

nicht unbedingt vor Luft geschützt aufbewahrt (und dies ist doch bei öfterem Öffnen der Flaschen garnicht möglich), so kann man nicht wissen, ob eine später damit gemachte Reaction auf Salpetrigsäure wirklich aus der zu untersuchenden Substanz oder aber aus den Reagentien stammt; man muss also mit diesen immer einen Gegenversuch anstellen und sie oft neu bereiten. Hat man dagegen beide Reagentien vereinigt, so wird die Flüssigkeit eine Verunreinigung mit Salpetrigsäure aus der Luft gleich in der Flasche durch ihre eigene Röthung anzeigen, und ist somit ein Irrthum ausgeschlossen. Eine solche geröthete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtrirt; das farblose Filtrat reagirt ebenso deutlich und intensiv wie die ursprüngliche Lösung. In dieser Form besitzen wir also ein durchaus zuverlässiges, bequemes und zugleich enorm empfindliches Reagens auf salpetrige Säure.

Der Grund davon, dass die gemischte Lösung ebenso gut wie die von Griess und Jlosvay gegebene Vorschrift wirkt, liegt jedenfalls darin, dass sich die Sulfanilsäure viel leichter als das Naphtylamin diazotirt, und die Salpetrigsäure also auch in der Mischung nur die Sulfanilsäure angreift, worauf das Sulfodiazobenzol mit dem Naphtylamin den rothen Azofarbstoff bildet.

### Methode und Apparat zur genauen Bestimmung des Entzündungs- bez. Detonationspunktes von Sprengstoffen.

Von

**Dr. Bein**, Gerichtschemiker zu Berlin.

Zu den wichtigsten Eigenschaften von Schiesspulver und ähnlichen Sprengstoffen gehört bekanntlich die Entzündlichkeit. Dieselbe muss je nach dem Bestimmungszwecke innerhalb gewisser Grenzen liegen und darf sich auch nach langem Lagern nicht wesentlich verändern.

Die von L. Leygue und Champion (C. r. 73 S. 1478) mitgetheilte Bestimmungsart der Zersetzung- und Detonationstemperatur explosiver Stoffe lässt bei ihrer grossen Umständlichkeit weder ein rasches, noch ein genaues Arbeiten zu. Nach dieser Methode ist ein, an einem Ende zu erhitzzender Kupferstab mit Vertiefungen in Abständen von je 0,1 m versehen, die mit Öl oder

Darcet'scher Legirung angefüllt sind, in welchen, bei einer Stablänge von etwa 0,6 m, 6 eingesenkte Thermometer die Temperaturen anzeigen. Es muss versuchsweise jene Stelle des erhiitzten Stabes ermittelt werden, an welcher die zu untersuchende Substanz explodirt.

Abgesehen davon, dass die Vorbereitung und Ausführung dieser Methode sehr umständlich ist, lässt sie sich nur bei einer beschränkten Anzahl von Substanzen anwenden. Überdies können die abgelesenen Resultate insofern nicht genau sein, als die auffallende Substanz einen Spielraum zwischen den Thermometern (= 0,1 m Weite) besitzt.

Nach Horsley (Upman: das Schiesspulver, 1874 und Muspratt: Techn. Chem. 5. 1664) wird ein Ölbad, in welchem ein Thermometer hineinreicht, und auf welchem eine kleine, die zu untersuchende Substanz enthaltende, Schale schwimmt, so lange erhiitzt, bis sich der explosive Körper entzündet.

In meinem Laboratorium wurden bei den mit Gewehrpulver im behördlichen Auftrage vorgenommenen Versuchen die Entzündungspunkte ursprünglich nach der Methode von Horsley bestimmt, wobei ich jedoch eine Änderung dahin eintreten liess, dass das Ölbad zunächst auf die muthmassliche Entzündungs-Temperatur erhiitzt wurde. Das das Gewehrpulver enthaltende Schälchen wurde nunmehr in das bereits erhiitzte Bad gebracht. Hierdurch vermied ich die beim allmählichen Erwärmten lästigen, das Resultat beeinträchtigenden Schwefelsublimationen, sowie durch Anwendung eines Sicherheits-Ölbades die Entzündung der Öldämpfe. Diese Methode hat aber auch noch den grossen Nachtheil, dass für Körper mit verschiedenen hoch liegenden Entzündungstemperaturen (etwa zwischen 200 und 450°) verschiedene Bäder hergestellt werden müssen. Ein weiterer Übelstand ist auch der, dass das Thermometer wohl die Temperatur des Bades, nicht aber jene des plötzlich eingetauchten Schälchens genau angibt.

