

# Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung von $\alpha$ -Trinitrotoluol in Gemischen mit anderen Nitroprodukten des Toluols

Von Dr. G. HALFTER und Dipl.-Ing. H. WINKLER

Aus dem analytischen Laboratorium der Fa. Explosia A.-G., Semtin b. Pardubitz, Böhmen

Eine quantitative Bestimmung des Gehaltes an  $\alpha$ -Trinitrotoluol in einem Gemisch mit anderen Nitro-Verbindungen des Toluols ist für die Untersuchung der Zwischenprodukte bei der Trinitrotoluol-Herstellung von großer Bedeutung, da man mit den bisher üblichen analytischen Bestimmungen nur ein sehr ungenaues Bild von der Zusammensetzung der Zwischenprodukte erhalten kann. Zwar ist eine Abtrennung der Trinitro-Verbindungen von den Dinitro-Verbindungen mit Hilfe chromatographischer Methoden möglich<sup>1)</sup>, aber diese Methode ist langwierig und nicht sehr genau, da man dabei nur sehr kleine Einwaagen verwenden kann.

Colorimetrische Bestimmungen haben den Vorzug, daß man in kurzer Zeit größere Reihen durchmessen und durch die Wahl der Reagenslösung die Empfindlichkeit der Methode verändern kann. Die bekanntesten Farbreaktionen auf Dinitro- und Trinitrotoluol sind die von Janowsky<sup>2)</sup> mit Aceton und Lauge. Durch sie gelingt es, diese Verbindungen nach ihren Farbtönen scharf zu unterscheiden, allerdings nur dann, wenn die genannten Verbindungen in nahezu reiner Form vorliegen. In Mischungen miteinander überlagern sich die Farben und selbst kleinere Mengen der Trinitro-Verbindungen überdecken die Farbtöne der Dinitro-Verbindungen.

Auch Bost u. Nicolson<sup>3)</sup> stellten fest, daß man in Mononitro-Verbindungen leicht Tri- bzw. Dinitro-Verbindungen nachweisen kann, aber nicht umgekehrt. Zu einer colorimetrischen Bestimmung ist daher allein eine Reaktion geeignet, welche nur mit einer bestimmten Verbindung unter Farbbildung reagiert und durch die Gegenwart aller anderen in einem Gemisch möglichen Verbindungen nicht beeinflusst wird. Da wir nach Möglichkeiten zur Bestimmung von  $\alpha$ -Tritol in Gemischen suchten, kam nur eine Reaktion in Betracht, die spezifisch für diesen Körper ist.

In Vorversuchen konnten wir die bereits bekannte Tatsache bestätigen, daß sich bei Trinitrotoluolen in acetonischer Lösung nur die Trinitro-Verbindungen mit verd.  $\text{NH}_3$ -Lösung anfärben, dagegen nicht die Mono- und Dinitrotoluole. Nach Giua<sup>4)</sup> sollen dabei aus den Trinitrotoluolen mit Ammoniak Dinitrotoluidine entstehen, die stark gefärbt sind. Wie aber bereits Will, Knöffler u. Beetz<sup>5)</sup> feststellten, geben auch die isomeren Trinitrotoluole mit Ammoniak charakteristische Farben. Daher war diese Reaktion für unsere Untersuchungen nicht geeignet. Aus dem Verhalten des Ammoniaks gegenüber den Dinitro-Verbindungen war jedoch zu vermuten, daß die Farbreaktion vom pH-Wert der Reagenslösung abhängig ist. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden daher Puffergemische hergestellt und deren Verhalten gegenüber den genannten Verbindungen geprüft. So zeigte es sich, daß ein Natriumborat-Puffer vom pH-Wert 8,5 nur mit Trinitrotoluolen, und fast nur mit der  $\alpha$ -Form besonders stark reagierte. Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Isomeren zeigten erst nach längerer Einwirkungsdauer einen schwachen Farbton. Die übrigen Isomeren des Trinitrotoluols standen nicht zur Verfügung und konnten daher auf ihr Verhalten gegenüber den Reagentien nicht geprüft werden. Zudem sind sie nach Untersuchungen von Beule<sup>6)</sup> nur in sehr geringen Mengen vorhanden (z. B. in Rohtritol,  $\eta = 0,29\%$ ,  $\epsilon = 0,009\%$ ,  $\delta = 0,002\%$ ).

