

47. Nitroglycerinschwefelsäuren und ihre Bedeutung im Nitroglycerinprozess

von H. E. Fierz-David und A. Fehrlin.

(28. XII. 48.)

Obschon das Nitroglycerin (Glycerintrinitrat) seit über 100 Jahren bekannt ist, ist es bisher nicht gelungen, die Bilanz dieser an sich sehr einfachen Reaktion völlig klar zu stellen. Die Ausbeute an Trinitrat bleibt auch bei den besten technischen Verfahren unter der theoretisch zu erwartenden zurück, und es ist nicht gelungen festzustellen, was aus dem verbleibenden Rest des Glycerins geworden ist. Es gibt zwar eine grosse Zahl von genauen Untersuchungen über die sogenannte Nitrierungsreaktion, aber keine gibt wirklich befriedigende analytische Zahlen. Ein technisch-chemisches Verfahren ist aber nur dann befriedigend, wenn man weiss, in welcher Richtung eine Reaktion verläuft. In den letzten Jahrzehnten sind bedeutende Fortschritte in bezug auf die technische Durchführung der Nitroglycerinfabrikation gemacht worden. Man begnügte sich bis vor 25 Jahren mit einer Ausbeute von rund 225 Teilen Nitroglycerin, erhalten aus 100 Teilen angesetztem reinem Glycerin, während die theoretische Ausbeute bekanntlich 246,71 Teile beträgt. Durch die Einführung des kontinuierlichen Nitrierungsprozesses, wobei das gebildete Nitroglycerin fortlaufend entfernt wird, durch gute Kühlung und Verwendung von hochkonzentrierter Salpeter-Schwefelsäure werden heute bedeutend grössere Ausbeuten erzielt. Es sollen nach unkontrollierbaren Angaben bis zu 238 Teile Nitroglycerin erhalten werden und einige Angaben sprechen sogar von Ausbeuten von 240 Teilen auf 100 Teile angesetztes Glycerin. Es ist nicht unsere Absicht, auf diese technischen Daten näher einzutreten, sondern wir verweisen auf die Dissertation von A. Fehrlin, E.T.H. Zürich 1948.

Bei der Verwendung von Salpeter-Schwefelsäure als nitrierendem Agens entsteht aus dem Glycerin nicht nur Nitroester, sondern je nach den Bedingungen, unter denen die Nitrierung durchgeführt wird, immer eine gewisse Menge an Sulfonaten, die merkwürdigerweise bis jetzt nie isoliert wurden. Wohl haben schon verschiedene Chemiker auf die Möglichkeit dieser Sulfonatbildung hingewiesen, jedoch nie versucht, diese hypothetischen Sulfonate zu identifizieren¹⁾.

¹⁾ Nathan und Rintoul, J. Soc. Chem. Ind. **27**, 193 (1908), ferner Z. Schiess- und Sprengstoffwesen **3**, 314 (1908). Wallerius, Ingeniörs Vetenskaps Akad. Nr. 113 (1931); Z. Schiess- und Sprengstoffwesen **18**, 169, 203, 274, 282 (1933). Oehmann, Ingeniörs Vetenskaps Akad. Nr. 114 (1931), Seite 48ff.

Wir wollen auf die Untersuchungen, die bisher gemacht wurden, nicht näher eintreten, sondern verweisen auf die Dissertation von *A. Fehrlin*, wo diese eingehend behandelt werden. Es sei hier nur erwähnt, dass man meistens das Gleichgewicht zwischen den Di- und Trinitraten des Glycerins zusammen mit der erhaltenen Abfallsäure studiert hat, welche je nach den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger Schwefelsäure, Salpetersäure, Wasser und Nitrate enthält. Diese Verbindungen mischen und entmischen sich nach ganz bestimmten Regeln. Aber selbst bei Berücksichtigung aller Daten, die man bis heute kennt, fehlt am Schlusse doch immer ein genau bekannter Betrag an Glycerin, dessen Verschwinden man sich nicht erklären konnte. Die Annahme, dass es sich um die Bildung von Diglycerintetranitraten handle, wie das z. B. in *Ullmann's Enzyklopädie*¹⁾ ohne Beweis angenommen wird, ist abwegig, weil auch bei Verwendung von reinem Glycerin das Defizit an Glycerin bestehen bleibt.

