universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Explosivstoffe

urn:nbn:at:at-ubi:2-6838

Explosivstoffe.

Von

Oscar Guttmann in London.

Rohstoffe.

I. Kalisalpeter[1]).

a) Rohsalpeter.

Deutsche Methode. Man untersucht qualitativ auf kohlensaure Salze durch Versetzung einer koncentrirten Lösung mit Salzsäure. Auf schwefelsaure Salze durch Kochen der angesäuerten Lösung und Zusatz von Chlorbaryum. Auf Magnesia durch Versetzen einer Lösung mit Ammoniak, wobei auch Aluminium- oder Eisensalze gefällt werden. Auf Kalk durch Kaliumoxalat; auf Natrium durch Uebergiessen einer kleinen Menge mit Alkohol und Anzünden desselben.

Zur quantitativen Untersuchung nimmt man 320 g eines sorgfältig gezogenen Musters, übergiesst sie in einer Porzellanschale mit der doppelten Menge destillirten Wassers, erwärmt, kühlt, und filtrirt durch ein gewogenes und getrocknetes Filter in einem Heisswassertrichter. Man wäscht sodann mit heissem und kaltem Wasser so lange nach, bis ein Tropfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlässt, trocknet das Filter bei 100°, dampft das Filtrat auf ein Drittel ein und stellt es in kaltes Wasser, das man durch Salpeterrückstände oder andere Mittel unter 0° herabbringt. Man rührt während des Erkaltens mit einem Glasstabe, um die Bildung grosser Krystalle zu verhindern, und filtrirt nach konstanter Temperatur durch ein gewogenes und getrocknetes Filter, wäscht sodann den Salpeter auf dem Filter so lange aus, bis ein Tropfen keine Silberreaktion mehr giebt, und behandelt das Filtrat und Waschwasser noch zweimal wie früher. Das schliesslich zurückbleibende Filtrat wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft, umgeschmolzen und gewogen.

[1]) Vgl. auch Bd. I, S. 473.

Man erhält sodann vom ersten Filter das Gewicht der organischen und unlöslichen Beimengungen, Verpackungsmaterial, Sand, Erde, Kalk etc., von den drei nächsten die vorläufige Menge reinen Salpeters, von der zuletzt eingedampften Flüssigkeit das Gewicht des Restsalzes der ganzen Lösung, und schliesslich als Differenz den Feuchtigkeitsgehalt des Rohsalpeters.

Der im Restsalze noch enthaltene Salpeter wird in einem Porzellanmörser fein gerieben, in Mengen von 3 bis 4 g in einem Becherglase mit kaltem Wasser übergossen und mit Ueberchlorsäure versetzt. Die Menge der letzteren bestimmt man durch Lösen von 3 bis 4 g Kaliumkarbonat in kaltem Wasser und Zusatz von Ueberchlorsäure, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Das durch zweimalige Wägung gefundene Gewicht von Ueberchlorsäure giebt das Verhältniss für die Prüfung des Restsalzes an. Die beiden Proben werden auf einem Sandbade bis fast zur Trockne eingedampft, nach dem Erkalten mit dem 4—5fachen Volumen absoluten Alkohols übergossen, und während zwei Stunden wiederholt umgerührt. Das abgeschiedene überchlorsaure Kalium wird auf gewogenen und getrockneten Filtern so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis ein Tropfen keinen Rückstand auf Platinblech hinterlässt. Die Filter werden sodann wieder getrocknet und gewogen, und das Verfahren bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Das Mittel der zuletzt erhaltenen Gewichte ergiebt das Gewicht des überchlorsauren Kaliums, und daraus berechnet man das in der Probe enthaltene Kali, indem man zu dieser Reduktion das Verhältniss in Anwendung bringt, welches sich bei der vorhin angeführten Gegenprobe auf chlorsaures Kalium ergeben hat. 1 g kohlensaures Kalium giebt im Mittel 1,769 g trockenes überchlorsaures Kalium.

Die Salpetersäure in dem Restsalze wird gefunden, indem man zweimal 6 g abwiegt, mit je 3 g Kohle und 18 g gut getrocknetem Chlornatrium in einem Porzellanmörser innig vermengt, und dann in einem Tiegel zusammenschmilzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Dieser wird auf einem stark geheizten Sandbade abkühlen gelassen, die Masse sodann in ein Kochfläschchen gebracht, der im Tiegel befindliche Rest mit heissem Wasser nachgespült und das Fläschchen mit einem Pfropfen verschlossen, durch den ein Trichterrohr und ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr gesteckt sind. Nach dem Abkühlen bis zur Zimmertemperatur wird das Fläschchen gewogen und zugleich ein Glas mit koncentrirter Salzsäure. Von dieser wird durch das Trichterrohr auf die Schmelze gegossen bis das Aufbrausen aufhört, und das Fläschchen sodann in warmes Wasser einige Minuten lang gestellt, um die Kohlensäure auszutreiben. Nach dem Erkalten werden Flasche und Salzsäureglas wieder gewogen, und aus dem durch ausgetriebene Kohlensäure entstandenen Ge-

wichtsverluste die Salpetersäure berechnet. 21,76 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 53,41 Theilen Salpetersäure. Für je 46,59 Gewichtstheile Kali und 53,41 Gewichtstheile Salpetersäure, welche nach dem vorhin beschriebenen Verfahren gefunden wurden, sind 100 Gewichtstheile Salpeter im Restsalze vorhanden, und diese werden zum Gewichte des durch Krystallisation bestimmten Salpeters hinzugefügt.

Französische Methode. Dem durch Zerbrechen der Krystalle und Waschen mit Wasser oder Mutterlauge auf 90 bis 94 % angereicherten Salpeter entnimmt man zwei Muster von je 400 g. Man übergiesst sie mit einem halben Liter Wasser, das vorher mit reinem Salpeter bei 12,5° gesättigt wurde, rührt 10 Minuten lang um, lässt absitzen und giesst auf ein Filter. Ebenso macht man eine zweite Waschung mit $^1/_4$ Liter gesättigten Wassers. Man muss an einem Orte mit konstanter Temperatur arbeiten, um Lösung oder Niederschlag von Salpeter zu verhindern. Nach dem Abtrocknen legt man das Filter vorsichtig auf ein doppeltes Blatt Löschpapier, unter welchem wasseranziehende Stoffe, wie Filterschnitzel, Kreide u. s. w. in einem flachen Gefässe ausgebreitet sind. Nach 24 Stunden kratzt man den Salpeter ab, trocknet ihn auf einem Sandbade und wägt ihn. Die Gewichtsdifferenz durch 4 getheilt, giebt den Procentgehalt an Verunreinigungen an, dem man noch 2 % hinzufügt, um damit die unlöslichen Stoffe und den von der gesättigten Salpeterlösung etwa zurückgebliebenen Salpeter in Rechnung zu bringen.

Die Methode ist langwierig und nicht genau.

b) Raffinirter Salpeter.

Reiner Salpeter soll in Deutschland nicht mehr als 0,010 %, in Frankreich 0,033 %, in England 0,005 % Chlornatrium enthalten. Um dies zu prüfen, werden einige g Salpeter unter Erwärmen aufgelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, wobei höchstens ein ganz schwaches Opalisiren entstehen darf. In Frankreich löst man 9,68 g Silbernitrat in einem Liter Wasser, und 1 ccm dieser Lösung entspricht sonach 0,0033 g Chlornatrium. Giesst man 1 ccm dieser Normallösung in eine Lösung von 10 g Salpeter, filtrirt und theilt in zwei Theile, und versetzt sodann den einen mit Kochsalzlösung, den anderen mit Silberlösung, so zeigt eine Trübung des ersten Theiles, dass mehr, und eine Trübung des anderen, dass weniger als 0,0033 g Kochsalz im Salpeter enthalten sind. Bei einem so geringen Grade von Chlornatrium ist anzunehmen, dass andere Verunreinigungen im gleichen Maasse abwesend sind, jedoch hat Major Hellich im Jahre 1894 gezeigt, dass unter Umständen nicht unbedeutende Mengen von Kaliumperchlorat im Salpeter enthalten sein können.

Man prüft qualitativ auf Schwefelsäure und kohlensaure Salze durch Chlorbaryum. Auf Kalk oder Magnesiasalze durch Versetzen einer ammoniakalisch gemachten Salpeterlösung mit Kaliumoxalat, beziehungsweise phosphorsaurem Natrium, und auf Natriumnitrat unter dem Löthrohre oder durch Uebergiessen und Anzünden mit Alkohol. Ferner kann man auf Verunreinigungen mikroskopisch prüfen, indem man aus einer gesättigten Lösung den Kalisalpeter auskrystallisiren lässt, die Mutterlauge einige Male eindampft und auskrystallisirt, und die letzte Mutterlauge unter dem Mikroskope betrachtet. Kalisalpeter zeigt die Gestalt von Prismen, Natriumsalpeter von Rhomboëdern, Chlorkalium und Chlornatrium Würfel mit Treppen.

Bei der quantitativen Analyse bestimmt man die Feuchtigkeit durch Erhitzen einer gewogenen Menge im Platintiegel bis zur beginnenden Schmelzung, Abkühlung im Exsikkator und Wägung der Differenz. Man löst ferner 100 g Salpeter in Wasser in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase, filtrirt durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wiegt den Rückstand, welcher sodann das sogenannte Unlösliche giebt. Den Chlorgehalt findet man durch Lösen von 10 g in heissem Wasser und Titriren mit $^1/_{10}$N.-Silberlösung, und Kaliumchromat als Indikator bis zum Erscheinen eines bleibend rothen Niederschlages. 1 ccm entspricht 0,00585 g Chlornatrium. Den Gehalt an reinem Salpeter bestimmt man ferner zur Kontrole mit dem Lunge'schen Gasvolumeter[1]).

Für die Bestimmung von Perchlorat sind durchaus einwandfreie Methoden bisher nicht bekannt gemacht worden[2]). Die im Kapitel Salpeter erwähnte Methode Selkmann's wird von ihm selbst für Kaliumnitrat als grosser Vorsicht bedürfend hingestellt. Mennicke[3]) glüht den Salpeter unter Zusatz von etwas Alkalihydrat oder -karbonat und bestimmt dann das Chlor, wodurch die Summe aller Chlorverbindungen erhalten wird. Sodann werden 5 g Salpeter und 10 g chlorfreier Zinkstaub mit 150 ccm einer 1 %igen Essigsäurelösung eine halbe Stunde lang schwach gekocht und filtrirt. Das im Filtrate bestimmte Chlor ergiebt Chlorid und Chlorat, und schliesslich bestimmt man im Salpeter das Chlorid in der üblichen Weise, wonach man Chlorid, Chlorat und Perchlorat durch gesonderte Bestimmung gefunden hat. Carl Gilbert veröffentlicht eine Reihe von Methoden für Perchlorat, die er im Auftrage der Delegation der Vereinigten Salpeterproducenten geprüft hat[4]).

---

[1]) Bd. I, S. 279.
[2]) Vgl. Bd. I, S. 283 u. Bd. II, 434.
[3]) Landw. Versuchsst. 1898, S. 230.
[4]) Tübingen 1899, Franz Pietzcker.

Wenngleich diese Methoden in erster Linie für Chilisalpeter empfohlen werden, so sind sie doch auch für Kalisalpeter verwendbar. Eine analytische Methode, welche auch bei Gegenwart von Jodat anwendbar ist, wurde von Ahrens und Hett ausgearbeitet und wird gleichfalls von Gilbert empfohlen. 20 g der gehörig zerkleinerten und gesiebten Probe werden in einer flachen Platinschale von ca. 200 ccm Inhalt mit 2—3 ccm kaltgesättigter Sodalösung durchtränkt, etwa 1 g chlorfreies Mangansuperoxyd zugefügt und der Inhalt der Schale über kleiner Flamme eingetrocknet; dann wird das Gemisch zum Schmelzen gebracht, wobei man sich zweckmässig des bekannten Maste-Brenners bedient, der eine gleichmässige, gut regulirbare Erhitzung erlaubt. Die Schale wird nun bei aufgelegtem Deckel 15 Minuten lang so stark erhitzt, dass sie dunkle, aber sehr deutlich sichtbare Rothgluth zeigt; dann wird die Flamme entfernt und die erkaltete Schmelze mit ca. 100 ccm heissem Wasser übergossen, kurz bis zur Lösung erhitzt, das am Deckel Haftende mit heissem Wasser abgespritzt und der Inhalt in einen 250 ccm-Kolben gebracht; nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtrirt. 50 ccm (entsprechend 4 g Salpeter) des stets klaren Filtrats werden in ein Becherglas abpipettirt, mit 10—15 ccm HNO_3 (1,20 spec. Gew.) angesäuert und unter Umrühren 1 %ige Kaliumpermanganatlösung zugetröpfelt, bis die anfangs sofort verschwindende rothe Färbung eine Minute bestehen bleibt. Nach beendigter Oxydation wird Eisenalaun zugesetzt und nach Volhard titrirt. Andererseits werden 20 g der ursprünglichen Probe ebenfalls zu 250 ccm gelöst, filtrirt und in 50 ccm (= 4 g Salpeter) die Chloride bestimmt. Aus der Differenz der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung vor und nach dem Schmelzen wird das Perchlorat — als Kaliumperchlorat — berechnet.

II. Natronsalpeter[1]).

Die qualitative Prüfung ist dieselbe wie beim Kalirohsalpeter. Die quantitative Prüfung wird im Handel auf Grund von in Chili gezogenen Mustern vorgenommen, während die Ladung noch schwimmt. Es werden der Gehalt an Wasser, Chlornatrium, Chlorbaryum und unlöslichen Rückständen bestimmt und der Rest als Natriumnitrat betrachtet. Der Unterschied zwischen dem Procentgehalte an Natriumnitrat und dem Gesammtgewichte wird die Refraktion genannt. Natronsalpeter mit 4 % Refraktion soll sonach 96 % reines Natriumnitrat enthalten. Diese sehr oberflächliche Gehaltsbestimmung wird in den Fabriken

[1]) Vgl. Bd. I, S. 270 ff.

selbst durch exaktere Methoden ersetzt. Man bestimmt die Feuchtigkeit durch Trocknen von 10 g Natriumsalpeter bei 120° und Abkühlen im Exsikkator, oder durch Erwärmen von 10 g in einem Porzellantiegel über einer sehr kleinen Flamme bis zum beginnenden Schmelzen. Man bestimmt das Chlornatrium durch Titriren einer Lösung von 10 g mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator. Man bestimmt den unlöslichen Rückstand durch Filtriren einer Lösung von 100 g durch ein getrocknetes und gewogenes Filter und Wägen des getrockneten Rückstandes. Das Filtrat wird eingedampft und gekocht, und Baryumchloridlösung im Ueberschusse zugefügt. Nach erfolgtem Abfiltriren wird das erhaltene Baryumsulfat getrocknet und auf Natriumsulfat umgerechnet. Dies ergiebt den Gehalt des Salpeters an Sulfat. Schliesslich bestimmt man den Gehalt an reinem Natriumnitrat mit dem Lunge'schen Gasvolumeter[1]). In Frankreich verwendet man die Schlösing'sche Methode, die bekannt ist.

Guter Natronsalpeter zur Erzeugung von Salpetersäure soll mindestens 96 % reines Natriumnitrat und nicht mehr als 0,75 % Chlornatrium enthalten. Die Menge des zur Bildung von Salpetersäure verfügbaren Salpeters wird gefunden, indem man von der im Gasvolumeter erhaltenen Menge a für jedes Atom b von Chlornatrium ein Atom Salpeter abzieht, also:

$$a - \frac{b \times 85}{58{,}5} = a - (b \times 1{,}453).$$

Als Zusatz zu Explosivstoffen wird der Natronsalpeter wiederholt umkrystallisirt und soll dann nicht mehr als $^1/_{10000}$ Chlor enthalten. Die Prüfung erfolgt in derselben Weise wie beim Kalisalpeter.

III. Ammoniaksalpeter.

Dieser reagirt fast immer sauer. Man prüft qualitativ durch Erhitzen einer kleinen Menge, wobei Ammoniakgas abgegeben wird. Den Stickstoffgehalt bestimmt man im Lunge'schen Gasvolumeter, freie Säure durch Titriren mit Natronlauge. Eine rothe Farbe deutet auf Eisen, das in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

IV. Barytsalpeter.

Qualitativ erkennt man ihn an der grünen Flamme unter dem Löthrohre. Quantitativ prüft man ihn wie Kalisalpeter.

---

[1]) Bd. I, S. 279.

V. Schwefel[1]).

Man prüft auf Säure durch Kochen einer fein geriebenen Probe mit destillirtem Wasser und Eintauchen von Lackmuspapier. Saurer Schwefel muss wieder zerkleinert und gewaschen werden. In einem Porzellantiegel unter einer Glocke verbrannt, darf er keinen Rückstand (Erde und Oxyde) hinterlassen. In Frankreich darf Rohschwefel dritter Güte nicht mehr als 3 % Rückstand haben, in Grossbritannien darf raffinirter Schwefel nur 0,15 %, in Amerika 0,25 %, in Frankreich und der Schweiz gar keinen Rückstand haben.

Hellgelbe oder röthliche Farbe lässt auf Arsen schliessen, dessen Vorkommen nicht geduldet wird. Man prüft durch längeres Kochen mit Salpetersäure, Abgiessen der Flüssigkeit und Neutralisiren des Restes mit kohlensaurem Ammoniak, wonach Silbernitrat keinen gelben Niederschlag geben darf. Man kann auch den Schwefel mit wässerigem Ammoniak behandeln und sodann mit Salzsäure versetzen, wobei gelbes Schwefelarsen nicht ausfallen darf.

VI. Holzkohle.

Die Untersuchung beschränkt sich meist auf die physikalischen Eigenschaften. Gute Holzkohle hat einen tiefschwarzen, sammetartigen Bruch, darf polirtes Kupfer nicht ritzen und soll gut klingen. Braune Kohle erkennt man an der Farbe, zu stark gebrannte ist hart und klingt metallisch. Faulbaumholz hat einen dichten Bruch und rundes, braunes Mark, Weidenholz ein rundes schwarzes, Erlenholz ein dreieckiges und Haselholz ein kleines, rundes und schwarzes Mark. Falls eine quantitative Bestimmung erforderlich ist, so wird die Kohle in üblicher Weise zu Kohlensäure und Wasser in einem Rohre verbrannt, woraus sich Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen lassen. Die Differenz nach Abzug der Asche giebt den Stickstoff und Sauerstoff.

VII. Holzmehl.

Holzmehl wird als Zumischpulver zu Dynamit, seltener als Bestandtheil von Pulver verwendet. Es soll frei von Säure sein, und für gewöhnlich verlangt man einen solchen Feinheitsgrad, dass es durch

[1]) Vgl. Bd. I, S. 238.

ein Sieb von 12 Maschen auf den Linearcentimeter hindurchgeht. Man prüft auf die Verbrennlichkeit durch Mischen von 1 Theil Holzmehl mit 3 Theilen Kalisalpeter in einem Holzmörser und Verbrennen in einem leicht bedeckten Tiegel, wobei der Rückstand nicht mehr als 10 % betragen soll. Die Dauer der Verbrennung wird durch Einfüllen eines Theiles dieser Mischung in eine Metallrinne und Anzünden an einem Ende beobachtet.

Eine der besten europäischen Explosivstofffabriken stellt folgende Bedingungen an das Holzmehl. Es muss aus weissem, harzfreiem Holze hergestellt sein. Bei seiner Herstellung dürfen Chemikalien oder andere Reinigungs- und Bleichmittel nicht verwendet werden. Das Holzmehl muss frei von Verunreinigungen sein, und besondere Vorsicht getroffen werden, dass weder Nägel noch andere Metalltheile vorhanden sind. Der Feuchtigkeitsgehalt darf 5 % nicht überschreiten. Es muss durch ein Sieb von 20 Maschen auf den Linearcentimeter gehen, aber nicht mehr als ein Drittel davon durch ein solches von 40 Maschen auf den Linearcentimeter. Beim Trocknen darf das Holzmehl weder Säuredämpfen, noch zu starker Hitze ausgesetzt werden, damit keine Essig- oder andere Säure, oder sonst unerwünschte flüchtige Bestandtheile enthalten sind.

VIII. Salpetersäure[1]).

Von der zur Herstellung von Nitroglycerin, Schiessbaumwolle etc. verwendeten Salpetersäure verlangt man heutzutage, dass sie mindestens 94 % Monohydrat enthalte und nicht mehr als 1 % Untersalpetersäure, ferner frei von Chlor und Sulfaten sei. In sehr vielen Fabriken wird jedoch die Salpetersäure mit 96 % Monohydrat und nicht über 0,75 % Untersalpetersäure verwendet. Die englische Regierung berechnet die salpetrige Säure als HNO_2, wovon nicht mehr als 1,5 % gestattet sind[2]). Man prüft qualitativ auf Chlor, Sulfat und Eisen in der üblichen Weise. Salpetrige Säure ist stets vorhanden, wenn die Säure nicht rein weiss ist. Man untersucht quantitativ

---

[1]) Vgl. Bd. I, S. 285 ff.

