

## Nitride, Sulfide und intermetallische Einschlüsse

Während die Mikro-Probenahme mit Hilfe der Isolierung bei Carbiden und Oxyd-Einschlüssen schon in großem Umfang möglich ist, gelingt die Isolierung von Nitriden, Sulfiden und intermetallischen Verbindungen<sup>14)</sup> in Stählen bisher nur in Sonderfällen.

Die Isolate der Elektrolyse enthalten die Sulfide und Nitride, und man kann durch Stickstoff- bzw. Schwefel-Bestimmungen ihre Menge darin bestimmen. Es ist aber bislang noch kein Weg bekannt, sie rein zu gewinnen.

Kempf und Abresch<sup>15)</sup> haben gezeigt, daß man das elektrolytische Isolierungsverfahren benutzen kann, um aus-  
geschiedene Nitride von gelöstem Stickstoff zu unterscheiden. Nur das Nitrid wird isoliert. Sie konnten durch Warmbehandlung zusammen mit Stickstoff-Bestimmungen aus den Isolaten Rückschlüsse auf das Verhalten des Stickstoffs und seine Bindung in den Stählen ziehen.

So wichtig diese Rückschlüsse sind, ist doch nicht zu verkennen, daß man bislang noch keine Kenntnis über die Zusammensetzung der Nitride im Stahl hat und daß die Entwicklung eines Verfahrens zur Isolierung der Nitride von großem Wert für die Metallurgie und Metallkunde sein wird.

Auch von der Möglichkeit, Sulfide durch eine elektrolytische Isolierung in den Isolaten anzureichern, wurde bei neuen metallurgischen Untersuchungen von Koch und Fink<sup>16)</sup> Gebrauch gemacht. Sie bedienten sich radioaktiven Schwefels <sup>35</sup>S, um den Schwefel der Heizgase eines 50 t

Siemens Martin-Ofens zu indizieren, und wiesen im Stahl nach einer Anreicherung der Sulfide die <sup>35</sup>S-Mengen nach, die aus dem Heizgas in den Stahl gelangten. Über die Zusammensetzung der Sulfide im Stahl ist man jedoch ebenfalls nicht ausreichend orientiert.

Die Analyse, als eines der Kernthemen der Naturwissenschaften, wird leider in diesem Sinn an unseren Hochschulen nicht gelehrt, so daß für derartige analytische Arbeiten geeignete Kräfte nur in sehr beschränkter Zahl zur Verfügung stehen. Die schnelle Entwicklung der neuen analytischen Forschungsrichtungen, zu denen auf anorganischem Gebiet auch die Metallkundliche Analyse zählt, sollte dazu beitragen, die Ausbildung moderner Analytiker als eine der wichtigsten Hochschulaufgaben herauszustellen. Im benachbarten Ausland findet man Institute, in denen der Studierende eine die physikalischen und chemischen Methoden umfassende analytische Ausbildung erhalten kann. Man wird, wenn man die Bedeutung der neuen analytischen Forschungsrichtungen klar erkannt hat, auch bei uns Wege finden müssen, um an den Hochschulen die Ausbildung von Analytikern in diesem umfassenden Sinn zu ermöglichen.

## Zusammenfassung

Der anorganisch-quantitativen Mikroanalyse wurde durch die Entwicklung der Metallkundlichen Analyse ein großes Anwendungsgebiet mit z. T. analytisch noch ungelösten Aufgaben erschlossen. An Beispielen wird ein Überblick über den Stand, die Technik und die Forschung, die durch diese neuen Untersuchungen ermöglicht ist, gegeben. Es wird dabei die Notwendigkeit betont, an den Hochschulen in Zukunft Analytiker auszubilden, die sowohl die physikalischen wie die chemischen Analysenverfahren in Grundlage und Anwendung kennen.

Eingeg. am 27. August 1951

[A 382]

# Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer in der Sprengstoffchemie

Von Dr. ERNST EBERIUS, Duisburg-Hamborn

Die Wasserbestimmungsmethode nach Karl Fischer hat sich als äußerst fruchtbar erwiesen und gehört zu den elegantesten Verfahren der modernen analytischen Chemie\*). Nach Darlegung ihrer Grundlagen wird hier auf dem besonders schwierigen und vielfältigen Gebiet der Sprengstoffchemie ein Einblick in ihre Leistungen und Variationsmöglichkeiten gegeben. Es werden zunächst die Wasserbestimmungsmethoden in den Ausgangsstoffen (Ammoniumnitrat, Ammoniumoxalat, Baumwolle und Zellstoff, Glycerin und Äthylenglykol, Mischsäure), dann die in den Erzeugnissen (Schwarzpulver, Nitrocellulose, Nitroglycerin, rauchschwache Pulver, Nitro-Sprengstoffe, Initiatoren) behandelt. Dabei werden auch die bisher üblichen Verfahren beschrieben und die erzielten Vorteile herausgestellt.

Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer<sup>1)</sup> hat auf dem Sprengstoffgebiet vielfältige Möglichkeiten, ihre Eignung unter den eigentümlichsten Bedingungen zu beweisen. Inerte Substanzen wie Baumwolle und Zellstoff, stabile Flüssigkeiten wie Glycerin und Glykol, höchst aggressive Säuren, empfindliche Mischungen und Verbindungen wie Schwarzpulver und rauchschwaches Pulver, Nitroglycerin, Nitrocellulose, gieß- und preßbare Sprengstoffe und Initiatoren bedürfen der Untersuchung auf ihren Wassergehalt. Herkömmlicherweise verwendet man für die festen Substanzen die Trocknung unter Erwärmen ohne oder im Vakuum mit oder ohne Trockenmittel, gelegentlich auch die umgekehrte Wasserdampfdestillation mit Halogenwasserstoffen. Das Inkaufnehmen langer Trocknungszei-

ten mit niedrigen Temperaturen liegt in der Natur der Sache. Soweit die thermischen Trocknungsmethoden für Flüssigkeiten nicht angängig sind, greift man zur Bestimmung des spez. Gewichtes oder des Brechungsindex, zur fraktionierten Destillation, elektrischen oder kalorimetrischen Messungen, z. B. zur Ermittlung des Erstarrungspunktes oder der Wärmetönung einer Mischreaktion. Bei einer erheblichen Zahl dieser gut durchgearbeiteten, bewährten und in speziellen Vorschriften niedergelegten Methoden muß man außer dem großen Zeitbedarf auch den prinzipiellen Nachteil apparativer Umständlichkeit mit in Kauf nehmen. Dazu kommt der Unsicherheitsfaktor, daß der Gewichtsverlust der Substanz oder die Gewichtszunahme des Trockenmittels auch auf anderen flüchtigen Komponenten als Wasser beruhen kann und daß die optischen bzw. elektrischen Befunde nicht nur eine Funktion des Verhältnisses: flüssige Substanz/Wasser, sondern

\*) Über die Karl-Fischer-Methode erscheint demnächst eine zusammenfassende Monographie zu dieser Zeitschrift im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

1) K. Fischer, diese Ztschr. 48, 394 [1935].

auch unbekannter Lösungsgenossen sein können. Die Unsicherheit macht sich sehr unangenehm bei qualitativ schwankenden und unbekannten Zusammensetzungen, vor allem bei Entwicklungsarbeiten, bemerkbar. Durchmustert man unter diesen Gesichtspunkten die Wasserbestimmungsmethoden, so erhebt sich der Wunsch nach einem Verfahren, welches Wasser

- 1) bei Zimmertemperatur, 4) ohne apparativen Aufwand,
- 2) rasch, 5) genau

3) spezifisch, zu bestimmen gestattet. Diesen Bedingungen genügt die *Karl-Fischer-Methode* in erstaunlicher Weise, wie dies der Verfasser von 1941–1949 in in- und ausländischen Explosivstofflaboratorien und -betrieben in großem Umfang erproben konnte. Im folgenden werden einige dieser Erfahrungen, ergänzt durch die Befunde bisher ausschließlich amerikanischer Autoren\*), an Beispielen erläutert, die auch über das engere Gebiet hinaus von Interesse sein können.

### Das Karl-Fischer-Reagens und seine Handhabung

Über das bisher wenig verwendete Reagens sei nur das Nötigste gesagt. Die dunkelbraune Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Jod und Schwefeldioxyd in einem Gemisch von Pyridin und Methanol. Ein Liter der gebrauchsfertigen Lösung ist nach den Angaben der Tabelle 1 zusammengesetzt.