Als besser geeignetes Reagens erwies sich bei unseren Untersuchungen acetonisches Natriumsulfit, das fast nur mit  $\alpha$ -Trinitrotoluol reagiert. Die Färbungen, welche mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -Trinitrotoluol entstanden, waren so gering, daß sie praktisch zu vernachlässigen waren.

Die Reagenslösung wurde in folgender Weise hergestellt: 50 cm<sup>3</sup> einer gesättigten Lösung von Natriumsulfit wurden mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt, mit 250 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt, geschüttelt und im Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht getrennt. Daraufhin wurde vom ausgeschiedenen Salz ab-

filtriert. (Nach längerem Stehen scheidet sich manchmal noch etwas Salz aus.) Die Farbreaktion wurde in einem 100-cm<sup>3</sup>-Meßzylinder mit eingeschliffenem Stopfen ausgeführt. Als Vergleichslösung wurde in Aceton gelöstes reines  $\alpha$ -Trinitrotoluol verwendet. Die Messungen verliefen folgendermaßen: Die Substanzen wurden in einen Meßkolben eingefüllt und in Aceton gelöst. Davon wurde eine bestimmte Menge in den Meßzylinder einpipettiert, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit 50% Wasser enthaltendem Aceton aufgefüllt und auf 60 cm<sup>3</sup> 40 cm<sup>3</sup> Reagenslösung zugefügt. Dann wurde gut umgeschüttelt und nach 15 min im Leitz-Colorimeter gemessen. Da die Farbtiefe der entstandenen roten Lösung langsam zurückgeht, muß man dafür sorgen, daß die Vergleichslösung von bekanntem Gehalt in derselben Weise und gleichzeitig angesetzt wird. Zur Messung wurde ein Grünfilter vorgeschaltet und die Einstellung auf Farbgleichheit zur Verminderung des Ablesefehlers mehrfach wiederholt. Es empfiehlt sich auch bei den Messungen gegen Lösungen unbekannten Gehalts die Konzentration der Vergleichslösung so zu wählen, daß deren Gehalt über oder unter der zu untersuchenden Lösung liegt.

Es mußte aber zunächst geprüft werden, inwieweit die Zunahme der Farbtiefe der Konzentration an  $\alpha$ -Tritol entspricht, d. h. inwieweit das Beersche Gesetz für diese Farb-reaktion Gültigkeit hat. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist das in den angegebenen Grenzen durchaus der Fall.

Tabelle 1. Prüfung des Beerschen Gesetzes.

gemessen:	10 : 15 mg : mg	5 : 10 mg : mg	15 : 30 mg : mg	5 : 15 mg : mg
Schichtenhöhenverhältnis theoretisch	1 : 1,50	1 : 2,00	1 : 2,00	1 : 3,00
Gefunden:	1 : 1,52 1 : 1,50 1 : 1,51 1 : 1,49	1 : 1,97 1 : 2,03 1 : 1,96 1 : 2,00	1 : 1,98 1 : 2,00 1 : 1,97 1 : 2,00	1 : 2,95 1 : 2,96 1 : 2,93 1 : 2,95
Gemessen:	10 : 30 mg : mg	5 : 30 mg : mg		
Schichtenhöhenverhältnis theoretisch	1 : 3,00	1 : 6,00		
Gefunden:	1 : 3,00 1 : 3,04 1 : 2,98 1 : 2,99	1 : 6,18 1 : 6,00 1 : 6,00 1 : 6,85		

