden, so setzt man zweckmäßig zur Vereinfachung der Analyse so viel reines Cyclohexan zu, daß die Naphthenmenge mindestens 10% beträgt. Das von dem Säureteer befreite Restvolumen wird bis zum gleichen Punkt redestilliert. Das Destillat wird gemessen. Die Differenz gegen das Ausgangsvolumen gibt die Summe von Aromaten + Olefinen. Im Destillat werden mittels des Anilinpunktes die Naphthene bestimmt. Bleibt bei der Redestillation ein Rest im Fraktionierkolben, der größer ist als der vorher bestimmte, so befinden sich beträchtliche Mengen Olefine

im Brennstoffgemisch. Auch wenn kein größerer Rest gefunden wurde, können Olefine in der Analysesubstanz sein. Es wird daher im Meßrohr eine andere Probe des Brennstoffes mit dem doppelten Volumen 85%iger Schwefelsäure eine Stunde geschüttelt. Vermindert sich dabei das Volumen des Gemisches, so sind Olefine vorhanden, deren Menge entweder durch die Volumenverminderung oder das Volumen der Polymeren — durch Redestillation gefunden — bestimmt wird.

Alkoholbeimischung beeinflusst die Ergebnisse der Analyse von Kraftstoffen bei Verwendung von 100%iger Schwefelsäure nicht. Sind Olefine vorhanden, so muß der Alkohol vorher durch Wasser ausgeschüttelt werden. [A. 130.]

Titrimetrische Bestimmung des Stabilitätsgrades von Nitrocellulose.

Von Dr. T. TOMONARI.

(Eingeg. 11. Dezember 1933.)

Aus dem Forschungslaboratorium der Kurashiki Kenshoku K. K. (Japan)¹⁾.

In vorangehenden Untersuchungen²⁾ ist gezeigt worden, daß die Instabilität von Nitrocellulose durch Anwesenheit eines stickstoff- und schwefelhaltigen Abbauproduktes der Cellulose von saurem Charakter bedingt ist³⁾.

Die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des Stabilitätsgrades erfordern besondere Einrichtungen⁴⁾, sind zeitraubend und versagen unter Umständen bei Gegenwart von gewissen Zusätzen (Testverdecker) zur Nitrocellulose. Im folgenden wird über eine titrimetrische Methode berichtet, nach der man den Stabilitätsgrad ohne besondere Einrichtungen exakt, schnell und sicher ermitteln kann.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß instabile Nitrocellulose die die Instabilität bedingende saure Substanz an Wasser nur langsam, an methanolhaltiges Wasser oder reines Methanol aber sehr schnell abgibt.

a) Qualitative Stabilitätsprüfung.

Die untersuchten Präparate waren Trinitrate aus technisch gereinigter Ramie; Nitriergemisch: 2 Vol. H₂SO₄ : 1 Vol. HNO₃ (d = 1,52); Nitrierdauer: 4 h; Temperatur 0 bis 2°; Flottenverhältnis 1 : 100. Das Nitriergut wurde, leicht abgepreßt, in viel Eiswasser geworfen und mit Wasser 24 h säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet; 13,6% N. Bringt man diese Fasern in mit Methylrot als Indikator versetztes Wasser, so tritt selbst nach mehrstündigem Stehen keine Rotfärbung des Indikators auf. Setzt man aber dem Wasser Methanol zu, so erfolgt schnell Rotfärbung. Bei Verwendung stabiler Nitrocellulose erfolgt auch bei Gegenwart von Methanol selbst nach langer Zeit keine Rotfärbung.

Auf diese Weise ist stabile und instabile Nitrocellulose schnell und sicher zu unterscheiden.

b) Quantitative Stabilitätsprüfung.

Etwa 1 g der instabilen Nitrocellulose wird in 50 cm³ Methanol eingelegt, 15 min aufgekocht und nach dem Ab-

kühlen auf Raumtemperatur mit $\frac{n}{100}$ NaOH bei Gegenwart von Methylrot als Indikator titriert. Die dabei von 1.0000 g Nitrocellulose verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{100}$ NaOH wird als Säurezahl bezeichnet.

