

eine Superphosphatlauge von 30° Bé. nur etwa 20 Proc. Phosphorsäure enthält, weniger wie das Rohmaterial und demzufolge nur etwa 0,036 Proc. Chromoxyd enthalten kann. Die intensiv smaragdgrüne Färbung der sauren Chromphosphatlösung ist übrigens schon von Vauquelin beobachtet worden.

Dem Chromoxydgehalt des Algierphosphats kann, wie schon oben bemerkt, eine besondere technische Bedeutung nicht beigegeben werden, wohl aber eröffnet er eine Reihe eminent wissenschaftlicher Fragen. Zunächst wäre festzustellen, ob in der That das Chrom, wie ich aus dem Chromgehalt des so weit abliegenden Gafsa-Phosphats zu schliessen geneigt bin, den gesammten Lagerstätten Algiers eigen ist, insbesondere ob das schwarz aussehende Phosphat von Sétif Chromoxyd enthält. Es wäre festzustellen, wie das Chromoxyd in den einzelnen Lagern vertheilt ist, ob es mehr an die Beimengungen oder mehr an den Phosphatgehalt gebunden ist, ob die den eigentlichen Kalkphosphaten vorgelagerten Phosphatmergel, die z. B. am Djebel Dekma bei Souk-Ahras aufgeschlossen sind, davon enthalten, und ob das Hangende und Liegende der Lager chromfrei sind. Alle diese Fragen lassen sich natürlich nur an Ort und Stelle beantworten, und kann ich hier nur den Wunsch aussprechen, dass sie ihre Bearbeiter finden mögen. Erst wenn dieses Material zusammengetragen sein wird, wäre zu untersuchen, ob das Chromoxyd nicht vielleicht an der Entstehung jener enormen Lager von Phosphaten mitbetheiligt ist. Vielleicht ist dasselbe auch die Ursache jenes eigenthümlichen Lustres der Phosphatkörner, den Carnot durch seine so eigenartige Hypothese (vergl. Chateau l. c.) zu erklären sucht. Endlich wäre der Herkunft des Chroms nachzuspüren. Wir wissen, dass in Macedonien, Griechenland und Kleinasien, also auch an den Ufern jener uralten Senke, die jetzt vom Mittelmeer eingenommen wird, und die schon zur Zeit des Früheocäns bestanden hat, in der sich die algerischen Phosphate bildeten, reiche Chromerzlager vorhanden sind. Vielleicht finden sich in dem noch nicht vollständig durchforschten Süd-algerien die Überreste ähnlicher Lager, falls sie nicht schon zur suessionischen Zeit vollständig zerstört wurden.

Über die Stabilität von Schiessbaumwolle und rauchlosem Pulver.

Von

Oscar Guttman in London.

Ich habe nach dem Erscheinen der Arbeiten von Dr. Simon Thomas in den No. 44 und 45 dieser Zeitschrift abgewartet, ob vielleicht noch weitere Versuche desselben zur Veröffentlichung gelangen. Da dies bisher nicht erfolgt ist, sei mir eine Erwiderung gestattet, nachdem die Arbeiten von Dr. Thomas hauptsächlich gegen meine Ansichten gerichtet sind, welche ich in früheren Jahrgängen dieser Zeitschrift ausgesprochen habe.

Ich will vor Allem bemerken, dass jeder Versuch, in die zum Theil noch unangeklärten Vorgänge bei der Zersetzung von Explosivstoffen Licht zu bringen, höchst dankenswerth ist, und dass die von Dr. Thomas angestellten Versuche in jedem Falle werthvolle Beiträge für die Beurtheilung dieser Vorgänge sind.