Ferner wird meistens auch ohne weiteres angenommen, dass der zu niedrige Stickstoffgehalt des technischen Nitroglycerins einfach durch die Anwesenheit von Diglycerintetranitraten zu erklären sei, und dass das sich bildende Glycerindinitrat in der Abfallsäure bleibe.

Wir haben uns bemüht, eine richtige Reaktionsbilanz der Nitroglycerinfabrikation aufzustellen, und es ist uns, wie wir weiter unten zeigen werden, gelungen, das bisher fehlende Glycerin einwandfrei nachzuweisen.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpeter-Schwefelsäure auf Glycerin entstehen nach unseren Feststellungen neben den beiden Nitraten (Di- und Trinitrat) immer auch gemischte Ester, und zwar vorwiegend das Mononitrat-Monosulfonat des Glycerins. Daneben bilden sich auch Schwefelsäureester, in denen alle drei Hydroxyle des Glycerins verestert sind. Diese sind aber so unbeständig, dass uns eine Reindarstellung nicht gelungen ist.

Bevor wir die Nitrierung des Glycerins studierten, haben wir vorerst einmal die Sulfonate des Glycerins untersucht. Diese sind schon seit langem bekannt, aber ungenügend beschrieben²⁾.

Die Glycerinsulfonate bilden sich leicht bei der Behandlung von Glycerin mit konzentrierter Schwefelsäure, einzig das Trisulfonat kann durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Glycerin erhalten werden. Dieses Trisulfonat ist sehr unbeständig, indem es leicht Schwefelsäure abspaltet und in das Disulfonat übergeht. Das Mono- und das Disulfonat sind dagegen relativ beständig. Man kann die Bariumsalze dieser Sulfonate leicht in neutraler wässriger Lösung umkrystallisieren. Erwärmt man jedoch die wässrigen Lösungen

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklopädie der technischen Chemie **5**, 93 (1. Aufl.).

²⁾ *Pelouse*, A. **19**, 211 (1836), **20**, 48 (1836); *Grün*, B. **38**, 2285 (1905), **40**, 1778, 1786 (1907); *Claesson*, J. pr. [2] **19**, 231 (1897), **20**, 1 (1897).

mit Mineralsäure, so werden die Sulfogruppen sehr leicht verseift. Besonders gut kann man aber diese Sulfonate als Brucinsalze abscheiden, welche in schönen, langen, farblosen Nadeln krystallisieren.

Nachdem wir die Eigenschaften der Sulfonate kennen gelernt hatten, versuchten wir den Nachweis der Sulfonat-Nitrate des Glycerins zu erbringen, welcher dann sehr leicht gelang. Wenn man Glycerin mit Salpeter-Schwefelsäure in die Nitroester überführt, so kann man nachher die Nitrate leicht abscheiden. Diese Nitrate sind aber niemals einheitlich, da sie immer mehr oder weniger Dinitrat enthalten. Dieses bleibt nicht etwa grösstenteils in der Abfallsäure, sondern es wird von dem in der Abfallsäure unlöslichen Trinitrat sozusagen quantitativ aus der sauren Lösung extrahiert. Nur sehr wenig Dinitrat bleibt in der Abfallsäure gelöst.