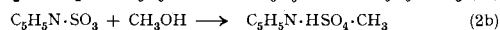
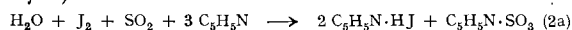
Substanz	Formel	g	ml	Mole
Jod .....	J <sub>2</sub>	84	17	0,33
Schwefeldioxyd .....	SO <sub>2</sub>	64	45	1,0
Pyridin .....	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	265	270	3,3
Methanol .....	CH <sub>3</sub> OH	530	670	16,5
		ca. 950	ca. 1000	

Tabelle 1  
Zusammensetzung des *Karl-Fischer-Reagens*

Jod reagiert mit Schwefeldioxyd in Gegenwart von Wasser nach

$$2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HJ}, \quad (1)$$

so daß für 2 Mole Wasser 1 Mol Jod benötigt wird. Setzt man Pyridin als organische Base zur Bindung des Schwefeldioxyds und des Jodwasserstoffs sowie Methanol als Verdünnungsmittel und zur Bindung der Schwefelsäure zu, so lautet die Gleichung nach *Smith, Bryant und Mitchell jr.*²):



d. h. nicht 2, sondern 1 Mol Wasser entfallen auf 1 Mol Jod. Diese Beziehung ist sofort nach Bereitung der Lösung einigermaßen realisierbar. Im Lauf von Stunden oder erst nach Tagen ändert sich das Molverhältnis von H<sub>2</sub>O: J<sub>2</sub> in Richtung auf 1/2 H<sub>2</sub>O: J<sub>2</sub> infolge stetig ablaufender Reaktionen innerhalb des Vierkomponentensystems. Worauf diese Veränderung beruht, ist noch nicht geklärt. Sie beeinträchtigt keineswegs die Verwendung der Lösung als Titrierflüssigkeit, wenn auf hohe Reinheit und geringen Wassergehalt der Grundsubstanzen geachtet wird. Es empfiehlt sich, über gebrannten Kalk sublimiertes Jod, Schwefeldioxyd mit max. 0,005% Wasser, Pyridin und Methanol mit nicht mehr als ca. 0,02% Wasser zu verwenden.

Aus einer 50 ml Bürette mit 1/10 Teilung wird entweder in die zu analysierende Lösung mit 10–150 mg Wasser in 10–100 ml Flüssigkeit hineintitriert oder der Lösung wird

\*) Eine einschlägige französische Arbeit wurde dem Verfasser erst nach Drucklegung dieses Aufsatzes zugänglich und konnte daher leider nicht mehr berücksichtigt werden. (*Dalbert, R. u. Tranchant, D., Chim. et Ind.* 61, 457 [1949]).

²) *D. M. Smith, W. M. D. Bryant u. J. Mitchell jr., J. Amer. Chem. Soc.* 61, 2407 [1939].

eine bekannte Reagensmenge zugesetzt und der Überschuß mit einem Wasser-Methanol-Standard zurückgenommen. Im ersten Fall färbt sich die Lösung gelb und wird braun beim Verbrauch des letzten Wasseranteils durch überschüssiges Reagens. Im zweiten Fall schlägt sie von braun nach gelb um. Der Umschlagpunkt kann bis auf ± 0,06 ml = ca. ± 0,15 mg Wasser reproduziert werden. Ein kontrastverstärkender Indikator ist noch nicht bekannt. Gefärbte und trübe Flüssigkeiten sind elektrometrisch titrierbar, sei es potentiometrisch oder nach der sog. *Dead-Stop-Methode*.

Es ist keineswegs überflüssig, auf die unerläßliche, völlige Wasserfreiheit der Titrierflaschen usw. hinzuweisen. Selbst bei 100° getrocknete Erlenmeyer- und Maßkolben geben beim Arbeiten mit Mikrobüretten Werte für Adsorptionswasser. Bei Präzisionsbestimmungen von 1 bis 10 mg Wasser ist ein Ausschwenken der Kolben mit wasserfreiem Methanol, Dioxan u. a. m. anzuraten.

Die Titerstellung und die laufende Titerprüfung geschieht meist mit Methanol bekannten Wassergehaltes (1000 mg Wasser/l Methanol).

Der *Karl-Fischer-Methode* sind Grenzen gesetzt, wo stark reduzierende oder oxydierende oder mit Jod oder Schwefeldioxyd reagierende Substanzen vorliegen, z. B. Peroxyde, Aldehyde, Mercaptane. Diese müssen vor der Wasserbestimmung unschädlich gemacht oder ihre Wirkung anderweitig ausgeschaltet werden.

Die jeweils anwendbare Untersuchungstechnik wird bei den einzelnen Beispielen abgehandelt. Im allgemeinen werden feste Substanzen entweder in einem reinen, möglichst wasserfreien Lösungsmittel gelöst oder sie werden extrahiert und das Wasser in einer aliquoten Abnahme titriert, wobei stets der Wasserwert der gleichen Menge Lösungs- bzw. Extraktionsmittel bestimmt und in Rechnung gesetzt werden muß. Flüssigkeiten werden als solche nach Verdünnung titriert. Sind Störungen zu erwarten, deren Behebung einen zu großen Aufwand erfordert oder unsicher erscheint, so wird die Substanz nach bekannter Weise in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit ausgekocht. Die Dämpfe werden kondensiert, die übergegangenen Milligramm Wasser im Kondensat titriert und ein gleicherweise gewonnener Blindwert abgezogen. Die im folgenden angegebenen Zeiten enthalten stets Haupt- und Blindwertzeitbedarf summiert.

### A) Die Untersuchung der Ausgangsstoffe

#### 1) Ammoniumnitrat

Das in vielen Sprengstoffen enthaltene Ammoniumnitrat kristallisiert wasserfrei, enthält aber bis zu 0,5% Feuchtigkeit, die durch 24 stündiges Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure ermittelt wird.

Zur Bestimmung mit *Fischer-Reagens* werden 10 bis 15 g in 100 ml Methanol geschüttelt und sofort titriert.

Probe Nr.	Zahl d. Proben	Trocknung % Wasser	Zeit h	KFR-Titr. % Wasser	Zeit min
I	5	0,38 ± 0,03	24	0,39 ± 0,005	ca. 6
II	4	0,46 ± 0,03	24	0,45 ± 0,005	ca. 6
III	5	0,25 ± 0,07	24	0,25 ± 0,006	ca. 6

Tabelle 2  
Wasserbestimmung in Ammoniumnitrat

#### 2) Ammoniumoxalat

Das ebenfalls häufig verwandte Ammoniumoxalat kristallisiert mit 1 Mol Wasser. *Rennie und Monkman*³) empfehlen das reine, in Alkohol lösliche, weder verwittrte noch Wasser anziehende Salz als Standardsubstanz

³) *R. P. Rennie u. J. L. Monkman, Canad. Chem. Process Ind.* 1945, 366.

zur Titerstellung des *Karl-Fischer*-Reagens. Eingewogen wurden je 200 mg in 50 ml Methanol nach vorhergehendem Ausschwenken des 150 ml Kolbens mit dem Lösungsmittel.

Probe Nr.	Zahl d. Best.	Fischer-Titration		Zeit min	Herkunft
		% Wasser	Mol Wasser		
I	3	12,93 ± 0,05	1,02	ca. 5—6	Kahlbaum p.a.
II	3	12,65 ± 0,05	1,00	ca. 5—6	Merck p.a.
III	3	12,68 ± 0,05	1,00	ca. 5—6	Ciba p.a.

Tabelle 3  
Wasserbestimmung in Ammoniumoxalat  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$   
(12,67% Wasser)

Mitchell jr. und D. M. Smith<sup>4)</sup> fanden in p. a. Präparaten 12,79% Wasser = 1,01 Mol. Dies Beispiel zeigt, daß sich Kristallwasser in löslichen Salzen genau und rasch titrieren läßt. Die von Dupré eingeführte<sup>5)</sup> Umsetzung des Ammoniumoxalats mit Calciumcarbid ist damit überholt. Der Vorschlag von Rennie und Monkman, Ammoniumoxalat als Titersubstanz zu verwenden, kann befürwortet werden. An Stelle des sonst üblichen Methanols mit bekanntem Wassergehalt macht man mit Ammoniumoxalat dort gute Erfahrungen, wo eine Vergrößerung des Titrationsvolumens vermieden werden soll, z. B. bei Mikrotitrationsen mit 1–5 ml Vorlage. In den häufig verwendeten Lösungsmitteln Methanol, Pyridin, Essigester und Dioxan beträgt die Löslichkeit des Ammoniumoxalates mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  6,0 g; 3,4 g; 3,4 g und 0,0 g/l, so daß bei einer Titerstellung mit 50 ml Vorlage der genannten, mit Oxalat gesättigten Lösungsmittel 39 mg, 22 mg, 22 mg und 0 mg Wasser titriert werden. Dies entspricht bei einem mittleren Titer von 3 mg Wasser/1 ml Reagens 13 ml, 7 ml, 7 ml und 0 ml Verbrauch an *Karl-Fischer*-Reagens.