[2]) Diese Berechnungsart ist allerdings insofern unrichtig, als in koncentrirter Salpetersäure keine salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure enthalten ist. Da aber die letztere bei der Mischung mit koncentrirter Schwefelsäure in gleiche Moleküle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure übergeht und die so entstandene Salpetersäure wirksam für Nitrirungszwecke ist, so ist die englische Berechnungsart eigentlich ganz rationell, da sie nur das bei der Anwendung Unwirksame (als HNO_2) angiebt. G. L.

a) Auf Salpetersäuremonohydrat, indem man in einem Kolben von 100 ccm mit eingeriebenem Glasstöpsel etwas Wasser abwiegt, sodann 10 ccm Salpetersäure aus einer Pipette einfliessen lässt, abermals wiegt und bis zu 100 ccm auffüllt. Von der sorgfältig geschüttelten Mischung nimmt man 10 ccm und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und Methylorange als Indikator. Genauere Resultate erzielt man, wenn man ungefähr 2 g wie oben angegeben, im Kolben abwiegt und das Ganze nach Verdünnen mit Wasser titrirt. Der Monohydratgehalt lässt sich auch bestimmen, indem man das spec. Gew. der Salpetersäure mit einem in der vierten Decimalstelle genauen Aräometer ermittelt, hierauf den Gehalt der Untersalpetersäure nach der in b) angegebenen Methode findet und diesen von dem Monohydratgehalte in Abzug bringt, welcher dem spec. Gew. der Säure nach der Tabelle von Lunge und Rey entspricht[1]). Bei reiner Säure ist diese Art der Bestimmung meistens genügend.

b) Auf salpetrige Säure (Untersalpetersäure). Die von Lunge angegebene Vorschrift ist nunmehr überall eingeführt. Man giebt in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen eine etwas kleinere als ungefähr nöthige Menge von $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung und lässt aus einer genauen Pipette 2 ccm Salpetersäure Tropfen für Tropfen unter fortwährendem Umschwenken einfliessen, wobei die Pipette knapp über der Chamäleonlösung zu halten ist. Man verdünnt hierauf mit Wasser und titrirt weiter mit Permanganat, bis die entstehende Rosafärbung mindestens eine Minute lang anhält. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung entspricht 0,0046 g Untersalpetersäure. Das gefundene Gewicht an Untersalpetersäure wird durch das spec. Gew. der Salpetersäure dividirt und mit 100 multiplicirt und ergiebt dann das Volumgewicht an Untersalpetersäure in Procenten Monohydrat.

IX. Schwefelsäure.

Diese muss mindestens 96 % Monohydrat enthalten, wird jedoch häufig mit 97 % verlangt. Sie soll frei von Eisen und anderen mineralischen Bestandtheilen sein und kein Arsen enthalten. Man prüft quantitativ durch Titriren einer gewogenen Menge mit $^1/_{10}$ N.-Sodalösung und Methylorange als Indikator. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch eine Mischung von 50 g Schwefelsäure mit 800 ccm destillirten Wassers darf kein gelber Niederschlag von Schwefelarsen entstehen.

---

[1]) Vgl. jedoch Bd. I, S. 286 ff.

X. Baumwolle.

Sie soll frei von Schalen, Samen und sonstigen fremden Bestandtheilen, sowie von kurzen Fasern und Staub sein. Rohbaumwolle soll in England nach 4stündiger Behandlung im Soxhletapparate mit 100 ccm Aether nicht mehr als 1,1 % Fett und im Luftbade bei 100° getrocknet nicht mehr als 8 % Feuchtigkeit enthalten. Gut gereinigte Baumwolle darf nicht alkalisch reagiren und soll in destillirtem Wasser binnen zwei Minuten zu Boden sinken, ferner nur Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia, Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigen. Im Augenblicke der Nitrirung soll die Baumwolle nicht mehr als 0,5% Feuchtigkeit enthalten.

XI. Glycerin.

Es soll ein spec. Gew. von mindestens 1,262 besitzen und muss frei von Kalk, Schwefelsäure, Chlor, Arsenik, Zucker und sonstigen Verunreinigungen sein. Es soll transparent und nur sehr leicht gefärbt sein und darf keine freie Säure enthalten, ausser Spuren von Fettsäure. Auf der Hand verrieben soll es keinen unangenehmen Geruch, höchstens einen solchen von Karamel zeigen. Mit einer 10 %-igen Lösung von Silbernitrat zu gleichen Theilen gemischt, soll es nach 10 Minuten keine schwarze Trübung geben. Mit 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure nitrirt, muss das daraus erzeugte Nitroglycerin sich nach 10 Minuten glatt und ohne Flocken scheiden lassen. Wird das so erzeugte Nitroglycerin in Wasser gegossen, so darf es sich nicht milchig trüben und muss alsbald nach dem Waschen klar werden. Man prüft auf das spec. Gew. in einem Sprengel'schen Rohre, ferner qualitativ auf Chlor durch Silbernitrat, auf Schwefelsäure durch Chlorbaryum, auf Kalk durch oxalsaures Ammon, auf Fettsäure durch die vorhin beschriebene Silberprobe. Die organischen und unorganischen Rückstände werden gefunden, indem man 25 g Glycerin in einer Platinschale auf dem Wasserbade oder Sandbade unter 160° langsam verdampft, bis der Rückstand ziemlich dick geworden ist, dann endgiltig in einem Luftbade bei 160° zur Trockne verdampft, wobei man jedoch nach Schalkvijk wiederholt etwas Wasser in den Rückstand spritzt, um Verdicken zu verhindern. Nach Verdampfung zur Trockne kühlt man im Exsikkator und wiegt den Rückstand, welcher die Summe der organischen und unorganischen Verunreinigungen ergiebt. Hierauf verascht man den Rückstand durch Glühen der Platinschale und wägt nach abermaligem Abkühlen im Exsikkator; die Asche ist nun die Menge

der unorganischen, und die Gewichtsdifferenz die der organischen Verunreinigungen. Erstere sollen nicht mehr als 0,25 % und letztere nicht mehr als 0,10 % betragen. Zur Nitrirung giebt man die Mischsäure in ein Becherglas, das man mit der Hand in einen Eimer kalten Wassers eintaucht und stetig herumschwenkt, während man das Glycerin langsam einlaufen lässt. Nach beendigter Nitrirung giebt man das Gemisch in einen Scheidetrichter und lässt das abgeschiedene Nitroglycerin, sowie die Abfallsäure in langen Büretten $^1/_2$ Stunde lang stehen. Multiplicirt man die Anzahl der ccm Nitroglycerin mit dem spec. Gew. von 1,600, so erhält man das Gewicht des gebildeten Nitroglycerins, das mindestens 200 % des Glycerins betragen soll.

XII. Benzol[1]).

Man verlangt gewöhnlich 90 %-iges Benzol. Man prüft in der in Lunge „Steinkohlentheer" angegebenen Destillationsprobe, nämlich durch Destilliren von 100 ccm Benzol und Kondensiren im Rückflusskühler. Die bei der Temperatur von 100° erhaltene Anzahl von ccm ergiebt den Procentgehalt an Benzol. Man prüft ferner auf die Nitrirfähigkeit, indem man den von Lunge angegebenen Nitrirkolben verwendet. Dieser hat einen Inhalt von 500 ccm und einen aufgesetzten Tropftrichter *a* nebst einer langen Röhre *b*. Man giebt 100 g Benzol in den Kolben und lässt eine abgekühlte Mischung von 150 g Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. und 180—200 g Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. tropfenweise einlaufen, wobei der Kolben unter Wasser gehalten und fortwährend geschüttelt wird. Nach beendigter Nitrirung wird der Kolben 1—2 Stunden lang gelinde erwärmt, wobei das Rohr *b* durch einen Rückflusskühler ersetzt wird. Das Ganze wird sodann in einem Scheidetrichter abgeschieden, die Säure mit einem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und das noch etwa abgesonderte Oel dem Nitrobenzol zugesetzt. Das Nitrobenzol wird 3 mal mit dem gleichen Volumen Wasser, 1 mal mit sehr verdünnter Natronlauge und noch 1 mal mit Wasser gewaschen und jedes Mal im Scheidetrichter getrennt. Es wird sodann in einem Fraktionirkolben bei 150° destillirt und der Rückstand noch 1 mal mit einem Ueberschusse von Säuregemisch nitrirt. Was dann übrig bleibt, kann als nicht nitrirbar angesehen werden. Nach der Theorie sollen 100 Theile Benzol 157,6 Theile Nitrobenzol ergeben.

---

[1]) Genauere Prüfung der unter No. 12 bis 16 angeführten Substanzen in dem Abschnitte „Steinkohlentheer" dieses Bandes.

XIII. Toluol.

Die Untersuchung ist im Allgemeinen dieselbe wie beim Benzol. Nach Häussermann soll es innerhalb eines Grades überdestilliren und mit dem gleichen Volumen koncentrirter Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt keine Färbung zeigen. Wenn man ferner 10 ccm Salpetersäure von 1,44 spec. Gew. mit 90 ccm Toluol in einem hohen, mit Glasstöpsel versehenen Cylinder einige Minuten lang heftig schüttelt, so darf sich die Salpetersäure nur roth färben, muss aber völlig klar und durchsichtig bleiben, nicht grünlich schwarz und dick werden. Eine Nitrirungsprobe ist nur dann nöthig, wenn das Toluol nicht nitrirbaren Kohlenwasserstoff enthält, in welchem Falle eine grössere Menge Toluol zu nitriren ist, da die Menge der Verunreinigungen gewöhnlich gering ist.

XIV. Naphtalin.

Kommt im Handel fast chemisch rein vor; eine Untersuchung wird deshalb gewöhnlich überflüssig.

XV. Phenol (Karbolsäure).

Kommt gleichfalls im Handel fast ganz rein vor, nur manchmal röthlich gefärbt. Die Ursache dieser Färbung ist noch nicht vollständig aufgeklärt, beeinträchtigt aber die Verwendung für Explosivstoffe nicht. Man bestimmt den Wassergehalt durch Schütteln mit dem fünffachen Gewichte feingeschlemmten Bleioxyds und Trocknen bei 70—80° bis zur Gewichtskonstanz. Die Bestimmung des Phenolgehaltes erfolgt am besten nach der von Koppeschar vorgeschlagenen Methode, welche nach Lunge wie folgt ausgeführt wird.

Die erforderlichen Flüssigkeiten sind:

1. Eine Lösung von Natriumthiosulfat, welche genau einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung entspricht;
2. Stärkelösung;
3. Bromwasser von solcher Koncentration, dass 50 ccm nach der Zersetzung mit Jodkalium 18 bis 20 ccm der Thiosulfatlösung erfordern;
4. Lösung von Jodkalium, welche 125 g KJ im Liter enthält.

Man löst 4 g der zu prüfenden Karbolsäure in Wasser und verdünnt auf ein Liter. 25 ccm von dieser Lösung pipettirt man in einen

mit Glasstöpsel versehenen Halbliterkolben, füllt ihn geschwind bis zur Marke mit Bromwasser, schliesst ihn und schüttelt einige Zeit. Ehe man das Bromwasser zugiebt, pipettirt man 50 ccm desselben in ein kleines, 5 ccm der Jodkaliumlösung enthaltendes Becherglas. Nach einer halben Stunde entleert man den Inhalt des Halbliterkolbens in ein grosses Becherglas, welches schon 5 ccm der Jodkaliumlösung enthält, und spült den Kolben zweimal in dasselbe Becherglas aus. Dann titrirt man die Flüssigkeit sowohl in dem kleinen wie in dem grossen Becherglase, indem man gegen das Ende der Operation etwas stärkere Lösung zusetzt und abliest, wenn die blaue Farbe nach ein paar Minuten nicht mehr wiederkehrt.

Wir haben also 25 ccm der Phenollösung angewendet, entsprechend 0,1 g des Phenols. Dazu haben wir 475 g Bromwasser zugesetzt und 50 ccm des letzteren mit einer Thiosulfatlösung von angeführter Stärke titrirt. Wenn wir die Zahl der für die 50 ccm Bromwasser erforderten Kubikcentimeter Thiosulfat mit A und die für den Ueberschuss von Brom in den 25 ccm der Lösung verbrauchten Kubikcentimeter Thiosulfatlösung mit B bezeichnen, so giebt die Formel

$$(9{,}5\ A - B)\ 0{,}61753$$

direkt den Procentgehalt des Phenols in der Probe an.

XVI. Kieselguhr.

Wird gewöhnlich in genügender Reinheit im Handel gefunden. Den Gehalt an organischen Bestandtheilen findet man durch Glühen, Eisenoxyde, schwefelsaure Thonerde und andere Verunreinigungen in der üblichen Weise. Die Saugfähigkeit prüft man durch Vermischen einer gewogenen Menge Nitroglycerin mit einer gewogenen Menge Kieselguhr, Einfüllen der Mischung in eine Holzform und Pressen mit einem Holzstempel, der durch ein bestimmtes Gewicht belastet ist. Die Holzform ist beiderseits offen und wird unten durch ein Stück Pergamentpapier bedeckt. Bei einem beliebig gewählten Gewichte, gewöhnlich 10 Kilogramm pro Quadratcentimeter bei 10 Centimeter Höhe der Mischung, soll kein Nitroglycerin austreten.

XVII. Vaselin.

Dies wird hauptsächlich in England bei der Erzeugung des rauchlosen Pulvers verwendet. Es soll frei von fremden Bestandtheilen, Schuppen und Flecken sein, einen Flammpunkt von mindestens 400°

Fahrenheit (205° Celsius) haben und bei 100° Fahrenheit (37⅞° Celsius) mit dem Aräometer nicht weniger als 0,87 spec. Gew. zeigen. In einer offenen Schale über kochendem Wasser abgedampft, soll es nach zwölfstündigem Erhitzen nicht mehr als 0,2% verlieren. Der Schmelzpunkt soll nicht unter 86° Fahrenheit (30° Celsius) sein und das Vaselin keine festen mineralischen Bestandtheile enthalten, sowie frei von Säure sein.

XVIII. Aceton.

Kommt im Handel jetzt meist in grosser Reinheit vor. Es verräth sich durch seinen charakteristischen Geruch, welchen es aber mit Methyläthylketon und anderen Acetonölen gemein hat. Nach Schwicker kann $^1/_{10000}$ Proc. Aceton noch entdeckt werden, wenn man zu der zu prüfenden Lösung einige Tropfen Ammoniak von 0,890 spec. Gew. und 2 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung fügt. Es bildet sich ein wolkiger Niederschlag von Stickstoffjodür, der beim Umschütteln oder leichten Erwärmen verschwindet und einen Niederschlag von Jodoform entstehen lässt.

In Deutschland und Oesterreich verlangt man

1. dass das Aceton vollkommen klar und wasserhell sei;
2. dass es sich mit destillirtem Wasser in jedem Verhältnisse mischen lasse und diese Mischung weder sofort noch nach längerem Stehen eine Trübung oder einen Niederschlag zeige;
3. dass es vollkommen neutral sei;
4. dass es mit dem Gewichtsthermoalkoholometer bei 150° mindestens 98,2% zeige;
5. dass es nicht mehr als 0,1% Aldehyd enthalte;
6. dass bei der jodometrischen Bestimmung des Gehaltes mindestens 98% reinen Acetons gefunden werden;
7. dass, bei 58° destillirt, mindestens 95% Aceton übergehen.

In England verlangt man, dass das spec. Gew. bei 60° Fahrenheit (15⅝° C.) nicht höher als 0,802 sei und dass, bei 100° C. verdampft, kein Rückstand bleibe. Bei der Destillation sollen $^4/_5$ des genommenen Volumens bei einer Höchsttemperatur von 138° Fahrenheit (58⅜° C.) überdestillirt sein. Der Rückstand nach dieser Destillation darf ausser Aceton keinen Bestandtheil enthalten, welcher nicht eine Folge der Erzeugung ist.

Es wird ferner verlangt, dass das Aceton nicht mehr als 0,005% Säure enthalte (als Essigsäure berechnet) und dass es ferner, wenn 1 ccm einer 0,10%-igen Lösung von reinem Kaliumpermanganat zu 100 ccm Aceton zugefügt wird, die deutliche Färbung mindestens 30 Minuten lang behalte.

Die Prüfung mit dem Gewichtsthermoalkoholometer erfolgt durch einen von G. H. Schulze in Berlin hergestellten Apparat. Die Aldehydbestimmung erfolgt durch Reduktion einer Silberlösung, welche aus 3 g krystallisirten Silbernitrats, 3 g Aetznatron und 20 g Ammoniaklösung (von etwa 0,9 spec. Gew.) und Auffüllen auf 100 ccm hergestellt wird. Diese Lösung hält sich im Dunkeln längere Zeit. 10 ccm des zu prüfenden Acetons werden mit 10 ccm destillirten Wassers und mit 2 ccm der wie oben hergestellten Silberlösung versetzt und bedeckt eine halbe Stunde lang im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf giesst man die Flüssigkeit vom reducirten Silber ab und prüft mit Hülfe einer verdünnten Lösung von möglichst hellem Schwefelammonium, ob noch überschüssiges Silber vorhanden ist. Ist dies der Fall, so beträgt der Aldehydgehalt des Acetons weniger als 0,1 %. Der Silberüberschuss zeigt sich auch durch einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung der Flüssigkeit.

Die jodometrische Bestimmung des Acetons wurde von Krämer zuerst angegeben. Es wird nämlich Aceton durch überschüssige Jodlösung bei Gegenwart von Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Gleichung quantitativ in Jodoform verwandelt:

$$\text{I.}\quad 6\,NaOH + 3\,J_2 = 3\,NaJ + 3\,NaOJ + 3\,H_2O$$

$$\text{II.}\quad CH_3 . CO . CH_3 + 3\,NaOJ = 2\,NaOH + CH_3 . CO_2Na + CHJ_3.$$

Es wird also ein Molekül Aceton durch 6 Atome Jod in ein Molekül Jodoform übergeführt. 58 g Aceton entsprechen daher 761,1 g gebundenen Jods. Die nicht in Verwendung gekommene Jodmenge bleibt nach I. als Na J und Na OJ bestehen und wird bei der Neutralisation mit Salzsäure wieder frei:

$$NaOJ + NaJ + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + J_2$$

und sie kann mit Hülfe von Natriumthiosulfat gemessen werden.

Zur Analyse werden etwa 8 g Aceton genau gewogen und auf 1 l mit Wasser verdünnt. 10 ccm dieser Lösung kommen in eine mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche von 250 ccm Inhalt, werden darin mit 50 ccm Normalnatronlauge versetzt und 50 ccm $^1/_5$ N.- oder $^1/_4$ N.-Jodlösung zufliessen gelassen. Man schüttelt $^1/_2$ Stunde lang kräftig durch, spült den Stöpsel in die Flasche ab, lässt 50 ccm Normalsalzsäure zufliessen und titrirt das frei gewordene Jod durch $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von klarem Stärkekleister bis zum Verschwinden der Farbe. Die Anzahl der Kubikcentimeter Thiosulfatlösung wird auf Jodlösung umgerechnet und von den verwendeten 50 ccm abgezogen. Die Differenz wird in Gewichtsprocenten des Acetons ausgedrückt, wobei zu berücksichtigen ist, dass 1 g Aceton = 517,26 ccm $^1/_5$ N.-Jodlösung oder 413,8 $^1/_4$ N.-Jodlösung entspricht.

Die Alkalinität wird geprüft, indem man zu 100 ccm Aceton, welche mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt sind, 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Sodalösung zufliessen lässt, worauf die deutliche Rothfärbung eintreten muss. Eine Lösung von Quecksilberchlorid darf im Aceton keine Trübung hervorrufen.

Die englische Vorschrift für die Prüfung des Säuregehaltes besagt, dass 50 ccm Aceton mit 50 ccm destillirten Wassers verdünnt und mit 2 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 g auf 1000 ccm 50 %-igen Alkohols) versetzt mit $^1/_{100}$ N.-Sodalösung aus einer Bürette titrirt werden, wobei 1 ccm Sodalösung 0,0006 g Essigsäure entspricht.

Die Bestimmung des Siedepunktes von Aceton muss mit gewisser Vorsicht ausgeführt werden, um ein genaues Resultat zu ergeben. Man wägt 80 bis 100 g Aceton in ein getrocknetes Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt ein, stellt es auf eine 20 cm im Quadrat grosse und 5 mm dicke Asbestplatte, in deren Mitte ein Loch von 20—25 mm herausgeschnitten ist, und erhitzt es mit freier Flamme. Da das Kölbchen etwa 40 mm Durchmesser am Boden hat, so steht es somit mit Ausnahme des von der Flamme berührten Loches auf allen Seiten auf der Asbestplatte auf und ist gegen die Erhitzung durch Strahlung geschützt. Das Destillat wird in einem trockenen tarirten Fläschchen aufgefangen und gewogen. Aus den angewendeten und erhaltenen Quantitäten kann man den Procentsatz des bei der Siedetemperatur übergegangenen Produktes leicht berechnen.

XIX. Aethyläther und Essigäther.

Beide kommen im Handel sehr rein vor. Es genügt, sie auf etwaigen Säuregehalt nach der beim Aceton angegebenen Methode zu prüfen, ferner durch Verdampfen einer kleinen Menge zu sehen, ob ein Rückstand oder fremder Geruch verbleibt.

XX. Alkohol.

Kann im Handel in beliebiger Reinheit erhalten werden. Ueber seine Prüfung siehe Bd. III.

Fertige Explosivstoffe.