Um allen diesen Übelständen abzuhelpfen, habe ich den Apparat (Fig. 240) bauen lassen. Ich ging hierbei von der Idee aus, dass Luft beliebig erhiitzt werden kann und dass die Temperatur derselben in einem entsprechenden Reagensrohr durch ein bis auf 460° graduirtes Thermometer (gel. von der Firma Dr. Fr. Geissler's Nachf. H. Müller in Bonn) für die betreffenden Zwecke genügend genau angezeigt werden kann. Diejenige Temperatur des Verbrennungsraumes nehme ich als Entzündungstemperatur an, welche am Thermometer unmittelbar vor dem Momente der durch Feuererscheinung kenntlich

gemachten Entzündung, d. h. am Beginne der letzteren, abgelesen werden kann.

Ein Schwarzblechcylinder *a* von 8 cm Durchmesser und 20 cm Höhe ruht vermöge der eisernen Stützen *b* auf dem Boden des grösseren Eisenblechcylinders *c*. Letzterer ist bei *d* von einer trichterartigen Röhre *e* durchbrochen, in welche die Flamme eines grösseren

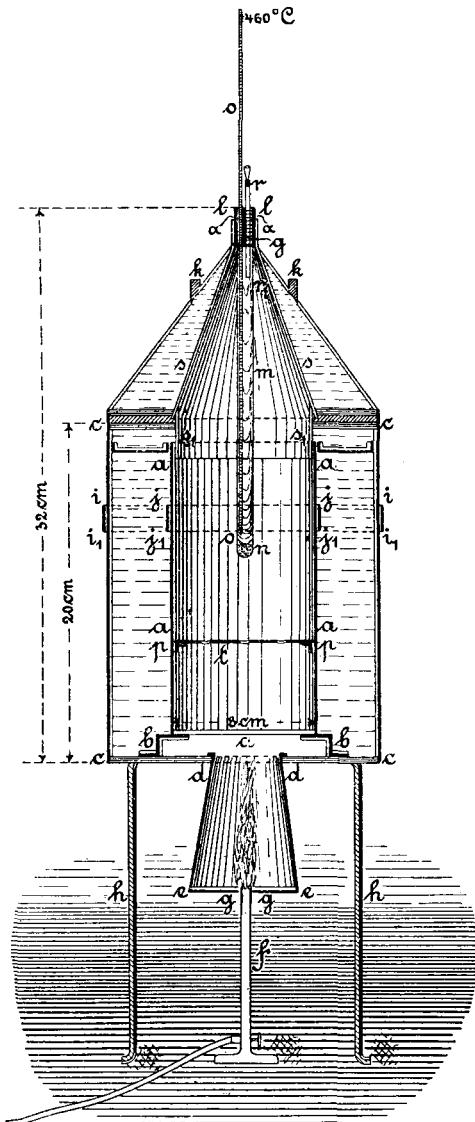


Fig. 240.

Bunsenbrenners *f* bei *g* möglichst weit und geschützt hineinreicht. Der ganze Apparat ruht auf einem Dreifuss *h* und ist von Aussen mit einem asbestartigen Mantel bekleidet, der sich genau an die Wände des äusseren Schwarzblechcylinders anschliesst und von *l* bis *c* reicht.

Bei *c* lässt sich der obere 12 cm hohe Theil abheben. Von hier geht die Asbestbekleidung bis *i* und von *i* über *d* und *e*

bis *g*. Bei *ii* und *jj* befinden sich je 2 Einschnitte im äusseren und je 2 im inneren Cylinder, welche mit Glimmerplatten versehen sind.