### 3) Baumwolle und Zellstoff

Diese Grundsubstanzen für Nitrocellulose lassen sich nach den Erfahrungen von Zimmermann<sup>6)</sup> und Mitchell<sup>7)</sup> vorzüglich mit *Fischer*-Reagens untersuchen. Gebräuchlich sind Ofentrocknung bei 105° mit und ohne Belüftung, Xylol-Methode mit Übertreiben der Feuchtigkeit bei 136° und das ursprünglich für die Kohleuntersuchung ausgearbeitete Extraktionsverfahren von Dolch<sup>8)</sup>, bei dem das mit Alkohol extrahierte Wasser nach Zugabe von Petroleum durch Ermittlung des Entmischungspunktes bei sinkender Temperatur gefunden wird. Im Vergleich zur Trocknung und Destillation ist die Alkoholextraktion das energischere Verfahren, weil der Alkohol der hygroskopischen Faser die Feuchtigkeit rascher und quantitativer entzieht als die Trockenluft oder das Xylol. Es ist also zu erwarten, daß man nicht nur nach Dolch höhere Wassergehalte findet, sondern auch nach der *Karl-Fischer*-Methode, bei der gleichfalls mit einem wasserentziehenden Alkohol gearbeitet wird.

Die Tabelle 4 veranschaulicht diese Differenzen:

Autor	Material	Trocknung % Wasser	Fischer % Wasser	Differenz %
Zimmermann	Baumwolle	5,66	6,53	+ 0,87
	Baumwolle	6,40	6,65	+ 0,25
Mitchell	Linters	5,96	6,09 ± 0,04	+ 0,13
	$\alpha$ -Cellulose 98%	5,80	5,84 ± 0,07	+ 0,04
	$\alpha$ -Cellulose 95%	4,40	4,39 ± 0,06	— 0,01

Tabelle 4a  
Wasserbestimmung in Cellulosen

<sup>4)</sup> J. Mitchell jr. u. D. M. Smith: *Aquametry*, New York/London, Interscience Publ., 1948, S. 227.

<sup>5)</sup> P. Dupré, *Analyst* 30, 206 [1905].

<sup>6)</sup> A. Zimmermann, *Fette u. Seifen* 46, 446 [1939].

<sup>7)</sup> J. Mitchell jr., *Ind. Engng. Chem. Anal. Edit.* 12, 390 [1940].

<sup>8)</sup> M. Dolch: *Untersuchung d. Brennstoffe usw.*, Halle, Verlag Knapp 1932, S. 20.

Zum Vergleich der verschiedenen Verfahren hinsichtlich der Genauigkeit und des Zeitbedarfes wurden ausgedehnte Versuche angestellt (Tab. 4b). Für die *Fischer*-Titration wurden je 2 g in einer 150 ml Glasstopfenflasche in 100 ml Methanol aufgeschlämmt, das vorher mit dem Reagens austitriert war. Nach 15 min Verweilen in einem Wasserbad von 30° C wurden nach dem Abkühlen in kaltem Wasser 50 ml abpipettiert und titriert. Untersucht wurden nach jeder Methode 5 Proben.

Material	Trockn. % Wasser	Xylol % Wasser	Dolch % Wasser	Fischer % Wasser	Differenz Trockn. / Fischer
Zellstoff unbekannt	6,82	6,98	7,22	7,23	+ 0,41
Holz Zellstoff	9,25	9,37	9,51	9,50	+ 0,25
Brennseelzellstoff	9,00	9,11	9,16	9,20	+ 0,20
Stroh Zellstoff	7,46	7,55	7,70	7,76	+ 0,30
Kartoffelkraut Zellstoff	8,34	8,48	8,66	8,69	+ 0,35
Baumwolle I	7,52	7,55	7,67	7,62	+ 0,10
Baumwolle II	8,25	8,31	8,50	8,53	+ 0,28
Baumwolle III	8,73	8,76	8,83	8,91	+ 0,18
Zeitbedarf h	1—24	ca. $\frac{3}{4}$	ca. $\frac{1}{2}$	ca. $\frac{1}{3}$	
Einwaagen g	20	5	2	2	

Tabelle 4b  
Wasserbestimmung in Cellulosen

Die *Fischer*-Methode liegt hinsichtlich des geringen Material- und Zeitbedarfs als Schnellmethode an der Spitze. Die Differenz im Wassergehalt gegenüber der Trocknung stimmt mit den Dolchschen Werten überein. Sie beträgt im Mittel + 0,26%. Daß dieses Wasser tatsächlich bei der Trocknung zurückgehalten wird, zeigte eine anschließend an die Trocknung vorgenommene Extraktion mit Methanol, wobei die nachfolgende *Fischer*-Titration das Fehlwasser erbrachte. Dies stimmte mit einer gleichartigen Beobachtung von Keating und Scott<sup>9)</sup> überein, die bei der Untersuchung von Textilien 0,34% mehr an Wasser durch Methanol-Extraktion aus getrockneten Proben herausholten.

### 4) Glycerin und Äthylenglykol

Die Bestimmung des Wassergehalts ist sowohl beim Glycerin wie beim Äthylenglykol (fortan als Glykol bezeichnet) zeitraubend. Bei analysenreiner Substanz ist die Bestimmung durch die Ermittlung des spez. Gewichts oder des Brechungsindex und Interpolation der Werte aus einer Eichskala verhältnismäßig einfach. Verhältnismäßig deshalb, weil die Füllung des Pyknometers mit der hochprozentigen, zähen Flüssigkeit insofern Schwierigkeiten bereitet, als das Entweichen der mitgerissenen Luftblasen und Temperaturkonstanz abgewartet werden müssen. Auch bei Verwendung einer Senkspindel stören die Luftblasen. Zu weiteren Fehlern führen Abweichungen der Senkspindelangeize, wenn die Spindel nicht auf Flüssigkeiten der gleichen Oberflächenspannung geeicht ist. Wählt man nicht das Verfahren der Doppelmessung nach Lenz<sup>10)</sup>, so ist bei exakter pyknometrischer Messung der Glycerin-Gehalt auf + 0,02%, bei Messung mit dem Abbé-Refraktometer auf + 0,25 bis 0,50% bestimmbar.

Da aber das hochkonzentrierte Dynamitglycerin Polyglyzerine, Trimethylenglykol und Glykol enthalten kann, ist bei den meist unbekannten Gehalten weder mit dem Pyknometer noch mit dem Refraktometer ein eindeutiger Schluß auf das Glycerin-Wasser-Verhältnis möglich; denn 10% Diglycerin ( $d_{15} = 1,330$ ) erhöhen das spez. Gewicht von Glycerin um 6,5 Einheiten der 3. Dezimale von 1,265 auf 1,2715, so daß sogar ein größerer Wassergehalt dieses Glycerins verdeckt würde. Zur direkten Wasserbestimmung wird entweder eine kleine Menge Glycerin in dünner Schicht in einem evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet oder es werden 10 g Glycerin in einem nicht ganz verschlossenen Wägeglaß bei 90° C unter stündlicher Bestimmung des Gewichtsverlustes zur Konstanz getrocknet. Da Glycerin bekanntlich Wasser anzieht bzw. festhält, erfordern beide Verfahren viel Zeit.

<sup>9)</sup> I. F. Keating u. W. M. Scott, *Amer. Dyestuff Rep.*, Proc. Amer. Assoc. Textile Chem. Colorists 31, 308 [1942].

<sup>10)</sup> Lenz, *Z. analyt. Chem.* 19, 302 [1924].

