

**208. W. Will: Über »Glycerin-nitrate«.**

[Mitteilung aus der Zentralstelle für Wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neu-Babelsberg bei Berlin.]

(Eingeg. am 1. April 1908; vorgetr. in der Sitzung vom 24. Februar 1908.)

Von den Säureestern des Glycerins hat, wenn man von den Fetten absieht, nur das sogenannte Nitroglycerin, der 3 Salpetersäurereste enthaltende neutrale Salpetersäureester des Glycerins, technische Bedeutung erlangt. Seit Anfang der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, nachdem Nobel eine in der Sprengtechnik brauchbare Methode zur Auslösung der Sprengkraft gefunden hatte, hat sich die Anwendung dieser Verbindung in der Sprengstoffindustrie derart entwickelt, daß heute Millionen von Kilogrammen jährlich gefertigt werden und das Nitroglycerin zweifellos den wichtigsten aller Sprengstoffkomponenten darstellt.

Schon seit Berthelots allbekanntem Arbeiten aus dem Jahre 1854 wissen wir, daß das Glycerin ein dreiwertiger Alkohol ist, und daß das Nitroglycerin, wie die Fettsubstanzen, neutrale Ester dieses Alkohols sind. Seit jener Zeit auch wissen die Chemiker, daß neben den Glycerinestern mit 3 Säureradikalen solche mit 2 und 1 Säureradikal existenzfähig sind, und es erscheint auffallend, daß trotz des Umfangs der Nitroglycerinindustrie, und obgleich sich so viele Chemiker mit der Herstellung des Nitroglycerins und den Bedingungen seiner Bildung beschäftigen, über die nächsten Verwandten dieses Sprengstoffs, die an Salpetersäure ärmeren Glycerinnitrate, so wenig bekannt geworden ist. Dies ist um so bemerkenswerter, als ja unsere chemischen Kenntnisse schon seit längerer Zeit uns nicht nur lehren, daß solche niederen Nitrate herstellbar sein müssen, sondern auch Anhaltspunkte über den bei der Darstellung einzuschlagenden Weg liefern, ja einen Teil der Eigenschaften dieser Verbindungen aus Analogieschlüssen zu folgern erlauben, wie z. B., daß sie wasserlösliche Körper darstellen, daß das Dinitroglycerin noch sprengkräftig ist und anderes.

In der älteren Literatur finden sich über diesen Gegenstand nur sehr dürftige Mitteilungen. Ich erinnere zunächst an die Untersuchungen von General Hess, der aus den Werten, die er für den Stickstoffgehalt von aus Dynamiten extrahiertem Nitroglycerin fand, auf die Gegenwart der niederen Nitrate schloß. Die Angelegenheit hat durch die Kritik der von ihm angewandten Methode<sup>1)</sup> volle Erledigung

<sup>1)</sup> Vergl. Sauer und Ador, diese Berichte **10**, 1982 [1877].

nicht gefunden<sup>1)</sup>. Immerhin dürfte heute kein Zweifel sein, daß das fabrikmäßig hergestellte Nitroglycerin annähernd reines Trinitrat darstellt. Es wäre denkbar, daß die analytischen Resultate von Hess beeinflußt wurden durch Zusätze, welche dem Trinitrat bei Fertigung der Dynamite gemacht wurden, aus welchen er das Sprengöl isolierte.

Es findet sich ferner eine Angabe von Liecke<sup>2)</sup>, nach welcher er das Dinitroglycerin als eine ölige Abscheidung erhalten haben will, wenn er ein Volumen reines Glycerin bei 0° unter mäßigem Umrühren in ein Gemenge von einem Vol. Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) und von 2 Vol. konzentrierter Schwefelsäure eintropfen ließ und das Ganze mit Wasser versetzte.

Die von Liecke gewählte Nitriersäure erscheint zur Bildung des Dinitroglycerins nicht ungeeignet, doch kann die Abscheidung reines Dinitroglycerin nicht gewesen sein, sondern muß wohl noch aus einem trinitroglycerinhaltigen Produkt bestanden haben, da das Dinitrat in der Mischsäure leicht löslich ist. Nähere Angaben über die Abscheidung der reinen Substanz finden sich bei Liecke nicht.

Weiter wird in dem D. R.-P. 58957 vom 17. August 1890 von A. Wohl auf die Wasserlöslichkeit und die Hygroskopizität von Mono- und Dinitroglycerin hingewiesen und die Verwendungsfähigkeit als Zusatz zu Nitroglycerinsprengstoffen zum Zweck der Verminderung der Gefrierbarkeit erörtert. Wohl kommt zu dem Schluß, daß diese Glycerinnitrate, weil wasserlöslich und schwer darstellbar, hierfür wenig geeignet seien.

Näheres über Mittel und Wege, das Dinitroglycerin zu isolieren und rein darzustellen, findet sich erst in Veröffentlichungen aus dem Jahre 1903. Die in neuerer Zeit immer mehr in den Vordergrund tretende Aufgabe, das Gefrieren der Dynamite im Winter zu verhindern, hat vor einigen Jahren zu einer intensiveren Beschäftigung mit der Frage geführt, von welchen Bedingungen das krystallinische Erstarren des Nitroglycerins abhängt, und welche Mittel geeignet sind, seine Gefrierfähigkeit herabzumindern. Es muß da auf die zusammenfassende Arbeit von Sig. Nauckhoff<sup>3)</sup> hingewiesen werden, welcher ausführt, inwiefern das Unterkaltungsphänomen und damit im Zusammenhang die Viscosität von großer Bedeutung sind, ferner auf die Tatsache, daß die Versuche, auf Grund des Gesetzes der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für technische Zwecke die Gefrierbarkeit des Nitroglycerins zu vermindern, wenig förderlich erscheinen.

<sup>1)</sup> Vergl. Hess, diese Berichte 11, 192 [1878].

<sup>2)</sup> Mitteil. d. Hannov. Gewerbe-Ver. 1865, 214.

<sup>3)</sup> Beiträge zur Kenntnis des Nitroglycerins und der nitroglycerinhaltigen Sprengstoffe, Ztschr. für angew. Chem. 18, Heft 1 u. 2.

Auch die Arbeit von Kast<sup>1)</sup> (zuerst vorgetragen auf dem 6. Internationalen Kongreß in Rom), die die Existenz der allotropen Form des Nitroglycerins kennen lehrte und damit Aufklärung über die Ursache der widersprechenden Angaben über die Gefrier-temperatur des Sprengöls brachte, verdient hier genannt zu werden.

Als wirksames Mittel zur Verminderung der Gefrierfähigkeit von Nitroglycerinsprengstoffen bleibt noch Zusatz erheblicherer Mengen von geeigneten Stoffen, welche zweckmäßig selbst sprengkräftig sein müssen, damit nicht die Sprengkraft unzulässig herabgemindert wird. Diesem Programm entsprechend sind eine Reihe dem Nitroglycerin nahe verwandter, selbst noch sprengkräftiger neutraler Verbindungen als Zusatz zum Sprengöl in Vorschlag gebracht worden, so das Monochlor-dinitro-glycerin, das Tetranitro-diglycerin u. a.