I. Schwarzpulver.

a) Qualitative Untersuchung.

Das Pulver wird vorerst auf seine physikalische Beschaffenheit geprüft. Es soll, selbst wenn zerrieben, keine Verschiedenheit der Farbe zeigen, noch dürfen sich scharfe Theile wahrnehmen lassen. Ueber die Hand oder ein Blatt Papier laufen gelassen, darf es nicht abfärben. Die Körner müssen fest sein, und das Pulver beim Zerreiben sich vorerst in eckige Splitter zertheilen. Je nach der Pulvergattung sollen die Körner sich innerhalb gewisser, durch Siebgarnituren zu prüfender, Grössen bewegen.

Das cubische Gewicht, nämlich das Gewicht eines Liters Pulvers, wird durch das Normallitermaass bestimmt. Das absolute specifische Gewicht wird gegenwärtig meist durch den Dichtigkeitsmesser von Bianchi geprüft, das von grobkörnigem oder prismatischem Pulver durch den Bode'schen Dichtigkeitsmesser (sämmtlich von A. & R. Hahn in Cassel zu beziehen).

Man bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen im Luftbade oder Wasserbade. Die einzuhaltende Temperatur ist 85—90°, in England 160° Fahrenheit (71° C.), in Frankreich 70°. Man prüft qualitativ durch Extrahiren einer kleinen Menge Pulver auf einem Filter mit heissem Wasser und Untersuchen nach dem bei Salpeter angegebenen Verfahren. Schwefel findet man durch Uebergiessen eines kleinen Quantums mit Schwefelkohlenstoff und Abdampfen in einem Porzellanschälchen der abgegossenen Lösung, wobei Schwefelkrystalle entstehen. Kohle findet man durch Digeriren einer kleinen Menge Pulver mit Schwefelkohlenstoff, Filtriren, Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen des Filters und mikroskopische Untersuchung des Rückstandes.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Salpeter: Man bringt 5 g auf ein mit Wasser angefeuchtetes Filter und laugt den Salpeter durch wiederholtes Aufgiessen kleinerer Mengen heissen Wassers vollständig aus. Nach vorsichtigem Eindampfen der Lösung verdampft man zur Trockne bei 280° und wägt den Rückstand.

2. Schwefel: Die gegenwärtig gebräuchlichste Methode ist die von Gay-Lussac. Nach der deutschen Vorschrift mischt man 5 g fein zerriebenen Pulvers mit der gleichen Menge leicht geglühten Natrium-

karbonats, setzt hierauf 5 g Kaliumnitrat und 30 g Natriumchlorat hinzu. Das Ganze wird in einem Mörser innig gemischt, sodann in einem Platintiegel anhaltend erhitzt, bis es weiss geworden ist, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und schliesslich die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt (vgl. Bd. I S. 240). Das niedergeschlagene Baryumsulfat wird in einem gewogenen Filter gesammelt, sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen, woraus sich dann der Schwefelgehalt berechnet.

In Grossbritannien und Frankreich wird nach dem von Millon vorgeschlagenen Verfahren gearbeitet. Man oxydirt 1 Theil Pulver mit 11 Theilen reiner koncentrirter Salpetersäure und 2 Theilen reinem Kaliumchlorat durch langsames Erhitzen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird eine neue kleine Menge Kaliumchlorat eingetragen und dies so lange wiederholt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar und gelblich geworden ist, wobei die verdampfende Flüssigkeit stets durch neue Salpetersäure ersetzt wird. Man verjagt schliesslich alle Salpetersäure durch Verdampfen, löst den Rückstand mit heissem Wasser auf, versetzt die Lösung mit Chlorbaryum und verfährt sodann wie gewöhnlich.

3. Kohle: Der Gehalt an Kohle wird gewöhnlich durch Gewichtsdifferenz gefunden. In Deutschland besteht die Vorschrift, dass man das von der Bestimmung des Salpeters erhaltene Filter mit dem Rückstande an Schwefel und Kohle wieder in den Trichter giebt und diesen in einen mit warmem Wasser von 30 bis 40° geheizten Metalltrichter stellt. Man giesst nun in dieses Filter reinen Schwefelkohlenstoff, dem man den vierten Theil Alkohol zugesetzt hat, wäscht schliesslich mit reinem Alkohol aus, trocknet das Filter bei 90° und wiegt es. Das Gewicht abzüglich des Gewichtes des Filters giebt den Gehalt an Kohle, die Differenz den an Schwefel.

II. Nitrocellulose.

a) Qualitative Untersuchung.

Man wird meist unter der Lupe, wenn nöthig unter dem Mikroskope, feststellen können, ob das zu untersuchende Produkt Nitrocellulose enthält. Nach Kindt kann man Schiessbaumwolle von Baumwolle unterscheiden durch Behandlung einer Lösung von Jod in Jodkalium und nachherige Befeuchtung mit verdünnter Schwefelsäure; Baumwolle wird blau, Schiessbaumwolle gelb gefärbt. Betrachtet man Nitrocellulose unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte, so erscheint nichtnitrirte

Cellulose hellgelb bis röthlich, während hochnitrirte Cellulose hell oder dunkelblau aufleuchtet. Weniger stark nitrirte Cellulose erscheint manchmal grau[1]). Es ist wichtig, dass kein anderer Nitrokörper sich in dem Gemenge befinde, denn es ist wahrscheinlich, dass die meisten derselben im polarisirten Lichte gefärbt erscheinen. Von Dinitrotoluol ist es sicher, dass es dasselbe Verhalten zeigt wie Nitrocellulose.

b) Quantitative Untersuchung.

Für die Prüfung von Nitrocellulose, und insbesondere von Schiessbaumwolle, wird stets in der Uebernahmsbedingung ein systematischer Gang der Analyse vorgeschrieben.

1. Feuchtigkeit: Man entnimmt ein sorgfältig hergestelltes Muster, zerreibt es mit der Hand und drückt es durch ein feines Metallsieb. Man stellt sodann durch Aufbiegen von Papierbogen kleine Papiertassen her, auf welchen man die Nitrocellulose in einem Luftbade bei 40 bis 50° bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Die gesammten Analysen werden auf Trockengewicht berechnet.

2. Aschengehalt: 5 g getrockneter Nitrocelilulose werden mit etwas reinem Paraffin in einem gewogenen Platin- oder Porzellantiegel verbrannt. Man kann dies durch Nachhülfe mit einem glühenden Platindrahte befördern, damit die Veraschung bei möglichst niedriger Temperatur erfolge. Die Asche wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak aufgenommen und wiederholt auf 200° erwärmt bis zur Gewichtskonstanz.

3. Kohlensaurer Kalk: 5 g Nitrocellulose werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm $^1/_4$ N.-Salzsäurelösung bei 15° versetzt. Man kocht die Mischung 6 bis 7 Minuten lang, filtrirt sie, wäscht nochmals aus und lässt die abgelaufene Lösung abkühlen. Hierauf titrirt man mit $^1/_4$ N.-Sodalösung und Methylorange oder Lackmustinktur als Indikator. Aus der Differenz zwischen den verbrauchten Kubikcentimetern Salzsäure und Sodalösung berechnet man den Gehalt an Alkali. Oder man digerirt 5 g Nitrocellulose 24 Stunden lang mit $^1/_2$ N.-Salzsäure, filtrirt

---

[1]) Die abweichende Angabe in Guttmann, „Industrie der Explosivstoffe“ S. 369, beruht auf einer Umstellung der Worte „farblos“ und „irisirt“ beim Umbrechen des Satzes. Das dort erwähnte Verhalten im polarisirten Lichte wurde aus Désortiaux, „Les Poudres etc.“ übernommen. Seitdem haben in dem in London geführten Processe „Heidemann gegen die Smokeless Powder Company“ bei dem auch der Verfasser intervenirte, umfangreiche Prüfungen von Nitrocellulose im polarisirten Lichte stattgefunden, und Lunge und Weintraub haben in der Zeitschrift für angewandte Chemie, 1899, S. 471 ff. die Frage systematisch studirt.

den Rückstand, wäscht ihn wiederholt aus und trocknet ihn. Der Gewichtsunterschied ergiebt den Gehalt an kohlensaurem Kalke.

In England schüttelt man 15 Minuten lang 3 g trockener Nitrocellulose mit 20 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure, die mit ungefähr dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt ist. Die Mischung wird filtrirt und die Nitrocellulose in dem Filter bis zur Neutralität gewaschen. Man fügt sodann 20 ccm $^1/_2$ N.-Sodalösung zu dem Waschwasser und bestimmt die Menge neutralisirter Soda durch die $^1/_2$-Normalsäure.

4. Stabilitätsprobe: Etwa 1 g wird der S. 492 ff. ausführlich beschriebenen Stabilitätsprobe unterworfen. In Deutschland soll Schiessbaumwolle eine Temperatur von 80° 25 Minuten lang aushalten, in England für Cordit 170° F. ($76^2/_3$° C.) 10 Minuten lang. Schiessbaumwolle, welche kohlensauren Kalk enthält, wird von demselben vorher durch Waschen mit kaltem Wasser, manchmal auch durch verdünnte Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser bis zur Neutralität befreit.

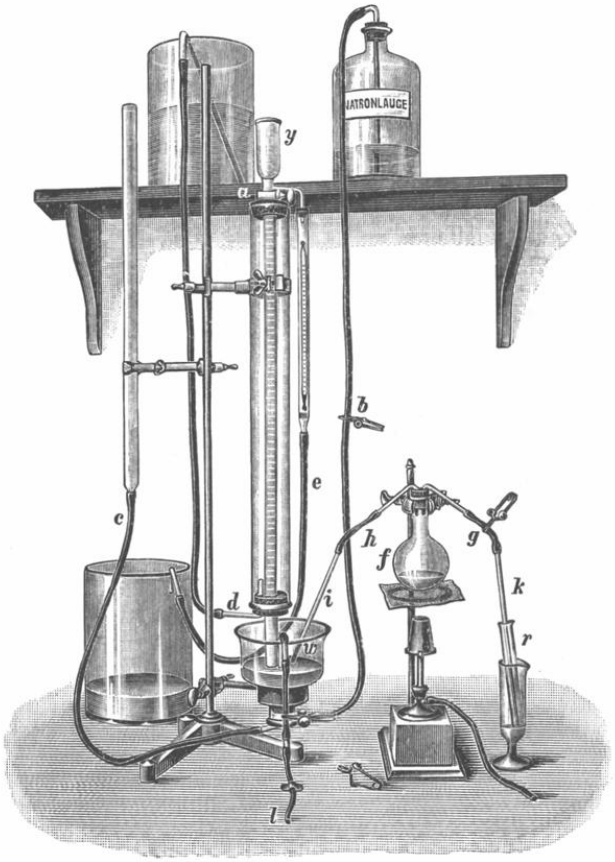
5. Entzündungstemperatur: Man giebt 0,05 g Nitrocellulose in ein Probirglas, welches in einem auf 100° erhitzten Oelbade steht. Man lässt die Temperatur allmählich ansteigen und notirt die Temperatur, bei welcher die Nitrocellulose Feuer fängt. Für gute Schiessbaumwolle soll dies nicht unter 180° stattfinden.

6. Stickstoffbestimmung: Dieselbe wird gegenwärtig fast allgemein mit dem Lunge'schen Gasvolumeter (Bd. I S. 130 u. 279) ausgeführt. Man wägt etwa 0,6 g Nitrocellulose in einem kleinen Wägefläschchen genau ab, fügt etwas koncentrirte Schwefelsäure hinzu und lässt 20 bis 30 Minuten lang stehen, bis die Nitrocellulose vollständig aufgelöst ist. Hierauf wäscht man sie mit koncentrirter Schwefelsäure in das Nitrometer ein, spült mit etwa 10 ccm verdünnter Schwefelsäure nach und wäscht auch den Fülltrichter des Nitrometers damit aus. Nach erfolgtem Schütteln des Nitrometers in der üblichen Weise und Abkühlenlassen liest man die Anzahl der entwickelten Kubikcentimeter Stickoxyd ab, wobei man die Vorsicht gebraucht, die Temperatur endgültig erst nach 20 Minuten zu nehmen. Es wurde dem Verfasser mitgetheilt, dass durch Lösen der Schiessbaumwolle in mit Eis gekühlter Schwefelsäure ein Mehrgehalt von etwa 0,2 % Stickstoff gefunden werde, doch haben von mehreren Chemikern gleichzeitig sorgfältigst ausgeführte Versuche diese Ansicht nicht bestätigt.

Die französische Regierung bedient sich der Schlösing'schen Methode, welche von Schultze und Tiemann modificirt und von Dr. R. Schmidt wesentlich verbessert wurde. Sie ist nicht so rasch und einfach durchzuführen wie die Analyse im Lunge'schen Apparate, kann aber vortheilhaft zur Kontrole dienen. Der hierzu verwendete

Apparat ist in Fig. 82 (aus Guttmann, „Industrie der Explosivstoffe“) abgebildet. Derselbe besteht aus einem Glascylinder, in welchem sich eine graduirte Röhre durch zwei Stopfen eingesetzt befindet. Die Röhre trägt oben einen Glashahn *a* mit Trichter *y*. Sie wird in eine

Fig. 82.



Glaswanne *w* eingesetzt, welche unterhalb einen durchbohrten Gummistopfen trägt, und dieser ist durch ein gläsernes T-Stück einerseits mit dem die Natronlauge enthaltenden Gefässe, andererseits mit dem Messrohre *c* verbunden. Man öffnet den Glashahn *a* und den Quetschhahn *b* und lässt die Natronlauge allmählich in die graduirte Röhre einfliessen, wobei das Rohr *c* geschlossen gehalten wird. Sobald die Bürette bis zur Hälfte des Fülltrichters *y* mit Lauge gefüllt ist, schliesst man die

Hähne *a* und *b* und öffnet *c*. Durch den Schlauch *d* tritt in den unteren Theil des Glasgefässes Kühlwasser ein und läuft durch den Schlauch *e* ab. Man wägt 0,600 bis 0,650 g Nitrocellulose in einem verschlossenen Wägegläschen ab und füllt sie in das Gläschen f. Das Wägegläschen wird sodann mit etwa 25 ccm Wasser nachgespüllt. In das Kölbchen sind durch einen doppelt durchbohrten Stopfen zwei Glasröhrchen eingelassen, von denen das eine durch entsprechende Verbindungen in das Reagensglas *r* und das andere in die mit Natronlauge gefüllte Wanne *w* eintaucht. Durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen der Quetschhähne *g* und *h* wird das Kölbchen nun luftleer gekocht. Sobald alle Luft ausgetrieben ist, schliesst man die Quetschhähne *g* und *h* und entfernt die Gasflamme. Hierauf füllt man in das Reagensgläschen *r* 25 ccm koncentrirter Eisenchlorürlösung und 10 bis 15 ccm koncentrirter Salzsäure und saugt dieselben durch Oeffnen des Quetschhahnes *g* in das Entwicklungskölbchen *f* ein, doch so, dass keine Luft hineingerathe, und spült mit einigen Kubikcentimetern Wasser nach. Man schliesst sodann den Quetschhahn *g*, setzt das Rohr *i* unter die Bürette und leitet die Entwicklung des Stickoxydgases durch Erhitzen des Kölbchens ein. Sobald der Gasdruck in dem Kölbchen stärker geworden ist als der äussere Luftdruck, so bläht sich der Verbindungsschlauch auf, worauf man den Quetschhahn *h* öffnet und so lange unter häufigem Umschütteln des Kölbchens kocht, bis keine Stickoxydblasen mehr in der Natronlauge aufsteigen und andererseits durch das Ueberdestilliren von Salzsäure ein knatterndes Geräusch entsteht. Man schliesst nun den Quetschhahn *h* und öffnet den Hahn *g*, setzt die Bürette wieder luftdicht auf den in der Wanne *w* befindlichen Gummistopfen auf und kühlt so lange, bis das durch *e* abfliessende Wasser dieselbe Temperatur zeigt, wie das durch *d* in den Kühlmantel eingeführte, was durch in der Glasröhre und in der Röhre *e* angebrachte Thermometer beobachtet wird. Bringt man nun das Niveau der Natronlauge im Messrohr durch Heben oder Senken desselben auf gleiche Höhe mit dem Niveau der Natronlauge in der Bürette, so kann man das erhaltene Volumen Stickoxydgas bis auf $^1/_{10}$ ccm genau ablesen und in bekannter Weise den Stickstoffgehalt berechnen. Die in der Wanne befindliche gebrauchte Natronlauge zieht man durch die Schlauchverbindung *l* in ein unter dem Tische befindliches Gefäss ab.

Die Eisenchlorürlösung wird durch Auflösen von Eisennägeln in koncentrirter Salzsäure hergestellt, wobei das Eisen im Ueberschusse vorhanden sein muss. Wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört, so filtrirt man die Lösung warm durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit einigen Tropfen koncentrirter Salzsäure an. Die als Absperrflüssigkeit dienende Natronlauge hat einen Gehalt von 25 bis 30° B.

Die mit dem Schultze-Tiemann'schen Apparate erzielten Resultate sind durchschnittlich etwas höher (etwa 0,2 %) als mit dem Lunge'schen Nitrometer. Die von Chenel vorgeschlagene Modifikation der Kjeldahl'schen Methode (Mémorial des Poudres et Salpêtres, Bd. 8, S. 45) hat sich nicht eingebürgert.

Der Stickstoffgehalt wird gewöhnlich in Procenten ausgedrückt; in Frankreich bezeichnet man ihn in ccm NO auf 0° und 760 mm reducirt pro g Nitrocellulose. Letztere Art der Angabe wird auch von Lunge und Weintraub empfohlen. Höchst nitrirte Cellulose soll 14,17 % N oder 226,27 ccm NO pro g ergeben.

7. Bestimmung der nicht nitrirten Cellulose: 5 g trockener Nitrocellulose werden $^1/_2$ Stunde lang mit einer gesättigten Lösung von Schwefelnatrium gekocht, sodann 24 Stunden lang stehen gelassen und dekantirt. Hierauf kocht man dieselbe abermals $^1/_2$ Stunde lang mit einer frischen Lösung von Schwefelnatrium. Der Rückstand wird auf einem getrockneten Leinwandfilter gesammelt, dessen Gewicht bekannt ist, sodann mit heissem destillirtem Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Bleiacetat keine Färbung giebt. Hierauf wäscht man denselben mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaktion giebt. Man trocknet das Filter, löst den Rückstand ab und trocknet auf einem Uhrglase bei 50°. Das Gewicht des getrockneten Filters abzüglich des Gewichtes der Asche, welches man durch Kalciniren des Filters in einem Platintiegel erhält, ergiebt das Gewicht der nicht nitrirten Cellulose.

In den Vereinigten Staaten kocht man die Nitrocellulose durch 30 Minuten mit einer Lösung von zinnsaurem Natron, lässt 24 Stunden lang absitzen und dekantirt. Der Rückstand wird ein zweites Mal gekocht, dann auf einem gewogenen Filter filtrirt und gewaschen. Sodann wäscht man 3 oder 4 mal mit 5 %-iger Salzsäure zur Entfernung metallischer Salze, endlich mit Wasser bis zur Neutralität, trocknet und wägt.

Lunge und Weintraub haben folgendes Verfahren zur Bestimmung der nicht nitrirten Cellulose angegeben (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 473).

In 100 ccm gewöhnlichen Alkohols werden etwa 2 bis 3 g metallisches Natrium gelöst (die Verhältnisse sind für etwa 5 g Nitrocellulose angegeben, wobei die 2 bis 3 g Na schon einen bedeutenden Ueberschuss darstellen), und, wenn die Flüssigkeit nicht vollständig klar ist (wegen etwaiger Verunreinigungen des Natriums), abfiltrirt; dazu werden 100 ccm Aceton gebracht; von den erhaltenen 200 ccm werden 50 ccm für einen später zu erläuternden Zweck aufbewahrt, die übrigen 150 ccm in eine Porzellanschale oder einen Erlenmeyer gebracht und die abge-

wogene Nitrocellulosemenge eingetragen. Die Wirkung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf etwa 40 bis 50° unterstützt, wobei von Zeit zu Zeit umgerührt oder geschüttelt wird; nach 20 bis 30 Minuten langer Einwirkung ist die Reaktion beendet, man lässt absitzen und dekantirt die braunrothe Acetonäthylatflüssigkeit durch ein Filterchen ab. Der Niederschlag wird mit Alkohol zur Entfernung geringer Mengen der durch Kondensation zwischen Aceton und Natriumäthylat entstehenden Produkte befeuchtet und der Alkohol abdekantirt; nun wird der Niederschlag mit Wasser behandelt, wobei sich der braune Körper auflöst; man filtrirt ab, bringt den Rückstand aufs Filter und wäscht mit heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugegeben ist, aus. Ist die Menge der unangegriffenen Cellulose beträchtlich und kommt es nicht auf die äusserste Genauigkeit an, so kann man sich mit dieser ersten Behandlung begnügen; die zurückgebliebene Cellulose entwickelt jetzt bei richtiger Ausführung im Nitrometer keine Spur von Gas, zeigt aber immer noch eine starke Diphenylaminreaktion, was auf Spuren von Nitrocellulose hindeutet; in der That umhüllt der sich massenhaft bildende rothbraune Körper die Fasern, so dass bei der ersten Behandlung hier und da eine Faser der Einwirkung des Gemisches entgeht. Sind daher nur Spuren von unangegriffener Cellulose in der zu analysirenden Nitrocellulose vorhanden, oder will man vollständig sicher gehen, so unterwirft man den Rückstand einer zweiten Behandlung. Der Rückstand wird ein paarmal mit Alkohol nachgewaschen, um das Wasser zu verdrängen, dann zweckmässig mit den 50 ccm des Acetonäthylatgemisches, die aufbewahrt bleiben, vom Filter in eine Porzellanschale abgespült; es wird nochmals etwa 15 Minuten lang auf 40 bis 50° erwärmt, durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, mit heissem Wasser und dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugegeben wird, gewaschen, bei 100° getrocknet und dann gewogen.