In Tabelle 1 ist von 22 Präparaten die Säurezahl angegeben und mit der nach bekannten Vorschriften ermittelten Verpuffungstemperatur verglichen. In Abb. 1

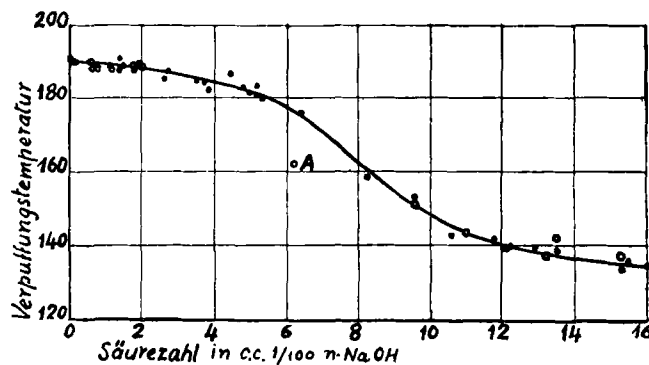


Abb. 1.

ist die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Säurezahl graphisch wiedergegeben, wobei neben den Ergebnissen der Tabelle 1 noch die Ergebnisse von weiteren 24 Nitrocellulosepräparaten mit aufgenommen sind.

Verpuffungstemperatur und Säurezahl gehen also in dem Sinne parallel, daß kleine Säurezahl hoher Verpuffungstemperatur, d. h. großer Stabilität entspricht. Da der reziproke Wert der Säurezahl dem Stabilitätsgrad parallel geht, schlagen wir vor, als Maß für die Stabilität eines Nitrocellulosepräparates das Hundertfache des reziproken Wertes zu benutzen und als Stabilitätszahl zu bezeichnen.

Nitrocellulosen sind von der Säurezahl 5 bzw. der Stabilitätszahl 20 ab praktisch stabil. Abb. 1 zeigt, daß bei der titrimetrischen Stabilitätsbestimmung noch bei solchen Stabilitätsgraden Unterschiede gefunden werden, die in der Verpuffungstemperatur nicht mehr zum Ausdruck kommen.

Ob die Säurezahlmethode die Ergebnisse des Stabilitätstestes nach Bergmann und Junk⁵⁾ oder die der andern Warmlagermethoden⁶⁾ an Genauigkeit übertrifft, ist noch nicht geprüft worden. Auf jeden Fall ist die Bestimmung der Stabilität durch die Säurezahl wesentlich einfacher und schneller durchzuführen als nach den übrigen Methoden.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 17, 982 [1904]; 19, 2105 [1906].

⁶⁾ Vgl. Lunge-Berl, l. c., S. 143 ff.

¹⁾ Diese Arbeit ist eine Weiterführung der im Laboratorium von Prof. K. Heß, Berlin-Dahlem, begonnenen Untersuchungen über die Stabilisierungen von Nitrocellulose. Ich erlaube mir, Herrn Prof. Heß sowie auch Herrn Dr. Trogus für das Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

²⁾ T. Tomonari, C. Trogus u. K. Heß, Angew. Chem. 45, 99, 126 [1932]. T. Tomonari, ebenda 46, 269 [1933].

³⁾ Es handelt sich also nicht um an die Faser adsorbierte Komponenten des Nitriergemisches, vgl. dazu D. R. Wiggam, Journ. physical Chem. 35, 536 [1931].

⁴⁾ Vgl. Lunge-Berl, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden. 3. Band, S. 143 ff. 6. Aufl. Berlin 1911.

Tabelle 1. Vergleich von Stabilitätszahl und Verpuffungstemperatur bei verschiedenen Präparaten von Trinitrocellulose.