Giesst man nach der Abtrennung der Nitrate die Abfallsäure vorsichtig auf Eis und Wasser, um eine Hydrolyse zu vermeiden, so kann man leicht mit Äther die in der nun verdünnten Abfallsäure gelösten oder suspendierten Nitrate quantitativ extrahieren. Nach dem Ausfällen der Schwefelsäure aus der extrahierten Abfallsäure mittels Bariumcarbonat resultiert nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats eine vollkommen farblose Lösung, die neben Bariumnitrat, herrührend von der im Überschuss verwendeten Salpetersäure, die vermuteten gemischten Schwefelsäure-Salpetersäure-Ester des Glycerins enthalten muss. Dass sich auch reine Schwefelsäureester bilden, ist unwahrscheinlich. Die Lösung dieser hypothetischen gemischten Ester lässt sich auf dem Wasserbade ohne Veränderung eindampfen. Gibt man aber zu dieser neutralen Lösung Salzsäure oder Salpetersäure, so bildet sich beim Erwärmen in kurzer Zeit ein reichlicher Niederschlag von Bariumsulfat. Folglich müssen in dieser Lösung lösliche Bariumsalze vorhanden sein, die nur Schwefelsäureester des Glycerins sein können. Beim Eindampfen der neutralen Lösung, was, wie schon gesagt, ohne Zersetzung geschehen kann, scheidet sich mit der Zeit reines Bariumnitrat aus. Aus der Restlösung krystallisiert nichts aus, sondern es entsteht eine glasige Masse, die man durch Umlösen mit Alkohol weitgehend von Bariumnitrat befreien kann. Die Analyse zeigt, dass diese sehr leicht lösliche Masse zum grössten Teil aus Sulfonitraten des Glycerins besteht. Es war uns nicht möglich, ein gut krystallisierendes Metallsalz darzustellen, dagegen war es leicht, das Brucinsalz in sehr schönen Krystallen zu bekommen.

Die Menge des Sulfonitrates des Glycerins war je nach den Nitrierungsbedingungen verschieden, aber es ist uns in keinem Falle gelungen, die Nitrierung so zu leiten, dass kein Sulfonitrat gebildet wird. Damit ist bewiesen, dass die Verluste, die man immer bei der Fabrikation des Nitroglycerins beobachtet, zum Teil durch die Bildung der Sulfonitrate bedingt ist. Ein Teil der Verluste, der beim Auswaschen des Rohproduktes unvermeidlich ist, erklärt sich

durch die Löslichkeit der Nitate. Diese Waschverluste sind im Laboratorium leicht festzustellen, indem man die gelösten und suspendierten Teile mit Äther aus dem Waschwasser extrahiert. Interessant ist, dass die Zusammensetzung der Ätherextrakte ziemlich genau jener des aus der Abfallsäure abgeschiedenen Teiles entspricht, das heisst, in der Abfallsäure und im Waschwasser findet man immer ein Gemisch von Trinitrat und Dinitrat des Glycerins und nicht reines Dinitrat.

Wir haben eine grosse Zahl von Nitrierungen durchgeführt, wobei wir jedoch nicht beabsichtigten, möglichst hohe Ausbeuten an Trinitrat zu erhalten, weil das eine rein technische Angelegenheit ist. Dagegen bestimmten wir nach den oben angegebenen Prinzipien die Menge des ausgeschiedenen Nitrates und seine Zusammensetzung. Weiter haben wir die Waschwässer genau untersucht und zum Schlusse die Menge an Sulfonitrat analytisch bestimmt. Verestert man mit einem grossen Überschuss an Salpetersäure, so findet man in den Endlaugen der Krystallisation der von der Schwefelsäure befreiten Lösung eine grössere Menge an Estern, in denen nach der Analyse alle drei Hydroxylgruppen des Glycerins verestert sind. Der hohe Stickstoffgehalt (Nitrometerprobe) beweist, dass neben dem Nitrat-Disulfonat auch Dinitrat-Sulfonat vorhanden sein muss. Bei der Aufarbeitung dieser Fraktionen wird aber sowohl Schwefelsäure als auch Salpetersäure abgespalten und man erhält Dinitrat neben Nitrosulfonat. Die Unbeständigkeit dieser Triester entspricht ganz der Unbeständigkeit des Trisulfoesters des Glycerins.

Vorgängig der Versuchsangaben geben wir eine „Bilanz“ einer weiter hinten beschriebenen Nitrierung:

Ansatz: 100 g Glycerin
750 cm³ Mischsäure von 57,6% H₂SO₄, 37,2% HNO₃, 5,2% H₂O-Gehalt.

Untersuchung:

216,55 g Nitroglycerin von 18,2% Stickstoffgehalt. Dementsprechend: 193,5 g Trinitrat und 23,4 g Dinitrat.

b) Waschwasser:

5,2 g Nitroglycerin von 18,0% Stickstoffgehalt. Dementsprechend: 4,3 g Trinitrat und 0,9 g Dinitrat.