Die erhaltene Cellulose ist im feuchten Zustande fast vollständig farblos, mit nur einem sehr geringen, kaum zu merkenden Stich ins Gelbliche; irgend welche stärkere Färbung der Cellulose ist ein Zeichen, dass bei der Ausführung der Analyse irgendwo gefehlt wurde. Bringt man auf das Filterchen 0,1 mg Chlorkalk in etwas salzsaurem Wasser, so wird die Färbung zerstört und man erhält eine schneeweisse Cellulose. Es wird eine 1 bis 3%-ige Salzsäure angewendet, zu der man auf je 100 ccm 2 mg Chlorkalk hinzugiebt, und mit 5 ccm dieser Mischung wird die Cellulose befeuchtet; nachher wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Enthält die Nitrocellulose nur geringe Mengen von Cellulose (1 bis 2%), so kann man das Erwärmen mit Acetonäthylatmischung weglassen; ein 10 bis 15 Minuten langes Stehen genügt für die erste Behandlung, doch ist in

diesen Fällen die Nachbehandlung, wie schon bemerkt wurde, nothwendig. Auch in den Fällen, wo viel Cellulose zugegen ist, kann das Erwärmen durch ein 3 bis 4 stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt werden; bei der Nachbehandlung muss aber erwärmt werden.

8. Lösliche Nitrocellulose: Die englische Vorschrift ist wie folgt: Man giebt genau 50 grains (etwa $3^1/_4$ g) Schiessbaumwolle in einen mit Stöpsel versehenen gläsernen Cylinder von 200 ccm Fassungsraum, übergiesst sie mit 150 ccm Aetheralkohol und lässt sie 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln digeriren, wonach man absitzen lässt. Sobald die Lösung oberhalb der Schiessbaumwolle klar geworden ist, werden 75 ccm davon in ein kleines, gewogenes Fläschchen gebracht, der grössere Theil des Lösungsmittels daraus durch Destillation im Wasserbade entfernt und der Rest im Wasserbade bei einer Temperatur von höchstens 50^0 (120^0 F.) ausgetrieben, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

Multiplicirt man das Gewicht der extrahirten löslichen Schiessbaumwolle mit 4, so erhält man unmittelbar den Procentgehalt an löslicher Schiessbaumwolle im Muster.

Die bisher in Deutschland, Italien, Amerika u. s. w. übliche Methode der Extraktion durch Aetheralkohol giebt nur ungenaue Resultate.

In den Vereinigten Staaten[1]) werden 3 g Schiessbaumwolle in einem graduirten Cylinder von 150 ccm mit 50 ccm absolutem Alkohol 30 Minuten lang digeriren gelassen, dann 100 ccm reinen Aethers hinzugefügt und während 12 Stunden häufig geschüttelt. Nach dem Absetzen werden 50 ccm der Lösung in einem Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand als lösliche Schiessbaumwolle angesehen. Zur Kontrole nimmt man ein zweites Mal 50 ccm, schlägt die lösliche Nitrocellulose mit Chloroform nieder und filtrirt durch ein gewogenes Leinenfilter. Dieser Niederschlag wird ein zweites Mal mit einer Mischung von 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Aether aufgelöst, wieder mit Chloroform niedergeschlagen, bei 50^0 getrocknet und gewogen.

III. Nitroglycerin und Dynamit.

Nitroglycerin für sich allein kommt selten im Handel vor, höchstens manchmal mit Aethylalkohol oder Aceton versetzt. Eine Untersuchung wird deshalb nur im Fabrikslaboratorium nöthig sein. Befindet es sich in einer Lösung, so wäscht man es mit Wasser und filtrirt es durch

[1]) Williams, Journal of the Franklin Institute, 1899, S. 209.

scharf getrocknetes Salz. Den Wassergehalt bestimmt man im Exsikkator über Chlorcalcium (nicht über Schwefelsäure!).

Das Nitroglycerin muss auf Säure und Alkalinität geprüft werden. Man übergiesst eine Probe in einem Scheidetrichter mit destillirtem Wasser, schüttelt kräftig durch und scheidet das Wasser ab. Einige Tropfen Methylorange oder Kongoroth zeigen, ob das Nitroglycerin neutral ist. 1—2 Tropfen $^1/_4$ N.-Salzsäurelösung sollen sofort Farbenumschlag ergeben. Den Stickstoffgehalt bestimmt man durch das Lunge'sche Gasvolumeter, der bei reinem, trockenem Nitroglycerin stets mit 18,50%, das ist der theoretischen Zusammensetzung, gefunden wird. Das Nitroglycerin wird ferner auf Stabilität geprüft. In England soll es für Cordit die Wärmeprobe bei 180° F. ($82^2/_9$° C.) 18 Minuten bestehen.

Falls das Dynamit Nitroglycerin blos aufgesaugt und nicht gelatinirt enthält, so ist folgender Gang der Analyse am meisten zu empfehlen[1]). Man behandelt etwas Dynamit mit wasserfreiem Aether und prüft das zurückbleibende Oel, indem man einen Tropfen mit einem Stückchen Filtrirpapier aufsaugt und auf einem Ambos schlägt. Löst man das Oel in Alkohol und versetzt es mit einer Lösung von Schwefelammon in Alkohol, so bildet sich zunächst Polysulfuret, und endlich scheidet sich Schwefel aus. Bringt man einen Tropfen des Oeles in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Eisenvitriol und erwärmt diese, so erhält man die Stickoxydreaktion. Bringt man einen Tropfen des Nitroglycerins in eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte und mit wenig Zinkspähnen versetzte Lösung von Jodkaliumstärkekleister, so wird die Flüssigkeit blau. Wenn der ölige Rückstand offenbar gleichförmig ist, sein spec. Gew. etwa 1,6 beträgt und keinen besonderen Geruch zeigt, so kann man annehmen, dass er nur aus Nitroglycerin bestehe. Hat man unreinen Aether angewendet, so werden sich dessen Verunreinigungen im Rückstande finden. Sind mehr als Spuren von Schwefel, Paraffin oder Harz vorhanden, so scheiden sich dieselben aus dem Nitroglycerin aus. Um diese zu prüfen, nimmt man etwas von der ausgeschiedenen Substanz und presst sie zwischen Filterpapier ab. Der Schwefel scheidet sich in Krystallform ab und ist daran, sowie an dem Geruche und seiner Flamme beim Entzünden zu erkennen. Wenn man den von Aether befreiten Extrakt mit kaltem Alkohol behandelt, so bleibt Paraffin zurück. Etwa vorhandenes Harz lässt sich durch Kochen mit Sodalösung verseifen und aus der Seife durch Fällen mit Salzsäure wieder isoliren. Falls alle drei Stoffe gleichzeitig im Dynamit vorhanden sind, so dekantirt man zuerst das Nitroglycerin und presst den Rückstand zwischen Filterpapier sorgfältig ab; man scheidet sodann durch

[1]) Hess, Mittheilungen des k. k. Militairkomités, 1881.

Kochen mit Sodalösung zuerst das Harz ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn. Einen Theil desselben behandelt man mit Königswasser, um etwa vorhandenen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln und in Form von Baryumsulfat nachzuweisen; einen anderen Theil kocht man mit Schwefelammonlösung, wobei sich Schwefel unter Bildung von Ammoniumpolysulfuret löst, das Paraffin aber nach dem Erkalten als Kruste auf der Flüssigkeit schwimmt und sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und weiter geprüft werden kann. Den Rückstand von der Extraktion mit Aether prüft man hernach zunächst mikroskopisch, wobei man Kieselguhr, Holzmehl und Holzkohle durch Struktur und Färbung erkennt. Braunkohle und Steinkohle werden durch die Natur ihrer trockenen Destillationsprodukte (Braunkohle giebt Essigsäure oder essigsaures Ammon) unterschieden. Wenn man den Rückstand einäschert, so findet man neben der Holz- oder Kohlenasche die etwa sonst noch vorhandenen Mineralsubstanzen, welche sich ihrerseits auf bekannte analytische Weise erkennen lassen.

Zur quantitativen Untersuchung giebt man entweder eine gewogene Menge von Dynamit auf ein getrocknetes und gewogenes Leinenfilter in einen Trichter und laugt durch häufiges Aufgiessen von Aether aus, oder man digerirt eine gewogene Menge mit Aether in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln und filtrirt das Ganze auf einem Leinenfilter, wonach man noch mehrmals mit Aether nachwäscht. Der Aetherauszug wird in einem gewogenen Becherglase auf einem Wasserbade bei 40° abgedunstet; von dem Augenblicke an, wo der Auszug sich trübt, ist er zu beobachten, und sobald die Trübung wieder verschwunden ist, giebt man das Becherglas über Chlorcalcium unter die Luftpumpenglocke, um es von den letzten Spuren von Aether und Feuchtigkeit zu befreien.

Falls in dem Dynamite ausser dem Nitroglycerin noch Paraffin, Harz, Schwefel oder dergleichen anwesend waren, so wird der von Aether befreite Auszug nach dem Trocknen gewogen und in Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei geht das Harz in Lösung und kann durch Dekantiren und Nachwaschen mit destillirtem Wasser von dem Reste getrennt werden. In dieser Lösung fällt man sodann das Harz durch Salzsäure, sammelt es auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht, trocknet und wägt es sodann.

In dem Rückstande von der vorigen Operation nimmt man das Nitroglycerin mit hochprocentigem Alkohol auf, dekantirt und spült das zurückbleibende Gemenge von Paraffin und Schwefel mit starkem Alkohol ab, trocknet und wägt es. Um den Schwefel von dem Paraffin zu trennen, erwärmt man das Gemenge mit einer wässerigen Lösung von Schwefelammonium, lässt erkalten, durchsticht die Paraffinschicht, dekan-

tirt, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt das Paraffin. Die Menge des Nitroglycerins und des Schwefels wird aus den Differenzen gefunden.

Der Rückstand aus der Extraktion, sofern er nur aus feuerbeständigen Stoffen besteht, wird im trockenen Luftstrome bei 60° getrocknet und gewogen, sodann eingeäschert und nach dem Erkalten wieder gewogen, um aus einer etwaigen Differenz zu erfahren, ob kleine Mengen von organischen Substanzen in dem Rückstande enthalten waren. Enthält er aber auch andere Bestandtheile, so wird der Rückstand erst auf einem Filter getrocknet und gewogen, sodann mit heissem, destillirtem Wasser behandelt und die Lauge eingedampft, bei 120° getrocknet und der Rückstand gewogen. Sind Karbonate vorhanden, so wird der Auszug, falls er keine chlorsauren Salze enthält, wieder mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft, bei 120° getrocknet und abermals gewogen. Hierdurch werden die Karbonate in Nitrate verwandelt, ohne etwaige organische Extraktivstoffe zu verändern, und aus der Differenz der beiden zuletzt ermittelten Gewichte berechnet man die Menge der vorhandenen Kohlensäure. Die trockene Masse wird hierauf geglüht, nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet, von der freien Salpetersäure wieder befreit und wieder geglüht, endlich nach dem Erkalten gewogen, und man hat dann alle durch Wasser extrahirten Salze als Nitrate vorhanden, die organischen Extraktivstoffe aber zerstört. Die Differenz der beiden letzten Wägungen giebt sonach den Gehalt an organischen Extraktivstoffen.

Wenn in dem wässerigen Extrakte auch chlorsaure Salze enthalten waren, so muss man in demselben durch Fällung mit salpetersaurem Kalke die Kohlensäure als Calciumkarbonat bestimmen und in einem Theile desselben nach Eindampfen und Glühen die Chlorsäure in Form von Chlorsilber bestimmen. Die Menge der Salpetersäure ermittelt man in einem zweiten Theile des Extraktes durch Ueberführung derselben in Ammoniak. In dem Rückstande von der Extraktion mit Wasser können nur Holzkohle oder ähnliche organische Stoffe, sowie unlösliche Saugstoffe enthalten sein. Man beseitigt die organischen Stoffe durch Einäschern und wägt den Rest nach der Abkühlung, wodurch man das Gewicht der unlöslichen mineralischen Stoffe erhält. Sollten mehrere mineralische Aufsaugestoffe gleichzeitig vorhanden sein, so kann man dieselben nach bekannten Methoden aus dem Rückstande einzeln bestimmen. Sind mehrere organische Saugstoffe vorhanden, so kann man deren Verhältniss nur mehr annäherungsweise durch die organische Elementaranalyse schätzen.

Man prüft das Dynamit ferner auf seine Stabilität durch die Wärmeprobe, ausserdem durch dreimal wiederholtes Frierenlassen und

Aufthauen, sowie durch Aussetzen während 8 Tagen und Nächten bei 30° auf ein etwaiges Ausschwitzen von Nitroglycerin. Die Neigung zur Aufnahme von Feuchtigkeit und eventueller Ausscheidung von Nitroglycerin wird durch Exponiren über einem mit Wasser gefüllten Gefässe unter einer Glasglocke während 24 Stunden geprüft.

Für **Sprenggelatine** und **Gelatinedynamit** hat Hess den nachfolgenden Analysengang angegeben, welcher noch heute mustergültig ist.

a) Qualitative Untersuchung.

Man schneidet aus der Mitte der Patrone eine Scheibe heraus, zertheilt sie möglichst fein mit Hülfe eines Messers aus Horn oder Holz in kleine Würfel und übergiesst sie in einem kleinen Kölbchen mit einem Gemenge aus zwei Theilen wasserfreien Aethers und einem Theile wasserfreien Alkohols. Hierdurch erhält man Nitroglycerin, Kollodiumwolle, sowie etwa vorhandene Beimengungen von Kampher, Harz, Paraffin und Schwefel in Lösung. Der Auszug wird mit einem Ueberschusse von Chloroform versetzt, wodurch die Kollodiumwolle ausfällt. Man giesst die überstehende Lösung ab und presst den Rückstand zwischen Filterpapier. Die ausgeschiedene Kollodiumwolle erkennt man an ihrer Entzündlichkeit, an der Explodirbarkeit durch Schlagen zwischen Hammer und Amboss, sowie an ihrem Verhalten gegen Schwefelnatriumlösung, von welcher sie beim Kochen gelöst wird. Beim Kochen mit Salzsäure und Eisenvitriol muss sie die Stickoxydreaktion geben. Die abgegossene Lösung wird auf 30° erwärmt, wodurch der grösste Theil des Aethers, Alkohols und Chloroforms verflüchtigt. Sodann steigert man die Temperatur bis auf 80°, wodurch diese Lösungsmittel vollständig entfernt werden. Den Rückstand behandelt man in derselben Weise, wie dies beim Dynamit angegeben wurde. Falls man in dem von Chloraten und Nitraten befreiten Rückstande noch Trinitrocellulose vermuthet, so kann man dieselbe erkennen:

1. durch Betrachtung unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte. Die Trinitrocellulose zeigt blaue Farbe, während die nicht nitrirte Cellulose ein rothgelbes Farbenspiel zeigt;
2. durch Kochen des Rückstandes mit Salzsäure und Eisenvitriol, wobei Trinitrocellulose die Stickoxydreaktion giebt;
3. durch Kochen des Rückstandes mit alkoholischer Aetzkalilösung und Filtriren. Wird das Filtrat mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, so lässt es freie Salpetersäure oder salpetrige Säure erkennen.

b) Quantitative Untersuchung.

Man bereitet sich ein Muster, schneidet es mit einem Hornspatel in kleine Würfel und lässt dieselben 5—6 Tage lang im Exsikkator über Chlorcalcium zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes stehen.

Das beste Mittel, um das Nitroglycerin und die Kollodiumwolle aus dem gelatinösen Sprengmittel zu entfernen, ist die Behandlung mit Aetheralkohol. Hess hat auch hierfür den Soxhlet'schen Extraktionsapparat vorgeschlagen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass zur vollständigen Lösung der Nitrokörper aus einer nur wenige Gramm betragenden Menge mindestens 50maliges Abhebern des Extraktes nöthig ist, was ungefähr 24 Stunden lang dauert. Trotz aller Vorsicht ist dabei ein Verdunsten des Nitroglycerins auch kaum zu vermeiden. Man ist deshalb neuestens von diesem Extraktionsapparate wieder abgekommen und verwendet blos ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, in welches man etwa 5 g des gelatinösen Explosivstoffes fein vertheilt, mit 200 ccm Aetheralkohol übergiesst und unter häufigem Schütteln einige Stunden lang lösen oder über Nacht stehen lässt. Die Lösung versetzt man mit einem Ueberschusse von Chloroform und filtrirt das zurückbleibende Gemenge durch ein getrocknetes und gewogenes Leinenfilter. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bei etwa 30° von Aetheralkohol befreit. Falls in demselben Kampher enthalten ist, so wird der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Man kann auch den Aetherextrakt sofort filtriren und erst im Filtrate die Nitrocellulose durch Chloroform fällen, doch ist dies wegen der gelatinösen Natur der Lösung nicht genau.

Der Rückstand auf dem Filter kann noch Nitrocellulose, sowie Zumischpulver enthalten. Man trocknet ihn bei 60° im trockenen Luftstrome und wägt ihn. Sodann verfährt man, wie bei dem Dynamite angegeben, zur Bestimmung löslicher Salze (Salpeter, chlorsaure Salze u. s. w.) und organischer Extraktivstoffe. Einen Theil des Rückstandes kocht man sodann mit einer koncentrirten Lösung von Schwefelnatrium, wodurch die Trinitrocellulose in Lösung geht. Man filtrirt die Lösung durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, trocknet und wägt. Aus dem Gewichtsverluste berechnet sich der Gehalt an Trinitrocellulose. Aus einem anderen Theile des Rückstandes zieht man mit verdünnter Salzsäure die etwa vorhandenen Karbonate von Kalk oder Magnesia aus und bestimmt im Auszuge die Basen, während der gewaschene, getrocknete und gewogene Rückstand sodann organische und mineralische Aufsaugestoffe enthält. Letztere lassen sich durch Einäschern bestimmen. Nachdem die Extraktion der Nitrokörper aus dem Gelatinedynamit niemals ganz genaue Resultate ergiebt und die

Bestimmung der Zumischpulver besser mit grösseren Mengen vorgenommen wird, so empfiehlt es sich, eine grössere Partie des Explosivstoffes vorzubereiten und stets aliquote Theile desselben gesondert zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile zu benutzen. Man wird so zu genaueren Resultaten gelangen und kann eine Analyse in viel kürzerer Zeit beendigen.

Dr. Scheiding schlägt vor, die Sprenggelatine zuerst mit Aether allein zu behandeln, wodurch blos das Nitroglycerin entfernt wird. Hierauf zieht er den Salpeter mit kochendem Wasser aus und aus dem Rückstande durch kalten Essigäther die Nitrocellulose. Wenn der Gehalt an Trinitrocellulose zu bestimmen ist, so extrahirt er zuerst mit Aetheralkohol und dann mit Essigäther.

Explosivstoffe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen werden im Allgemeinen nach der für die gelatinirten Dynamite angewendeten Methode zu untersuchen sein. Man wird den nitrirten Kohlenwasserstoff vorerst durch ein geeignetes Lösungsmittel extrahiren und die Beimischungen sodann mutatis mutandis in der üblichen Weise bestimmen.

IV. Pikrinsäure und Pikrate.

Die Untersuchung der Pikrinsäure erfolgt zuerst auf den Gehalt an Pikrinsäure. Dies geschieht am besten durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes, welcher 18,340 sein soll. Dies lässt sich nicht mit dem Gasvolumeter ausführen, und es wird dazu die Schultze-Tiemann'sche Methode oder die Kjeldahl'sche Methode zu verwenden sein. Williams adaptirt die Kjeldahl'sche Methode in folgender Weise:

0,5 g des fein gemahlenen Musters werden in ein langhalsiges Kjeldahl'sches Digerirfläschchen gegeben, und 30 ccm koncentrirter Schwefelsäure (in welcher 2 g ganz stickstofffreier Salicylsäure aufgelöst wurden) werden darüber gegossen, und das Ganze bis zur vollständigen Auflösung bei Seite gestellt. Dies erfordert häufig viele Stunden. Wenn die Lösung vollständig ist, giebt man allmählich 5 g krystallisirtes Natriumthiosulfat hinzu, dann erwärmt man allmählich, bis die heftige Reaktion und das Schäumen vorüber sind. Man giebt einen Tropfen metallisches Quecksilber hinzu und kocht stark, bis die Flüssigkeit farblos und blass bernsteingelb ist. Bei Pikrinsäure enthaltenden rauchlosen Pulvern sind dazu oft 4—5 Stunden nöthig. Endlich oxydirt man vollständig mit ein wenig Kaliumpermanganat. Dies kann sehr beschleunigt werden, wenn man etwa 15 Minuten nach Beginnen des Kochens 5—10 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzufügt. Nach beendigter Oxydation wird das Fläschchen gekühlt, und sein Inhalt nebst 200 ccm

Wasser und etwas Zink oder Platin zur Vermeidung des Stossens in ein Destillationsfläschchen gegeben. Man fügt etwas Kaliumsulfatlösung hinzu, um Quecksilberverbindungen zu zersetzen, und dann genügend Aetzkali, um den Inhalt alkalisch zu machen. Man destillirt in $^1/_2$ N.-Säure und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Ammoniak.