Im Verfolg der Lösung dieser Aufgabe sind auch die Versuche zur Isolierung des Dinitroglycerins wieder aufgenommen worden, also nicht nur im Hinblick auf rein wissenschaftliche Erfolge, sondern auch mit Rücksicht auf dieses technische Problem.

Die erste Publikation über diesen Gegenstand stammt von Mikolajczak<sup>2)</sup>, welcher in einem Aufsatz: »Neue Sprengstoffe« über Versuche berichtet, für deren Resultate schon im Jahre 1903 Patentschutz nachgesucht worden ist<sup>3)</sup>. Wir haben uns in der Zentralstelle für Wissenschaftlich-technische Untersuchungen mit diesem Gegenstand seit dem Jahre 1903 beschäftigt, und auch wir haben auf verschiedene Verfahren zur Herstellung von Dinitroglycerin Anfang des Jahres 1904 Patentschutz nachgesucht<sup>4)</sup>.

In der Patent-Anmeldung von Mikolajczak wird zur Herstellung von Dinitroglycerin das folgende Verfahren angegeben:

10 Gewichtsteilen Glycerin vom spez. Gewicht 1.262 werden unter Abkühlung 33 Gewichtsteile Salpetersäure, spez. Gewicht 1.50, zugemischt, indem man die Salpetersäure in das Glycerin langsam unter umrührender Bewegung einfließen läßt. Das hauptsächlich Mononitroglycerin enthaltende Gemisch läßt man nun einige Zeit, eventuell bis zu mehreren Stunden stehen, wobei sich das Mononitroglycerin in Dinitroglycerin umwandelt. Die Temperatur ist so zu halten, daß eine Oxydation bezw. Entwicklung rotbrauner Dämpfe vermieden wird. Die ganze Masse wird dann mit 10 Gewichtsteilen kaltem Wasser verdünnt und die Salpetersäure durch geeignete Mittel neutralisiert, bis die Lauge, z. B. bei der Anwendung von kohlen-saurem Kalk, ein spez. Gewicht von 1.58 hat. Das Dinitroglycerin steigt darin auf, läßt sich gut abcheiden, reinigen und trocknen.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1, 225.

<sup>2)</sup> Vergl. Ztschr. Glückauf 1904, 629.

<sup>3)</sup> Pat.-Anm. Kl. 78 c M. 25 176 vom 15. 8. 1903.

<sup>4)</sup> D. R.-P. 181385 und 175751.

Bei Nachprüfung des Verfahrens haben wir gefunden, daß diese Art der Nitrierung durch Eintropfenlassen von Salpetersäure in Glycerin großer Vorsicht bedarf, da sie leicht zu einem Abbrennen des Nitrierpostens führen kann, selbst dann noch, wenn man die Nitrierung bei einer unter  $0^{\circ}$  liegenden Temperatur vorgenommen hat. Sicherer verläuft nach diesseitigen Erfahrungen die erstrebte Reaktion, wenn man umgekehrt verfährt, das heißt, das Glycerin in die Salpetersäure tropfen läßt. Nach Beendigung der Nitrierung wird das Reaktionsgemisch sofort auf eine möglichst beschränkte Menge Wasser oder Eis gegossen und mit gepulvertem Marmor neutralisiert. Es scheidet sich dann der größte Teil des gebildeten Dinitroglycerins glatt als oben aufschwimmende Ölschicht ab.

Von Bedeutung für eine direkte Abscheidung des Dinitroglycerins nach diesem Verfahren ist eine nicht zu weitgehende Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Wasser. Wendet man mehr Wasser zum Verdünnen an als Mikolajczak vorschreibt, so bleibt alles Dinitroglycerin auch nach der Absättigung der Säure gelöst. Das auf dem vorgeschriebenen Wege abgeschiedene Dinitroglycerin ist stets mit mehr oder weniger erheblichen Mengen von Trinitroglycerin verunreinigt.

Nach dem geschilderten Verfahren wird die Nitrierung also ohne Schwefelsäure durchgeführt. Nach unseren Versuchen<sup>1)</sup> läßt sich das Dinitroglycerin auch mit einer Mischsäure darstellen, wenn man zur Nitrierung von 100 g Glycerin 500 g einer Nitriersäure verwendet, welche in 100 Teilen 9 Teile Wasser, sowie Schwefelsäure und Salpetersäure im Verhältnis von 3 zu 1 enthält. Man läßt das Glycerin in die mit Eis gekühlte und durch Lufrührung in Bewegung gehaltene Nitriersäure eintropfen, wobei Temperaturerhöhungen über  $20^{\circ}$  zu vermeiden sind. Nachdem man noch 10 Minuten lang das Rühren zweckmäßig mit einem Luftstrom fortgesetzt hat, gießt man das Reaktionsprodukt in die 10-fache Menge Wasser, trennt von geringen Mengen des sich ölig abscheidenden Trinitroglycerins und schüttelt die Säurelösung mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit einer 5-prozentigen Sodalösung neutralisiert und der Äther nach Abtrennung von der Sodalösung destilliert. Das zurückbleibende Dinitroglycerin wird mit wenig Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Es hat sich weiter gezeigt, daß man auf bequeme Weise auch aus dem Trinitroglycerin das Dinitroglycerin herstellen kann, indem man das Trinitroglycerin in Schwefelsäure löst und diese Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich das Trinitrat fast völlig in Di-

---

<sup>1)</sup> Vergl. Pat. Nr. 181385 IV 78/c, 175751 IV 78/c, Anm. 12955 IV 78/c.

nitroglycerin umwandelt. Das Dinitroglycerin wird mit Äther isoliert oder in anderweit geeigneter Weise abgeschieden.

Die Ausbeuten an Dinitroglycerin werden bei dem Verfahren von Mikolajczak als der Theorie entsprechende angegeben; wir haben bei zahlreichen Versuchen im Durchschnitt 65 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Bei der Ätherextraktionsmethode wurden durchschnittlich aus 100 g Glycerin 70—80 g also etwa 45 % reines Dinitroglycerin gewonnen.

Über die Eigenschaften des Dinitroglycerins hat Mikolajczak in seiner Abhandlung im »Glückauf« 1904 Näheres berichtet.

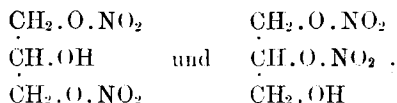
Die Resultate, die wir erhalten haben, decken sich in einigen wesentlichen Punkten nicht mit den in dieser Publikation gemachten Angaben. Wir wollen daher unsere Erfahrungen im Folgenden etwas ausführlicher mitteilen.

