

## ÜEBER NEUE ARBEITEN AUF DEM GEBIETE DER BESTIMMUNG DER STABILITÄT VON RAUCHLOSEM PULVER.

Von Michael TARLE.

Eingegangen am 7. April 1928. Ausgegeben am 28. Mai 1928.

In der letzteren Zeit sind wieder einige Arbeiten über abgeänderte bzw. neue Untersuchungsmethoden der Stabilität veröffentlicht worden. Das Interesse, welche diese Frage hervorruft, ist leicht verständlich. Die Stabilität—oder chemische Beständigkeit—is eine Eigenschaft, welche von grosser Bedeutung für das Herstellungsverfahren und für das Lagern des Pulvers ist. Es gibt aber bis jetzt noch keine Untersuchungsmethode dieser Eigenschaft, welche man als einwandsfrei ansehen könnte.

Man kann im allgemeinen die gegenwärtig benutzten Methoden in zwei Hauptklassen teilen; die erste—die qualitative—besteht in der Feststellung der Zeit, welche nötig ist um damit ein Reagenzpapier von den bei Zerlegung des Pulvers auftretenden Gasen gefärbt wird. Die andere Prüfungsart, welche man als quantitativ bezeichnen kann, besteht im Auffangen und in der Bestimmung der Zerfallprodukte während einer bestimmten Zeit. Zu dieser Klasse gehört auch die Probe, welche u. a. bei dem Amerikanischen Militäramt angewendet wird, und welche in der Bestimmung des Gewichtsverlustes bei einer gewissen Temperatur besteht. Zu derselben Klasse gehört ebenso die Manometrische Probe von Obermüller die Bestimmung des Druckzuwachses, welcher durch die beim Erhitzen des Pulvers auftretenden Gase hervorgerufen wird. Alle diese Proben

leiden an verschiedene Mängel. Zunächst werden sie bei verhältnissmässig hohen Temperaturen vorgenommen, da bei gewöhnlicher Temperatur die Zerfallgeschwindigkeit des Pulvers kleine Werte hat und die Versuche sehr viel Zeit in Anspruch nehmen würden. Das wäre aber aus praktischen Gründen unbequem; ausserdem ist es schwer, bei einen lange dauernden Versuch die Versuchsbedingungen konstant zu halten.

Wenn man, zwecks Reaktionsbeschleunigung, zur Temperaturerhöhung greift, stossst man auf eine neue Schwierigkeit; bei einer hohen Temperatur verdampfen das Lösungsmittel und das im Pulver enthaltene Wasser, die Zerfallreaktion muss also eine andere sein, wie bei normaler Temperatur; die Zusammensetzung der Zerfallprodukte ist auch wahrscheinlich eine andere. Es ist eigentlich unzulässig, auf Grund von Versuchen, welche bei einer hohen Temperatur vorgenommen wurden, auf die Stabilität unter normalen Verhältnissen zu schliessen. Der beste Beweis dafür ist der Umstand, dass die Versuche nach verschiedenen Prüfungsmethoden vorgenommen, oft keine übereinstimmende Resultate liefern. Auch kennt man Fälle, wo ein "stabil" gefundenes Pulver augenscheinlich ohne Ursache plötzlich explodierte... Bei den meisten Untersuchungsverfahren (ausser den Gewichtsverlust- und manometrischen Methoden) werden die entbandenen nitrosen Gase qualitativ entdeckt oder quantitativ bestimmt. Es ist fraglich, ob man in dieser Weise die chemische Beständigkeit und die Zerfallsgeschwindigkeit studieren kann. Die Zersetzungprodukte bestehen doch nicht nur aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$ , sondern, ausser denselben, aus  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Wasser, Ameisensäure, Oxalsäure, Oxybrenztraubensaure usw.<sup>(1)}</sup> Z. B., in den Seeminen, welche hermethisch geschlossen 7 oder 8 Jahren lagen, hat man folgende Gase gefunden:<sup>(2)</sup>

$\text{O}_2$	0.3%	$\text{H}_2$	6.5%
$\text{CO}_2$	2.1	$\text{N}_2\text{O}$	1.5
$\text{CH}_4$	0.5	$\text{N}_2$	88.9

Man darf also mit Sicherheit annehmen, dass bei verschiedenen Temperaturen die autokatalytische Reaktion verschieden verläuft und dass das Auffangen der nitrose Gasen beim weitem nicht, genügt um in das Wesen dieser Reaktion einen klaren Einblick zu bekommen und um die chemische Beständigkeit mit einiger Sicherheit bestimmen zu können. Es ist bemerkenswert, dass die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete sich hauptsächlich mit Gewichtsverlustmethoden beschäftigen. Der Vorteil dieser Methoden besteht in dem Umstände, dass hierbei sämtliche Zerfallprodukte angezeigt werden; zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit eignet sich

(1) Brunswig, "Das Rauchlose Pulver", 1926, S. 353.