Man bestimmt ferner den Schmelzpunkt nach einer der üblichen Methoden, welcher für reine Pikrinsäure 122,5° ist. Sodann bestimmt man die Feuchtigkeit in der üblichen Weise, die mineralischen Bestandtheile durch Verbrennen in einer offenen Schale und den Schwefelsäuregehalt durch sorgfältiges Waschen mit Wasser und Titriren. Weiter kocht man 10 g Pikrinsäure in 150 ccm Wasser während 10 Minuten und wägt den filtrirten und bei 70° getrockneten Rückstand als Unlösliches. Endlich bestimmt man die Stabilität durch die Wärmeprobe. Von guter Pikrinsäure wird verlangt, dass sie nicht mehr als 0,3 % Feuchtigkeit, 0,3 % mineralische Bestandtheile und 0,2 % freie und kombinirte Schwefelsäure, sowie 0,2 % unlösliche Bestandtheile enthalte. Für die Wärmeprobe werden in England 30 Minuten bei 160° F. ($71^1/_9$° C.) verlangt. Bei der Analyse der Pikrinsäure enthaltenden nicht gelatinirten Stoffe extrahirt man die Pikrinsäure durch Aether und bestimmt den Rest in üblicher Weise.

V. Rauchloses Pulver.

Eine einheitliche Methode zur Prüfung von rauchlosen Pulvern konnte bisher nicht aufgestellt werden, weil fast in jedem Lande die Prüfung nach besonderen, von den einzelnen Regierungen festgestellten Normalien stattzufinden hat, und weil auch die Zusammensetzung vielfach wechselt. Wie immer die Untersuchung stattfinden mag, ist es vor Allem nöthig, das Pulver durch Zerkleinern vorzubereiten. Dies geschieht am besten in einer Mühle nach Art der Kaffeemühlen mit stählernem Reibkegel. Die Mühle soll so eingerichtet sein, dass sämmtliche Theile derselben durch einfaches Lösen einiger Schrauben sofort herausgenommen und gereinigt werden können. Um sicher zu gehen, dass keinerlei Verunreinigungen von der Mühle in das Pulver gelangen, lässt man zuerst eine kleine Menge hindurchgehen und giebt sie bei Seite. Die sodann gemahlene eigentliche Probe lässt man durch ein Siebsystem hindurchgehen und verwendet blos das Siebgut von mittlerer Feinheit. Eventuell kann man auch das gemahlene Pulver mit einem starken Magneten bestreichen, falls man befürchtet, es seien kleine Eisentheilchen von der Mühle abgebrochen worden. Das Pulver wird sodann im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz ausgesetzt, ferner ein

aliquoter Theil zwischen 60 und 70° zur Entfernung allen Lösungsmittels getrocknet. Bei nitroglycerinhaltigen Pulvern soll die Trocknung bei 60° nicht länger als eine Stunde dauern, weil sonst auch Nitroglycerin verdampft wird. Jeder ferneren Untersuchung wird sodann eine Auflösung des Pulvers voranzugehen haben. Am besten geschieht dies mit Aceton, und wenn die Lösung sodann mit Wasser stark verdünnt wird, so lässt sich qualitativ in der für Gelatinedynamit angegebenen Weise auf Nitrocellulose, Nitroglycerin und sonstige Bestandtheile prüfen.

Zur quantitativen Analyse ist es meist vortheilhaft, die Lösung stufenweise vorzunehmen. Man wird z. B. bei einem Pulver, welches Nitroglycerin, Nitrobenzol, Nitrotoluol und dergleichen enthält, zuerst das Nitroglycerin u. s. w. durch Aether extrahiren, indem man eine gewogene Menge im Soxhlet'schen Apparate behandelt, oder besser in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen unter häufigem Umschütteln bis zu vollständiger Lösung stehen lässt, und sodann unter wiederholtem Nachwaschen mit Aether filtrirt. In dem Rückstande wird man sodann durch Ausziehen mit Aetheralkohol die lösliche Nitrocellulose bestimmen, und den verbleibenden unlöslichen Theil in der üblichen Weise zur Bestimmung von unlöslicher Nitrocellulose und nicht nitrirter Cellulose behandeln. Die Analyse kann natürlich beschleunigt werden und unter Umständen besser übereinstimmende Resultate erzielt werden, wenn man aliquote Theile zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile für sich verwendet. Reines Schiesswollpulver wird wie Schiessbaumwolle untersucht. Den Stickstoffgehalt untersucht man mit dem Gasvolumeter, wobei der von Lunge angegebene syphonartige Ansatz (Bd. I, S. 126, Fig. 43) vortheilhaft zu verwenden ist, da rauchloses Pulver sich nur langsam in Schwefelsäure löst.

VI. Knallquecksilber und Zündsätze.

Hauptsächlich angewendet wird das Knallquecksilber, jedoch selten allein, sondern mit Salpeter, Schwefel, chlorsaurem Kali oder Mehlpulver vermengt. Ist der Knallsatz in Zündhütchen eingeladen, so löse man denselben durch leichtes Drücken mit einer Flachzange vorsichtig von der Kupferhülse ab, wobei man zum Schutze des Körpers die rechte Hand, welche allein diese Arbeit besorgt, mit einem Handtuche mehrmals umwickelt, Zange und Zündhütchen mit dem Ende desselben mehrmals bedeckt und, die Oeffnung des Zündhütchens nach unten haltend, den losgelösten Knallsatz sofort fallen macht. Man bestimmt das Knallquecksilber durch Auflösen in Ammoniak bei 30—35°. Die Bestandtheile des Rückstandes sind dann nach dem beim Schiesspulver angegebenen Verfahren einzeln zu finden.

Die Trennung und Bestimmung des aus Antimon und chlorsaurem Kali bestehenden Knallsatzes erfolgt einfach durch Lösen des chlorsauren Kalis.

Die übrigen Knallsätze haben nur geringe industrielle Bedeutung.

VII. Stabilitäts- und Wärmeproben.

In den meisten Ländern ist es bisher vorgeschrieben gewesen, dass Explosivstoffe auf ihre Neigung zur Zersetzung in der Wärme geprüft werden. Fast überall verwendet man Jodkaliumstärkekleisterpapier als Indikator für die entwickelte salpetrige Säure, in Deutschland Jodzinkstärkekleisterpapier, welches nach Untersuchung des Verfassers ungefähr ein Drittel empfindlicher ist als das Jodkaliumpapier. Die Probe wird nach der britischen Vorschrift wie folgt ausgeführt.

I. Allgemeine Instruktionen.

Erforderliche Apparate. 1. Ein Wasserbad, bestehend aus einem kugelförmigen Glas- oder Kupfergefäss *A* (Fig. 83) von ungefähr 8 Zoll Durchmesser mit einer Oeffnung von ungefähr 5 Zoll. Das Bad ist mit Wasser bis zu $^1/_4$ Zoll vom Rande gefüllt. Es hat einen losen Deckel *B* von Kupferblech von ungefähr 6 Zoll Durchmesser und ruht auf einem Dreifussgestelle *C* von 14 Zoll Höhe, welches mit einem groben Eisendrahtsiebe *E* bedeckt und mit einem Mantel aus dünnem Weissblech oder Kupfer *D* umgeben ist. Innerhalb des letzteren ist ein Argandbrenner *F* gestellt mit einem Glascylinder. Der Deckel *B* hat vier Löcher (wie in Fig. 83a ersichtlich) angeordnet. Loch No. 4 nimmt den Thermoregulator[1]), No. 3 das Thermometer, No. 1 und 2 die Probirgläschen auf, welche die Schiessbaumwolle oder andere zu prüfende Materialien enthalten. Um die Löcher 1 und 2 sind an der unteren Seite des Deckels drei Stücke Messingdraht mit ein wenig konvergirenden Enden angelöthet (s. Fig. 83b). Diese wirken wie Federn und gestatten, die Probirgläschen leicht in bestimmter Lage zu fixiren und daraus zu entfernen.

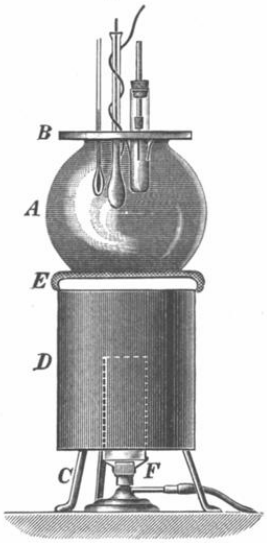
2. Ein Scheibler'scher oder Page'scher Thermoregulator.
3. Zwei Leclanché-Batteriezellen. } Falls Scheibler's Thermo-
4. Einige Yards isolirten Kupferdrahtes. } regulator verwendet wird.

[1]) Der Thermoregulator wird gegenwärtig nicht mehr verwendet, da es vollkommen möglich ist, mit dem Argandbrenner allein die Temperatur innerhalb eines Grades gleichmässig zu erhalten. Auch genügt es, statt des Dreifussgestelles und Argandbrenners einen gewöhnlichen Petroleumofen zu verwenden.

5. Probirgläschen von $5^1/_4$ bis $5^1/_2$ Zoll Länge und von solchem Durchmesser, dass dieselben 20 bis 22 ccm Wasser fassen, wenn bis zu einer Höhe von 5 Zoll angefüllt.

6. Kautschukstöpsel, welche in die Probirgläschen passen und eine Anordnung zum Halten des Probepapiers tragen, nämlich eine dünne Glasröhre, welche durch die Mitte des Stöpsels geht und zu einem Haken ausgezogen ist oder in einen Haken aus Platindraht endigt (Fig. 84).

Fig. 83.



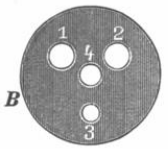


Fig. 83 a.

Fig. 83 b.

Fig. 84.

7. Ein Thermometer mit einer Skala von 30 bis 212° F.

8. Eine Minutenuhr.

Erforderliche Materialien. A. Probepapier. Das Probepapier wird wie folgt bereitet: 45 grains (3 g) weisser Maisstärke, welche vorher mit kaltem Wasser gewaschen wurde, werden zu $8^1/_2$ Unzen (250 ccm) destillirten Wassers gegeben. Die Mischung wird umgerührt, bis zum Kochen erhitzt und 10 Minuten langsam kochen gelassen. 15 grains (1 g) reines Jodkalium — nämlich solches, welches aus Alkohol umkrystallisirt wurde — werden in $8^1/_2$ Unzen (250 ccm) destillirten Wassers aufgelöst; die zwei Lösungen werden gründlich gemischt und abgekühlt. Streifen oder Blätter von weissem englischen Filterpapier, welches vorher mit Wasser gewaschen und wieder getrocknet wurde, werden in die so bereitete Lösung getaucht und darin mindestens 10 Sekunden lang belassen. Man lässt sie sodann an einem von Labora-

toriumsgasen und Staub freien Platze abtropfen und trocknen. Die oberen und unteren Enden der Streifen oder Blätter werden abgeschnitten und das Papier in wohlverstopften oder verkorkten Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt[1]). Die Dimensionen der Probepapierstücke sind ungefähr 0,4 Zoll × 0,8 Zoll (10 mm auf 20 mm).

B. Normalfarbepapier. Eine Lösung von Karamel in Wasser wird in solcher Koncentration gemacht, dass, wenn dieselbe 100 mal verdünnt wird (10 ccm zu 1 Liter aufgefüllt), die Färbung dieser verdünnten Lösung gleich sei der Färbung, welche durch das Nessler'sche Reagens in 100 ccm Wasser erzeugt wird, die 0,000075 g Ammoniak oder 0,00023505 g Ammoniumchlorid enthalten. Mit dieser Karamellösung werden mit Hülfe einer reinen Gänsekielfeder Striche auf Streifen weissen Filterpapiers gezogen[2]). Wenn die so erzeugten Striche trocken sind, wird das Papier in Streifen von derselben Grösse, wie das vorhin beschriebene Probepapier geschnitten, und zwar so, dass jedes Stück eine braune Linie querüber nahe der Mitte der Länge besitzt, und nur solche Streifen werden aufbewahrt, in welchen die braune Linie eine Breite von $^1/_2$ bis 1 mm besitzt.

II. Prüfung von Dynamit, Sprenggelatine und anderen Explosivstoffen der ersten Abtheilung der Nitrokörperklasse.

A. Dynamit u. s. w. Nitroglycerinpräparate, von welchen das Nitroglycerin in der unten beschriebenen Weise extrahirt werden kann, müssen die folgende Probe bestehen, sonst werden dieselben als nicht mit „vollständig gereinigtem" Nitroglycerin erzeugt angesehen, wie dies die Licenz bestimmt. Die Probe jedoch, obgleich sie gegenwärtig als die wichtigste angesehen wird, soweit die Reinheit des Nitroglycerins in Betracht kommt, ist nur eine von mehreren, welchen ein gegebenes Muster einer Nitroglycerinmischung genügen muss, um deren Uebereinstimmung mit der Definition in der Licenz festzustellen. Obgleich diese

[1]) Wenn das Papier frisch bereitet ist, und so lange es sich in gutem Zustande befindet, erzeugt ein Tropfen verdünnter Essigsäure, welcher auf das Papier mit einem Glasstabe gebracht wird, keine Färbung. Im Verlaufe der Zeit jedoch und je stärker das Licht ist, welchem das Papier ausgesetzt wird, desto früher wird ein Tropfen Säure eine braune oder bläuliche Färbung erzeugen (eine einzige Stunde direkten Sonnenlichtes ruft einen deutlichen Effekt hervor), und sobald dies der Fall ist, soll das Papier weggeworfen werden. Es ist deshalb rathsam, nicht zu viel von dem Probepapier auf einmal herzustellen, sondern es ungefähr jeden Monat neu zu bereiten.

[2]) Dieses Papier muss vor Allem sorgfältig mit destillirtem Wasser gewaschen werden, um alle Spuren vom Bleichen der Substanz zu entfernen, und dann getrocknet werden.

Probe gegenwärtig als Regel und Definition für die Bedeutung des Ausdruckes „vollständig gereinigt“ angenommen ist, kann sie nichtsdestoweniger geändert oder ersetzt werden, falls nach der Ansicht des Ministeriums des Innern eine solche Aenderung zu irgend welcher Zeit nothwendig erscheint.

Erforderlicher Apparat: Ein Trichter von 2 Zoll Durchmesser und ein Messcylinder, welcher in Grains eingetheilt ist.

Art des Vorganges: Ungefähr 300 bis 400 Grains (20 bis 25 g) fein vertheilten Dynamites werden in den Trichter gegeben, welcher vorher mit etwas frisch geglühtem Asbest leicht verstopft wird. Die Oberfläche wird mit Hülfe einer flachköpfigen Glasstange oder eines Stöpsels glatt gemacht und etwas reingewaschene und getrocknete Kieselguhr über dieselbe etwa $^1/_2$ Zoll hoch ausgebreitet. Aus einer Waschflasche wird sodann destillirtes Wasser vorsichtig auf diese Kieselguhr getropft, und sobald der erste Theil aufgesaugt ist, wird mehr hinzugefügt. Das wird wiederholt, bis genügend Nitroglycerin in dem graduirten Messgefässe unterhalb aufgefangen wurde. Sollte mit dem Nitroglycerin etwas Wasser durchgegangen sein, so wird es mit einem Stück Löschpapier entfernt und das Nitroglycerin, wenn nöthig, durch ein trockenes Papierfilter filtrirt.

Ausführung der Probe: Das Thermometer wird so befestigt, dass es durch den Deckel des Wasserbades in das Wasser (welches stets auf einer Temperatur von 160° F. erhalten wird) $2^3/_4$ Zoll tief eintaucht, 50 Grains (3,240 g) Nitroglycerin, welche versucht werden sollen, werden in ein Probirglas so eingewogen, dass die Seiten der Röhre nicht beschmutzt werden. Ein Probirpapier wird an dem Haken der Glasstange so befestigt, dass, wenn es in das Probirgläschen eingesteckt wird, es in vertikaler Stellung sich befindet. Eine Mischung von einem Theile destillirten Wassers und einem Theile Glycerin in genügender Menge, um die obere Hälfte des Papiers zu befeuchten, wird nun an den oberen Rand des Probirpapiers mit Hülfe eines Kameelhaarpinsels aufgegeben. Der Stöpsel, welcher die Stange und das Papier trägt, wird in dem Probirgläschen befestigt und die Lage des Papieres so gerichtet, dass dessen unterer Rand etwa zur Hälfte in die Röhre hinabreicht. Diese wird sodann durch eines der Löcher in dem Deckel so tief eingelassen, dass der untere Rand des befeuchteten Theiles des Papieres ungefähr $^5/_8$ Zoll oberhalb der Oberfläche des Deckels sich befindet. Die Probe ist beendigt, wenn die schwachbraune Linie, welche nach einiger Zeit an der Scheidelinie zwischen dem trockenen und feuchten Theile des Papieres erscheint, in Farbe der braunen Linie des Normalfarbepapiers gleich ist. Das zu prüfende Nitroglycerin wird nicht als „vollständig gereinigt“ nach den Bedingungen der Licenz angesehen,

wenn die zur Erzeugung der Normalfarbe nöthige Zeit, wie oben beschrieben, nicht mindestens 15 Minuten beträgt[1]).

B. Sprenggelatine, Gelatinedynamit und ähnliche Präparate. 50 Grains (3,240 g) Sprenggelatine werden mit 100 Grains (6,480 g) Talkpulver gründlich gemischt[2]). Die Mischung wird allmählich in ein Probirgläschen von den oben für die Dynamitwärmeprobe beschriebenen Dimensionen eingeführt, indem man dabei leicht auf den Tisch klopft, während man die auf einander folgenden Theile der Mischung in die Röhre einführt, so dass, wenn die Röhre die gesammte Mischung enthält, sie bis zu $1^3/_4$ Zoll ihrer Höhe angefüllt sei. Das Probepapier wird sodann eingefügt und Wärme in der oben für die Dynamitprobe vorgeschriebenen Weise angewendet, und das zu prüfende Muster muss eine Temperatur von 160° F. ($71^1/_9$° C.) 10 Minuten lang bestehen, bevor es eine Färbung des Probepapiers bewirkt, welche in der Farbe der Normalfarbenprobe entspricht, die für die Resultate der Dynamitwärmeprobe maassgebend ist.

III. Prüfung von Schiessbaumwolle, Schultze-Pulver, E. C.-Pulver, und anderen Explosivstoffen der zweiten Abtheilung der Nitrokörperklasse.

A. Gepresste Schiessbaumwolle, Tonit, u. s. w. Von der Mitte der Patrone entnimmt man durch leichtes Schaben genügend Material, um für zwei oder mehr Versuche zu dienen, und wenn noth-

[1]) In Fabrikslaboratorien, wo man viele Proben im Tage durchzuführen hat, zieht man gewöhnlich grössere Wasserbäder vor und wägt auch das Nitroglycerin nicht ein, sondern richtet sich eine Pipette her, welche ungefähr 50 Grains (3,240 g) bis zur Marke fasst und deren Inhalt auf den Boden des Probirgläschens tropfen gelassen wird. Das Probirpapier darf niemals mit den Händen berührt werden, weil die geringste Unreinigkeit an demselben das Papier beeinflusst. Man thut deshalb gut, ein grosses Stück Kork vorräthig zu halten, auf welches das Probirpapier aus dem Vorrathsglase mit Hülfe einer Pincette gebracht wird, während man mit einer zweiten Pincette zuerst ein Loch in das Papier sticht und dann in dieses Loch den Glashaken einhängt. Die Glycerinmischung kann man dann mit einem Glasstabe auf das Papier bringen, und es genügt gewöhnlich ein kleiner Tropfen zu diesem Zwecke. (Anm. d. Verfassers.)

[2]) Dies ist leicht auszuführen, indem man die zwei Materialien in einem hölzernen Mörser mit einem hölzernem Pistill sorgfältig verarbeitet.

Das Talkpulver soll von guter Handelsqualität sein, und nachdem es sorgfältig mit destillirtem Wasser gewaschen und in einem Wasserbade getrocknet wurde, soll es unter einer Glaglocke feuchter Luft ausgesetzt werden, bis es ungefähr 0,5% Feuchtigkeit aufgenommen hat. Es soll dann zum Gebrauche in Flaschen aufbewahrt werden, und mit gewöhnlicher Aufmerksamkeit wird die Grenze von 0,5% Feuchtigkeit bei der Aufbewahrung dauernd erhalten werden können.

wendig wird es noch weiter vertheilt, indem man es zwischen den Fingern reibt. Das so erzeugte feine Pulver wird in einer dünnen Lage auf einer Papiertasse von 6 Zoll auf $4^1/_2$ Zoll ausgebreitet, welche in einen Wassertrockenschrank gestellt und soweit möglich auf 120° F. ($48^8/_9$° C.) erhalten wird. Die Drahtgitterabtheilungen in dem Ofen sollen etwa 3 Zoll von einander entfernt sein. Man lässt das Muster 15 Minuten lang in dem Ofen stehen, dessen Thür weit offen gelassen wird. Nach Ablauf von 15 Minuten wird die Tasse entfernt und zwei Stunden lang der Zimmerluft ausgesetzt, und während dieser Zeit wird das Muster auf der Tasse mit der Hand gerieben, um es auf einen feinen und gleichmässigen Grad der Vertheilung zu bringen.