Glykol ist weder durch Erwärmen noch durch Trocknen im Vakuumexsikkator mit Phosphorpentoxyd zu einer reproduzierbaren und quantitativen Wasserabgabe zu bewegen. Wasserhaltiges Glykol muß bis zur Konstanz des Siedepunktes destilliert werden. Ein Teil des bis dahin übergegangenen Destillats wird in dünner Schicht über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und in täglicher (!) Wägung der Gewichtsverlust ermittelt und der Wassergehalt unter Berücksichtigung der außerdem flüchtig gehenden Glykol-Menge berechnet. Natürlich ist es möglich, aus der gleichzeitigen Bestimmung des Brechungsindex und des spez. Gewichtes eines Glycerin-Glykol-Wasser-Gemisches den Wasseranteil zu ermitteln, wie dies in Bild 1, der 90%-Glycerin-Ecke des

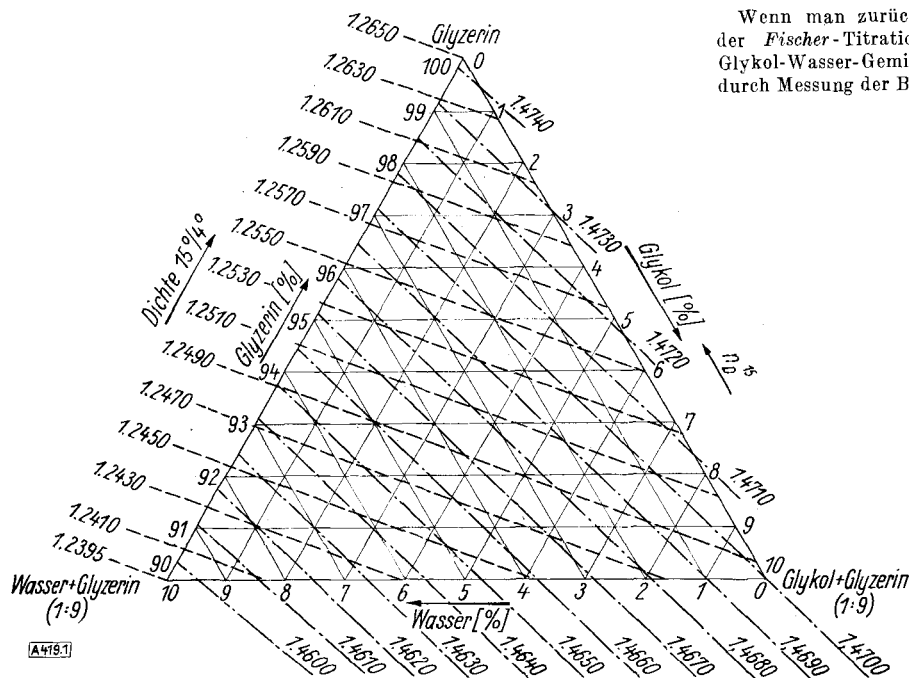


Bild 1  
Dreistoffsystem Glycerin-Wasser-Glykol

in Dreieckskoordinaten eingetragenen ternären Systems, gezeigt wird, wo die Schnittpunkte der Scharen der Verbindungslinien gleicher Brechung mit denen gleichen spez. Gewichtes die Zusammensetzung jedes Punktes festlegen. Abgesehen von den mühevollen Doppelbestimmungen, dem apparativen Aufwand und der peinlichst einzuhaltenden Temperatureinstellung der Probe, wird der Erfolg in Frage gestellt, wenn entgegen den mit reinen Substanzen aufgenommenen Eichkurven oder abweichend von den Literaturangaben Werte erhalten werden, die durch die Anwesenheit von Polyglyzerinen u. a. m. fragwürdig sind.

Wie leistungsfähig demgegenüber die Bestimmung des Wassers mit *Karl-Fischer*-Reagens ist, soll nicht an der ohne jede Schwierigkeit durchführbaren und mittels Brechungsindex und Dichtemessung leicht kontrollierbaren Analyse reiner Mischungen von Glycerin-Wasser und Glykol-Wasser, sondern an einem komplizierteren Gemisch demonstriert werden. Ein Diglycerin-haltiges Glycerin  $d_{15} = 1,272$  wurde mit Glykol auf ein spez. Gewicht von  $d_{15} = 1,256$  gebracht. Ein nur aus Glycerin-Glykol-Wasser bestehendes Gemisch dieses spez. Gewichtes könnte 0 bis 3,5% Wasser enthalten. Der wirkliche Wassergehalt betrug nur 0,02%. Je 10 g dieses Gemisches wurden wachsende Mengen Wasser zugewogen und mit Methanol auf 50 ml aufgefüllt. 10 ml wurden abpipettiert und titriert. Nach Abzug des Methanol-Wertes wurde der Prozentgehalt an Wasser errechnet und mit dem Sollwert verglichen (Tab. 5).

Auf diese Weise ist also, unbeeinflusst von Glycerin- oder Glykol-Begleitern in ca. 5 min eine allen Ansprüchen genügende Wasserbestimmung möglich.

Wassergehalt		Verbrauch an <i>Fischer</i> -Reagens ml (red.)
gegeben. %	gefund. %	
0,80	0,80 $\pm$ 0,02	3,81 $\pm$ 0,06
2,49	2,51 $\pm$ 0,01	11,91 $\pm$ 0,06
3,10	3,12 $\pm$ 0,01	14,78 $\pm$ 0,05

Tabelle 5  
Sollwerte und gefundene Wasserwerte in unreinem Glycerin  
4,2 mg Wasser = 1,00 ml Reagens, je 5 Bestimmungen.  
red. = Nach Abzug des Blindwertes

Wenn man zurückkommend auf Bild 1 versucht, mit Hilfe der *Fischer*-Titration die Zusammensetzung eines Glycerin-Glykol-Wasser-Gemisches zu bestimmen, so kann dies zusätzlich durch Messung der Brechung oder des spez. Gewichtes geschehen.

Der Schnittpunkt der durch eine der beiden Messungen gefundenen Linien gleicher Brechung oder gleichen spez. Gewichtes mit der durch Titration ermittelten Wasserlinie ist der geometrische Ort des gesuchten Gemisches. Für die Genauigkeit der Aussage über die prozentuale Zusammensetzung ist aber nicht nur der resultierende Wert aus Messung und Meßfehler maßgebend, sondern außerdem der Schnittwinkel der beiden Linien. Es ist daher nicht gleichgültig, ob dieser Winkel ein rechter ist oder nach 0 konvergiert. Dieser Winkelwert, als Sinusfunktion in die Berechnung des Prozentgehaltes eingehend, ist ein Maß für die Ablesegenauigkeit. Je spitzer der Winkel, um so größer der Ablesefehler. In unserem Beispiel beträgt der Winkel zwischen den Geraden

- 1) Brechung / % Wasser 16°,  $\sin = 0,278$
- 2) Brechung / spez. Gew. 24°,  $\sin = 0,406$
- 3) % Wasser / spez. Gew. 40°,  $\sin = 0,646$

Bei prozentual gleichen Meßfehlern wäre 3) gegenüber 2) und dieser Wert gegenüber 1) vorzuziehen, d. h., daß die Einführung

der *Fischer*-Titration in Kombination mit anderen Methoden hinsichtlich der Genauigkeit nicht immer eine Verbesserung bedeutet.

## 5) Mischsäure

Das Wasser in der zum Nitrieren des Glycerins benötigten Mischsäure wird entweder kalorimetrisch nach *Berl* und *v. Bollenstern*<sup>11)</sup> in einem eigens dafür geschaffenen und geeichten Kalorimeter oder durch Säureanalyse indirekt bestimmt. Die Mischsäure besteht aus 59,5 bis 62,5%  $H_2SO_4$  und 37,5 bis 40,0%  $HNO_3$ . Der Wassergehalt schwankt zwischen 0,5 bis 5%.

Die kalorimetrische Methode verlangt außer einer präzisen Apparatur und einem vorzüglichen Eingearbeitetsein Zeit. Bei der Säureanalyse wird mit 2 n Kalilauge die Gesamtsäure und dann mit dem Nitrometer die Salpetersäure ermittelt. Von der auf Schwefelsäure berechneten Gesamtsäure wird die auf Schwefelsäure umgerechnete Salpetersäure abgezogen und zu dem so erhaltenen eigentlichen Schwefelsäure-Anteil die Salpetersäure zugezählt. Die Summe beider Säuren von 100% abgezogen ergibt den Wassergehalt. Bei diesem Verfahren ist begreiflicherweise eine Fehlerkompensation weniger wahrscheinlich als eine Fehleraddition, die voll auf zu Lasten des Wassers geht. Hier ermöglicht das *Fischer*-Reagens eine direkte Wasserbestimmung, unbeeinflusst von der außerordentlichen chemischen Aktivität der Mischsäure.