Bei *k* befinden sich 2 Öffnungen zur Luftregulirung. In die bei *l* befindliche Öffnung wird ein gewöhnliches Reagensrohr *m* gesteckt, welches am Boden *n* mit Sand bedeckt und mit einem Draht *α* in der Öffnung *l* befestigt ist. Die Öffnung des Reagensrohrs bei *l* wird mit einem doppelt durchlochten Kork *g* lose verstopft. Durch eine Öffnung wird das bis auf  $460^{\circ}$  zeigende Thermometer *o* und die andere Korköffnung ein Trichterchen *r* gesteckt.

Im Inneren des oberen dachförmigen Kegels *l* *c* befindet sich der kleinere Kegel *s*, welcher mit der cylindrischen Fortsetzung *s*<sub>1</sub> in den Cylinder *a* gut hineinpasst. Bei *p* befinden sich 2 kleine Eisenträger, auf denen die durchlöcherte runde Blechscheibe *t* ruht.

Die Ausführung der Bestimmung des Entzündungspunktes der Sprengstoffe mit diesem Apparate geschieht wie folgt:

Durch die erzeugte Hitze des ein- oder mehrflammigen Bunsenbrenners wird die Temperatur im Reagenzrohr *m* nahezu auf diejenige gebracht, bei der die zu untersuchende Substanz sich vermutlich entzündet. Dies wird durch 2 kleine Vorversuche in wenigen Minuten ermittelt. Es wird durch das Trichterröhrchen *r* das Pulver hineingeworfen, welches auf die Sandschicht bei *n* fällt. Ist die im Rohr herrschende Temperatur mit der Entzündungstemperatur der betreffenden Probe gleich oder grösser, so entzündet bez. explodirt dieselbe unter Feuererscheinung. Diese kann durch die Scheibchen *i* *i*<sub>1</sub> und *j* *j*<sub>1</sub> erkannt werden. Man entfernt dann den Brenner *f*, wodurch eine Abkühlung des Rohrs *m* stattfindet.

Nun werden einige Körnchen der zu untersuchenden Substanz neuerdings durch den Trichter geworfen und bis zur erfolgten Explosion weiter erhitzt.

Auf diese Weise lässt sich eine Temperatur ermitteln, die etwa nur um 1 bis  $2^{\circ}$  niedriger ist als diejenige, bei welcher der Sprengstoff sich entzündet. Man kann alsdann durch erneuertes Hineinwerfen einer kleinen Probe und weiteres Erhitzen die Explosion erzielen, bei deren Beginn die genaue Temperatur abgelesen werden kann.

Nach mehreren Versuchen erlangt man eine derartige Übung, dass man in 1 bis 2 Stunden 30 bis 50 Bestimmungen ausführen kann. Die Arbeit kann ohne weiteres bei Zimmertemperatur ausgeführt werden und können die Entzündungspunkte zwischen 15 und  $450^{\circ}$  liegen.

Ich habe mit vorstehendem Apparate an einem Tage eine grosse Reihe Zersetzungsbz. Detonations-Temperaturen von Gewehr-, Kanonen-, Spreng- und Zünderpulversorten (deren Entzündlichkeit z. Th. bei  $200^{\circ}$ , z. Th. bei  $400^{\circ}$  liegt) bestimmt, wobei Wiederholungen Differenzen von höchstens  $1^{\circ}$ , meist aber nur von  $0,5^{\circ}$  in denselben Bestimmungen ergeben haben.

Es empfiehlt sich nach jedesmaliger Explosion den Kork samt Thermometer und Trichterchen abzunehmen, damit eine raschere Abkühlung des Rohrs stattfinde.

Den in meinem Laboratorium befindlichen Apparat liess ich bei der hiesigen Firma Max Kaehler & Martini anfertigen. Der Preis desselben (ohne Thermometer) kommt auf etwa 20 M. zu stehen.

Ziurek'sches chemisches Laboratorium zu Berlin.

### Zur Prüfung einer üblichen Methode der Bestimmung von Weinstein, Weinsäure und Äpfelsäure.

Von  
Dr. R. Gans.