Wenn ich die Arbeit über nasse Schiessbaumwolle analysire, so finde ich, Dr. Thomas habe unzweifelhaft festgestellt, dass ein Zusatz von Kreide eine Zersetzung der Schiessbaumwolle herbeiführt, und dass dieselbe um so stärker ist, einer je höheren Temperatur die Schiessbaumwolle ausgesetzt wird. Dies war bekannt und in meinem von ihm angeführten Vortrage habe ich gerade aus diesem Grunde den Zusatz von Neutralisationsmitteln nicht empfohlen. Kreide ist von derlei Mitteln das am allerschwächsten wirkende. Das sehr häufig zugesetzte Natriumcarbonat wirkt viel heftiger und Ammoniumcarbonat noch ungleich mehr, wie ich dies auch wiederholt constatirte. Die Thatsache, dass bei den Versuchen von Dr. Thomas selbst grössere Mengen von Kreide keine alarmirende Zersetzung hervorriefen, ist deshalb noch kein Beweis gegen die allgemeine Giltigkeit meiner Ansicht. Ausserdem wurden seine Versuche bei einer Temperatur von 50° nur 14 Tage lang durchgeführt, und es ist gerade um diese Temperatur herum, dass eine Gefahr für Schiessbaumwolle besteht, wenn sie in den Tropen oder in Kriegsschiffen in ungünstig eingerichteten Magazinen gelagert ist. Enthält die Schiessbaumwolle Soda, so werden die Verhältnisse sich viel ungünstiger gestalten.

Ausser der blossen Behauptung, dass Dr. Thomas eine geringe Selbstzersetzung der nassen Schiessbaumwolle „nimmer für ausgeschlossen halte“, hat er nichts zur Begründung dieser Ansicht beigebracht. Wenn

er Versuche mit vollkommen reiner, die Wärmeprobe z. B. bei 80° 30 Minuten lang bestehender Schiessbaumwolle (solche kommt im Handel vor) und gleichzeitig auch mit derselben Schiessbaumwolle unter Zusatz von Kreide oder Soda durchgeführt hätte, so würde er sich selbst überzeugt haben, dass die keine Neutralisationsmittel enthaltende Schiessbaumwolle die Aufbewahrung unter normalen Temperaturen viel besser vertrage. Er selbst führt durch seine Beispiele an, dass das Neutralisationsmittel die Zersetzung einleite, und es ist bekannt, dass bei Explosivstoffen eine einmal eingeleitete Zersetzung sich unter Umständen weiter verbreiten könne. Es ist also gar kein Grund vorhanden, künstlich ein Mittel zur Einleitung einer Zersetzung beizumischen. Ich gehe sogar weiter und behaupte, dass der geringe Zusatz, durchschnittlich 2 Proc., vom Neutralisationsmittel unmöglich augenblicklich jene Säurespuren neutralisiren könnte, welche durch eine nicht durch das Neutralisationsmittel hervorgerufene Zersetzung gebildet werden, oder mit anderen Worten, wenn Schiessbaumwolle durch Lagerung in der Wärme sich zersetzen würde, so könnte das spärlich vertheilte Neutralisationsmittel nicht rasch genug die freigewordene Säure binden, um eine weitgehende Zerstörung der Schiessbaumwolle zu verhindern.

Trotzdem also Dr. Thomas durch alle seine Versuche gezeigt hat, dass Kreide und andere Neutralisationsmittel eine Zersetzung der Schiessbaumwolle einleiten können, glaubt er nicht, dass ich Recht habe, die Weglassung solcher Neutralisationsmittel zu befürworten, und so oft ich auch diese seine Arbeit durchgelesen habe, frage ich noch immer: Warum?

Mit Bezug auf Dr. Thomas' Arbeit über die Stabilität von rauchlosem Pulver ist es erfreulich, dass er meine Erfahrung über die Unverlässlichkeit der Jodkalium-Wärmeprobe nur bestätigen kann und dass er auch die Einwirkung von Sublimat auf das Reagenspapier durch eine offenbar ganz unabhängige Untersuchung gefunden hat. Leider kommt Thomas in dieser Beziehung um mindestens 10 Jahre zu spät. Ich bekenne mich der Unterlassung schuldig, dass ich das Sublimat nicht namentlich anführte, sondern es nebst manchen anderen Stoffen unter dem „u. s. w.“ versteckte. Allein dies mag verzeihlich sein, wenn man bedenkt, dass die Wirkung des Sublimates zur Vereitelung der Jodkaliumprobe einer Anzahl von Fabrikanten und Regierungen seit vielen Jahren bekannt war. Der Wunsch, die Stabilitätsprobe zu beeinflussen, veranlasste auch manche Fabrikanten,

Anilin zuzusetzen statt der üblichen Soda oder Kreide, bis auch diese Absicht vereitelt wurde.