Gibt man konzentrierte Schwefelsäure zu überschüssigem Pyridin, so fällt unter starkem Erwärmen Pyridiniumsulfat aus, das durch Methanol-Zusatz aufgelöst wird. Das weiße, voluminöse Salz muß gelöst werden, weil sonst eine anschließende *Fischer*-Titration undurchführbar wird. *Mitchell* und *Smith jr.*<sup>4)</sup> kühlen in einem Eisbad und lassen die Schwefelsäure in ein Pyridin-Dioxan-Gemisch 1 : 1 einlaufen. Wasserkühlung und nachträglicher Methanol-

<sup>11)</sup> E. Berl u. v. Bollenstern, diese Ztschr. 34, 526 [1921].

Zusatz leisten dasselbe. In der methanolischen Pyridiniumsulfat-Lösung (Volumen ca. 40 ml) läßt sich das durch die Schwefelsäure eingebrachte Wasser anstandslos bestimmen. Das gleiche gilt für konzentrierte Salpetersäure.

Bei der Wasserbestimmung von Mischsäure wird folgendermaßen verfahren:

In einen mit eingeschliffenem Stopfen versehenen 100 ml Erlenmeyerkolben werden ca. 20 ml Pyridin gegeben. Der Kolben mit Inhalt wird gewogen. Dann läßt man unter Wasserkühlung rd. 2 g Mischsäure aus einer Kolbenpipette zutropfen und wägt wieder zur Feststellung des Mischsäureanteils. Nach Zugabe von 20 ml Methanol und Auflösen des geringen Niederschlags unter leichtem Schwenken des verschlossenen Kolbens in kaltem Wasser wird mit *Fischer*-Reagens wie üblich titriert. In einem Blindversuch wird der Wassergehalt der je 20 ml enthaltenen Pyridin-Methanol-Mischung festgestellt und vom Wert des Hauptversuches abgesetzt. Um Veresterungen zu verhindern, wird die Mischsäure nicht zu einem fertigen Pyridin-Methanol-Gemisch gegeben, sondern das Methanol wird erst zugegeben, wenn das unschädliche Pyridiniumsalz vorliegt.

Nach Bekanntwerden der *Mitchell-Smith*schen Arbeitsweise (1948) für Schwefelsäure mit Pyridin-Dioxan wurde trotz der scheinbar besseren Eignung des Dioxans nicht vom Methanol abgegangen, weil Dioxan anlässlich anderer Untersuchungen in Kombination mit starken Säuren Komplikationen gegeben hatte.

Das Verfahren wurde mit Mischsäuren erprobt, die durch Zusammenfließenlassen unter Kühlung von Schwefel- und Salpetersäuren bekannten Wassergehalts erhalten worden waren. Ein Verlaß auf Ergebnisse der eingangs erwähnten exothermischen Messungen und der Säureanalyse erschienen zu wenig verbindlich. In Tab. 6 sind die Mischungen und die durch die *Fischer*-Titration erhaltenen Daten zusammengestellt.

Mischsäure H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   HNO <sub>3</sub>	Ein- waage g	Wasser- gehalt %	Gefunden %				Mittel %
62,5   37,0	2,85	0,5	0,48	0,48	0,51	0,53	0,50 ± 0,03
62,1   37,0	2,63	0,9	0,86	0,89	0,93	0,94	0,90 ± 0,04
61,3   37,0	2,24	1,7	1,4	1,4	1,6	1,7	1,5 ± 0,2
60,2   37,0	2,54	2,8	2,6	2,7	2,7	2,9	2,7 ± 0,2
58,5   37,0	1,82	4,5	4,2	4,5	4,5	4,7	4,5 ± 0,2

Tabelle 6  
Untersuchung von Mischsäuren

Säuren mit Wassergehalten bis zu einem Prozent wurden mit einer 10 ml-Bürette, über 1% mit einer 50 ml-Bürette titriert. Bestimmung auf Zehntelprozente genügt vollauf für die ausschließlich betriebstechnischen Belange. Die unmittelbare Wasserbestimmung und der geringe Zeitbedarf von 10–15 min je Probe verschafften der Methode rasch Eingang in das Kontroll-Laboratorium.

## B) Erzeugnisse

Eigentümlicherweise wird in weitaus den meisten Fällen der Wassergehalt der Schieß- und Sprengstoffe noch immer durch Trocknung bei erhöhter Temperatur bestimmt, obgleich beschädigte Trockenschränke und verwüstete Laboratorien die Anwendung ungefährlicherer Methoden nahelegen. Wer, wie der Verfasser, reichlich Gelegenheit hatte, auch in namhaften Laboratorien das mangelhafte Funktionieren der Temperaturregeleinrichtung der Trockenschränke oder die erstaunliche Leichtfertigkeit des angelegten Personals zu konstatieren, muß der Möglichkeit, durch die *Fischer*-Methode die historische Wärmetrocknung zu verdrängen, unbedingt das Wort reden. Einige Beispiele mögen für sich sprechen.

## 1) Schwarzpulver

Das bekannte Gemisch aus Kohle, Salpeter und Schwefel hat im Hinblick auf seine schweren Verbrennungsschwaden und bestimmte Zünd- und Treibeigenschaften viel Boden während des letzten Dezenniums rückgewonnen. Damit wurde auch die Feuchtigkeitsbestimmung wieder aktuell, die sich einerseits auf die Abnahme der laufenden Fertigung, andererseits auf die Prüfung alter Lagerbestände oder auf die Bewertung angeschlagener Packungen zu erstrecken hatte. Da die Hygroskopizität des Schwarzpulvers beachtlich ist, kommt der Feuchtigkeitsbestimmung besonderer Wert zu. In Deutschland war die Trocknung bis zur Gewichtskonstanz durch Trockenluft bei 85–90°, in England bei 71° und in Frankreich bei 70° üblich.

Zur Titration wurden 50 g Schwarzpulver in eine 250 ml Glasstopfenflasche eingewogen und mit 100 ml trockenem Methanol durch einstündiges, langsames Überkopfbewegen der Flasche ausgelaugt. Nach dem Absitzen wurden 20 ml abpipettiert und nebst einer pulverfreien Blindprobe titriert. Nach Abzug des Blindversuches ergab sich aus der Differenz der Wassergehalt in 10 g Material.

Probe Nr.	Ermittelt bei 85°/24h % Wasser	Ermittelt durch Titration % Wasser
1	0,72 ± 0,08	0,70 ± 0,03
2	0,35 ± 0,08	0,37 ± 0,05
3	1,40 ± 0,25	1,4 ± 0,1 Probe 14 Jahre alt

Tabelle 7  
Feuchtigkeit in Schwarzpulver

## 2) Nitrocellulose

Nitrocellulose enthält je nach Verwendungszweck und Vorschrift Wasser unter 1%, 16–20% und für den Transport 30–35%. Zu dessen Bestimmung gibt es mannigfache Vorschriften, z. B. Trocknung in Papierschälchen bei 40–50° im Exsikkator über Calciumchlorid, im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz oder durch Trocknung von 2 g bei 100° während zweier Stunden.

Zur Bestimmung der hohen wie der niederen Wassergehalte wurden entsprechende Mengen in Weithalsflaschen 1 h lang mit trockenem Methanol digeriert, nachdem sich gezeigt hatte, daß 15–30-minütiges Behandeln nicht ausreichte. Ein aliquoter Anteil wurde titriert.

Probe Nr.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> u. Vakuum % Wasser	Titration % Wasser
1	0,53	0,51; 0,51
2	0,71	0,72; 0,70
3	0,75	0,75; 0,77
McKinney/Hall <sup>12)</sup>	2,9	2,8; 2,8
	durch Destillation	
4	16,5	16,7; 16,7
5	17,2	17,5; 17,8
6	17,4	17,5; 17,7

Tabelle 8  
Feuchtigkeit in Nitrocellulose

## 3) Nitroglyzerin

Erhitzen des Nitroglyzerins würde wegen dessen Flüchtigkeit einen zu hohen Feuchtigkeitsgehalt vortäuschen. Während 24-stündigen Erwärmsens von 20 g in einer Glasschale von 70 mm Durchmesser beträgt nach *Naoum*<sup>13)</sup> der Gewichtsverlust bei

50° 0,2% 75° 1,6% 100° 10% an Nitroglyzerin

<sup>12)</sup> *Mc. Kinney jr., C. D. u. R. T. Hall*, ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 15, 460 [1943].