Das Dinitrat des Glycerins wurde zunächst in Form eines farblosen oder schwach gelblichen Öles erhalten, das ein spezifisches Gewicht von 1,47 bei 15° ergab und erst bei Temperaturen unterhalb — 30° zu einer glasigen Masse erstarrte. Es gelang, das Produkt bei einem Druck von 15 mm bei etwa 146° ohne erhebliche Zersetzung zu destillieren, eine Operation, die natürlich nur unter Vorsichtsmaßregeln geschehen darf. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Öl etwas flüchtig und zeigt die gewöhnliche Wirkung des Nitroglycerins auf die Kopfnerven; es schmeckt brennend und ist anscheinend ebenso giftig, wie das Trinitrat. Wie schon erwähnt, ist, entsprechend den theoretischen Voraussetzungen, das Dinitroglycerin sehr viel wasserlöslicher als Trinitroglycerin. Die Löslichkeit wurde gefunden in Wasser bei 15° zu etwa 8 %, bei 50° zu etwa 10 %.

Verdünnte Schwefelsäure löst Dinitroglycerin in jedem Verhältnis, ebenso wie verdünnte Salpetersäure. In stärkerer Schwefelsäure (z. B. von 70 %) erleidet es ähnlich dem Trinitrat eine Abspaltung der Salpetersäurereste, indem es zu Mononitroglycerin und weiter zu Glycerin abgebaut wird. Eine solche Lösung, bei der das Dinitroglycerin völlig zersetzt war, ergab bei der Analyse 15 % Mononitroglycerin. Gegen organische Lösungsmittel verhält es sich ähnlich, wie das Trinitroglycerin; es ist löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, etwas weniger löslich als Trinitroglycerin in Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzin.

Das Dinitroglycerin ist im Gegensatz zum Trinitroglycerin hygroskopisch. Es nimmt an der Luft bis zu etwa 3 % Wasser auf. In trockenem Zustand zeigt es ein ganz ausgezeichnetes Gelatinierungsvermögen für Nitrocellulose, das aber sich vermindert bei dem Produkt, welches an der Luft Wasser aufgenommen hat.

Nach den heute herrschenden chemischen Vorstellungen ist die Existenz des Dinitrats des Glycerins in 2 ortsisomeren Formen zu erwarten, nämlich einer symmetrisch und einer unsymmetrisch nitrierten, entsprechend den nachstehenden chemischen Konstitutionsformeln:



Eine eingehendere Untersuchung des nach den verschiedenen vorbeschriebenen Darstellungsweisen des Dinitroglycerins resultierenden Öls hat nun in der Tat ergeben, daß dieses, gleichgiltig auf welchem Wege es gewonnen wurde, stets aus einer Mischung von 2 isomeren Dinitroglycerinen besteht.

Zur Trennung dieser Isomeren läßt sich ein sehr bemerkenswertes Verhalten auswerten, welches auch für die Frage der technischen Anwendung der Dinitrate des Glycerins von erheblichem Interesse ist.

Es ist schon hervorgehoben worden, daß die Untersuchung des hygroskopischen Verhaltens des Öls gelehrt hat, daß das Dinitroglycerin beim Lagern an der Luft etwa 3% Wasser aufzunehmen im Stande ist. Vermischt man nun das Dinitroglycerin in diesem feuchten Zustande mit Kieselgur<sup>1)</sup>, etwa im gleichen Mischungsverhältnis wie beim Dynamit, so beobachtet man, wenn man kleinere Proben dieses Gemenges Kältegraden aussetzt, die man mehrfach zwischen 0° und —20° wechseln läßt, nach einiger Zeit stets ein krystallinisches Festwerden. Bringt man nun Dinitroglycerin nach kurzer Luftlagerung mit auch nur Spuren dieser gefrorenen Mischung in Berührung, so krystallisieren selbst große Mengen desselben spontan unter Bildung großer, wasserheller, prismatischer Krystalle. Neben diesen Krystallen, die der ganzen Masse ein hartes Gefüge geben, bleiben dann noch geringere Mengen eines Öls übrig, das nach Trennung von den Krystallen durch Absaugen auf einer Nutsche trotz erneuter Impfung und Kühlung nicht mehr krystallisiert. Es hat sich bei näherer Untersuchung herausgestellt, daß in dem krystallisierenden Anteil das eine, in dem bisher nur ölförmig erhaltenen Anteil das andere der beiden chemisch isomeren Dinitroglycerinhydrate vorliegt. Wir bezeichnen der Kürze wegen im Folgenden das die Krystalle liefernde als Dinitroglycerin K, das flüssig bleibende als Dinitroglycerin F.

#### Dinitroglycerin K.

Die Krystalle, deren Menge in der Regel über zwei Drittel des Gesamtgewichts des Nitratgemenges betrug, ließen sich leicht rein erhalten. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwerer

<sup>1)</sup> Ein Verfahren, das zur Erleichterung der Krystallisation des Nitroglycerins erprobt ist, vergl. a. Hess, Mitt. d. Art. u. Gen.-Wesens, 1876.

auch in Benzol und lassen sich, zumal aus Benzol, leicht umkrystallisieren. In reinem Zustande schmelzen sie bei  $+26^{\circ}$ . Die Verbindung ist geruchlos, von brennendem Geschmack und siedet bei 15 mm Druck bei etwa  $145^{\circ}$  nicht ohne Zersetzung.

$3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_2) + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  3.19, N 14.89.

Gef. » 3.27, » 14.76, 14.87.

Die Zusammensetzung errechnet sich hieraus als die einer Verbindung, welche auf 3 Moleküle Glycerindinitrat 1 Molekül Wasser enthält:  $3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_2) + \text{H}_2\text{O}$ . Die Krystalle verlieren dieses Wasser, welches sie beim Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol, Äther und auch aus Benzol festhalten, leicht, wenn man sie über Schwefelsäure oder an der Luft bei etwa  $40^{\circ}$  trocknet. Beim Lagern an der Luft bei Temperaturen, wie sie im Freien oder selbst in geheizten Wohnräumen vorkommen, bildet sich stets aus dem wasserfreien Produkt rasch die wasserhaltige Form. Die Analyse des getrockneten Öls gab die für die Zusammensetzung des Dinitroglycerins errechneten Zahlen:

Gef. N 15.25. Ber. N 15.38.

Das Dinitroglycerin K im künstlich getrockneten, also wasserfreien Zustande ist ein Öl, dessen Überführung in den krystallisierten Zustand uns bis jetzt nicht gelungen ist. Es wird beim Abkühlen auf niedrigere Temperaturen sehr zähe, schließlich bei Temperaturen von  $-40^{\circ}$  fest, erweicht wieder bei etwa  $-30^{\circ}$ . Das spez. Gewicht ergab sich zu 1.47 ( $15^{\circ}$ ). Das Öl destilliert (s. o.) wie die wasserhaltige Verbindung bei  $146-148^{\circ}$  (15 mm) unter geringer Zersetzung.

Bezüglich der Stoßempfindlichkeit steht es dem Trinitroglycerin recht nahe. Die Fallhammerversuche, vergleichsweise ausgeführt mit dem trocknen Öl und trockenem Trinitroglycerin, ergaben Fallhöhen von:

Dinitroglycerin K, trocken,	7—10 cm	}	(2-Kilo-Fallgewicht),
Trinitroglycerin	4 cm.		