Präp. Nr.	Nachbehandlung	Säuremenge i. Stab.-Fl. (cm ³ n/100 NaOH)	Säurezahl	Stabilitätszahl	Verp.-Temp. °C (cm ³ n/100 NaOH/1 g Nitrocellulose)
1	nicht stabilisiert.	—	15,3	6,5	137
2	2 h mit dest. Wasser gekocht.	8,0	13,2	7,6	140
3	4 h wie Präp. Nr. 2	12,7	11,0	9,1	143
4	20 h wie Präp. Nr. 2	32,1	6,2	16	162
5*)	2 h mit n/10 NaOH bei 20° behandelt, dann mit dest. Wasser gewaschen	—	13,5	7,4	142
6*)	2 h mit n/2 NaOH bei 20° behandelt, dann mit dest. Wasser gewaschen	—	13,2	7,6	137
7*)	2 h mit n/100 NaHCO ₃ gekocht, dann mit dest. Wasser gewaschen	—	12,1	8,3	139
8	2 h mit 50 % CH ₃ COOH bei 20° behandelt, dann mit dest. Wasser gewaschen . . .	—	9,6	10,4	151
9	2 h mit 50 % CH ₃ COOH gekocht, dann mit dest. Wasser bei 80° gewaschen . . .	—	1,8	55,6	188
10	4 h wie Präp. Nr. 9	—	1,4	71,4	188
11	20 h wie Präp. Nr. 9	—	1,2	83,3	188
12	2 h mit Methanol bei 20° behandelt.	14,4	0,8	125	188
13	2 h mit Methanol gekocht . . .	14,7	0,7	143	189
14	4 h wie Präp. Nr. 13	15,0	0,6	167	190
15	2 mal 3 h wie Präp. Nr. 13 . . .	15,2	0,4	250	190
16	30 h mit Methanol im Soxhlet	—	0,1	910	190
17	2 h mit Äthanol gekocht	—	1,0	100	189
18	4 h wie Präp. Nr. 17	—	0,8	125	189
19	2 mal 3 h wie Präp. Nr. 17 . . .	—	0,7	143	189
20	2 h mit Gemisch aus 80 % Methanol u. 20 % Aceton bei 20° behandelt	—	0,6	167	188
21	aus Acetonlösung mit Wasser gefällt	15,6	0,9	111	186
22	vollkommen stabile Nitro-faser**)	—	—	—	191

*) Dabei tritt keine Denitrierung ein.

**) Hergestellt mit einem Gemisch aus 15 Vol. HNO₃, 4 Vol. CH₃COOH und 1 Vol. (CH₃CO)₂O, 4 h, 20°, Flottenverhältnis 1:60; säurefrei gewaschen, 2 h mit Methanol gekocht.

Die Fehlergrenze bei der Säurezahlbestimmung ist im wesentlichen durch die Anwesenheit noch geringer Anteile von zu titrierender Säure im Bodenkörper (Nitro-faser) bedingt, die während der Titration nur allmählich in die Flüssigkeit hineindiffundieren. Die Titration ist daher so auszuführen, daß Flüssigkeit und Bodenkörper gleichmäßig gelb gefärbt bleiben. Der durch die Titration selbst bedingte Fehler beträgt nach grober Schätzung $\pm 0,05$ cm³.

Mit Hilfe der Säurezahlmethode wurde weiterhin die in der Technik übliche Stabilisierung durch vielstündiges Kochen mit Wasser näher untersucht. Dabei hat sich ergeben, daß die Summe der Säureäquivalente in der Stabilisierungsflüssigkeit und auf der Faser mit steigender Stabilisierungsdauer stark zunimmt und die vor der Stabilisierung ermittelte Säurezahl weit übersteigt (vgl. Tabelle 2). Bei der Stabilisierung mit Wasser

Tabelle 2. Säurebilanz bei der Stabilisierung mit Wasser.