Im Waschwasser ist also in überwiegender Menge Trinitrat und nicht Dinitrat.

c) Ätherextrakt der verdünnten Abfallsäure:

18,99 g Nitroglycerin von 17,64% Stickstoffgehalt. Dementsprechend: 13,6 g Trinitrat und 5,4 g Dinitrat.

d) Endlauge (neutralisierte und eingeengte Abfallsäure):

4,28 g Bariumsalz des Glycerin-mononitrates-monosulfonates.

Bilanz der Glycerinveresterung:

Als Glycerintrinitrat	84,2%	ber. auf Glycerin
Als Glycerindinitrat	14,4%
Als Glycerinmononitrat-monosulfonat	1,5%
.. Total	100,1%	gefundenes Glycerin.

Die Frage, wie sich der Wassergehalt der Abfallsäure auf die Abscheidung des Trinitrates, vermischt mit Dinitrat, auswirkt, soll hier nicht erörtert werden. *Maschkin*¹⁾, *Hofwimmer*²⁾ und besonders *Oehmann*³⁾ haben darüber ein umfangreiches Material veröffentlicht, so dass wir darauf, sowie auf die Dissertation von *A. Fehrlin* verweisen.

Es ist noch bemerkenswert, dass durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Glycerintrinitrat eine partielle Umesterung eintritt, so dass man nach den oben angegebenen Prinzipien aus dem Reaktionsgemisch leicht Glycerin-mononitrat-monosulfonat isolieren kann.

Versuche.

Bariumsalz des Glycerinmonosulfonates ($C_3H_7O_6SBa_{1/2}$).

1 Mol Glycerin (107 g 86-proz.) wurden bei 15° unter Rühren zu 2 Mol Schwefelsäure (200 g 96-proz.) gegeben und nachher die schwach gelbbraune Lösung auf Eis gegossen und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bariumsulfats wurde die klare Lösung im Vakuum bei 60° eingedampft, wonach ein farbloses, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver zurückblieb, welches nach einigen Tagen farblose, rhombische Krystalle ausschied. Das Bariumsalz ist in neutraler wässriger Lösung auch beim Kochen beständig. In salzsaurer Lösung vom p_H 2 wird es beim mehrstündigen Kochen quantitativ verseift.

Brucinsalz des Glycerinmonosulfonates ($C_{26}H_{34}O_{10}N_2S$, aq.).

1,9 g (0,01 Mol) Bariumsalz des Monosulfonates wurden in 5 cm³ Wasser gelöst und mit 75 cm³ einer neutralen 0,2-m. Brucinhydrochlorid-Lösung (aus Brucin mit 2-n. HCl hergestellt) versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das beim Abkühlen ausfallende Brucinsalz krystallisiert aus Wasser-Alkohol (1 : 1) in farblosen, feinen Nadeln mit 1,5 Mol Krystallwasser (Best. mit *Fischer*-Reagens), welche bei 160—170° im Krystallwasser schmelzen und sich bei 200° zersetzen. Zur Analyse⁴⁾ wurde die Substanz 20 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

$C_{26}H_{34}O_{10}N_2S$, H ₂ O	Ber. C 53,42	H 6,21	N 4,79%
	Gef. ,, 53,01	,, 6,09	,, 5,05%

Bariumsalz des Glycerindisulfonates ($C_3H_6O_9S_2Ba$).

Das Glycerindisulfonat wurde entsprechend dem Monosulfonat mit 4 Mol 96-proz. Schwefelsäure hergestellt. Die Eigenschaften entsprechen ebenfalls denjenigen des Monosulfonates.

Brucinsalz des Glycerindisulfonates ($C_{46}H_{60}O_{17}N_4S_2$).

Darstellung wie beim Brucinsalz des Glycerinmonosulfonates, aber mit der doppelten Menge Brucinhydrochlorid-Lösung. Das Salz krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die sich bei 190° zersetzen. Zur Analyse wurde die Substanz 12 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{46}H_{60}O_{17}N_4S_2$	Ber. C 56,25	H 5,82	S 6,15%
	Gef. ,, 56,51	,, 5,86	,, 6,15%

Optische Drehung: in Alkohol $\alpha_D^{19} = -13,6^\circ$

¹⁾ Journ. chim. Ukraine **3**, 59 (1928), Auszug in C. **1929**, I, 1076.