Auf dem Platinblech erhitzt, detoniert es heftig. Es ist also das trockne Dinitroglycerin K eine Substanz, welche nur mit Vorsicht gehandhabt werden muß.

Die Empfindlichkeit gegen Stoß und Schlag verliert das Dinitroglycerin K größtenteils, wenn es durch kurzes Verweilen an der Luft oder durch Zugabe der berechneten Menge Wasser in das krystallisierbare, bei  $26^{\circ}$  schmelzende Hydrat übergeht. Das mit den Krystallen unter dem Fallhammer erzielte Resultat ist folgendes:

Dinitroglycerin (kryst.) (3.19 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) 90-100 cm (2-Kilo-Fallhammer).

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft auch das wasserhaltige Produkt nach dem Abdunsten des Wassers.

Es wurde schon erwähnt, daß das Gemenge des Dinitrats in trockenem Zustande Kollodiumwolle sowie Schießwolle gut gelatiniert.

Auch bei dem reinen Dinitroglycerin K bestätigt sich diese Beobachtung. Auch hier ist die Gelatinierfähigkeit des Hydrats geringer, wie die des wasserfreien Produkts.

Im Hinblick auf das technische Bedürfnis nach guten Gelatinierungsmitteln für Nitrocellulose schien es uns erwünscht, aus dem Dinitroglycerin Verbindungen mit weiteren Säureradikalen, also neutrale Ester darzustellen. Einige von diesen Verbindungen erwiesen sich, abgesehen von ihrer Fähigkeit, Nitrocellulose mehr oder weniger gut zu gelatinieren, als vorzügliche Mittel, die Di- und auch die Monosalpetersäureester des Glycerins (siehe weiter unten) weiterhin zu charakterisieren, da sie sich leicht reinigen ließen, gut krystallisierten und bei scharfem Schmelzpunkt leicht zu identifizieren waren.

Besonders günstig verhielten sich der Benzoyl- und der *p*-Nitrobenzoyl-ester des Dinitroglycerins K.

#### Benzoyl-ester des Dinitroglycerins K.

Das Dinitroglycerin K liefert bei der Behandlung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in wäßriger Lösung mit Alkali leicht ein krystallisiertes Produkt, welches bei 67° schmilzt. Die Analyse zeigt, daß, wie zu erwarten war, ein Benzoylrest in das Molekül des Dinitroglycerins eingetreten ist.

Die Verbindung krystallisiert wasserfrei, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und aus Alkohol bequem umkrystallisierbar.

#### *p*-Nitrobenzoyl-ester des Dinitroglycerins K.

Noch leichter wie das Benzoylprodukt läßt sich das entsprechende *p*-Nitrobenzoylderivat infolge seines großen Krystallisiervermögens, wie vorbeschrieben, nach der vortrefflichen Methode von Schotten-Baumann isolieren. Man läßt das feste *p*-Nitrobenzoylchlorid, zweckmäßig in ätherischer Lösung, auf das in Wasser suspendierte Dinitrat unter Zusatz der berechneten Menge Natronlauge einwirken. Die im Äther gelöste Verbindung scheidet sich nach Verdampfen des Lösungsmittels in Krystallkrusten ab. In Aceton ist sie leicht löslich, ebenso in Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol. Aus letzterem krystallisiert sie in kleinen doppelseitigen Pyramiden, die bei 94° schmelzen.

Ester-Stickstoffgehalt <sup>1)</sup>	8.32 %	, ber.	8.46 %
Gesamt- »	<sup>2)</sup> 12.81 %	, »	12.69 %

<sup>1)</sup> Bestimmt nach der Methode von Schulze und Tiemann.

<sup>2)</sup> Bestimmt nach der Methode von Dumas.



Versuche zur Darstellung von Salzen des Dinitroglycerins sind in der Weise angestellt worden, daß man es auf organische und anorganische Verbindungen alkalischer Natur einwirken ließ, für sich oder auch in ätherischer Lösung, wobei man die Menge des Alkalis auf eine einbasische Säure berechnete. Es gelang aber bis jetzt bei diesen Versuchen nicht, ein einheitliches Produkt zu isolieren. Auch eine feste Verbindung mit Calciumnitrat, wie sie (s. u.) das Mononitroglycerin liefert, konnte nicht erhalten werden.

### Dinitroglycerin F.

Es ist oben schon hervorgehoben worden, daß neben dem krystallisierbaren Dinitroglycerinhydrat sich stets ein Öl findet, welches durch Absaugen der Krystallmasse von dieser getrennt wurde, nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und sich als ein dem krystallisierten Produkt chemisch isomerer Körper erwies.

Die Substanz verlor, wie die krystallisierte Verbindung, im Exsiccator über Schwefelsäure oder bei 40° etwa 3% Wasser. Das dann zurückbleibende Öl wurde, nachdem es durch Auflösen in warmem Wasser und erneutes Ausäthern von etwa vorhandenen Spuren von Trinitroglycerin, Mononitroglycerin und Glycerin befreit war, analysiert und ergab Zahlen, welche zeigen, daß auch hier eine Verbindung von der Zusammensetzung des Dinitroglycerins vorliegt.

Ber. N 15.38. Gef. N 15.12, 15.19.

In einer ganzen Reihe von Eigenschaften, wie Geruch, Geschmack, Löslichkeit, Siedepunkt, verhält sich sowohl das wasserhaltige, wie das trockne Produkt durchaus wie das Dinitroglycerin K in dem entsprechenden Zustand. Auch in Empfindlichkeit gegen Stoß und Schlag erweist es sich analog. Das trockne Dinitroglycerin F ist ebenfalls noch sehr empfindlich gegen Stoß und Schlag und daher gefährlich, ähnlich wie das Trinitroglycerin, das wasserhaltige dagegen ist wenig empfindlich.

### Fallhammerversuche (2-Kilo-Fallgewicht).

Dinitroglycerin trocken	detonierte bei 4—10 cm Fallhöhe.
» feucht (etwa 3% H <sub>2</sub> O)	» » 40 cm » .

Wir haben auch hier versucht, die Verbindung durch Überführung in Derivate von gut unterscheidbaren physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren. Der Benzoyl- und der Acetylcster erwiesen sich als Verbindungen, die nicht zum Krystallisieren zu bringen, schwer zu reinigen und wenig geeignet waren zur Charakterisierung, weshalb sie bis jetzt nicht näher untersucht wurden. Da-

gegen besitzt der *p*-Nitrobenzoyl-ester auch dieses Dinitroglycerins, der sich leicht, wie oben beim Dinitroglycerin K beschrieben, darstellen und isolieren läßt, bessere Eigenschaften. Man erhält ihn zunächst als gelbliche, ölige Masse, die nach einigem Stehen unter Wasser krystallinisch erhärtet. Zum Unterschied von der entsprechenden, oben beschriebenen, isomeren Verbindung lösen sich die Krystalle leicht in heißem Alkohol und scheiden sich aus diesem in schönen, gelblichen Blättchen rhombischer Form wieder ab. Schmp. 81°.