<sup>13)</sup> *Ph. Naoum*: Nitroglycerine and Nitroglycerine Explosives, Baltimore 1928, S. 109.

Frishes, etwas trübes Nitroglycerin enthält ca. 0,4 bis 0,6 %, gelagertes klares Nitroglycerin 0,1–0,2 % Wasser. Der Wassergehalt wird durch Trocknen einer dünnen Schicht bis zur Gewichtskonstanz über Calciumchlorid, also nach einem zeitraubenden Verfahren, ermittelt.

Da sich Nitroglycerin in Methanol, Pyridin und Äther unbeschränkt löst, steht einer Schnellbestimmung mit *Fischer*-Reagens nichts im Wege. Beim Lösen von Einwaagen desselben Musters in jedem der drei Lösungsmittel wurden übereinstimmende Titrationswerte erhalten. Für die Serienbestimmungen wurde Pyridin gewählt, weil Äther zu flüchtig ist und das sonst so geeignete Methanol sich unter den zeitbedingten Verhältnissen nicht so weitgehend entwässern ließ wie Pyridin. Das Nitroglycerin gestattet auch eine direkte Titration mit *Fischer*-Lösung. Hiervon haben *Johnson und Hutchinson*<sup>14)</sup> Gebrauch gemacht, deren Werte u. a. in Tabelle 9 mitgeteilt werden. Vom Verfasser wurde trotz dieser Möglichkeit die Titration in Pyridin bevorzugt, weil sich das verdünnte Nitroglycerin besser mit dem Reagens mischen läßt als das zähere konzentrierte Produkt und weil der Umschlag deutlicher als in dem gelben bis braungelben Original zu erkennen ist. Titriert wurden 20 g, mit 30 ml Pyridin zu 50 ml aufgefüllt. Die Bestimmung beanspruchte einschließlich Einwaage und Blindversuch 10 Minuten.

Autor	Trocknung % Wasser	Titration % Wasser
<i>Johnson u. Hutchinson</i>	0,08	0,08
<i>Johnson u. Hutchinson</i>	0,18	0,16
<i>Johnson u. Hutchinson</i>	0,19	0,20
<i>Johnson u. Hutchinson</i>	0,29	0,28
<i>Mc Kinney u. Hall</i> <sup>15)</sup>	0,29	0,28
Verfasser	0,35	0,36
Verfasser	0,38	0,40
Verfasser	0,52	0,53

Tabelle 9  
Wasserbestimmung in Nitroglycerin

#### 4) Rauchschwaches Pulver

Diese aus Nitroglycerin, Nitrocellulose, Gelatinierungs-, Stabilisierungs- und Lösungsmitteln bestehenden, in sehr unterschiedlicher Gestalt und Abmessungen anfallenden Substanzen sollen möglichst nicht bei höherer Temperatur entwässert werden, weil die mit dem Wasser entweichenden flüchtigen organischen Substanzen eine zu hohe Feuchtigkeit vortäuschen können. Die festen Massen werden in einem Exsikkator in dünner Schicht, die gelatinösen in feinen Schnitzeln über Calciumchlorid oder konz. Schwefelsäure getrocknet. Dies dauert 24 h bis zu mehreren Tagen. Zur Abkürzung wurde von *Dupré und Marschall*<sup>15)</sup> das Konusverfahren eingeführt, wobei in mannigfachen Abwandlungen Proben von 5–10 g in einer Aluminiumschale mit aufgestülptem Glaskonus 1–2 h auf einem Dampfbad erhitzt werden. Im Konus schlagen sich die schwerflüchtigen Bestandteile nieder, deren Gewicht vom Gewichtsverlust der Probe abgezogen wird. Die Differenz entspricht angenähert dem abgegebenen Wasser.

Da rauchschwache Pulver die Feuchtigkeit bereitwilligst an Methanol, Pyridin, Äthylacetat usw. abgeben, ist auch hier die *Fischer*-Titration das Mittel der Wahl. Bewährt hat sich die Extraktion mit Methanol (50 ml auf 20 g) und Titration von 20 ml Abnahme nach einstündigem Auslaugen der Probe unter gelegentlichem Umschütteln. Von *Rennie und Monkman*<sup>3)</sup> liegen Versuche über die Extraktionsdauer vor. Beim Behandeln von 1,5 g Einwaage mit 10 g trockenem Methanol erhielten sie bis zu 30 min schwankende und von 34–60 min reproduzierbare Höchstwerte.

Sie halten daher 35 min für ausreichend. *Hardy, Bonner und Noyes*<sup>16)</sup> geben vergleichbare Werte für die Trocknungs-, Konus- und *Fischer*-Methode an, wobei sie auch den Wassergehalt in einigen nach der Trocknung wieder befeuchteten Proben feststellen. Für die *Fischer*-Probe wurden 5 g Blättchen von 1 mm Dicke in 60 ml vortitriertem Gemisch von Äther-Methanol 1 : 1 oder Pyridin-Äthylacetat 1 : 1 34–60 min gerührt. Nach Zufügen einer bekannten, überschüssigen Reagensmenge und 1 min Rühren wurde mit wasser-haltigem Methanol elektrometrisch zurücktitriert. Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Autor und Bemerkungen	Probe Nr.	Methode		<i>Fischer</i> % Wasser
		Trocknung % Wasser	Konus % Wasser	
<i>Rennie u. Monkman</i> <sup>3)</sup> . . . . .	1–6	1,03 (2h 100°)	—	0,945 ± 0,005
<i>Hardie, Bonner u. Noyes</i> <sup>16)</sup> .	1	0,275	—	0,29
<i>Hardie, Bonner u. Noyes</i> <sup>16)</sup> .	2	0,265	—	0,29
<i>Hardie, Bonner u. Noyes</i> <sup>16)</sup> .	3	0,260	—	0,27
dieselb.; getr. Probe befeucht.	4	0,220	0,235	0,235
dieselb.; getr. Probe befeucht.	5	0,495	0,480	0,495
Verfasser . . . . .	1 Nz	0,32 ± 0,02	—	0,31 ± 0,01
f. Trockenprobe 10g Einwaage	2 Nz	0,30 ± 0,02	—	0,31 ± 0,01
Zeit: 24 h 60° . . . . .	3 Ng	0,37 ± 0,02	—	0,35 ± 0,01
App. n. Bild 2, Vakuum . . .	4 Ng	0,35 ± 0,02	—	0,36 ± 0,01

Tabelle 10  
Wasserbestimmung in rauchschwachem Pulver

Vom Verfasser wurden die Pulverblättchen in Gefäßen nach Bild 2 getrocknet. Das Pulver wird in die Kolben eingewogen und auf diese mit Phosphorpentoxyd gefüllte, vorher mit Glaskappen verschlossene und mit diesen gewogene Trockenröhrchen aufgesetzt. Die derart vervollständigten Kolben werden in einen Exsikkator ohne Trockenmittel gestellt, der langsam evakuiert und eventuell beheizt wird. Beim Zwischen- und Schlußwägen wurden die Kappen den Trockenröhrchen wieder aufgesetzt.

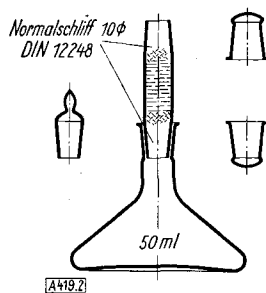


Bild 2. Trockengefäß, Größe 1:3

Diese Anordnung hat den Vorteil, daß eine beim Trocknen im üblichen Vakuumexsikkator vorhandene Fehlerquelle entfällt; denn beim Evakuieren kann die Substanz die Feuchtigkeit so schnell abgeben, daß sie vom Trockenmittel nicht erfaßt, sondern z. T. abgesaugt wird. Hier muß sie den Aufsatz passieren und wird absorbiert. Durch Wechsel zwischen Einlassen getrockneter Luft und Auspumpen wird die gesamte Feuchtigkeit aus Material und Kolben entfernt und quantitativ erfaßt.