(2) Vieille, Mémorial des Poudres et Salpetres, 15 (1910), 63.

das Verfahren jedenfalls besser, als die übliche Bestimmung eines einzelnen Gases, wie  $\text{NO}_2$ . Das andere Übel—die hohe Versuchstemperatur—bleibt vorläufig bestehen.

Die Arbeit von v. Meerscheidt-Hüllessem hatte zum Zwecke die Konstruktion eines Apparates, welcher erlaubt hätte das Gewichtsverlust des Pulvers bequem zu beobachten<sup>(1)</sup>. Die Versuche wurden bei  $115^\circ$ , 8 Stunden täglich vorgenommen und dauerten 8 Tage. Es lassen sich zugleich 37 Muster untersuchen. Der Apparat soll bequem, gefahrlos, ökonomisch und genau arbeiten.

Eine andere vor Kurzem erschienene Abhandlung<sup>(2)</sup> befasst sich mit derselben Methode und bietet ebenfalls prinzipiell nichts neues an. Die Versuche werden bei etwa  $110^\circ$  vorgenommen und dauern 72 Stunden (9 Tage). Vor dem eigentlichen Versuch werden die Pulvermuster 8 Stunden in offenen Gläsern erhitzt (die Temperatur ist nicht angegeben) um die Reste des Lösungsmittel zu entfernen. Da dabei auch teilweise die Zerfallprodukte entweichen, kann man nicht, streng genommen, die Versuche als quantitativ bezeichnen. Im besten Falle können sie zu Ermittlung der Vergleichswerte dienen.

Zur Messung der Zerfallgeschwindigkeit bei normaler Temperatur (bis etwa  $50^\circ$ ), auf die es gerade ankommt, können die bereits besprochenen Methoden nicht angewendet werden. Einen anderen Weg zur Aufklärung dieser Frage versuchen Ryan und Lantz<sup>(3)</sup> zu finden, indem sie bestrebt sind, den Temperaturkoeffizienten der Zerfallreaktion zu ermitteln. Der Gedanke ist sehr interessant und wird möglicherweise in Zukunft (die Arbeit wird fortgesetzt) fruchtbringend sein; vorläufig scheint es noch bedenklich, die Versuche als eine Stabilitätsprobe "temperature coefficient test" wird sie von den Verfassern genannt zu betrachten. In einen besonders konstruierten Apparat wurde Luft durch die erhitzten Nitrozelluloseproben durchgeschickt und das von dem Luftstrom während einer bestimmten Zeit mitgenommene Stickstoffdioxid von einer KI-Lösung wurde absorbiert. Das ausgeschiedene Jod wurde elektrometrisch bestimmt. Die Versuche wurden bei drei Temperaturen— $99.5\text{-}100^\circ$ ,  $116\text{-}118^\circ$  und  $136\text{-}140^\circ$ —vorgenommen. Die Versuchsdauer beträgt 2 bis 3 Stunden bei der höchsten und etwa 24 Stunden bei der niedrigsten Temperatur. Die lange Versuchsdauer im letzten Falle wird auch die Zeit—20 Stunden—, welche nötig ist, um eine gleichförmige Entwicklungsgeschwindigkeit von  $\text{NO}_2$  zu erhalten, verursacht. Für die  $100^\circ$ -Versuche braucht man nur 2 Stunden zu warten. Die Titrationen bei  $100^\circ$ -Versuchen wurden nach 4 Stunden, bei  $140^\circ$  nach 30 Minuten vorgenommen.

(1) *Z. ges. Schiess- Sprengstoffw.*, 21 (1926), 137.

(2) Simon Thomas, *Z. angew. Chem.*, 40 (1927), 991.

(3) *Ind. Eng. Chem.*, 20 (1928), 40.

Man kann diese Methodik nicht als einwandfrei bezeichnen. Der Temperaturbereich (99.5-140°) ist nicht zweckmässig gewählt worden, da zwischen 135° und 140° die Reaktionsgeschwindigkeit-Temperaturkurve einen scharfen Knick aufweist<sup>(1)</sup>, was auf eine plötzliche Änderung des Reaktionsverlaufes hindeutet. In der Tat fand Sapochnikoff, dass die Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit mit der Temperatur—for eine unlösliche Nitrozellulose mit 13.4% Stickstoff—durch die Formel

$$\frac{V}{t} = A + BT$$

ausgedrückt wird, wo  $V$  die Vergrösserung des Volumens der Zerfallgase in der Zeiteinheit  $t$ , und  $T$  die jeweilige Temperatur bedeutet.  $A$  und  $B$  sind Konstanten. Zwischen 120° und 135° betragen die respektiven Werte von  $A$  und  $B$  -2.22 und +0.0092, zwischen 135° und 150° -64.22 und +0.48. Wir können also annehmen, dass in der Nähe von 135° eine plötzliche Änderung des Reaktionverlaufes eintritt.