Esterstickstoff: Ber. 8.45. Gef. 8.37.

Gesamstickstoff: » 12.90. » 12.69.

Der Ester läßt sich gut zum Nachweis des Dinitroglycerins F auch in Mischungen mit Dinitroglycerin K verwerten, da der Schmelzpunkt und die Löslichkeit, wie erwähnt, nicht unwesentlich von der entsprechenden Verbindung des letzteren abweichen. Es gelang mit Hilfe der Benzoyl- und Nitrobenzoyl-ester, annähernd die Mengen zu bestimmen, in welchen sich bei verschiedenen Konzentrationen resp. Temperaturen die beiden isomeren Dinitroglycerine nebeneinander bilden.

Es ergab sich:

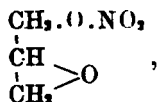
1. bei der Darstellung des Dinitroglycerins mit Salpeterschwefelsäure (Patent Nr. 181385) ein durchschnittlicher Gehalt von 70—75% an krystallisierbarem Dinitroglycerin;

2. bei der Darstellung des Dinitroglycerins mit Salpetersäure (Patentanmeldung M. 25176/78 c) ein durchschnittlicher Gehalt von 60—65% an Dinitroglycerin K. Ein geringerer Gehalt des letzteren in Rohdinitraten wurde niemals beobachtet.

Es mag schließlich noch erwähnt werden, wenn es auch selbstverständlich erscheinen sollte, daß man aus beiden Dinitroglycerinen durch Nitrierung glatt das Trinitroglycerin darstellen kann. Man erhielt in beiden Fällen ein Produkt, welches sofort rein war und den Schmelzpunkt der stabilen Modifikation des Trinitroglycerins zu 12.4° ergab. Irgend welche Unterschiede in dem physikalischen und chemischen Verhalten beider so gewonnenen Trinitroglycerine waren nicht auffindbar.

Anschließend dürfte es noch zweckmäßig sein, hier zu bemerken, daß beide Dinitroglycerine sich gegen chemische Reagenzien auch sonst verhalten, wie es von solchen Salpetersäureestern zu erwarten stand. Sie werden leicht durch Säuren unter Abspaltung von Salpetersäure und teilweiser Weiteroxydation zersetzt. Alkali verseift. Dabei kann analog der Entstehung des Epichlorhydrins aus Dichlorhydrin eine Salpetersäure-Abspaltung eintreten, die zur Bildung eines

Nitroglycids führt. Beide Dinitroglycerine lieferten dabei dasselbe Mononitro-glycid.



das zuerst nach einer Privatmitteilung der Dynamit-Aktiengesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg in ihrem Fabriklaboratorium in Krümmel a. E. aufgefunden wurde, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1.332 bei 20°, die bei 174° unter teilweiser Zersetzung siedet.

#### Mononitroglycerin.

Auch ein Mononitroglycerin will schon Liecke 1865 durch direkte Nitrierung des Glycerins gewonnen haben, aber die diesbezüglich von ihm gemachte Angabe ist zu unvollständig, um nachgeprüft werden zu können. Er will die Verbindung als gelbliches Öl gewonnen haben, indem er 100 g Glycerin in 200 g Salpetersäure von 1.3 spez. Gewicht eintropfte und unter Abkühlung Schwefelsäure zufließen ließ. Eine Abscheidung von Mononitroglycerin ist aber wegen der großen Löslichkeit der Verbindung in Salpeterschwefelsäure bei jeglicher Konzentration ausgeschlossen. Hanriot<sup>1)</sup> hat ein Mononitroglycerin schon im Jahre 1879 dargestellt. Er hat es durch Ein-

wirkung verdünnter Salpetersäure auf Glycid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} > \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$ , erhalten und

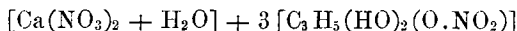
beschreibt es als eine in Wasser leicht, in Äther schwer lösliche Flüssigkeit, welche durch Schlag nicht mehr explodiert.

Inzwischen sind aber auch die Versuche, das Mononitroglycerin direkt aus Glycerin durch Nitrierung zu erhalten, wieder aufgenommen worden. Wir haben schon im Jahr 1903 in der Zentralstelle für Wissenschaftlich-technische Untersuchungen das Mononitroglycerin hergestellt, indem wir die neutralisierten Mutterlaugen, welche nach dem Ausschütteln des Dinitroglycerins aus der Säure zurückbleiben, eindampften, und aus den derart konzentrierten Laugen das Mononitroglycerin mit Äther ausschüttelten.

Ein Krystallisieren des öligen Produkts gelang damals nicht, wohl infolge von geringen Verunreinigungen, die wegen der außerordentlich großen Löslichkeit des Mononitroglycerins in fast allen Solvenzien nur schwer völlig entfernt werden konnten.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. phys. [5], 17, 118.

Dem Anmelder des Patents<sup>1)</sup> auf Darstellung von Dinitroglycerin mittels Salpetersäure, A. Mikolajczak, ist nach einer Privatmitteilung eine Darstellung des krystallisierten Mononitroglycerins auf folgendem Wege gelungen. Er beobachtete, daß bei der nach beendeter Nitrierung erfolgten Absättigung der Salpetersäure mit Calciumcarbonat sich ein krystallinischer Schaum absetzte, den er als ein Doppelsalz von Mononitroglycerin mit Calciumnitrat erkannte, und für welches er die Zusammensetzung

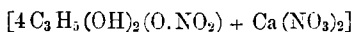


ermittelte. Durch Zerlegung dieser Verbindung mit Kaliumsulfat gelangte er zu einem Mononitrat des Glycerins von krystallinischer Struktur und dem Schmp. 53—54°.

Nachdem hier die Tatsache, daß Mikolajczak das Mononitrat krystallisiert erhalten habe, ohne Angabe des von ihm dabei benutzten Weges zur Kenntnis gekommen war, haben wir im März 1907 das Mononitroglycerin auf anderem Wege in Krystallen gewonnen. In gleicher Weise wie oben bei Erörterung der Versuche mit dem Dinitrat geschildert wurde, verarbeiteten wir das durch Ausäthern aus den eingedampften Mutterlaugen von der Dinitroglycerin-Darstellung gewonnene Öl mit Kieselgur und brachten dieses Gemenge in eine Kältemischung, worin es nach kurzer Zeit beim Reiben mit dem Glasstab völlig erhärtete. Größere Mengen des Öles mit dieser erhärteten Masse in Berührung gebracht, erstarrten rasch zu festen, aus langen, prismatischen Krystallen bestehenden Massen, die, mehrfach aus wenig Wasser, Alkohol oder Äther umkrystallisiert, bei 58—59° schmolzen. Es gelingt, bei möglichst genauem Neutralisieren der großen Säuremengen, von vorn herein ein so reines Mononitroglycerin zu erhalten, daß dies nach einigem Stehen im Vakuumexsiccator ohne Impfung krystallisiert. Im Gegensatz zum Dinitrat K ist die Fähigkeit zu krystallisieren, nicht von dem Vorhandensein gebundenen Wassers abhängig. Die Analysen der Krystalle ergaben den für ein wasserfreies Mononitroglycerin stimmenden Stickstoffgehalt von 10.2%. Explosive Eigenschaften sind bei dem Mononitrat nicht mehr feststellbar, im allgemeinen nähert es sich in seinen Eigenschaften (Hygroskopicität, Viscosität, Flüchtigkeit) schon sehr dem Glycerin. In seinem Verhalten, z. B. auch in Bezug auf Bildung des Calciumnitrat-Doppelsalzes, erwies sich das hier dargestellte Mononitrat mit dem von Mikolajczak geschilderten als identisch. Bei dem Calciumnitrat-Doppelsalz, dessen Schmelzpunkt nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol zu 117° ermittelt wurde,