Nachdem festgestellt war, daß innerhalb der angegebenen Mengen das Beersche Gesetz seine Gültigkeit besitzt, wurde in Modellversuchen der Einfluß wechselnder Mengen Dinitro- und Mononitrotoluol auf die Farbtiefe von  $\alpha$ -Tritol eingehender geprüft. In einer Lösung, welche neben 90% Dinitro- und Mononitrotoluol 10%  $\alpha$ -Trinitrotoluol enthielt, fanden wir durch colorimetrische Untersuchung dieser Mischung 10,5% bzw. 10,75%  $\alpha$ -Tritol. Die einzelnen Ergebnisse sind aus Tab. 2 ersichtlich.

Tabelle 2. Einfluß von Dinitro- und Mononitrotoluol auf die Farb-reaktion mit  $\alpha$ -Trinitrotoluol.

1. Modellversuch: 10%  $\alpha$ -Trinitrotoluol  
10% Mononitrotoluol (o)  
10% Mononitrotoluol (m)  
10% Mononitrotoluol (p)  
30% Dinitrotoluol (1,2,4)  
30% Dinitrotoluol (1,2,6)  
100%

Vergleichslösung mg $\alpha$ -Tritol	Gefunden		Im Modell % $\alpha$ -Tritol	Differenz in % $\alpha$
	mg $\alpha$	% $\alpha$		
Analysiert 30 mg Modellschubstanz = 3 mg $\alpha$ -Tritol				
2	3,15	10,50	10,0	+0,50
5	3,23	10,75	10,0	+0,75
Analysiert 25 mg Modellschubstanz = 2,5 mg $\alpha$ -Tritol				
2	2,60	10,40	10,0	+0,40
5	2,63	10,40	10,0	+0,50

<sup>1)</sup> G. Halfter, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 11, [1943].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 971 [1891].

<sup>3)</sup> Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 7, 190 [1915].

<sup>4)</sup> Chem. Ztbl. 1915 I, 733.

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 713 [1914].

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. Belgique 1933, 42.

2. Modellversuch: 3,38%  $\alpha$ -Trinitrotoluol  
 3,38% Mononitrotoluol (o)  
 3,38% Mononitrotoluol (m)  
 3,38% Mononitrotoluol (p)  
 43,34% Dinitrotoluol (1,2,4)  
 43,34% Dinitrotoluol (1,2,6)  
 100 %

Analysiert 30 mg Modellschubstanz = 1 mg  $\alpha$ -Tritol

Vergleichslösung mg $\alpha$ -Tritol	Gefunden		Im Modell % $\alpha$ -Tritol	Differenz in % $\alpha$
	mg $\alpha$	% $\alpha$		
2	1,12	3,74	3,38	+ 0,41
5	1,12	3,74	3,38	+ 0,41

3. Modellversuch: 2%  $\alpha$ -Trinitrotoluol  
 2% Mononitrotoluol (o)  
 2% Mononitrotoluol (m)  
 2% Mononitrotoluol (p)  
 46% Dinitrotoluol (1,2,4)  
 46% Dinitrotoluol (1,2,6)  
 100%

Analysiert 50 mg Modellschubstanz = 1 mg  $\alpha$ -Tritol

Vergleichslösung mg $\alpha$ -Tritol	Gefunden		Im Modell % $\alpha$ -Tritol	Differenz in % $\alpha$
	mg $\alpha$	% $\alpha$		
2	1,18	2,36	2,00	+ 0,36
5	1,23	2,46	2,00	+ 0,46

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, stören die in großem Überschuß zugefügten Dinitro- und Mononitro-Verbindungen die Farbreaktion von  $\alpha$ -Tritol nur sehr unwesentlich, und eine quantitative Bestimmung dieser Verbindung ist auch da noch möglich, wo Dinitro- und Mononitrotoluole nur sehr geringe Mengen  $\alpha$ -Tritol enthalten.