Ryan und Lantz geben keine Definition für-und berechnen nicht den Temperaturkoeffizienten. Wenn wir die Reaktionsbeschleunigung auf Grund der Versuche von Ryan und Lantz nach der Formel

$$\frac{G_1 : G_2}{T_1 - T_2} = K$$

berechnen, wo  $G_1$  und  $G_2$  die Menge von den entwickelten nitrosen Gasen (ausgedrückt in mg. von Stickstoff pro Stunde pro 1 gr. Nitrocellulose) bei den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  bedeuten, erhalten wir die folgende Werte, (siehe Tafel).

Es fällt auf, dass in einigen Fällen die Grösse  $K$  mit der Temperaturerhöhung sinkt; d. h. dass die Reaktion, statt einer Beschleunigung, eine Verlangsamung erleidet. Für eine autokatalytische Reaktion und für bei nahezu gleichen Temperaturbereichen, kann dies nicht stimmen. Vielmehr weist diese Diskrepanz auf einen Fehler der Versuchsmethodik hin. Vor allem müsste bewiesen werden, dass die Menge der entwickelten nitrosen Gase wirklich ein Mass für die Geschwindigkeit der Zerfallreaktion darstellt. Da die Zerfallprodukte aus mehreren anderen Verbindungen bestehen, und da die Zusammensetzung der Zerfallprodukte sich mit der Temperatur ändert, lässt sich auf diesem Wege die Reaktionsgeschwindigkeit kaum, oder nur qualitativ, verfolgen. Andererseits lassen uns die hohe Versuchstemperatur und das Durchsaugen der Luft, welches die Zerfallgase wegnimmt und infolgedessen höchstwahrscheinlich den Reaktionsverlauf ändert, keine bestimmten Schlüsse auf die wirkliche Stabilität des Pulvers ziehen.

---

(1) Sapochnikoff, *Mem. Poudr. Salp.* 14 (1906-1907), 42.

Stickstoffgehalt in dem Muster.	G	T(°C)	K
13.26%	0.61	138	0.37
	0.11	123.2	0.81
	0.0057	99.5	
13.22	0.87	139.2	0.78
	0.050	117.0	0.57
	0.0048	99.5	
13.10	0.74	137.8	0.67
	0.059	118.2	0.59
	0.0054	99.5	
12.86	0.53	136.0	0.56
	0.055	118.7	0.59
	0.0048	99.5	
13.01	0.61	136.0	0.42
	0.118	123.6	0.91
	0.0054	99.5	
13.19	0.71	137.5	0.82
	0.042	117.0	0.58
	0.0041	99.5	
12.13	0.67	137.6	0.79
	0.041	117.0	0.57
	0.0041	99.5	
13.07	0.86	138.7	0.75
	0.051	116.2	0.58
	0.0052	99.3	
13.20	0.85	138.6	0.82
	0.046	116.0	0.56
	0.0048	99.0	
13.25	0.83	138.5	0.71
	0.055	117.2	0.52
	0.0060	99.5	

Eine neue Methode zur Bestimmung des Säuregehaltes des Pulvers schlägt Nie. L. Hansen<sup>(1)</sup> vor. Er begnügt sich nicht mit der Bestimmung der Nitrosäuren, sondern verfolgt das Anreichern an sämtlichen Säuren, welche durch die Zersetzung des Pulvers entstehen. Es wird nämlich die Wasserstoffionenkonzentration im Wasser, mit welchen die zuvor erhitzte Pulverprobe ausgeschüttelt wurde, gemessen. Da diese Messungen elektrometrisch, unter Anwendung von einer Chinhydronelektrode mit grosser Genauigkeit gemacht werden können, so erlaubt die Methode auch kleine Änderungen des Säuregehaltes zu verfolgen. Die Versuche wurden mit Pulverproben, welche bei 90.5°, 110° und 120° erhitzt worden sind, ausgeführt. Wenn die Versuche auf niedere Temperaturen ausgedehnt werden und somit der Temperaturkoeffizient der Zerfallreaktion einwandfrei bestimmt wird, so wird man ein Mittel erhalten, um ein zuverlässiges Urteil über die Stabilität des Pulvers abzugeben. Vorläufig sind wir noch nicht so weit. Das Interesse aber welches man dieser Frage widmet, bürgt dafür, dass die Lösung des Problems nicht lange auf sich warten lassen wird.

Mandschurisches Arsenal, Mukden, China.

(1) Cit. nach L. Metz, *Z. ges. Schieß- Sprengstoffw.*, 21 (1926), 186.