<sup>1)</sup> D. R.-P. Anm. M. 25176, Kl. 78c vom 15. 8. 1903.

konnte ein Wassergehalt, wie ihn Mikolajczak angibt, nicht nachgewiesen werden. Die Analysen sprechen vielmehr für folgende Zusammensetzung:



Ber: Ca 5.61, N 11.79.

Gef. » 5.85, 5.72, 5.75, » 11.75, 11.62, 11.80 (Dumas).

Die von Mikolajczak ermittelte Zusammensetzung würde erfordern:

Ca 6.75, N 11.80.

Vom Mononitroglycerin sind ebenso wie bei dem dinitrierten Glycerin 2 ortsisomere Formen denkbar. Die weitere Untersuchung der vorstehend beschriebenen Form (s. u.) hat ergeben, daß in ihr das am Endkohlenstoff haftende Hydroxyl durch den Salpetersäurerest ersetzt worden ist, ihr daher die Bezeichnung  $\alpha$ -Mononitroglycerin zukommt. Bei weiterer Nitrierung des reinen, bei 58° schmelzenden Esters erhält man neben Trinitroglycerin gleichzeitig beide vorbeschriebenen Dinitroglycerine. Die Nitrierung des  $\alpha$ -Mononitroglycerins verlief wie folgt:

20 g reinen, aus Wasser umkrystallisierten Mononitroglycerins wurden in 40 g gekühlter Salpetersäure (1.52 spez. Gew.) gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Calciumcarbonat neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde in warmem Wasser gelöst, wobei 3.8 g Trinitroglycerin ungelöst blieben. Aus der wäßrigen Lösung wurden durch Ausäthern 12.5 g Dinitroglycerin gewonnen, die, wie durch Benzoylierung festgestellt wurde, aus 7.9 g Dinitroglycerin K und 4.6 g Dinitroglycerin F bestanden.

Das  $\alpha$ -Mononitroglycerin wird, wie uns die Dynamit-Aktiengesellschaft vormals Alfred Nobel & Co., Hamburg, mitgeteilt hat und wir bestätigen konnten, auch erhalten, wenn man das Nitroglycid längere Zeit mit Wasser erhitzt. Das Glycid löst sich dabei allmählich auf und geht unter Aufspaltung seiner Sauerstoffbindung in Glycerinmononitrat vom Schmp. 58° über.

Das spezifische Gewicht des krystallisierten Mononitroglycerins wird von Mikolajczak zu 1.536 angegeben, wir ermittelten 1.40.

In gleicher Weise wie bei den Dinitroglycerinen erwiesen sich auch beim Mononitroglycerin einige gemischte neutrale Ester zur weiteren Charakterisierung des Mononitrats als wertvoll. Von diesen wurden dargestellt:

Der Diacetylcster, bei 18—20° schmelzende Krystalle, die unlöslich in Wasser sind und einen Stickstoffgehalt von 6.26 % (Theorie 6.33 %) aufweisen.

Der Dibenzoylcster, dargestellt durch Erhitzen von Mononitroglycerin mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung. Schmelzpunkt des farblosen, nadelförmig krystallisierten Produktes 68—69°.

Stickstoffgehalt: 4.16, Theorie: 4.06 %.

Der Di-*p*-nitrobenzoylcster. In gleicher Weise wie bei den entsprechenden Verbindungen des Dinitroglycerins dargestellt. Gelblich-weiße Krystalle, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Aceton und Chloroform. Schnmp. 139°.

Esterstickstoff . . . . . Gef. 3.20. Ber. 3.21.  
Gesamtstickstoff. . . . . » 9.72. » 9.66.

Bei der Darstellung dieses Produktes verblieb noch ein in Alkohol leicht löslicher, anfangs weicher Anteil, dessen Schmelzpunkt trotz mehrfachen Umkrystallisierens noch nicht konstant zu erhalten war. Es handelt sich vermutlich um das Gemenge der beiden Mononitrobenzoylcster.

Bei der Anfarbeitung der Mutterlaugen des Mononitroglycerins durch wiederholtes Eindampfen und Waschen mit Äther, wobei stets noch etwas  $\alpha$ -Mononitrat abgeschieden wurde, blieb schließlich ein Rückstand, dessen nähere Untersuchung die Vermutung bestätigte, daß darin neben naturgemäß noch vorhandenen geringen Mengen von Dinitroglycerin, Glycerin und vermutlich ätherlöslichen Oxydationsprodukten des Glycerins, das zu erwartende zweite Isomere des  $\alpha$ -Mononitroglycerins, das

#### $\beta$ -Mononitroglycerin,

enthalten ist.

Zur Isolierung desselben wurde in der Weise verfahren, daß der Ätherextrakt des Krystallbreies verdampft wurde und der verbleibende zähflüssige, gelbliche Rückstand zur Entfernung des Dinitroglycerins in viel Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die wäßrige Lösung wurde sodann im Vakuum vom größten Teil des Wassers befreit und das Mononitroglycerin mit Äther extrahiert. Das Eindampfen und Ausziehen mit Äther wurde mehrfach wiederholt.

Vom Äther befreit, bildet die entwässerte Flüssigkeit ein Gemenge von  $\beta$ - und noch etwas  $\alpha$ -Mononitrat, welches letztere ( $\alpha$ ) noch durch Auskrystallisieren sich entfernen läßt.

Mit dem erprobten Mittel, die öligen Nitrate des Glycerins in Kieselgur aufzusaugen und so ihr Erstarren in der Kälte zu erleichtern, gelang es schließlich, die in der Hauptsache aus  $\beta$ -Mono-

nitrat bestehende Flüssigkeit zum Krystallisieren zu bringen. Die Krystalle zeigen zum Unterschied von den büschelartig geordneten Prismen des  $\alpha$ -Mononitrats unter dem Mikroskop baumartig verzweigte feine Blättchen. Sie sind farb- und geruchlos und erheblich leichter löslich in Äther und Wasser als das Isomere. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äther und schließlichem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten sie einen Schmelzpunkt von  $54^{\circ}$ . Im sonstigen Verhalten in physikalischer Beziehung ist das  $\beta$ -Nitrat dem Isomeren sehr ähnlich. Gleich diesem siedet es bei ca.  $155\text{--}160^{\circ}$  (15 mm).