Ausführung der Probe: Der Deckel des Wasserbades wird mit dem Thermoregulator versehen, welcher durch das mittlere Loch No. 4 eingefügt wird. Das Thermometer wird in das Loch No. 3 eingesetzt. Das Wasser in dem Bade wird auf 150° F. ($65^5/_9$° C.) erhitzt und der Regulator so gestellt, dass diese Temperatur erhalten bleibt. 20 Grains (1,296 g) des zu prüfenden Musters werden ausgewogen in das Probirgläschen gegeben und leicht niedergedrückt, bis das Muster so nahe als möglich einen Raum von $1^5/_{16}$ Zoll in dem Probirgläschen von den angegebenen Dimensionen einnimmt. Ein Probepapier wird an dem Haken des Glasstabes in der Röhre befestigt und befeuchtet, indem man den oberen Rand mit einem Tropfen destillirten Wassers berührt, welches 50% Price's Glycerin (doppelt destillirtes Glycerin) enthält. Die verwendete Menge von Flüssigkeit muss gerade genügen, um ungefähr die Hälfte des Papiers zu befeuchten. Der den Stab und das Probepapier tragende Stöpsel wird sodann in dem Probirgläschen befestigt und dieses letztere in das Wasserbad, auf eine Tiefe von $2^1/_2$ Zoll vom Deckel gemessen, eingesteckt. Der Regulator uud das Thermometer werden gleichfalls auf diese Tiefe eingefügt, das Probepapier wird nahe dem oberen Theile des Probirgläschens gehalten, aber frei vom Stöpsel, bis das Probirglas etwa fünf Minuten lang eingetaucht war. Um diese Zeit wird ein Ring von Feuchtigkeit sich an der Wand des Probirgläschens, ein wenig oberhalb des Deckels des Wasserbades, niedergeschlagen haben. Der Glasstab wird sodann heruntergelassen, bis der untere Rand des befeuchteten Theiles des Papiers auf demselben Niveau ist, wie der Untertheil des Feuchtigkeitsringes im Probirgläschen. Das Papier wird nun sorgfältig beobachtet; die Probe ist zu Ende, wenn eine sehr schwache braune Färbung an der Scheidelinie zwischen dem trocknen und feuchten Theile des Papieres erscheint. Der Zeitzwischenraum zwischen der ersten Einführung des Probirglases mit dem Muster von Schiessbaumwolle in das Wasser bei 150° F. ($65^5/_9$° C.) und der ersten Erscheinung einer Färbung des Papieres bildet die Probe, und dieser

Zeitunterschied darf nicht weniger als 10 Minuten betragen, sonst wird das Muster nicht als genügend gereinigt angenommen.

B. Schultze-Pulver, E. C.-Pulver, Kollodiumwolle u. s. w. Eine genügende Menge des Musters ohne weitere mechanische Vertheilung wird in dem Trockenofen, wie oben, getrocknet und dann zwei Stunden lang der Luft ausgesetzt. Die Probe, wie oben für gepresste Schiessbaumwolle angegeben, wird sodann ausgeführt. Die geringste Dauer der Probe ist dieselbe, nämlich 10 Minuten.

IV. Wärmeprobe für Cordit.

(Analog auch für ähnliche rauchlose Pulver.)

Von einem Ende einer jeden Schnur Cordit, welche für die Probe gewählt wird, werden Stücke von $^1/_2$ Zoll Länge abgeschnitten; bei dickerem Cordit wird jedes Stück noch weiter in ungefähr 4 Theile zerschnitten (bei Blättchen oder Würfelpulver wird in derselben Weise eine Zerkleinerung vorgenommen). Die so zerschnittenen Stücke werden zwei- oder dreimal in einer Mühle (einer kleinen Kegelmühle) vermahlen, wobei der zuerst durchgehende Theil bei Seite gethan wird, weil er von der Mühle fremde Substanzen enthalten kann. Das gemahlene Material wird durch eine Garnitur von drei Sieben gehen gelassen. Der durch das obere Sieb durchgegangene und von dem zweiten zurückgehaltene Theil wird für die Probe benutzt. Nach jedesmaligem Mahlen eines Pulvers muss die Mühle auseinandergenommen werden, und sorgfältig gereinigt werden. Zur Ausführung der Probe werden 25 Grains (1,620 g) des Cordits unter leichtem Schütteln in das Probirgläschen gegeben, mit einem Probepapiere, wie vorhin beschrieben, versehen und mit Glycerin befeuchtet. Das Wasser im Wasserbade wird auf einer Temperatur von 180° F. (82 $^2/_9$° C.) erhalten. Der untere Rand des befeuchteten Theiles des Papieres soll ungefähr $^5/_8$ Zoll über der Oberfläche des Deckels stehen. Die braune Linie auf dem Probepapiere darf nicht vor 15 Minuten erscheinen.

V. Guttmann's Indikator für die Wärmeprobe.

Der Verfasser hat nachgewiesen[1]), dass die Jodkaliumprobe für sehr viele rauchlose Pulver und eine Anzahl anderer Explosivstoffe nicht verwendbar ist, weil dieselben Bestandtheile enthalten, welche die Probe maskiren, indem sie das frei werdende Jod sofort binden. Er hat deshalb folgende Diphenylaminprobe vorgeschlagen:

Man giebt 0,100 g krystallisirtes Diphenylamin in 50 ccm verdünnte

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1897, 233 u. 265 ff.

Schwefelsäure (10 ccm koncentrirte Schwefelsäure und 40 ccm destillirtes Wasser) und erwärmt in einem Wasserbade auf 50 bis 55°. Bei dieser Temperatur schmilzt das Diphenylamin und löst sich sofort in der verdünnten Schwefelsäure. Nach mehrmaligem Schütteln wird der Kolben herausgenommen, abgekühlt und dem Inhalte 50 ccm doppelt destillirtes Glycerin zugefügt und das Ganze gehörig durchgeschüttelt. Wenn die Lösung an einem dunklen Orte aufbewahrt wird, so hält sie sich drei Monate lang vollkommen brauchbar. Wird ein Streifen von gewöhnlichem, gut gewaschenem und getrocknetem Filterpapiere mit dieser Diphenylaminlösung von obenher zu einem Viertel benetzt, so wird sie in dem Probirglase bei der geringsten Spur von salpetriger Säure eine grünliche Farbe annehmen, die allmählich dunkler wird, und dann einen scharf auftretenden dunkelblauen Streifen an der Trennungslinie zwischen Indikator und Papier ergiebt.

Gegen diese Probe wurde von einigen Seiten eingewendet, dass die Reaktion häufig gar nicht oder nur schwierig zu erhalten sei. Es hat deshalb F. Hoitsema vorgeschlagen, man solle die Probe eine Viertelstunde lang erhitzen und dann sämmtliche entwickelte Gase in eine koncentrirtere Lösung von Diphenylamin überführen. Eine solche Probe hätte jedoch nur ganz relativen Werth. Es wird sich wahrscheinlich am besten empfehlen, nach dem schon vor vielen Jahren von Hess gemachten Vorschlage die entwickelten Gase konstant abzusaugen und auf mit Diphenylaminlösung benetzte Glaswolle (nach Hoitsema) zu führen. Verfasser hofft bald darüber berichten zu können. Giovanni Spica[1]) hat neuerlich versucht, das auch vom Verfasser ins Auge gefasste salzsaure Metaphenylendiamin in tausendfacher Verdünnung in Wasser ohne weiteren Zusatz als Indikator zu verwenden. Er stellt Papierstreifen wie beim Jodkaliumpapier her, und im Augenblicke der Verwendung benetzt er dieselben theilweise mit einer Lösung von Zucker in 5 Th. Wasser, die durch Kochen auf $^1/_{10}$ ihres Volumens eingedickt wurde. Dieser Indikator ist so empfindlich, dass die bisher untersuchten Pulver die Reaktion sämmtlich in 5 Minuten gaben, und Spica scheint deshalb zu beabsichtigen, die Temperatur auf 50° herabzusetzen, um auf diese Weise einen etwas längeren Zeitraum für Beobachtung und Irrthümer verstreichen zu lassen. Eingehendere Versuche mit dieser Methode sind zur Zeit noch ausständig.

In Holland, Oesterreich, u. s. w. macht man auch eine direkte Stabilitätsprobe, indem man Proben des Explosivstoffes in leicht verschlossenen Wägegläschen bei Temperaturen zwischen 100 und 135° acht Tage lang aussetzt und die Zeit notirt, wann salpetrige Dämpfe erscheinen.

[1]) Atti del reale istituto Veneto di scienze, 1889—99, T. LVIII, 2. Theil.

Zündwaaren.

Von

Wladimir Jettel.

Die Zündwaarenfabrikation zerfällt in zwei Haupttheile: in die Bearbeitung des Holzes und in die eigentliche Herstellung der Zündhölzer.

Das Holz wird mit Hülfe von Maschinen in die Form von runden oder vierkantigen Stäbchen (technisch Holzdraht genannt) gebracht. Bei den runden Hölzchen wird mit der Hobelmaschine das Holz durch cylindrische Röhrchen — die Hobeleisen — gepresst, wodurch eine Verdichtung der Oberfläche stattfindet und das Holz einen Theil seiner Porosität verliert. Die vierkantigen Hölzer werden von dem Rundstamme durch eine drehbankähnliche Maschine geschält und geschnitten, weshalb bei diesen eine Verminderung der Porosität nicht stattfindet. Hieraus ergiebt sich eine Verschiedenheit der Fähigkeit, geschmolzene Fettmassen aufzusaugen und darum werden die gehobelten runden Drähte hauptsächlich zur Fabrikation der Phosphorhölzer, die geschälten Drähte zur Herstellung der Sicherheitshölzer verwendet.

Das Paraffin oder ein anderer Fettstoff darf an der Oberfläche des Holzdrahtes nicht in einer dicken Schicht haften, weil an dieser der Zündkopf nicht festsitzen würde, sondern muss in das Holz eindringen; dies ist aber nur möglich bei Verwendung von porösem Holz. Der Schwefel dagegen legt sich nur an der Oberfläche des Holzdrahtes an, der Zündkopf haftet an demselben sehr fest und bei dem Entzünden brennt der Schwefel langsam Schicht für Schicht ab, wodurch das Holz zugleich erwärmt wird und sich sicher entzündet.

Zum Hobeln eignet sich Fichten-, Tannen- und Föhren- (Kiefern-) Holz, zum Schälen das Holz der Espe (oder Aspe), Pappel, Linde, Birke, zum Theil auch der Fichte oder Tanne, wenn dasselbe vorher gedämpft wird. Da sämmtliche Holzarten in mehr oder weniger frischem Zustande verarbeitet werden, muss aller Holzdraht vor der weiteren

Verwendung gut getrocknet werden. Der Holzverlust bei Herstellung der Drähte ist ein ziemlich bedeutender und beträgt beim Hobeln 50—60, beim Schälen 30—35 %.

Der Holzdraht wird durch die Einlegemaschinen in Rahmen gelegt, in welchen die Hölzer alle weiteren Proceduren bis zum Verpacken durchmachen. Die vollgelegten Rahmen werden vor dem Schwefeln oder Paraffiniren auf einem Plattenofen vorgewärmt, damit sich der Schwefel nicht als zu dicke Schicht anlegt, resp. das Paraffin gut eingesogen wird. Ein etwaiger Ueberschuss wird durch Abklopfen oder Abschwenken beseitigt. Bei den Phosphorhölzern geschieht das nun folgende Tunken in die Zündmasse in der Regel mit Tunkmaschinen, welche den Abzug der sich entwickelnden Phosphordämpfe ermöglichen. Die getunkten Hölzer werden dann in den Trockenkammern bei gelinder Wärme getrocknet. Auch die Trockenkammern müssen mit gut ventilirenden Luftabzügen versehen sein. Die Frage, ob es hygienisch zweckmässiger sei, warme, mit Leim hergestellte oder kalt zu vertunkende Phosphorzündmassen zu verwenden, ist zur Zeit noch eine offene. Es ist richtig, dass eine warme Zündmasse während des Tunkens mehr Phosphordämpfe entwickelt, dafür trocknet die Leimmasse aber viel rascher und die fertigen Zündhölzer verbreiten weniger Phosphordämpfe als die mit Gummi, Dextrin etc. hergestellten, kalt vertunkten Mennigezündmassen, trotzdem diese in der Regel einen weit geringeren Phosphorgehalt als jene besitzen. Immerhin lässt sich beweisen, dass in gut eingerichteten Fabriken bei Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften die Gefahr der Erkrankung an Phosphornekrose für die Arbeiter eine sehr geringe ist. Nach den Jahresberichten der königlich preussischen Gewerberäthe und Fabrikinspektoren treten pro Jahr in sämmtlichen Fabriken Preussens im Durchschnitt 2—3 Fälle von Nekrosenerkrankungen ein. Die Phosphorzündmassen enthalten ausser dem Bindemittel und weissen Phosphor noch Sauerstoff abgebende Substanzen und Füllstoffe.

Die nur an bestimmten Reibflächen entzündlichen Sicherheitszündmassen bestehen aus dem Bindemittel, chlorsaurem Kali und anderen die Verbrennung befördernden Stoffen, wie Schwefel, doppeltchromsaurem Kali etc. und den Füllstoffen. Während die Phosphorzündmassen ohne Explosion ruhig abbrennen, sind alle Sicherheitszündmassen explosiv, und die Herstellung einer guten Zündmasse ist nur durch eine solche Zusammensetzung möglich, welche die Explosionsfähigkeit so weit abschwächt, dass eine ruhige und langsamere Verbrennung stattfindet, durch welche allein eine sichere Entzündung des Paraffins ermöglicht wird. Die Sicherheitszündmassen setzen immer noch die Verwendung von amorphem Phosphor voraus; da das Bestreben nun dahin geht, den Phosphor in jeder Form aus der Zündwaarenfabrikation zu entfernen

und andererseits die Eigenschaft der Sicherheitshölzer, nur an einer bestimmten Reibfläche zu zünden, vielfach als Unvollkommenheit aufgefasst wird, hat man sich in neuerer Zeit bemüht, phosphorfreie Zündhölzer, die sich an jeder Reibfläche entzünden, zu fabriciren.

Obwohl nun die Zahl der für solche Zündmassen erlangten Patente heute schon eine ganz beträchtliche ist und fortwährend neue Recepte auftauchen, ist man zu abschliessenden Resultaten noch nicht gelangt. Die Schwierigkeit liegt in der Sache selbst. Wir haben nur einen einzigen Ausgangspunkt: das chlorsaure Kali. Es kommt nun darauf an, dieses mit solchen Stoffen zusammenzubringen, dass durch Reibung eine Entzündung stattfindet; daraus erhellt, dass das Gemenge sehr explosiver Natur sein muss. Um diese Explosion nun so weit zu verlangsamen, als es für den vorliegenden Zweck erforderlich ist, müssen indifferente Stoffe zugegeben werden. Aus allen Beispielen ergiebt sich jedoch, dass die Grenze zwischen mehr und weniger Füllstoff eine sehr enge ist, ein geringer Mehrzusatz macht die Hölzer fast unentzündlich, bei etwas weniger Füllstoff bleibt die Masse noch explosiv.

In Dänemark besteht schon seit vielen Jahren das Phosphorverbot und werden daselbst nur Sicherheitszündhölzer fabricirt und verwendet. In der Schweiz ist seit Juni 1899 gleichfalls das Phosphorverbot eingeführt und Belgien, sowie Frankreich dürften bald nachfolgen. Beschränkte man sich darauf, dann nur Sicherheitshölzer herzustellen, so wäre die Frage leicht gelöst; zweifelhaft wird die Lösung jedoch, sobald an die Fabrikation überall entzündlicher Hölzer gedacht wird. Der allgemeinen Einführung der Fabrikation von Sicherheitshölzern stellt sich überdies die immer schwieriger werdende Beschaffung genügender Quantitäten von schälbarem Aspenholz hindernd in den Weg.

Die Prüfung der Rohmaterialien wird sich der Reihe nach beschäftigen mit 1. dem Phosphor, 2. den sauerstoffabgebenden Körpern und den Füllstoffen, 3. Schwefel und den Fettstoffen und 4. mit den Bindemitteln.

1. Phosphor.

In den Handel wird der gewöhnliche Phosphor als Stangen- und Stücken- oder Keilphosphor gebracht in Büchsen, die mit Wasser gefüllt sind. Um das Einfrieren zu verhüten, wird dieses mit etwas Weingeist versetzt. Von den Zündwaarenfabriken wird fast ausschliesslich nur Keilphosphor verwendet. Von den deutschen und österr.-ungarischen Fabriken werden zusammen jährlich ca. 2500 Metercentner Phosphor verarbeitet.

Während bis vor ca. zwei Jahren die Fabrikation von Phosphor nur in wenigen Händen lag, hat sich dies Verhältniss heute zum Vor-

theil der Konsumenten wesentlich geändert. Bis zu jener Zeit bestanden nur die Fabriken von Albright & Wilson in Oldbury bei Birmingham, Jaquand-Coignet in Lyon, A. B. Tupizin in Perm und W. Allens in Philadelphia, von welchen die drei ersteren, durch ein Kartell vereinigt, den Preis der Phosphorsorten willkürlich festsetzten. Der Versuch, durch Einfuhr von amerikanischem Phosphor den Ring der drei europäischen Fabriken zu durchbrechen, wurde zwar im Jahre 1896 gemacht, scheiterte jedoch in Folge der geringeren Qualitätseigenschaften des amerikanischen Phosphors.

Die von A. Rossel und Leon Frank[1]) ausgearbeitete Methode der Phosphordarstellung durch Glühen von Phosphorsäuresalzen mit Aluminium und Kieselsäure bei verhältnissmässig niedriger Temperatur scheint in der Praxis nicht zur Ausführung gelangt zu sein, um so weniger, als fast gleichzeitig die elektrolytischen Methoden an Bedeutung gewannen. Nach dem in den Oldbury- und Niagarawerken eingeführten Verfahren von Readman-Parker[2]) wird der Phosphor dadurch hergestellt, dass natürliche Phosphate, innig gemischt mit Kohle und passenden Flussmitteln, in dem elektrischen Ofen erhitzt werden vermittelst eines elektrischen Stromes, der zwischen zwei Kohlenpolen durch die Masse hindurchgeht. Durch dies Verfahren sollen 80—90 % des Phosphorgehaltes der Rohmaterialien gewonnen werden. Ausserdem fabriciren die Chemische Fabrik Griesheim, die von Vernier bei Genf, sowie die Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler in Frankfurt a. M. Phosphor auf elektrolytischem Wege und dürfte die Zahl dieser Fabriken noch fortwährend wachsen, sehr zur Unzeit, da andererseits versucht wird, den Phosphor möglichst aus der Zündwaarenfabrikation zu verdrängen. Der auf elektrolytischem Wege gewonnene Phosphor zeichnet sich durch seine fast absolute chemische Reinheit aus.

Der gewöhnliche Phosphor darf beim Oeffnen der Büchsen kein bräunliches oder grünliches, von Verunreinigung durch Arsen herrührendes Aussehen haben. Zum Nachweis von Arsen löst man eine kleine Quantität Phosphor in Salpetersäure auf. Das nach der Auflösung in der Flüssigkeit suspendirte Pulver ist Arsen.

Der amorphe Phosphor enthält fast immer einen gewissen Procentsatz von gewöhnlichem Phosphor. Um den rothen Phosphor hiervon zu befreien, kann man ihn in einer gut verschliessbaren Glasflasche mit Schwefelkohlenstoff längere Zeit schütteln. Man filtrirt und wäscht dann den amorphen Phosphor mit Wasser von 40° vollständig aus und trocknet ihn an der Luft.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1898.
[2]) Chemiker-Zeitung 1898.

Diese Methode ist wegen der Feuergefährlichkeit der Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff weniger zu empfehlen als die von Nicklé[1]). Man bringt den amorphen Phosphor in eine Chlorcalciumlösung von 1,9 spec. Gewicht, schüttelt und lässt das Ganze ruhig stehen. Der weisse Phosphor, dessen spec. Gewicht 1,83 beträgt, scheidet sich auf der Oberfläche der Chlorcalciumlösung ab und lässt sich leicht abheben, während der rothe Phosphor darin zu Boden sinkt.

Der Gehalt des amorphen Phosphors an gewöhnlichem Phosphor ist in der Regel doch ein so geringer, dass er die Verwendung in der Zündwaarenfabrikation nicht beeinträchtigt. Da der amorphe Phosphor hauptsächlich zur Herstellung der Reibfläche an den Schachteln benutzt wird, könnte der Gehalt an gewöhnlichem Phosphor nur insofern von Bedeutung sein, als durch die langsame Oxydation des letzteren saure und hygroskopische Verbindungen entstehen, welche die Haltbarkeit der Schachteln beeinflussen Die Menge des im Schachtelanstrich enthaltenen amorphen Phosphors ist aber an sich schon eine geringe und die Reibfläche enthält kaum Spuren von gewöhnlichem Phosphor. Ein Reinigungsverfahren des amorphen Phosphors wird daher auch in keiner Zündwaarenfabrik angewandt.