Indem nun Herr Thomas nach einer neuen Methode zur Bestimmung der Stabilität Umschau hält, findet er, dass es ihm nicht gelungen sei, eine scharfe Reaction mit der von mir angegebenen Diphenylaminprobe zu erhalten. Ich höre dergleichen zum ersten Male. Ich habe allerdings schon in meinem Vortrage erwähnt, dass häufig das Reagenspapier gar keine Reaction zeige, oder manchmal nur nach längerer Erwärmung, dass jedoch dieselbe Erscheinung mit dem Jodkaliumpapier auftrete. Immerhin bin ich sicher, dass man mindestens 90 Proc. verlässliche Resultate erhalten werde, und ich habe von vielen Chemikern sowohl von Regierungs-, wie von Privatfabriken die Bestätigung erhalten, dass die Diphenylaminprobe anstandslos durchzuführen sei. In dem von Dr. Thomas angeführten Vortrage des Hauptmannes Zigall wird er die Constatirung finden, dass „diese von Oscar Guttmann vorgeschlagene Stabilitätsprobe in der That sehr werthvolle, im Allgemeinen viel übereinstimmendere Daten als der Abeltest zu bieten scheint und hierdurch geeignet erscheint, letztere Probe vollkommen zu ersetzen.“ Wäre dieselbe nur in meinen Händen sicher, so hätte sie gar keinen Werth. Ich glaube, der Grund, warum Thomas so selten Erfolg hatte, war der, dass er entweder bei zu niedriger Temperatur oder mit feuchten Explosivstoffen arbeitete. Es ist bekannt, dass die Diphenylaminreaction nur bei verhältnissmässig starker Concentration der Schwefelsäure deutlich sichtbar ist, und wäre es mit Rücksicht auf das Filterpapier möglich, unverdünnte Schwefelsäure zu verwenden, so würde ich dies vorziehen. Da dies ausgeschlossen ist, so wird die Reaction um so deutlicher sein, je höher die Temperatur bei der Wärmeprobe ist, also mehr bei 80° als bei 70° und bei 90° natürlich noch viel auffallender. Ist der Explosivstoff jedoch feucht, so wird die Diphenylaminlösung allmählich durch den Wasserdampf verdünnt, sie färbt sich nur grün, aber nicht blau. Ich habe auch schon früher hervorgehoben, dass die Beleuchtung von Einfluss ist. Lunge in seinen Untersuchungen über die Reaction von Säuren auf Methylorange hat schon darauf hingewiesen, dass gewöhnliches Gaslicht die Farbe nicht deutlich unterscheiden lässt, und dass Auerlicht dazu am geeignetsten ist. Die gleiche Erfahrung habe ich auch hier gemacht.