Präp. Nr.	Art der Stabilisierung	Säuregehalt d. Nitrofaser, angegeben als „Säurezahl“ (cm ³ n/100 NaOH/1 g Faser)	Säuregehalt d. Stabilisier.-Flüss. (cm ³ n/100 NaOH/1 g Faser)	Gesamtsäure (Säurezahl + Säuregehalt d. Stabilisier.-Flüss.) (cm ³ n/100 NaOH/1 g Faser)	Durch Abbau während der Stabilisierung entst. Säure (cm ³ n/100 NaOH/1 g Faser)
1	Unstabile Nitroramie. Präp. 1 mit Methanol:	15,3			
12	2 h bei 20°	0,8	14,4	15,2	(-0,1)
13	2 h bei 60°	0,7	14,7	15,4	(0,1)
14	4 h bei 60°	0,6	15,0	15,6	(0,3)
	Präp. 1 mit Wasser gekocht:				
2	2 h	13,2	8,0	21,2	5,9
3	4 h	11,0	12,7	23,7	8,4
4	20 h	6,2	32,1	38,3	23,0

wird demnach nicht nur das ursprünglich in der instabilen Nitrofaser vorhandene, im Laufe der Nitrierung entstandene und durch Methanol völlig extrahierbare Säure-Abbauprodukt der Cellulose entfernt, sondern gleichzeitig werden saure Bestandteile neu gebildet. Die Nebenreaktion tritt nicht auf, wenn Methanol statt Wasser zur Stabilisierung verwendet wird. [A. 131.]

Über die bei der Aufbereitung von Kieselgur entstehenden Abgase.

Von Prof. Dr. W. LIESEGANG.

(Aus der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem, Präsident Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Beninde.)

(Eingeg. 14. Februar 1933.)

Lufttrockene Kieselgur wird zur Beseitigung organischer Verunreinigungen und anhaftenden Wassers einem Brennprozeß, gewöhnlich in langgestreckten, offenen Schuppen, unterworfen. Bei Einleitung des Brennbetriebes wird an der einen Stirnseite des Schuppens Reisig und darüber trockene Stückengur geschichtet. Zündet man das Reisig an, so gerät die Gur bald ins Glühen und glimmt infolge ihres hohen Gehaltes an organischen Stoffen von selbst weiter. Die glühende Gur wird, sobald die Glut die Oberfläche erreicht, vorsichtig mit einer neuen dünnen Schicht trockener, halbtrockener und selbst feuchter Gur zugedeckt. Diese Tätigkeit wird so lange fortgesetzt, bis die Brennhaufen bei einer Höhe von etwa 2 m und einer Breite von 5 m eine Länge von durchschnittlich 30 m aufweisen. Auf genügenden Luftzutritt ist zu achten. Die Glut darf nicht erstickt werden, auch darf kein Schwelprozeß eintreten, der die Gur unbrauchbar machen würde. Die Temperatur im Brennhaufen soll 800° nicht übersteigen, da sonst (bei etwa 1000°) ein Sintern der Kieselpanzer eintritt.

Da die beim Brennen der Gur entstehenden Abgase in einigen Fällen in der Lüneburger Heide zu Beschwerden der Nachbarschaft über Belästigungen geführt haben,

sahen wir uns — angeregt durch die Gewerbeaufsichtsbehörde — veranlaßt, uns näher mit der Frage dieser Abgasbelästigungen zu befassen.

Es lagen aus der Literatur nur sehr dürftige Anhaltspunkte für die Art der Substanzen, die beim Calcinieren der Gur gasförmig entweichen, vor, wir konnten jedoch annehmen, daß bei dem zeitweise hohen Gehalt der Gur an organischen Stoffen und bei der Art des Glühprozesses neben Kohlensäure auch unverbrannte und unvollkommen verbrannte Kohlenwasserstoffe entweichen würden. Ebenso war zu erwarten, daß der Schwefel nicht nur in oxydierter Form, sondern auch als Schwefelwasserstoff oder in organischer Bindung in die Luft entweicht.

Da eine Untersuchung der Abgase an Ort und Stelle Schwierigkeiten bot, wurde lufttrockene Gur im Laboratorium calciniert und dabei festgestellt, daß in der Hauptsache schweflige Säure entweicht, neben geringen Mengen Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Auch Aldehyde, Pyridin und Thiosäuren ließen sich in den Kondensaten