Wird amorpher Phosphor mit Schwefel zusammengeschmolzen, was in jedem Verhältniss geschehen kann, so resultiren Verbindungen, welche als Phosphorsesquisulfid, Phosphorsulfid, Phosphortrisulfid etc. bezeichnet werden und die bei der Fabrikation der sogen. „überall entzündlichen phosphorfreien“ Zündhölzer Verwendung finden.

2. Sauerstoff abgebende Körper und Füllstoffe.

Bleisuperoxyd. Das reine Bleisuperoxyd findet in der Zündwaarenfabrikation fast gar keine Anwendung, sondern nur das Gemenge desselben, welches durch Behandlung von Mennige mit Salpetersäure (technisch reiner) erhalten wird. Zur Bereitung dieses Gemenges wird eine abgewogene Quantität Mennige am besten im Freien in einem eisernen Kessel mit der abgewogenen oder gemessenen Salpetersäure portionsweise übergossen, wobei mit einem hölzernen Rührscheit fortwährend durchgearbeitet wird. In Folge der hierbei eintretenden Erwärmung werden Dämpfe entwickelt, welche etwas Salpetersäure mitreissen. Um sicher zu sein, dass sich in dem Gemenge keine unzersetzte Mennige befindet, wird dasselbe vor dem Zusetzen zur übrigen Masse auf einer Mühle durchgemahlen, wodurch es auch zugleich abge-

[1]) Heinzerling, Phosphor und Zündhölzer (Gefahren und Krankheiten der Industrie), S. 355.

kühlt wird. Durch die Behandlung mit Salpetersäure entsteht aus der Mennige Bleisuperoxyd und salpetersaures Bleioxyd. Mennige würde bei der Entzündung 9,3 % Sauerstoff abgeben können, Bleisuperoxyd dagegen 13,3 % und salpetersaures Bleioxyd 28,9 %; das Gemenge giebt ca. 24,01 % Sauerstoff ab; es wäre daher theoretisch richtiger, nur salpetersaures Bleioxyd anzuwenden, weil diese Substanz den meisten Sauerstoff abgiebt. Es empfiehlt sich aber nicht für die Praxis, da das salpetersaure Bleioxyd aus der Lösung durch Auskrystallisiren, Trocknen und nachheriges Mahlen gewonnen werden müsste, wodurch unnütze Kosten entständen, und weil das in dem Gemenge enthaltene Bleisuperoxyd als Sauerstoff abgebender und färbender Füllstoff wirkt. Bei zu grossem Salpetersäurezusatz wird das Gemenge unbrauchbar, da durch das Auskrystallisiren des salpetersauren Bleioxyds an der Oberfläche der Köpfe diese eine unansehnliche schmutziggraue Farbe erhalten. Ein Ueberschuss von Salpetersäure oder das Mischen des noch heissen Gemenges mit der übrigen Zündmasse ist gänzlich zu vermeiden, weil in beiden Fällen die Zündmasse dünnflüssig und dadurch unverwendbar wird. Dieses Dünnflüssigwerden hat seine Ursache in der Zersetzung der Bindemittel. Dass der Grund dieser Erscheinung in einer durch die freie Salpetersäure bewirkten Oxydation des Phosphors zu suchen sei, ist sicher falsch, weil das Dünnflüssigwerden momentan beim Zusammenrühren eintritt, während die gedachte Oxydation doch eine längere Zeit erfordern müsste.

Die zu verwendende Salpetersäure soll frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein, weil das entstandene Chlorblei oder schwefelsaure Bleioxyd den Verbrennungsprocess erschweren würde. Um den Gehalt des Bleisuperoxyds an letzterem zu finden, wendet man nach Ebell[1]) folgende Methode an: 0,5 g Bleisuperoxyd werden in einem Kölbchen mit Wasser übergossen und gut aufgeschlemmt. Alsdann fügt man concentrirte Salzsäure in grösserem Ueberschuss hinzu und schliesst den Kolben mit einem durchbohrten Gummistopfen, dessen Röhre in einen vorgelegten, mit Jodkaliumlösung gefüllten Varrentrapp'schen Kugelapparat mündet. Hierauf erwärmt man mässig bei gutem Umschwenken. Das Bleisuperoxyd löst sich zu Tetrachlorid ($PbCl_4$), von welchem nur geringe Spuren in die Jodkaliumlösung gelangen. In das in kaltem Wasser gekühlte Kölbchen lässt man nun rückwärts aus der Vorlage die Jodkaliumlösung fliessen. Es scheidet sich Jod ab und lässt sich dieses, nachdem man die Flüssigkeit auf etwa 300 ccm im Becherglas verdünnt hat, mit Natriumthiosulfat direkt titriren. Angenommen, man

[1]) Rep. anal. Chem. 1886, 141.

habe für 0,5 g 40 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung verbraucht, so sind 95,6 % Bleisuperoxyd vorhanden.

Oder man lässt mit Salpetersäure angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd auf das Bleisuperoxyd einwirken, wobei folgende Zersetzung eintritt:

$$H_2O_2 + PbO_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + O_2.$$

Das nicht zersetzte Wasserstoffsuperoxyd wird mit Chamäleon zurückgemessen.

Beispiel. 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchten 35,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleon. Sodann wurden 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd mit Salpetersäure gut angesäuert, mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und in der Kälte mit 0,5 g gepulvertem Bleisuperoxyd digerirt. Nachdem alles Bleisuperoxyd sich gelöst hatte, wurde mit 30 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleon austitrirt.

4 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchen	70,2 ccm Chamäleon
4 - - mit Bleisuperoxyd behandelt brauchen	30,2 - -
bleiben für Bleisuperoxyd	40,2 ccm Chamäleon

entsprechend 96,08 % Bleisuperoxyd.

Salpetersaures Bleioxyd erhält man — wie schon vorher erwähnt — am einfachsten durch Auskrystallisiren der bei der Darstellung von Bleisuperoxyd aus der Mennige erhaltenen Waschlauge.

Unterschwefligsaures Bleioxyd (Bleithiosulfat). Dasselbe findet Verwendung bei der Herstellung phosphorfreier, überall entzündlicher Zündmassen. Da diese Substanz im frisch bereiteten Zustande am wirksamsten ist, geben wir im Folgenden die Beschreibung der Darstellung.

Hierzu werden 12 Theile Bleizucker in der entsprechenden Quantität Wasser gelöst, desgleichen 5 Theile unterschwefligsaures Natron. Die beiden Lösungen werden zusammengegossen und zwar das unterschwefligsaure Natron in die Bleizuckerlösung — nicht umgekehrt —, worauf sofort ein weisser Niederschlag entsteht. Das gebildete unterschwefligsaure Bleioxyd ist in überschüssigem, unterschwefligsaurem Natron löslich, indem sich ein lösliches Doppelsalz bildet, weshalb immer Bleizucker im Ueberschuss vorhanden sein muss. Der Niederschlag von unterschwefligsaurem Bleioxyd sinkt ziemlich rasch zu Boden. Man entfernt nach einstündigem Stehenlassen die über demselben befindliche Flüssigkeit mittelst eines Hebers, giesst reines Wasser auf den Niederschlag, rührt gut um und lässt wieder absetzen. Nach 3 bis 4maliger Wiederholung bringt man, nachdem die Flüssigkeit vorher

wieder mit dem Heber möglichst entfernt wurde, den Niederschlag auf ein Filter von doppelter Leinwand und wäscht mit kaltem Wasser so lange aus, bis ein Tropfen des Filtrates auf dem Platinblech nur noch Spuren von Rückständen giebt. Der Niederschlag wird ausgepresst und bei 30° getrocknet. Das unterschwefligsaure Bleioxyd stellt dann ein rein weisses, geruch- und geschmackloses, nicht hygroskopisches Pulver dar, das in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt wird, weil es durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff geschwärzt wird.

Braunstein. Prüfung siehe Bd. I, S. 421. Die Zündwaarenfabrikanten legen Werth auf reine hochprocentige Qualität und feinste Mahlung. Für Phosphorzündmassen wird derselbe fast gar nicht mehr verwendet, dagegen für Sicherheitszündmassen und überall entzündliche Zündmassen, sowie hin und wieder für die Reibfläche der Schachteln.

Chlorsaures Kali wird nach Bd. I, S. 439 geprüft. Von allen in der Zündwaarenfabrikation verwendeten Stoffen das kräftigste Oxydationsmittel, das nur von dem chlorsauren Natron überboten wird, welches zur Herstellung der „kopflosen" Zündhölzer zu benutzen versucht wurde. In Folge seiner Hygroskopicität ist das Letztere jedoch unverwendbar.

Chlorsaurer Baryt wurde nach dem Patent von Fog und Kirschner[1]) ebenfalls zur Fabrikation kopfloser Zündhölzer empfohlen, desgleichen bromsaures Natron[2]) und bromsaures Kali. Die gewöhnliche technische Reinheit dieser Substanzen dürfte genügen und sind Prüfungsmethoden deshalb kaum erforderlich, um so weniger, als derartige Hölzer niemals im Stande sein werden, die jetzt gebräuchlichen zu verdrängen, weshalb die Verwendung dieser Stoffe nur eine sehr untergeordnete sein wird.

Doppelt chromsaures Kali (Vgl. S. 364). Dasselbe dürfte höchstens auf seinen Gehalt an schwefelsaurem Kali zu prüfen sein. Anwendung findet das doppelt chromsaure Kali zur Herstellung von Sicherheitszündmassen, die indess nur eine geringe Menge — ca. 2 % — davon enthalten. Nachdem behauptet wurde, dass die bei der Sicherheitszündholzfabrikation beschäftigten Arbeiter an Chromvergiftungen leiden sollen, wiewohl kein solcher Fall bestimmt nachgewiesen werden konnte, verzichten viele Fabrikanten auf die Verwendung dieses Stoffes und wird derselbe wohl binnen Kurzem aus der Zündwaarenfabrikation ganz verschwinden.

Kalisalpeter. Dessen Prüfung siehe Bd. I, S. 476 und II, S. 459. Darf nur in chemisch reinem Zustande, namentlich frei von Chlornatrium und Chlorkalium, verwendet werden, da er nicht hygroskopisch sein darf.

Salpetersaurer Baryt, Salpetersaurer Strontian werden zur

---

[1]) Zeitschr. f. Zündwaarenfabrikation 1899, No. 326.

[2]) Zeitschr. f. Zündwaarenfabrikation 1899, No. 327.

Herstellung der bengalischen Zündhölzer angewandt. Auch bei diesen Stoffen genügt die technische Reinheit.

Dreifach Schwefelantimon wird zum Theil für Zündmassen, hauptsächlich aber zum Schachtelanstrich für Sicherheitszündhölzer verwendet. Da diese Substanz mit 99 % Reingehalt in feinster Mahlung überall erhältlich ist, werden Untersuchungen auf die Reinheit nicht erforderlich.

Phosphorsäure, Phosphorsaures und ***Schwefelsaures Ammoniak*** dienen zum Imprägniren des Holzdrahtes und der Zündmasse bei Sicherheitshölzern, um das Nachglühen des Holzdrahtes und Abfallen des abgebrannten Kopfes zu verhüten und sind im gebrauchsfertigen Zustande in genügender Reinheit zu haben.

Ausser diesen Stoffen sind noch die Persulfocyansäure, Pseudoschwefelcyan, Nitronaphtalin, Kaliumxanthogenat, Rhodankupfer, Rhodanblei zur Herstellung überall entzündlicher phosphorfreier Zündhölzer angeblich benutzt worden. Da jedoch bis heute solche Hölzer nirgends zu finden sind, dürfte ein näheres Eingehen auf diese Substanzen überflüssig sein.

Als ***Füllstoffe*** werden Glaspulver, Kieselguhr, Quarzmehl, Umbraun, Zinkweiss verwendet. Von der Benutzung der Kreide als Füllstoff ist man wohl gänzlich abgekommen. Wo es sich bei den Zündmassen darum handelt, Reibung befördernde Stoffe anzuwenden, wie z. B. bei den Sicherheitshölzern, wird Glaspulver, Kieselguhr, Quarzmehl, Umbraun gebraucht. Das Zinkweiss dient hauptsächlich zur Herstellung leicht entzündlicher billiger Phosphorzündmassen. Untersuchungen auf die Reinheit sind bei diesen Stoffen nicht erforderlich.

3. Schwefel und Fettstoffe.

Die Prüfung von ***Schwefel*** ist Bd. I, S. 242 u. II, S. 465, beschrieben. Schwefelblumen werden in der Zündwaarenfabrikation heute nicht mehr verwendet in Folge des hohen Preises und des fast unvermeidlichen Gehaltes an schwefliger Säure, die durch spätere Oxydation die Zündmassen zerstört. Soll Schwefel zu Sicherheitszündmassen etc. verwendet werden, so wird hierzu gewöhnlicher Stangenschwefel vorher feinst pulverisirt. Bei dem Tunken der Hölzer in Schwefel ist darauf zu achten, dass die Hölzer gut vorgewärmt werden, und dass der Schwefel nicht über 160° — bei welcher Temperatur er rothbraun und dickflüssig wird — erhitzt wird. Tritt dieser Fall dennoch ein, so wird durch Zusatz neuer Schwefelmengen oder, wenn hierdurch eine zu tiefe Schwefelschicht in der Tunkpfanne entstehen würde, durch Abkühlen an der Luft die erforderliche Temperatur wieder hergestellt.

Eine eingehende Prüfung von Stearin, Wachs und Paraffin findet sich in Bd. III.

Das ***Stearin*** wird jetzt nur noch selten verwendet. An sich zu theuer und zu spröde, wurde dasselbe gewöhnlich vor seiner Anwendung mit Kolophonium oder Terpentin zusammengeschmolzen, wodurch aber der Uebelstand eintritt, dass die Hölzchen bei ihrer Entzündung stark rauchen und russen. Das Stearin ist deshalb fast ganz verdrängt worden durch das

Paraffin, von welchem die weichen Sorten (Schuppen) mit einem Schmelzpunkt von ca. 38—50° C. benutzt werden. Bei dem Paraffiniren des Holzdrahtes wird das geschmolzene Paraffin so weit erhitzt, dass ein in dasselbe geworfenes Holz „kocht". Da die Paraffindämpfe unangenehm für die Athmungsorgane sind, ist der Paraffinherd mit einem gut funktionirenden Luftabzug zu versehen.

Wachs wird zur Herstellung der Wachszünder benutzt. Es wird nicht rein, sondern mit Stearin oder Paraffin gemengt, angewandt und ist in den meisten Fällen ein Gemisch, welches 10—15 % Wachs enthält, schon geeignet. Für Waaren, welche nach den Tropen bestimmt sind, wird zweckmässig etwas Karnaubawachs zugesetzt, welches das Weichwerden und Zusammenkleben der Wachsfäden verhütet.

Bindemittel.

1. ***Der Leim.*** Von den drei Hauptsorten, Haut-, Knochen- und Fischleim, eignet sich hauptsächlich die erste Sorte für die Zündwaarenfabrikation. Der Leim muss vor allem säurefrei sein, weil die Säuren die Zündmassen, zersetzen und frei von dem von der Klärung herrührenden Alaun.

Thierische Abfälle aus den Gerbereien, Sehnen, Knochen etc. werden in einem Kessel mit Dampf gekocht, wobei sich die koncentrirte Lösung in dem unteren Theile ansammelt. Nach dem Ablassen wird die Lösung in Trögen geklärt, dann in Formen gegossen, nach dem Erstarren zerschnitten und auf Netzen von Bindfaden getrocknet. Das Trocknen, das sehr von Witterungseinflüssen abhängig ist, verursacht mannigfache Schwierigkeiten und zuweilen verdirbt der Leim dabei ganz.

Knochenleim wird durch Behandlung von Knochen, Knorpeln etc. mit Salzsäure hergestellt. Nach dem Schmelzen wird er weiter behandelt wie oben. Er enthält bei nicht ganz vorsichtiger Fabrikation leicht Spuren von Säure, die in den Zündmassen schädlich wirken kann.

Flüssigen Leim erhält man durch Behandeln von 100 Theilen Leim mit 140 Theilen Wasser und 16 Theilen Salpetersäure; er

besitzt noch die Klebkraft des angewendeten Leimes, gelatinirt aber nicht. Für Zündmassen eignet sich dieser, ebenso wie der mit Essigsäure hergestellte flüssige Leim, nicht, und empfiehlt es sich, von der Verwendung aller dieser Produkte ganz abzusehen.

Guter Leim ist gelblich bis hellbraun, nicht zu dunkel gefärbt, lässt sich schwer brechen, zieht keine Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet Tafeln, die an der Unterseite die Netzeindrücke zeigen. Der Bruch muss glasartig glänzend sein (ein splitteriger Bruch deutet auf unvollkommen geschmolzene sehnige Theile). In kaltem Wasser darf guter Leim nur aufquellen und selbst nach 48 Stunden noch nicht zerfliessen. Bei 48—50° C. wird der aufgequollene Leim flüssig; durch Kochen oder zu langes Erhitzen verliert der Leim an seiner Bindekraft.

Eine praktische verlässliche Leimprobe besteht darin, dass man den Leim mit der Zunge prüft. Schmeckt er salzig oder sauer, so ist er für Zündmassen untauglich. Dasselbe gilt auch, wenn er bei längerem Anhauchen schlecht schmeckt. Ebenfalls zuverlässig ist die folgende Probe. Man legt eine genau abgewogene Menge trockenen Leimes 24 Stunden lang in kaltes Wasser, lässt ihn wieder trocknen und wiegt abermals. Je näher er nun seinem vorigen Gewicht kommt, desto besser ist er und umgekehrt.

Die an die Beschaffenheit einer Leimsorte zu stellenden Anforderungen wechseln mit dem Zwecke, zu welchem der Leim verwendet werden soll. Bald wird vorzugsweise möglichste Geruchlosigkeit des Leimes gewünscht, bald kommt in erster Linie die neutrale Beschaffenheit in Betracht, bald handelt es sich um die Trockenfähigkeit, bald wird endlich vom Käufer das Hauptgewicht auf die Klebkraft einer Leimsorte gelegt. Da nun die Bestimmung der Klebkraft ziemlich schwierig ist, hat Kissling[1]) eine nicht zu umständliche Methode der Leimprüfung ausgearbeitet, welche es ermöglicht, auf Grund einer Reihe von leicht auszuführenden Bestimmungen ein Urtheil darüber zu gewinnen, in welchem Grade die untersuchte Leimsorte brauchbar sei.

1. Die Wasserbestimmung. Mit Hülfe einer groben Holzraspel wird von den Leimtafeln eine gewisse Menge abgeraspelt und 2—3 g davon auf einer grösseren Uhrschale rasch abgewogen und bei 110—115° C. im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ist durchaus erforderlich, den Leim in fein geraspeltem Zustande der Trocknung zu unterwerfen, denn aus nur etwas dickeren Stückchen lässt sich sämmtliche Feuchtigkeit bei der bezeichneten Temperatur nicht austreiben, und eine höhere anzuwenden, erscheint nicht rathsam. Es mag noch bemerkt werden, dass der Wassergehalt des Leimes

[1]) Chem.-Ztg. 1887, 691.

meistens ein so hoher ist, dass der geraspelte Leim sehr merklich an Gewicht verliert, wenn man ihn einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Arbeitsraume stehen lässt.

2. Die Aschenbestimmung. Zur Ermittelung des Aschengehaltes benutzt man zweckmässig die zur Wasserbestimmung verwendete Leimsubstanz. Man verascht im bedeckten Platintiegel und giebt sofort die volle Hitze des Bunsenbrenners. Die Spuren von Mineralbestandtheilen, welche bei diesem abgekürzten Verfahren der Veraschung etwa mit fortgerissen werden sollten, kann man getrost vernachlässigen, da nur sehr beträchtliche Unterschiede im Aschengehalt bei der Leimuntersuchung Berücksichtigung verdienen. Die letzten, ziemlich schwer zu entfernenden Kohletheilchen verbrennt man am bequemsten durch wiederholtes Abkühlenlassen, Befeuchten und Glühen des Tiegelinhaltes.

3. Qualitative Untersuchung der Asche. Die Beschaffenheit der Asche giebt in den meisten Fällen einen zuverlässigen Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage, ob ein Knochenleim oder ein Lederleim vorliegt. Die Asche von Knochenleim schmilzt nämlich in der Hitze des Bunsenbrenners, ihre wässerige Lösung reagirt meistens neutral, und in ihrer salpetersauren Lösung lassen sich Phosphorsäure und Chlor nachweisen. Wurde sehr stark geglüht, so findet man auf der Unterseite des Tiegeldeckels, eventuell auch am Rande des Tiegels Beschläge von Chloralkalien. Die Asche von Lederleim enthält sehr viel Aetzkalk, sie bleibt daher ungeschmolzen, reagirt stark alkalisch und erweist sich im Allgemeinen als frei von Phosphorsäure und Chlor.