Ein weiterer Vorteil ist die gleichzeitige Ermittlung der Feuchtigkeit (Gewichtszunahme des Röhrchens), des Trockenrückstandes durch Wägen des Kolbens und der Abgabe anderer flüchtiger Substanzen als Wasser (Gewichtsverlust der Einwaage vermindert um die Gewichtszunahme des Röhrchens).

<sup>14)</sup> C. L. Johnson u. G. F. Hutchinson, Eastern Laboratory, E. I. du Pont de Nemours u. Co., Inc., Private Mitteilung an Mitchell u. Smith<sup>4)</sup>, S. 216.

<sup>15)</sup> Dupré u. Marschall: nach Lunge-Berl, Chemisch-Techn.-Untersuchungsmethoden 11, 1278 [1922].

<sup>16)</sup> I. Hardy, W. D. Bonner u. R. M. Noyes, Ind. Engng. Chem., 18, 751 [1946].

Daß die Angabe des Wassergehalts auf tausendstel Prozente eine etwas weitgehende Ausdeutung des Analysenbefundes ist, zeigt folgender Umstand. In den Berichten der amerikanischen Autoren finden sich Angaben, wonach in scharf getrockneten Proben (18 h bei 100°) noch Wasser von 0,020 bis 0,18 % titrimetrisch gefunden wurde und bei der Wiederbefeuchtung die *Fischer*-Werte gegenüber der gewichtsmäßig festgestellten Wasseraufnahme durch die entwässerte Substanz Mehrbefunde bis zu 0,03 % anzeigten.

## 5) Nitro-Sprengstoffe

Untersucht wurden Pikrinsäure, Nitropenta (Pentarythritoltetranitrat) und HTA, ein Gemisch aus Trinitrotoluol, Hexogen (Trimethylen-trinitramin) und Aluminium.

α) Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Pikrinsäure wurden je 2 g in 50 ml mit *Fischer*-Reagens austitriertes Methanol gegeben, 10 ml Pyridin und 5,00 ml *Fischer*-Reagens zugesetzt und mit eingestelltem Wasser-Methanol rücktitriert. Der Umschlag dunkelbraun nach gelb ist besser wahrzunehmen als der Umschlag einer schon durch Pyridiniumpikrat gelb gefärbten Lösung nach braun. *Mitchell jr.* und *Smith*<sup>17)</sup> gaben die Pikrinsäure in vortitriertes Methanol und titrierten aus mit *Fischer*-Reagens.

Autor	Wassergehalt ermittelt durch		
	Zugabe % Wasser	Trocknung % Wasser	Titration % Wasser
<i>Mitchell u. Smith</i>	—	—	0,88 ± 0,02 (3 Best.)
<i>Mitchell u. Smith</i>	zusätzlich 5,00	—	5,90 ± 0,05
Verfasser .....	—	0,30 ± 0,02	0,31 ± 0,02 (5 Best.)
Verfasser .....	—	0,16 ± 0,02	0,17 ± 0,02 (5 Best.)

Tabelle 11  
Wasserbestimmung in Pikrinsäure

Die Trocknung wurde nicht bis zur Gewichtskonstanz über konz. Schwefelsäure im Vakuum vorgenommen, sondern nach dem in Abschnitt B 4 beschriebenen Verfahren.

β) Nitropenta wird nach der Nitrierung des Pentarythrits und Ausfällen der Nitro-Substanz durch Schwefelsäure mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, das Wasser durch Trocknen oder Schleudern weitgehend entfernt und die Rohfällung aus Aceton umkristallisiert. Hierbei interessiert im Hinblick auf die zu erwartende Verdünnung und den Verbrauch des Acetons der Wassergehalt. Die verhältnismäßig hohe Feuchtigkeit läßt sich bei 80° bequem im belüfteten Trockenschrank entfernen und somit nach ca. 2 h der Wassergehalt durch Rückwägen bestimmen. Durch Anwendung des Titrierverfahrens ist eine Wasserbestimmung in 10 min möglich. 10 g feuchtes Nitropenta werden auf ca. 0,2 g abgewogen und in einem 50 ml Maßkolben mit vortitriertem Methanol gelaugt. Nach einigen Minuten werden 10 ml abgenommen und mit *Fischer*-Reagens titriert. Die Ergebnisse sind mit einer Angabe von *Bradford, Stauffer* und *Summers*<sup>18)</sup> in Tabelle 12 zusammengestellt.

Autor	Wassergehalt ermittelt durch	
	Trocknung Vakuum 110°	Titration
<i>Bradford, Stauffer u. Summers</i> .....	39,5 ± 0,6 3 Best.	41,8 ± 0,7 3 Best.)*
Verfasser .....	—	5,7 ± 0,1 2 Best.)*
Verfasser .....	—	4,8 ± 0,1 2 Best.)*
Verfasser .....	—	4,5 ± 0,1 2 Best.)*

\*) Betriebsanalysen.

Tabelle 12  
Wasserbestimmung in Nitropenta

<sup>17)</sup> J. Mitchell jr. u. D. M. Smith<sup>4)</sup>, S. 117.

<sup>18)</sup> C. J. Bradford, W. O. Stauffer u. L. Summers, Remington Arms Co., Bridgeport, Conn., Private Mitt. an Mitchell u. Smith<sup>4)</sup>, S. 217.

γ) HTA, ein gießbarer Mischsprengstoff, macht zuweilen beim Vergießen erhebliche Schwierigkeiten, weil die Gießlinge entsprechend dem Formvolumen und den Erstarrungsverhältnissen der Vorbehandlung der zweiphasigen Schmelze rissig oder porös sein können. Außer der Führung des Gusses: Temperatur, Abschreckung, Formgestaltung usw. spielt der Gehalt der Schmelze an Feuchtigkeit und deren Ausscheidung eine besondere Rolle. Das Wasser wird durch das Aluminium-Hexogen-Pulver in das geschmolzene Trinitrotoluol eingeschleppt, vor allem dann, wenn die Mischung aus kalten Räumen in den warmen, meist mit Wasserdampf gesättigten Schmelz- und Gießraum gebracht wird und beim offenen Stehen durch Beschlagen Feuchtigkeit aufnimmt. Erstarrt eine „feuchte“ Schmelze in den starkwandigen Stahlformen sehr rasch, so wird der Gießling brüchig und porös. Läßt man dem Erstarren Zeit, so wandert die Porosität nebst der 20° tiefer als die Hauptmenge erstarrenden geringen Restschmelze zum Zentrallunker und kann dort zum Einsetzen der Übertragungsladung ausgebohrt oder auf einem anderen Wege beseitigt werden. Gießt man aus mehreren, gleichzeitig gefüllten Formen die Restschmelze nach verschiedenen Zeiten aus, so läßt sich analytisch der mit der Erstarrungsdauer steigende Wassergehalt und damit verknüpft die Reinheit der schon erstarrten Schmelze zeigen. Nun sieht leider nach dem Extrahieren dieser Masse das hierzu benutzte Methanol dunkelrot aus, ebenso das zum gleichen Zweck verwendete *Fischer*-Reagens, was auch von *Johnson* und *Hutchinson*<sup>14)</sup> beschrieben wurde. Das Rot vertieft sich nach Braun, je unreiner das Trinitrotoluol ist, d. h. je niedriger es schmilzt. Die Störung durch die Farbe wäre mit einer elektrometrischen statt einer visuellen Titration zu beheben gewesen, wenn nicht störende Einflüsse des metallischen, feinzerteilten Aluminiums auf das Reagens zu befürchten gewesen wären.

Es wurde ein kombinierter Weg eingeschlagen. Zunächst wurden je 5 g der ausgegossenen, gepulverten Restschmelze mit 150 ml wasserfreien Benzols analog der Wasserbestimmung mit Xylol destilliert und dann das sich in dem Spitzgefäß sammelnde, aber schlecht absetzende Wasser-Benzol-Gemisch nach Zugabe von Methanol mit *Fischer*-Reagens titriert. Halogenkohlenwasserstoffe, etwa CCl<sub>4</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>, kamen nicht in Betracht, um Umsetzungen mit dem Aluminium des HTA zu vermeiden. Benzol wurde des niedrigen Siedepunktes wegen gewählt, der bekanntlich zu diesem Destillationsverfahren unter dem des Wassers liegen darf, weil das nicht mischbare Flüssigkeitspaar dann zu siedern beginnt, wenn die Summe der voneinander unabhängigen Partialdrucke den Atmosphärendruck überschreitet.