Bereits oben wurde erwähnt, daß die asymmetrischen Trinitrotoluole ( $\beta$  und  $\gamma$ ) mit Natriumsulfit nur sehr schwach unter Farbbildung reagieren. Im folgenden wurde trotzdem ihr Einfluß auf die Farbreaktion von  $\alpha$ -Trinitrotoluol näher untersucht, da in manchen Produkten sich größere Mengen davon anhäufen können. Nach Untersuchungen von Beule<sup>6)</sup> sind im Rohtrinitrotoluol 2,7%  $\gamma$ - und 1,4%  $\beta$ -Trinitrotoluol enthalten. Um ihren Einfluß noch deutlicher zu gestalten, wurden in unseren Modellversuchen weit größere Mengen als oben angegeben zugefügt (Tab. 3).

Tabelle 3. Einfluß der isomeren Trinitrotoluole auf die Farbreaktion von  $\alpha$ -Trinitrotoluol.  
 a)  $\beta$ -Trinitrotoluol.

$\beta$ -Tritol in %	Gemessen gegen Vergleichslösung		Mittelwerte in mg	Zugefügte Menge $\alpha$ -Tritol in mg	Differenz in mg $\alpha$
	8 mg	8 mg			
16,8	5,08	5,00	5,04	5,00	+ 0,04
28,5	5,00	4,95	4,98	5,00	- 0,02
50,0	5,40	4,91	5,15	5,00	+ 0,15

b)  $\gamma$ -Trinitrotoluol.

$\gamma$ -Tritol in %	Gemessen gegen Vergleichslösung		Mittelwerte in mg	Zugefügte Menge $\alpha$ -Tritol in mg	Differenz in mg $\alpha$
	8 mg	8 mg			
16,8	5,10	4,99	5,05	5,00	+ 0,05
28,5	5,08	5,00	5,04	5,00	+ 0,04
50,0	5,16	4,86	5,01	5,00	+ 0,01

c)  $\beta + \gamma$ -Trinitrotoluol.

Tritol in %		Gemessen gegen Vergleichslösung		Mittelwerte in mg	Zugefügte Menge $\alpha$ -Tritol in mg	Differenz in mg $\alpha$
		8 mg	8 mg			
$\beta$	$\gamma$					
3,38	3,38	4,98	5,04	4,98	5,00	- 0,02
33,8	33,8	5,28	4,92	5,10	5,00	+ 0,10

Aus Tab. 3 geht klar hervor, daß die Gegenwart der asymmetrischen Trinitrotoluole ( $\beta$  und  $\gamma$ ) auf die Ermittlung der Konzentration von  $\alpha$ -Trinitrotoluol innerhalb der in Tab. 3 angegebenen Mengen praktisch ohne Einfluß ist. Die Menge

an asymmetrischen Tri-Verbindungen dürfte bei den Zwischenprodukten der Tritol-Herstellung kaum über 5% liegen. Bei der Mononitrierung werden etwa 5% m-Mononitrotoluol gebildet, welches als die Muttersubstanz der asymmetrischen Tri-Verbindungen angesehen werden kann.

Nachdem nun in Modellversuchen der Einfluß der störenden Begleitstoffe geprüft war, konnten wir dazu übergehen, einige Zwischenprodukte bei der Tritol-Herstellung und einige Sprengstoffgemische auf ihren Gehalt an  $\alpha$ -Trinitrotoluol zu untersuchen (Tab. 4).

Tabelle 4. Gehalt an  $\alpha$ -Trinitrotoluol in untersuchten Produkten.