²⁾ Ch. Z. **35**, 1929 (1911) und Z. Schiess- und Sprengstoffwesen **14**, 361, 381, 393 (1919).

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Die Analysen wurden im Mikrolaboratorium der Technisch-Chemischen Abteilung der E.T.H. (Leitung: Frl. *M. Aebi*) ausgeführt.

Bariumsalz des Glycerinmonosulfonates-mononitrates ($C_3H_6O_5NSBa_{1/2}$).

0,2 Mol Glycerin wurden unter Rühren und Kühlung auf 10^0 zu einer 5-fachen Menge einer Mischsäure, bestehend aus 76,7% H_2SO_4 , 18,5% HNO_3 und 5,8% H_2O , getropft. Die Mischung wurde hierauf auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert, mit Bariumcarbonat neutralisiert und am Schluss das klare Filtrat im Vakuum bei $55-60^0$ eingengt. Durch fraktionierte Krystallisation, zuletzt aus Wasser-Alkohol 1:3, wurde das entstandene Bariumnitrat entfernt. Nach dem Eindampfen zur Trockene blieb eine amorphe, glasige, hygroskopische, weiss-bräunliche Masse zurück, welche ca. 60% Glycerinmonosulfonat-mononitrat in Form des Bariumsalzes enthielt.

Das Glycerinmonosulfonat-mononitrat kann auch dadurch erhalten werden, dass Trinitroglycerin in 83-proz. Schwefelsäure aufgelöst, oder indem Glycerinmonosulfonat nitriert wird. Nähere Angaben darüber sind in der Dissertation von A. Fehrlin zu finden.

Brucinsalz des Glycerinmonosulfonates-mononitrates ($C_{26}H_{33}O_{12}N_3S$ aq.).

2,85 g (0,01 Äquiv.) Bariumsalz wurden in 5 cm^3 Wasser gelöst und mit 75 cm^3 einer 0,2-m. Brucinhydrochlorid-Lösung (1,5-0,01 Mol) versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade krystallisierte das Salz in Blättchen aus. Umkrystallisation aus Wasser-Alkohol 1:2 gab feine, monokline, farblose Blättchen, welche 2,3 Mol Wasser (Fischer-Reagens) enthielten und bei 130^0 im Kristallwasser schmolzen. Zersetzung bei $180-190^0$. Zur Analyse wurde 10 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

$C_{26}H_{33}O_{12}N_3S, 2 H_2O$	Ber. C 48,21	H 5,76	N 6,49	N_{Nitrat} 2,16	S 4,95%
	Gef. „ 48,20	„ 5,86	„ 6,30	„ 2,21	„ 5,42%

Optische Drehung: in Chloroform $[\alpha]_D^{19} = -16,3^0$

Versuche zur Herstellung von Glycerindisulfonat-mononitrat und Glycerinmonosulfonat-dinitrat.

Versuch A: 20,84 g 99-proz. Glycerin wurden mit 40 g Schwefelsäure von 96% Gehalt mono-sulfuriert und mit 71 g Mischsäure (2,0 Mol HNO_3 enthaltend) nitriert.

Versuch B: 20,20 g 99-proz. Glycerin wurden mit 80 g Schwefelsäure von 96% Gehalt di-sulfuriert und mit 50 g Mischsäure (1,4 Mol HNO_3) nitriert.

In beiden Versuchen entstanden milchig-trübe Reaktionsprodukte, welche nicht geschieden werden konnten. Der ganze Ansatz wurde daher direkt verdünnt, mit Äther extrahiert und nachher die wässrige Schicht untersucht. Interessanterweise waren jedoch nicht die erwarteten Verbindungen zu isolieren, sondern nur Glycerinestergemische, welche zum grössten Teil aus dem Bariumsalz des Glycerinmonosulfonates-mononitrates bestanden. Für die genaueren Ergebnisse dieser Versuche verweisen wir auf die Zusammenstellung in der Dissertation von A. Fehrlin.