Zum Unterschied vom  $\alpha$ -Nitrat geht das  $\beta$ -Nitrat keine Calciumnitrat-Doppelverbindung ein; dieser Umstand kann zur Entfernung von  $\alpha$ -Nitrat im  $\beta$ -Nitrat mit Erfolg verwertet werden. Zum Identitätsnachweis des  $\beta$ -Mononitroglycerins dient auch hier wieder der Dinitrobenzoyl ester, der auf dem oben geschilderten Wege dargestellt wird. Er bildete gelbliche Prismen, die schwer in siedendem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform sich lösten, leicht hingegen von Aceton aufgenommen wurden. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle schmolzen bei  $152^{\circ}$ . Ihr Gesamtstickstoffgehalt berechnete sich zu 9.66 %.

Gefunden nach Dumas . . . . N 9.73, 9.54.

Aus der Gesamtmenge des Mononitrats ließen sich bisher nur etwa 3—4%  $\beta$ -Nitrat isolieren. Ohne Einfluß auf diese Ausbeute blieb, ob man mit Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure nitriert hatte.

Bei den Nitrierversuchen zeigte es sich weiter, daß das  $\beta$ -Mononitrat leichter zum Trinitrat nitriert wird, als das  $\alpha$ -Mononitrat. Bei vorsichtiger Nitrierung zu Dinitrat lieferte das  $\beta$ -Mononitroglycerin nicht beide Dinitroglycerine, wie das bei  $58^{\circ}$  schmelzende Mononitroglycerin, sondern es gelang nur ein solches, nämlich das oben als Dinitroglycerin F bezeichnete Dinitrat zu erhalten.

3 g reines  $\beta$ -Mononitrat (aus Äther umkrystallisiert) wurden unter Eiskühlung in 7.5 ccm verdünnte Salpetersäure (mit 20% Wassergehalt) eingetragen und die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, wobei sich 0.6 g Trinitroglycerin abschieden. (Das  $\alpha$ -Mononitrat schied, unter gleichen Bedingungen nitriert, überhaupt kein Öl ab). Nach Entfernung des Trinitrats und Neutralisieren der überschüssigen Säure mit Soda konnten 2.9 g Dinitroglycerin durch Ausäthern isoliert werden. Diese Ausbeuten blieben bei mehrfachen Wiederholungen der Nitrierung die gleichen. Das erhaltene Dinitrat wurde nach Aufnahme von Luftfeuchtigkeit mit  $\alpha$ -Dinitratkrystallen geimpft und abgekühlt, eine Krystallisation des Öles trat nicht ein. Der Stickstoffgehalt des getrockneten Produkts betrug 15.25% (Theorie 15.38%). Die Nitroben-

zoylverbindung war identisch mit der oben geschilderten, bei 81° schmelzenden des  $\beta$ -Dinitroglycerins.

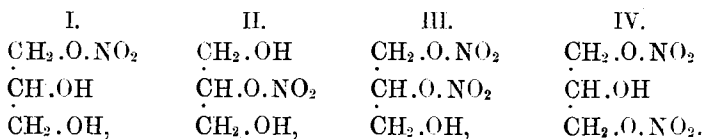
#### Konstitution der Mono- und Dinitrate des Glycerins.

Das vorstehende Versuchsmaterial erlaubt auch, die Frage der Stellung der Salpetersäurereste in den beschriebenen Verbindungen zu entscheiden. Schon die Tatsache, daß das bei 58° schmelzende Mononitrat durch Kochen mit Wasser aus dem Nitroglycid entsteht, spricht dafür, daß der Salpetersäurerest auch in ersterem in der  $\alpha$ -Stellung steht.

Einen weiteren sicheren Aufschluß ergibt aber das vorstehend geschilderte Verhalten bei der Einführung eines zweiten Salpetersäurerestes, wenn man denselben Gedankengang verfolgt, der W. Körner<sup>1)</sup> in seiner berühmten Arbeit zu der Unterscheidung der Stellungsisomeren der Substitutionsderivate des Benzols geführt hat.

Das in der  $\alpha$ -Stellung substituierte Mononitrat des Glycerins läßt bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure die Bildung zweier Dinitrate erwarten, das in  $\beta$ -Stellung substituierte nur die eines einzigen Dinitrats. Ferner muß dasjenige Dinitrat, welches aus jedem der beiden Mononitrate erhalten werden kann, die Salpetersäurereste in benachbarter Stellung enthalten, während das nur aus dem einen, dem  $\alpha$ -Mononitrat, nicht aber aus dem  $\beta$ -Nitrat darstellbare Dinitrat, die Salpetersäurereste in der  $\gamma$ -Stellung enthalten muß.

Da nun das bei 58° schmelzende Mononitrat beim Nitrieren zwei Dinitroglycerine liefert, so muß in ihm die (O.NO<sub>2</sub>)-Gruppe die  $\alpha$ -Stellung einnehmen. Das bei 54° schmelzende Mononitrat liefert nur ein Dinitrat, muß also in  $\beta$ -Stellung substituiert sein. Danach kommt also dem bei 58° schmelzenden Nitrat die Formel I, dem bei 54° schmelzenden Nitrat die Formel II zu. Das kein krystallisierendes Hydrat bildende Dinitrat entsteht aus beiden Mononitraten. Ihm kommt somit die Formel III zu. Das mit Wasser krystallisierende Dinitrat, das nur aus dem  $\alpha$ -Mononitrat erhältlich ist, hat somit die Konstitution IV.



In der Tabelle auf S. 1123 sind die Eigenschaften der fraglichen Nitrates nochmals neben einander gestellt.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 1874, 437—445.



Vergleichende Zusammenstellung  
der Eigenschaften des Glycerins und seiner Nitrate.

	Glycerin	Mononitrat	Dinitrat	Trinitrat
Spez. Gewicht (15°)	1.27	1.40	1.47	1.60
Schmelzpunkt	17°	$\alpha$ -Nitrat: 58° $\beta$ -Nitrat: 54°	$\alpha$ -Hydrat: 26° $\beta$ -Hydrat: flüssig	labile Mod.: 2.2° stabile Mod.: 12.2°
Siedepunkt (15 mm)	150—160°	155—160° (beide Iso- meren)	ca. 145° (beide Iso- meren)	verdampft bei 160°rasch, ohne zu sieden <sup>1)</sup>
Wasserlöslichkeit bei 15°	unbegrenzt	70 %	7.7 %	0.16 %
Stoßempfindlichkeit, 2-kg-Fallgewicht	0	0	trocken: 7—10 cm, krystallisiert oder flüssig mit 3% H <sub>2</sub> O: 30 cm	unter 4 cm
Explosionswärme	—	—	trocken: 1250 Cal.	1600 Cal.
Verbrennungswärme (H <sub>2</sub> O flüssig)	4317 Cal.	$\alpha$ -Nitrat: 2812 Cal.	K trocken: 2088 Cal., K kryst.: 1986 Cal., F: 2055 Cal.	1570 Cal.
Gelatinierfähigkeit	—	0	gut	gut
Hygroskopizität	80 %	50 %	11 %	0.2 %

Die nachstehenden Untersuchungen ergeben für die in der letzten Zeit vielfach diskutierte Frage der Verwendung des Dinitroglycerins als Zusatzmittel zu Nitroglycerin zur Verhinderung der Gefrierfähigkeit einige neue Gesichtspunkte.