Auch ich bin der Ansicht, dass eine Wärmeprobe, welche Explosivstoffe längere

Zeit bei relativ hohen Temperaturen ausgesetzt, sehr werthvolle Aufschlüsse geben könne. Die Stabilitätsprobe von Hess, auf welcher sowohl die französische, wie die holländische und die österreichische neueste Methode aufgebaut sind, ist noch nicht genügend nach allen Richtungen erprobt, um absolute Anhaltspunkte zu geben. Nach meiner Ansicht wird sehr viel auch von der physikalischen Beschaffenheit des eingefüllten Explosivstoffes abhängen, ob die braunen Zersetzungsdämpfe sich früher oder später zeigen. Der Zweck einer solchen Erwärmungsprobe erscheint mir aber auch ein anderer als jener der üblichen Stabilitätsprobe, und diese Erwägung war mit Veranlassung, dass ich die bisher übliche Art der Einhängung eines Papierstreifens und Prüfung auf Entwicklung von Spuren von salpetrigen Dämpfen beibehielt. Wenn Explosivstoffe z. B. von Deutschland nach England oder Australien verschickt werden, so wird es sich für die Behörde darum handeln, bei der Ankunft der Waare eine Methode an der Hand zu haben, die ihr gestattet, ohne viel Zeitverlust und ohne tagelang auf das Resultat warten zu müssen, einen Anhaltspunkt für die Sorgfältigkeit der Erzeugung, die Reinheit der verwendeten Bestandtheile und die wahrscheinliche Haltbarkeit bei längerer Aufbewahrung zu besitzen. Es ist klar, dass man in einem solchen Falle nicht 10 Tage lang auf ein Resultat warten kann, und wenn, wie es häufig genug vorkommt, in einer Sendung von z. B. 50000 k einige Kisten verdächtig erscheinen, während der Rest offenbar tadellos ist, so wird es fast unmöglich sein, die erforderliche grössere Anzahl von Proben durchzuführen, ohne entweder dem Fabrikanten Unrecht zu thun, oder ein die öffentliche Sicherheit gefährdendes grosses Quantum von Explosivstoffen wochenlang liegen zu lassen. Für solche Zwecke ist eben eine raschere Erprobung wünschenswerth und die Prüfung innerhalb längstens einer Stunde mit einem Reagenspapiere am besten. Wenn ein Explosivstoff bei der Erwärmung auf 80° nach verhältnissmässig kurzer Zeit salpetrige Dämpfe entwickelt, so ist die Annahme berechtigt, dass derselbe verdächtig sei. Es mag ja sein, dass diese Entwicklung salpetriger Dämpfe der Anwesenheit einer Spur von unbeständiger Verunreinigung zuzuschreiben sei, welche eine weitgehende Zersetzung nicht herbeizuführen geeignet ist, allein in der Mehrzahl der Fälle wird ein solcher Schluss nicht berechtigt sein und der Explosivstoff selbst nicht genügende Sicherheit bieten. Wenn man dann lieber etwas strenger vorgeht, statt der Ge-

naugigkeit zu Liebe langdauernde Versuche zu machen, so kann man einer für die Sicherheit des Publicums verantwortlichen Behörde wohl keinen Vorwurf machen.

Im Zusammenhange damit möchte ich hervorheben, dass auch die Versuche, welche Herr Thomas mit seiner Art der Erwärmung, nämlich Erhitzung auf zwischen 94° und 96° täglich durch 8 Stunden hindurch, durchführte und in einer Tabelle veröffentlichte, durchaus nicht überzeugend sind. Mir ist diese Art der Wärmeprobe wohl bekannt, und ich habe sie in der Fabrik von Muiden-Ouderkerke selbst gesehen. Insbesondere bei den rauchlosen Pulvern hat Dr. Thomas nur allgemein den Gehalt an Schiessbaumwolle und Nitroglycerin angegeben, während es ja bekannt ist, dass sehr viele von ihnen auch noch andere Bestandtheile, sei es direct, sei es durch das Lösungsmittel, enthalten. Auch ist es wohl kaum berechtigt, Vergleiche mit alten Proben als Beweismittel anzuführen.

Wenn ich mir gestatten dürfte, zu den vielen Vorschlägen einen neuen hinzuzufügen, der aber durch meine lange Erfahrung veranlasst ist und jahrelang erprobt wurde, wäre es der, dass eine vorläufige Untersuchung stets auf Grund der Wärmeprobe (Diphenylaminprobe) stattzufinden hätte. Ein Explosivstoff, der diese sehr schlecht besteht, wäre von vornherein zurückzuweisen. Sodann sollte man den Explosivstoff in losem, möglichst fein vertheiltem Zustande, offen, jedoch vor Verunreinigung bewahrt, einer Temperatur von 45° (der von mir oft hervorgehobenen kritischen Temperatur) eine Woche lang aussetzen und entweder täglich oder bloss nach Ablauf der Woche neuerlich eine Diphenylaminprobe machen. Diese Art der Erprobung würde den Bedürfnissen der Praxis gerechter werden, und man erhielte Aufschlüsse darüber, inwiefern die Einlagerung oder der Transport unter ungünstigen Temperaturverhältnissen den in Frage stehenden Explosivstoff beeinflussen können. Mir hat dieses Verfahren sehr wichtige Dienste geleistet.

Zur Beurtheilung des Colophoniums.

Von

Dr. Karl Dieterich-Helfenberg.

Nachdem ich in No. 40 dieser Zeitschrift Vorschläge zur einheitlichen Beurtheilung des Colophoniums gemacht hatte und Säurezahl, specifisches Gewicht, Löslichkeit, Asche u. s. w. für die Werthbestimmung und zwar