Die üblichen Methoden der quantitativen Bestimmung von Weinstein, freier Weinsäure und Äpfelsäure im Traubenmost, Wein u. s. w. entsprechen nicht den Anforderungen, welche man wohl an derartige Bestimmungen zu stellen berechtigt ist. Mit der Prüfung dieser Methoden beschäftigt, unternahm ich es zunächst, die von Borgmann in seinem Buche „Anleitung zur chemischen Analyse des Weines“<sup>1)</sup> empfohlenen Methoden auf

<sup>1)</sup> § 7. Bestimmung des Weinsteins. 50 cc Wein werden in einer Porzellanschale unter Zugabe von etwas Quarzsand auf dem Wasserbade zu Syrupdicke eingedampft und nach dem Erkalten etwa 70 cc Weingeist (96 proc.) unter beständigem Umrühren hinzugegossen. Nach 12 stündigem Stehen bei möglichst niederer Temperatur wird filtrirt, die ausgeschiedene Masse mit Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat ein mit Wasser angefeuchtetes Stückchen blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet. Das alkoholische Filtrat dient zur Bestimmung der freien Weinsäure nach § 8.

Nun gibt man das Filter in die Schale zurück, setzt heißes Wasser zu und filtrirt durch ein neues Filterchen. Das Ausziehen mit heißem Wasser wird so lange wiederholt, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigt und alsdann wird letzteres mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge titriert.

§ 8. Bestimmung der freien Weinsäure. Das alkoholische Filtrat von ausgeschiedenem Weinstein in § 7 wird auf ein bestimmtes Vol. mit Wasser aufgefüllt und in 2 gleiche Theile getheilt.

ihre Genauigkeit zu untersuchen. Besonders interessant schien mir die Entscheidung, inwieweit die neben den genannten Stoffen im Most und Wein vorkommenden Substanzen die Bestimmungsmethode beeinflussen. Die in der Versuchsstation zu Geisenheim begonnenen Untersuchungen über das Verhalten der Säuren und deren Verbindungen während der Gärung liessen es besonders erwünscht erscheinen, zu bestimmen, ob durch den Zuckergehalt des Mostes die Säurebestimmung in diesem anders ausfällt als im Wein. Da anderseits bei der Gärung nicht unbedeutende Mengen von Glycerin entstehen, wurde auch kurz der Einfluss dieses Stoffes auf die Genauigkeit der Bestimmung festgestellt.

Bei den Bestimmungen benutzte ich den dem Zucker im Most jedenfalls ähnlichsten Invertzucker aus der Fabrik zu Hattersheim. Es wurden zunächst Lösungen von Weinstein, Weinsäure und Äpfelsäure mit verschiedenem Zuckergehalt hergestellt und bei den Versuchen genau nach den Vorschriften von Borgmann verfahren. Die Versuche mit Äpfelsäure führte ich aus, da wohl nach den jetzigen Ansichten der grösste Theil der neben der freien Weinsäure im Most oder Wein vorkommenden freien Säure aus dieser Säure besteht. Zu ihrer Bestimmung wurde das alkoholische Filtrat benutzt, das von der Weinsäurebestimmung zurückbleibt.

Auf eine Fehlerquelle bei dieser Methode möge gleich jetzt aufmerksam gemacht sein. Durch Kochen von Weinstein-, Weinsäure- und Äpfelsäurelösung mit Filtrirpapier wird ein Theil der Säure abgestumpft (Verbindung der Cellulose des Filtrirpapiers mit Säure?), wie aus folgender Analyse hervorgeht:

	Wein-stein Proc.	Wein-säure Proc.	Äpfel-säure Proc.
Vor dem Kochen . . . .	0,389	0,158	0,175
Nach dem Kochen mit Filter	0,379	0,153	0,171
Verlust an Säure in Proc. .	2,57	3,16	2,29

Also ein Verlust an Säure von 2 bis 3 Proc. Da sich nun bei der Berechnung der Weinsäure und Äpfelsäure nach § 8 dieser Fehler verdoppelt, so ist leicht ersichtlich, dass die Summe der einzelnen

Den einen Theil neutralisiert man genau mit  $\frac{1}{10}$  Normalalkalilösung, vereinigt alsdann die beiden Theile, destilliert den Alkohol ab, bringt den Rückstand in eine Porzellanschale, setzt etwas Quarzsand zu, verdampft auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz und verfährt mit dem Rückstand genau, wie in § 7 bei der Bestimmung des Weinsteins angegeben ist.