Mikolajczak hat in seiner Arbeit über das Dinitroglycerin <sup>2)</sup> sich dahin ausgesprochen, daß in dieser Substanz eine wertvolle Grundlage für Sprengstoffe vorliege, da sie bei strengster Winterkälte ungefrierbar sei und gegen mechanische Einwirkung, wie Stoß, Schlag und Reibung bedeutend weniger empfindlich sei als Nitroglycerin. Auch gegen höhere Temperaturen erweise es sich weit unempfindlicher als Nitroglycerin; es brenne, durch Feuer zur Entzündung gebracht, ruhig und ohne Detonation ab. Diese Angaben bedürfen nach den vorstehenden Mitteilungen einer Einschränkung.

Das Dinitroglycerin hat, soweit unsere Erfahrungen jetzt reichen — sowohl das Gemisch beider Modifikationen, wie es die Nitrierung mit

<sup>1)</sup> Vergl. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **14**, 131.    <sup>2)</sup> loc. cit.

Mischsäure oder mit Salpetersäure liefert, wie jedes der beiden Isomeren für sich isoliert —, nach dem Trocknen bei höherer Temperatur, also in wasserfreiem Zustand, — allerdings die Eigenschaft, bei den in Betracht kommenden Wintertemperaturen nicht fest zu werden; doch kann es in diesem Zustand bezüglich der Empfindlichkeit gegen Stoß und Schlag nicht als wesentlich ungefährlicher gelten als das Trinitroglycerin.

An der Luft aber ziehen die Dinitrate sehr rasch Wasser an. In diesem wasserhaltigen Zustand sind beide Modifikationen ebenso wie das Gemisch beider (das in der Regel etwa 70 % des krystallisierfähigen Hydrats enthält) erheblich unempfindlicher und ungefährlicher. In diesem Zustand ist aber für das Dinitrat-Gemenge nicht mehr die Garantie der Ungefrierbarkeit bei Winterkälte gegeben, weder für das Öl selbst noch nach der Verarbeitung zu Dynamiten. Das krystallisierende Dinitrat bildete, welche der beschriebenen Nitrierungsarten auch in Anwendung kam, bei weitem den Hauptbestandteil des Produkts. Daher zeigten alle diese Dinitroglycerin-Mischungen die Fähigkeit an der Luft zu krystallisieren, sowohl als Rohprodukt, wie nach der Reinigung. Wir haben sogar festgestellt, daß, wenn man bei der Nitrierung jede Oxydation vermeidet, z. B. der Nitriersäure etwas Harnstoff zusetzt, das Roh-Dinitroglycerin in der Regel sofort krystallisiert erhalten wird.

Es sind, wie oben erwähnt, aus dem Dinitrat-Gemisch, wie es bei der Nitrierung, nach Mikolajczak oder den oben weiter angegebenen Methoden, entsteht, Gurdynamite hergestellt worden, die bei niedrigen Temperaturen zu harten Massen erstarrten. Berührung mit Spuren von krystallisiertem Dinitroglycerin befördert ein rasches und vollständiges Erstarren schon bei Temperaturen über 0°. Es ist auch in besonderen Versuchen ermittelt worden, daß Dynamite aus getrocknetem Dinitrat beim Liegen an der Luft sehr rasch die Menge Wasser anziehen, welche erforderlich ist, sie krystallisationsfähig zu machen. Auch gelatinierte Dynamite, Sprenggelatine usw. beginnen bei Berührung mit einem Krystall des Dinitroglycerins K schon bei Temperaturen über 0° krystallinisch fest zu werden. Von der Berührungs- oder Friktionsstelle des Krystalles aus bilden sich nach dem Innern strahlige Krystallmassen und schließlich erstarrt das Ganze zu einer harten, bröckligen Materie. Dieser Zustand bleibt dann selbst bei dauerndem Aufenthalt in Zimmertemperatur unverändert bestehen.

Die Ansicht also, daß die Verwendung von Dinitroglycerin zu Sprengstoffen eine sichere Garantie gegen das Festwerden derselben biete, kann ich hiernach nicht bestätigen. Unter geeigneten Bedingungen können solche Sprengmittel selbst leichter und bei höherer

Temperatur zum Festwerden kommen und schwerer wieder zum Auftauen gebracht werden, als die Trinitroglycerin-Sprengstoffe.

Nachdem also nunmehr die Nitate des Glycerins rein dargestellt und sorgfältiger studiert worden sind, scheint es uns, daß für die Industrie das vorteilhafteste dieser Nitate immer noch dasjenige bleibt, das Nobel in der Sprengtechnik zur Herrschaft gebracht hat, das Trinitroglycerin.

Die ersten Versuche zur Isolierung des Mono- und Dinitrats des Glycerins in unserem Institut habe ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Haanen, den Hauptanteil der Untersuchung aber mit Hrn. Dr. Stöhrer durchgeführt. Beiden Herren sage ich hiermit für ihre wertvolle Mitarbeit, die mancherlei experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden hatte, meinen besten Dank.

### 209. R. Stollé: Über die Bildung von Carbodiphenylimid aus Phenylisocyanat.

(Eingegangen am 21. März 1908.)

Versuche, Benzaldehyd an Phenylisocyanat anzulagern, wobei Erhitzen erforderlich schien, bedingten, das Verhalten des Phenylisocyanats selbst bei höherer Temperatur zu untersuchen. Wurde dieses längere Zeit (24 Stdn.) im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, so war beim Öffnen starker Druck wahrnehmbar. Das entweichende Gas erwies sich als Kohlensäure. Der dickflüssige<sup>1)</sup> Bombeninhalt wurde in der Weise verarbeitet, daß zunächst das unveränderte Phenylisocyanat im Vakuum bei einer 100° nicht übersteigenden Badtemperatur abdestilliert wurde, der Rückstand mit Äther aufgenommen und das von dem ätherunlöslichen Anteil, dessen Untersuchung noch aussteht, getrennte Filtrat eingedunstet und der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Die bei 11 mm Druck bei 163—165° übergangende Fraktion wurde durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Verhalten als Carbodiphenylimid erkannt.

0.1745 g Sbst.: 0.5142 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.2607 g Sbst.: 32.5 ccm N (17°, 763 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.40, H 5.15, N 14.4.

Gef. » 80.36, » 5.50, » 14.5.

Ber. Mol.-Gew. 194. Gef. Mol.-Gew. 213.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte 18, 764 [1885], hatte schon festgestellt, daß Phenylisocyanat »längere Zeit über 200° erhitzt, sich allmählich verändert; es entsteht eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche aber keine Neigung zum Krystallisieren zeigte«.