Durch Auflösen von Trinitroglycerin in konzentrierter Schwefelsäure, resp. in Salpeter-Schwefelsäure 1:5 gelang es uns, Verbindungen zu isolieren, bei denen es sich nach der Analyse um die Bariumsalze des Glycerindisulfonat-mononitrat und des Glycerinmonosulfonat-dinitrat handeln muss. Die näheren Angaben darüber sind ebenfalls in der Dissertation von A. Fehrlin zu finden.

Nitrierung von Glycerin zur Herstellung von Trinitroglycerin und zur Untersuchung der Nebenprodukte.

100 g Glycerin von 99-99,2% (durch zweimalige Hochvakuumdestillation gereinigt) wurden bei $10-15^0$ innert 10-15 Minuten zu 750 cm^3 einer intensiv gerührten Mischsäure von der Zusammensetzung 37% HNO_3 , 57,6% H_2SO_4 und 5,2% H_2O zugetropft. Nach Beendigung der Glycerinzugabe wurde das Gemisch noch 15 Minuten nachgerührt und dann in einem trockenen Scheidetrichter zur Scheidung gebracht. Nach der Trennung von der Abfallsäure wurde das ölige Nitroglycerin mit der doppelten Menge Eiswasser, dann nacheinander mit den gleichen Volumen warmen Wassers von 20, 30, 40 und 50^0

vorsichtig geschüttelt und schliesslich zur vollständigen Stabilisierung so lange mit Sodawasser von 30–40° ausgewaschen, bis das Waschwasser alkalisch blieb, dann nochmals mit Wasser zur Entfernung der Soda nachgewaschen. Nach dreitägigem Stehen, während welcher Zeit ständig mit gebläutem Lackmuspapier auf die Anwesenheit von Säure geprüft wurde, wurde das Nitroglycerin in der 10fachen Menge peroxydfreiem Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde die Menge Di- und Trinitroglycerin bestimmt.

Die vereinigten Waschwasser wurden zur Bestimmung der darin gelösten Mengen Nitroglycerin mit Äther extrahiert.

Die Abfallsäure wurde tropfenweise auf fein zerriebenes Eis gegossen und auf das 5–10fache verdünnt. Durch Extraktion mit Äther konnte das in der Abfallsäure gelöste Nitroglycerin bestimmt werden. Die wässrige Endlaugung wurde mit feinem, gut aufgeschlämmtem Bariumcarbonat neutralisiert, vom ausgefallenen Bariumsulfat abfiltriert und dieses gut ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden auf dem Wasserbade auf den 10. Teil ihres Volumens eingeeengt und vom ausgeschiedenen Bariumnitrat abfiltriert. Hierauf wurde im Vakuum bis zu einem dickflüssigen, bräunlichen Öl eingedampft und dieses mit der 5-fachen Menge einer Wasser-Alkohol-Mischung 1 : 3 versetzt, in welcher das Bariumnitrat nicht, die Glycerin- und Nitroglycerinsulfonate dagegen gut löslich sind. Nach der Abtrennung des Bariumnitrates wurde erneut im Vakuum eingedampft und so eine glasige, stark hygroskopische Masse von Bariumsalzen der Glycerinnitrat-sulfonate erhalten.

Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Nitrierung wurden bereits am Schlusse des allgemeinen Teiles angegeben.

Zusammenfassung.

Bei der Veresterung des Glycerins mit Salpeter-Schwefelsäure entstehen neben den Nitraten immer gemischte Mononitrat-monosulfonate, die man als Brucinsalze analysenrein isolieren kann. Gemischte Dinitrat-monosulfonate, sowie gemischte Mononitrat-disulfonate sind so leicht hydrolysisierbar, dass sie nicht analysenrein erhalten werden konnten. Sie sind offenbar ebenso unbeständig, wie das längst bekannte Glycerintrisulfonat.

Unter Berücksichtigung aller Faktoren konnte gezeigt werden, dass die „Nitrierung“ des Glycerins in bezug auf die Ausbeute an Glycerinderivaten quantitativ verläuft. Die Bildung von Diglycerin-tetranitraten oder gar eine Zerstörung von Glycerin ist nicht anzunehmen.

Die Bildung von Glycerinnitraten neben jener der Sulfonate ist eine normale Veresterung, wobei leicht gemischte Ester entstehen.

Organisch-Technisch-Chemisches Institut der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.