Lfd. Nr.	Untersuchte Stoffe	Erstarrungs- punkt °C	Gemessen gegen Vergleichslösung		Mittelwerte %
			5 mg	10 mg	
1	Rohtritol .....	78,5	92,6	89,0	90,8
2	Abfall-Tritol .....	69,6	79,6	81,7	80,7
3	Donarit I .....	—	10,2	11,6	10,9
4	Donarit Ia (Chloroform-Extrakt) .....	—	78,6	77,7	78,1
5	Donarit Ib (Chloroform-Extrakt) .....	—	74,0	75,6	74,8
6	Mononitrotoluol .....	—	10,7	10,2	10,5
7	Dinitrotoluol Öl .....	6,0	27,8	28,1	28,0
8	Dinitrotoluol Öl .....	19,0	17,1	17,1	17,1
9	Dinitrotoluol Öl .....	20,0	21,7	20,8	21,2
10	Dinitrotoluol fest .....	61,8	9,5	9,9	9,7
11	" .....	65,0	8,9	8,8	8,9
12	" .....	65,8	3,7	3,6	3,7
13	" .....	66,4	2,4	2,4	2,4
14	" .....	66,8	2,8	2,8	2,8

Nach Angaben von Beule<sup>6)</sup> soll Rohtrinitrotoluol vom Erstarrungspunkt 78,04° etwa 95%  $\alpha$ -Trinitrotoluol enthalten. Wir erhielten bei der colorimetrischen Bestimmung einen Gehalt von 90,8%. Dieser Wert liegt demnach in der gleichen Größenordnung.

Donarit I enthält etwa 15% Nitro-Körper des Toluols, davon ~25% Dinitro- und ~75% Trinitro-Verbindungen. Im Analysengang werden diese zusammen durch den Chloroform-Extrakt bestimmt. Wir prüften den Gehalt an  $\alpha$ -Trinitrotoluol, indem wir die Nitro-Verbindungen aus dem Donarit direkt mit Aceton auslösten und im Filtrat die Konzentration an  $\alpha$ -Trinitrotoluol bestimmten. Dabei fanden wir einen Wert von 10,9%. Das sind vom Gesamtgehalt an Nitro-Verbindungen ~73%. Andererseits untersuchten wir den Chloroform-Extrakt verschiedener Donarite auf ihren Gehalt an  $\alpha$ -Tritol. Hier fanden wir Werte zwischen 74,8% und 78,1%. Diese Zahlen stimmen mit unserem oben angegebenen Wert von 73% gut überein.

Das untersuchte Mononitrotoluol stammte aus dem Fabrikationsgang der Trinitrotoluol-Herstellung. Der hohe Gehalt an  $\alpha$ -Tritol in diesem Produkt ist darauf zurückzuführen, daß die Abfallsäure von der Trinitrierung zur Mononitrierung verwendet wird, und diese größere Mengen Trinitrotoluol gelöst enthält.

Besonders interessant waren die Feststellungen, daß bei den Zwischenprodukten Dinitrotoluol (Öl) und Dinitrotoluol (fest) eine deutliche Abhängigkeit zwischen dem Erstarrungspunkt und dem Gehalt an  $\alpha$ -Trinitrotoluol zu erkennen war. Ein Muster von Dinitrotoluol-Öl mit einem Erstarrungspunkt von 6° hatte einen Gehalt an  $\alpha$ -Tritol von 28%, während bei einem Muster mit 19° Erstarrungspunkt 17%  $\alpha$ -Tritol gefunden wurden. Ebenso deutlich waren die Unterschiede beim festen Dinitrotoluol. Hier fanden wir bei zwei Mustern, die im Erstarrungspunkt um 5° auseinanderlagen, eine Differenz im  $\alpha$ -Tritol-Gehalt von rd. 7%.

Wie aus den angegebenen Analysenwerten ersichtlich ist, eignet sich die beschriebene Methode zur raschen Prüfung des Gehaltes an  $\alpha$ -Trinitrotoluol in Gemischen mit Mono- und Trinitro-Verbindungen. Genauigkeit und Schnelligkeit könnten durch geeignete Apparaturen (Mikrobüretten zum Ansetzen der Vergleichslösungen und objektive colorimetrische Meßgeräte) noch wesentlich verfeinert und vergrößert werden. Besonders für laufende Untersuchungen dürften die Hinweise wichtig sein.

Eingeg. 7. März 1944. [A. 18.]