Mit dieser kombinierten Methode wurde festgestellt, daß der Gehalt an Feuchtigkeit von rd. 0,12 % in der zur Hälfte erstarrten, und über rd. 0,26 % in der porösen Zone der zu dreiviertel erstarrten Schmelze bis auf 0,7 % im letzten Erstarrungsrest anstieg. Dieses Ergebnis wäre ohne Verwendung des *Fischer*-Reagens kaum so eindeutig zustande gekommen und hätte nicht so rasch zu einer befriedigenden Änderung des Schmelzens, des Gießens und der Nachbehandlung geführt. Bemerkt sei, daß es sich um Gießlinge von 300 bis 5000 g handelte, die nunmehr fehlerfrei in geometrisch und abkühlungsmäßig ungünstigen Formen vergossen werden konnten.

## 6) Initiatoren

Wenn schon die Wasserbestimmung in den bisher genannten Substanzen mit dem *Fischer*-Reagens eleganter als durch Trocknung vonstatten geht, so gilt dies noch mehr für die Initialsprengstoffe, von denen Quecksilber-



fulminat, Bleiazid, Bleistypnat und Tetrazen angeführt seien.

α) Das weiße und das graue Quecksilberfulminat wird in der Endphase des Fabrikationsganges mit Wasser gewaschen und nach dem Absitzen des schweren Niederschlages und Dekantieren des Wassers feucht aufbewahrt. Die teigige Masse hat nach längerem Stehen einen ziemlich konstanten Wassergehalt von ca. 15%, der sogar ohne Wasserbestimmung Ausbeuteberechnung zuläßt. Kann aber in einer auf hohen Touren laufenden Produktion die Zeit bis zum Erreichen konstanter Verhältnisse nicht darangegeben werden, so ist eine direkte Wasserbestimmung nicht zu vermeiden. Obgleich das Fulminat erst bei 150° detoniert, trocknet man unter Beachtung besonderer Vorsichtsmaßnahmen bei 50–75°, was bei der hohen Feuchtigkeit Zeit und mehrfaches Wägen verlangt.

Schnell und sicher gelingt die Bestimmung, wenn man das Fulminat mit Äthanol auslaugt und in einer aliquoten Abnahme den Alkohol mit *Fischer*-Reagens titriert. Äthanol wurde gewählt, weil es in Fulminat-Anlagen reichlich zur Verfügung steht. Es ist unzweckmäßig, beim Auslaugen von Initiatoren die Flasche zu schütteln, da gegenseitige Reibung oder ein Zerbrennen der Kristalle aus Sicherheitsgründen vermieden werden muß. Ferner ist zu vermeiden, daß beim Bewegen der Flaschen, die, zu viert an der Peripherie eines Rades von ca. 30 cm Durchmesser befestigt, in einer Minute einmal über Kopf gedreht wurden, sich Fulminat in der Fuge zwischen Glasstopfen und Hals festsetzt. Durch Paraffinieren der Stopfen wurde dieser Möglichkeit und gleichzeitig einer harten Reibung beim Herausnehmen der Stopfen vorgebeugt. Eingewogen wurden ca. 1,0 g Fulminat in 100 ml Enghalsflaschen und bis zu einer 100 ml Marke mit wasserfreiem Methanol aufgefüllt. Gelaugt wurde unter Bewegung ungefähr 10 Minuten. 50 ml Abnahme wurden wie üblich titriert. Einige Werte sind in Tabelle 14 angegeben. Diese Tabelle enthält außerdem im Auszug Angaben von *Bradford, Stauffer* und *Summers*<sup>18)</sup> über Untersuchungen von Quecksilberfulminat/Kaliumchlorat-Mischungen, behandelt mit Äthanol, n-Propanol, tert. Butanol und Dioxan als Extraktionsmittel. Sie versetzten trockne, gewogene Mischungen mit bekannten Wassermengen und bestimmten nach ca. zweistündigem Laugen das Wasser durch Titration in 25 ml Abnahme von 50 ml Flüssigkeit.

Da Quecksilberfulminat in Pyridin löslich ist, besteht auch die Möglichkeit der Titration in Lösung statt im Extrak. Hierüber liegen keine Erfahrungen vor.

Autor	Einwaage g	ge-laugt mit	Wasser			
			zugegeben (g)	Titration gefund. (g)	Titration %	mit CaCl <sub>2</sub> getrocknet %
<sup>18)</sup>	3,682	Äthanol	0,211	0,210		
<sup>18)</sup>	2,815	n-Propanol	0,207	0,204		
<sup>18)</sup>	2,982	t-Butanol	0,207	0,205		
<sup>18)</sup>	3,760	Dioxan	0,206	0,202		
Verfasser	1,05	Äthanol	—	—	5,9	5,7
Verfasser	1,02	Äthanol	—	—	8,4	8,0
Verfasser	0,74	Äthanol	—	—	13,2	12,7

Tabelle 13. Wasserbestimmung in Fulminaten und deren Gemischen

b) Bleiazid detoniert zwar erst bei 320° und kann vorzüglich durch Warmluft getrocknet werden, aber da es erschütterungsempfindlich ist, vermeidet man gern das mit dem Zur-Konstanz-Wägen verbundene Hantieren in Trockenraum und Waage. Für den Verfasser spielte weniger die Verfolgung des Trockenvorganges oder die Kontrolle der Fertigung eine Rolle als die Bestimmung des Wassergehaltes, der von Phlegmatisatoren eingebracht wird. Um spießige Kristalle zu vermeiden, deren Zerbrennen zur Detonation der gesamten Masse führen kann, wird mancherorts beim Fällen des Bleiazids Dextrin zugegeben, das den Kristallhabitus von gestreckt nach rundlich wandelt und die Fallhammerwerte nach der Seite der Unempfindlichkeit hin verschiebt. Da die Eigenschaften des Kolloides Dextrin je nach Lieferung schwanken, wurde mit Erfolg versucht, definierte Verbindungen dem Bleiazid einzuverleiben, die es nicht nur reproduzierbar beeinflussen, sondern ihm auch leicht erkennbare Merkmale hinsichtlich seiner Fallhammerempfindlichkeit verleihen. Einige dieser Substanzen enthielten mit Äthanol leicht extrahierbares Kristallwasser, das proportional der Trägersubstanz in das Bleiazid wanderte und dessen Bestimmung Rückschlüsse auf den Prozentgehalt an Phlegmatisatoren zuließ. Die Untersuchung durch Auslaugen und Titration geschah wie beim Fulminat beschrieben, nur daß die Einwaagen bis zu 10 g Bleiazid betrugen. Das Wasser wurde mit einer 10 ml Bürette bis auf  $\pm 0,01\%$  bestimmt. Die Reihenuntersuchungen ergaben reproduzierbare und den sonstigen Versuchserfahrungen entsprechende Werte.

c) Über Bleistypnat und Tetrazen liegen keine Erfahrungen des Verfassers vor. *Bradford, Stauffer* und *Summers*<sup>18)</sup> berichten über Befunde, die sie bei diesen Substanzen in drei bis vier Analysen durch Trocknung und durch Äthanol-Extraktion mit anschließender Titration erhalten haben (Tab. 14).

Substanz	Wassergehalt in %	
	Trockn.	Titrat.
Tetrazen feucht . . . . .	38,6 $\pm$ 0,1	40,2 $\pm$ 0,9
Bleistypnat . . . . .	—	25,2 $\pm$ 0,2

Tabelle 14  
Wasserbestimmung in Styphnat und Tetrazen<sup>18)</sup>

## Zusammenfassung

Die Leistungsfähigkeit und die vielfältigen Möglichkeiten der Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* werden an Beispielen aus der Sprengstoffchemie erläutert, die sich von der Bestimmung des Konstitutionswassers in Salzen, des Wassergehaltes konzentrierter Säuren, der Feuchtigkeit in Zellstoff, Nitrocellulose, Nitroglyzerin, rauchschwachen Pulvern, Sprengstoffen und über die Wasserbestimmung empfindlicher Initiatoren bis zur Behandlung von Dreistoffsystemen, erstrecken. Charakteristisch sind der geringe Zeitbedarf, die Empfindlichkeit und die Genauigkeit der Methode, über deren Anwendung in der Sprengstoffchemie bisher nur einige ausländische Arbeiten vorliegen.

Eingeg. am 6. März 1952

[A 419]