4. Die Bestimmung des Säuregehaltes. 30 g Leim werden in einem Rundkolben mit 80 g Wasser übergossen und zum Aufquellen einige Stunden bei Seite gestellt. Man trifft dann eine Anordnung, welche es gestattet, aus der Leimgallerte die flüchtigen Säuren durch einen Wasserdampfstrom abzutreiben, wobei der Kolben zweckmässig in ein Gefäss mit kochendem Wasser gebracht wird, um eine erhebliche Kondensation des eingeleiteten Wasserdampfes zu vermeiden. Sobald 200 g Destillat übergegangen sind, unterbricht man die Destillation und ermittelt den Säuregehalt durch Titration. In vielen Fällen enthält das Destillat erhebliche Mengen schwefliger Säure, so dass es geboten scheint, stets titrirte Alkalilösung vorzulegen.

5. Die Bestimmung der Trockenfähigkeit. Die von flüchtigen Säuren befreite Leimlösung wird durch Wasserzusatz auf ein Gewicht von 150 g gebracht und abermals bei aufgesetztem Steigerohr auf die Temperatur des kochenden Wassers erwärmt. Man pipettirt dann 10 ccm heraus und bringt dieselben in die Mitte eines Uhrglases von ca. 10 cm Durchmesser, so zwar, dass sich ausserhalb der kreisförmigen Gallertscheibe, deren Mittelpunkt mit demjenigen des Uhr-

Lfd. No.	Fabrikant des Leimes	1. Proc. Wassergehalt	2. Proc. Aschengehalt	3. Beschaffenheit der Asche. Phosphorsäure-Reaktion	Chlor-Reaktion	Reaktion d. Wasserauszuges	Aeussere Beschaffenheit der Asche
1	K. in L.	15,7	3,05	keine	keine	stark alk.	pulverig
2	K. in L.	—	2,68	keine	Spur	alkalisch	pulverig
3	B. in R.	15,6	1,40	keine	Spur	alkalisch	pulverig
4	B. in R.	18,1	1,40	Spur	keine	alkalisch	pulverig
5	Z. in L.	17,0	2,46	stark	keine	neutral	geschmolzen
6	S. in L.	15,6	1,26	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
7	S. in L.	14,9	1,43	—	—	neutral	geschmolzen
8	P. in M.	—	2,80	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
9	P. in M.	—	2,63	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
10	Z. & S. in N.	16,41	2,66	stark	mässig	neutral	geschmolzen
11	Z. & S. in N.	16,00	1,93	stark	schwach	neutral	geschmolzen
12	Z. & S. in N.	13,24	2,00	sehr stark	schwach	neutral	geschmolzen
13	N. in S.	17,7	5,07	stark	stark	alkalisch	kompakt, aber ungeschmolzen
14	N. in S.	—	3,04	stark	stark	neutral	geschmolzen
15	Z. & S. in N.	12,28	1,80	stark	keine	neutral	geschmolzen
16	Z. & S. in N.	13,56	2,80	stark	schwach	neutral	geschmolzen

glases zusammenfallen muss, kein Leim am Uhrglase befindet. Das Uhrglas wird vor dem Aufbringen des Leimes horizontal gestellt; man wähle dazu einen möglichst staub- und zugfreien Ort, dessen Temperatur keinen zu grossen Schwankungen unterworfen ist. Die Veränderungen der Leimgallerte werden nun während der nächsten Tage beobachtet; es findet je nach der Trockenfähigkeit der Leimsorte ein schnelleres oder langsameres Eintrocknen der Gallerte vom Rande aus statt, und aus der Grösse der nach einer bestimmten Zeit noch in der Mitte befindlichen weichen Scheibe lässt sich ein ziemlich zuverlässiger Schluss auf die bezeichnete Eigenschaft der betreffenden Leimsorte ziehen. Da der Vorgang des Trocknens durch den Feuchtigkeitsgrad und die Temperatur der Luft wesentlich beeinflusst wird, und eine Konstanterhaltung dieser beiden Faktoren sehr umständlich und schwierig sein würde, so erscheint es zweckmässig, stets vergleichende Bestimmungen auszuführen. Es empfiehlt sich also, zwei schon früher untersuchte Leimsorten, und zwar eine von sehr guter und eine zweite von schlechter Trockenfähigkeit, auf die angegebene Weise zu behandeln und neben den zu prüfenden Leimsorten als Vergleichsobjekte aufzustellen. Nach einiger Erfahrung gelingt es leicht, ein ziemlich sicheres Urtheil in der bezeichneten Richtung zu gewinnen.

4. Gehalt an flüchtig. Säure	5. Trocken-fähigkeit	6. Gehalt an wasser-unlösl. fremd. Stoffen	7. Geruch		8. Bemerkungen
			der kalten Tafel	der heissen Gallerte	
0,0	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	Verkauft als Lederleim
0,0	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
0,022	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
0,015	sehr gut	3	gut	gut	do.
0,110	schlecht	40,5	schlecht	mittelmässig	Knochenleim
0,331	gut	—	mittelmässig	mittelmässig	do.
0,262	mittelmässig	—	mittelmässig	mittelmässig	do.
0,487	schlecht	6	sehr schlecht	sehr schlecht	do.
0,172	gut	Spur	mittelmässig	schlecht	do.
0,038	mittelmässig	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
—	—	—	—	—	do.
0,068	sehr schlecht	15	gut	ziemlich gut	do.
0,082	schlecht	20	mässig	schlecht	do.
0,0	mittelmässig	—	sehr gut	gut	do.
0,056	schlecht	Spur	gut	schlecht	do.
0,113	gut	20	gut	gut	do.

6. Die Bestimmung fremder Stoffe. Um das vorliegende Prüfungsverfahren nicht unnöthiger Weise zu sehr zu kompliciren, schlägt Kissling nur eine annähernde quantitative Bestimmung der Gesammtmenge jener Substanzen vor, welche sich bei einer genügenden Verdünnung der Leimgallerte zu Boden setzen. Da eine Abscheidung derselben durch Filtration, selbst nach vorhergegangener Dekantation, mühsam und zeitraubend ist, so ermittelt Kissling, da es sich ja nur um vergleichende Bestimmungen handelt, das Volumen des Bodensatzes annähernd. Die sub 5 erwähnte Leimlösung (d. h. also 150 g = 10 ccm) wird mit heissem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten in einen 1000 ccm fassenden, mit Kubikcentimetertheilung versehenen Cylinder gebracht und nach dem Auffüllen bis zur Marke und Durchmischen zum Absetzen bei Seite gestellt. Das Volumen, welches der Bodensatz nach 24stündigem Absitzen einnimmt, giebt einen Maassstab ab für die Menge der im Leim enthaltenen wasserunlöslichen „fremden Stoffe“. Dieselbe ist meistens sehr gering, bei manchen Leimsorten jedoch nicht unbedeutend. Diese Stoffe setzen die Klebkraft des Leimes jedenfalls herab, wenn sie, wie Kissling es in mehreren Fällen fand, zum grösseren Theile aus organischer Substanz bestehen.

7. Die Bestimmung des Geruchs. Der Geruch des Leimes

ist je nach der Qualität ausserordentlich verschieden. Den geringsten und am wenigsten unangenehmen Geruch haben im Allgemeinen die Lederleime. Bei manchen Leimsorten ist der Geruch der kalten Leimtafel sehr gering, während die heisse Gallerte überaus widerlich riecht. In solchem Falle besitzt dann auch der aufgestrichene Leim nach dem Trocknen einen weit unangenehmeren Geruch als die kalte Tafel. Kissling hat daher in allgemeinen Ausdrücken die Stärke des Geruches angegeben, welchen einerseits die kalte Leimtafel und andererseits die heisse Gallerte besitzt. Selbstverständlich ist auch hier eine sichere Schätzung erst nach Ausführung einer grösseren Reihe von Leimuntersuchungen möglich.

In der vorstehenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche von Kissling bei Prüfung einer Anzahl der verschiedenartigsten Leimsorten nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten wurden. Die Procentzahlen der ersten und zweiten Kolumnen beziehen sich auf frische Leimsubstanz. Die gefundenen Säuremengen (Kolumne 4) sind der Einfachheit wegen als Schwefligsäure in Rechnung gestellt, die betreffenden Zahlen beziehen sich ebenfalls auf 100 Theile frischer Leimsubstanz. Die Trockenfähigkeit (Kolumne 5) ist nur in allgemeinen Ausdrücken angegeben; hier einen Zahlenausdruck anzuführen, welcher sich beispielsweise auf die Grösse der nach einer gewissen Zeitdauer des Trocknens noch im gallertartigen Zustande befindlichen Leimscheibe beziehen könnte, erschien Kissling nicht rathsam. Die wenigen Zahlen der Kolumne 6 endlich (Gehalt an fremden Stoffen) bedeuten Kubikcentimenter pro 100 g frischer Leimsubstanz.

Zu den Daten der vorstehenden Tabelle mag Folgendes bemerkt werden: Aus Kolumne 1 ist zunächst ersichtlich, dass der Wassergehalt des Leimes viel höher ist, als im Allgemeinen angenommen wird. In dem Post'schen Werke „Chemisch-technische Analyse“ wird der mittlere Wassergehalt des Leimes zu 5—6 % angegeben; bei den obigen 16 Leimsorten verschiedenster Qualität und Herkunft beträgt derselbe dagegen in minimo 12, in maximo 18 %. Der Aschengehalt liegt meistens zwischen den Grenzwerthen 1,5 und 3 %; nur in einem Falle (No. 13) wurden über 5 % Asche gefunden. Aus der Kolumne 3 ist ersichtlich, dass die Frage, ob ein Lederleim oder Knochenleim vorliege, sich aus dem Verhalten der Asche mit hinlänglicher Sicherheit beantworten lässt. Besitzt die Asche nach heftigem Glühen noch pulverige Beschaffenheit und erweist sie sich gleichzeitig frei von Phosphorsäure, so hat man es ohne Frage mit Lederleim zu thun. Welchen Werth die Zahlen der Kolumne 4 für die Beurtheilung einer Leimsorte besitzen, darüber werden die Ansichten sehr verschieden sein. Uebrigens dürfte ein so starker Gehalt an flüchtiger (schwefliger) Säure, wie ihn die Leimsorten No. 6, 7, 8

und 9 zeigen, bei manchen Anwendungen des Leimes doch störend wirken. Aus den Daten der Kolumnen 5 und 6 kann man allenfalls entnehmen, dass die Trockenfähigkeit des Leimes durch einen grösseren Gehalt an unlöslichen (organischen) fremden Stoffen wesentlich beeinträchtigt wird; bei einer Leimsorte (No. 16) trifft dies allerdings nicht zu.

Bezüglich der oben unbeantwortet gelassenen Fragen nach dem Werthe des im Vorstehenden beschriebenen Prüfungsverfahrens bemerkt Kissling, dass sich im Allgemeinen eine zufriedenstellende Uebereinstimmung zwischen den Erfahrungen der Praxis und den Ergebnissen seiner Untersuchungen gezeigt hat. Sollte mehrfach nach dieser Methode gearbeitet werden, so wird man ohne Zweifel noch manche Verbesserungen resp. Vereinfachungen an derselben anbringen und so mit der Zeit zu einem genügend durchgebildeten Verfahren der Leimprüfung gelangen.

In einer späteren Abhandlung betont Kissling[1]), dass wohl alle Apparate zur Bestimmung der Klebkraft von Leimsorten[2]) der ersten an ein Prüfungsverfahren zu stellenden Anforderung, dass es nämlich unter gleichen Versuchsbedingungen auch annähernd übereinstimmende Resultate liefere, nicht entsprechen dürften. Diese Erfahrung machte er wenigstens mit seinem eigenen für diesen Zweck angegebenen Apparate (l. c.) und zieht deshalb die Bestimmung der Trockenfähigkeit des Leimes vor.

Nach den von Fels ausgeführten Untersuchungen ist die Konsistenz des Leimes äquivalent der Qualität beziehungsweise Bindekraft desselben. Nicht die Aufnahmefähigkeit für Wasser, noch die Bruchproben geben verlässliche Anhaltspunkte für die Beurtheilung des inneren Werthes eines Leimes, sondern hauptsächlich die Zähflüssigkeit der Gallerte. Diese Voraussetzung ist in der Natur der Sache begründet. Leime, welche unter dem Einflusse von Kalk oder Säuren erzeugt wurden, werden unter gewissen Umständen, wenn eben der Kalk oder die Säure nicht in hinlänglichem Maasse vor der faktischen Entleimung aus dem Leimgute wieder entfernt wurde, eine weniger konsistente Gallerte liefern als korrekt gearbeitete Fabrikate. Die Zersetzungsprodukte welche bei Anwesenheit von Kalk oder Säuren namentlich beim Kochen oder Dämpfen der leimgebenden Substanz entstehen, sowie jene, welche ein zu hoher Dampfdruck im Gefolge hat, vermindern die Konsistenz der Gallerte, ebenso wie ein fehlerhaftes Koncentriren der Leimbrühe oder gar ein beginnender organischer Zerfall der letzteren.

---

[1]) Chem.-Z. 1889, 1667.

[2]) Einen solchen Apparat hat beispielsweise Horn (Z. chem. Ind. 1887, 297) beschrieben.

Alle diese Einflüsse, welche während der Fabrikation sich geltend machen, erkennen wir in dem fertigen Produkt wieder, und wenn wir den Grad der Konsistenz der aus einem solchen Leim erhaltenen Gallerte bestimmen, dann haben wir auch ein richtiges Bild und einen genauen Maassstab für die Beurtheilung der Qualität.

Die Ausführung der Methode ist äusserst einfach. a) Wasserbestimmung: Die zu untersuchende Leimspalte wird zerschlagen; von der Bruchstelle werden mittels Feile, Raspel oder Messer 1—2 g Leimspähne hergestellt und diese zwei Stunden lang bei 100° getrocknet. b) Herstellung der Probegallerte: ca. 100 g des zu untersuchenden Leimes, resp. die Theile jener Spalte, von welcher man die Spähne abraspelte, werden in ein Becherglas von 500 ccm Inhalt gebracht und dieses mit ca. 400 ccm kaltem Wasser gefüllt; nach 24 Stunden wird der aufgequollene Leim im Wasserbade aufgelöst. Die Verdünnung geschieht in der Weise, dass auf wasserfreie Leimsubstanz gerechnet eine 15 %ige Gallerte resultirt. c) Viskositätsbestimmung: Als Viskosimeter eignet sich das Engler'sche besonders gut. Zunächst wird die Viskosität des Wassers bei 30° C. bestimmt und als Einheit für die darauffolgenden Leimproben festgesetzt. Hierauf wird dieselbe Bestimmung mit der 15 %igen Gallerte bei gleichfalls 30° C. vorgenommen. Die Ausflusszeit der letzteren durch jene des Wassers dividirt, ergiebt eine Zahl, die die Konsistenz des untersuchten Leimes anzeigt.

Die gefundenen Viskositätsgrade stimmen genau überein mit dem Verhalten des betreffenden Leimes unter Wasser. No. 2 in der nachfolgenden Tabelle fühlte sich nach wenigen Stunden ganz schleimig an und sank zu einem Klumpen zusammen, während No. 5 seine Form behielt und selbst beim Schaben mit dem Finger keine Gallertpartikelchen abgab. Weiter ergab sich, dass 3 und 5 nach 12 Stunden bereits zu einer festen Gallerte erstarrten, während 2 noch immer dünnsulzig war und sich selbst nach weiteren 24 Stunden nicht änderte.

	Verwendete Substanz in g	Wassergehalt in %	Entsprechende wasserfreie Substanz in g	Gelöst auf ccm	Ausflusszeit von 500 ccm in Sekunden		Viskosität
1. Lichtgelbe durchscheinende dicke Spalten .	95,0	16,3	79,6	530	Ausflusszeit von 500 ccm Wasser bei 30° C. = 90 Sek.	149	1,65
2. Braune Leime, transparent	95,0	14,0	81,7	544		125	1,36
3. Weingelbe transparente Spalten	88,7	15,4	75,1	500		171	1,91
4. Lichtgelbe Spalten, kurz brechend	100,0	18,2	81,8	545		150	1,60
5. Trüber Leim	100,0	15,2	84,8	565		199	2,21

Zur Bestimmung des gesammten, im Leim enthaltenen Fettes verfährt man nach Dr. W. Fahrion[1]) zweckmässig folgendermaassen: 10 g zerkleinerter Leim werden mit 40 ccm 8 %-iger alkoholischer Natronlauge in einer Porzellanschale auf schwach kochendem Wasserbad unter fortwährendem Umrühren erwärmt, bis der Alkohol vollständig verjagt ist. War noch keine vollständige Lösung eingetreten, so wird der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und nochmals zur Trockne gebracht. Das Umwandlungsprodukt des Glutins, sowie die Natronsalze der Fett- und Oxyfettsäuren lösen sich leicht auf, ein etwaiger Rückstand ist anorganischer Natur und löst sich beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure. Die angesäuerte Lösung wird etwa $^1/_2$ Stunde bis nahezu zum Kochen erhitzt, alsdann in einen Scheidetrichter gespült, nach dem Erkalten mit Aether tüchtig durchgeschüttelt und längere Zeit, am besten über Nacht, stehen gelassen. Hierauf wird die saure wässerige Lösung unten abgezogen, die ätherische Lösung, welche die Fettsäuren und die flüssigen Oxysäuren enthält, oben abgegossen. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen festen Oxysäuren werden in warmem Alkohol gelöst, die ätherische und alkoholische Lösung zusammen eingedampft, der Rückstand gewogen, verascht und wieder gewogen. Die Differenz ist Fett. Die so erhaltenen Zahlen stimmen unter sich befriedigend überein, sind aber aus zwei Gründen noch immer zu niedrig. Einmal wird das etwa noch im Leimfett enthaltene Glycerin nicht mitbestimmt, in zweiter Linie sind die Oxysäuren in angesäuertem Wasser nicht ganz unlöslich. Der hierdurch begangene Fehler ist aber nur ein geringer, und die erhaltenen Resultate sind durchweg höher als die nach der Kissling'schen Methode ermittelten. Beispielsweise wurden gefunden in einem braunen Tischlerleim nach Kissling 0,21 %, nach Fahrion 0,51 %, in einem nahezu weissen Hautleim nach Kissling 0,13, nach Fahrion 0,40 % Fett.

Nach dem Kissling'schen Verfahren[2]) (Ausschüttlung der salzsauren Leimlösung mit Petroläther) soll nur diejenige Menge Fett gefunden werden, welche in Petroläther löslich ist. Nun ist aber das im Leim enthaltene Fett theilweise oxydirt, und oxydirtes Fett kann unter Umständen in Petroläther unlöslich sein. Als Beispiel hierfür kann das Leinöl dienen. An sich ist letzteres in Petroläther und Aether vollkommen löslich, in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich. Setzt man es aber in dünner Schicht der Einwirkung der Luft aus, so treten Oxydations- etc. Processe ein und es nimmt zunächst die Löslichkeit in Petroläther, dann diejenige in Aether ab. Die Löslichkeit in Alkohol nimmt

[1]) Chem.-Zeit. 1899, 43, 452.
[2]) Chem.-Ztg. 1896, 20, 698.

anfangs zu, weil einerseits in Folge theilweiser Abspaltung des Glycerins freie Fettsäuren entstehen, andrerseits die Glyceride der entstehenden Oxyfettsäuren wahrscheinlich in Alkohol löslich sind. Im weiteren Verlauf des Trockenprocesses nimmt aber auch die Löslichkeit in Alkohol wieder ab, und das Endprodukt (das Mulder'sche Linocyn) ist in Petroläther, Aether und Alkohol so gut wie unlöslich. Dagegen lässt es sich mit überschüssiger alkoholischer Lauge noch vollständig verseifen, und die abgeschiedenen nicht flüchtigen Säuren lassen sich in drei verschiedene Antheile zerlegen. Der erste besteht aus unoxydirten Fettsäuren und ist in Petroläther, Aether und Alkohol löslich. Der zweite, für welchen Fahrion den Namen „Oxysäuren" vorschlägt, ist in Petroläther unlöslich, in Aether und Alkohol löslich und bildet ein dickes, dunkelrothes Oel. Der dritte endlich — die „festen Oxysäuren" — ist unlöslich in Petroläther und Aether, löslich in Alkohol und bildet im trockenen Zustande ein amorphes braunes Pulver.

Nun enthalten schon die Rohmaterialien für die Leimfabrikation, nämlich Haut und Knochen, oxydirtes Fett. Ferner wird das Leimgut wiederholt bei Luftzutritt erwärmt und schliesslich findet beim Trocknen des Leimes eine so intensive Berührung mit Luft statt, dass die Oxydation des Fettes wahrscheinlich noch weiter geht. Fahrion fand in der That auch in einem Hautleim nur 0,08 Fettsäuren gegenüber 0,31 oxydirten Fettsäuren.

Ueber die Unterscheidung von thierischem und vegetabilischem Leim hat Dr. F. Evers[1]) eine Untersuchung veröffentlicht. Die Unterscheidung thierischen Leimes von Dextrinleim, Gummi und Mischungen aus Gummi oder Dextrin und thierischem Leim geschieht in der bekannten Weise mit Fehling'scher Lösung, welche bei Anwesenheit von Gummi oder Dextrin beim Kochen reducirt wird. Der zu Klebzwecken und als Appreturmittel dienende sogenannte Pflanzenleim (Eiweissleim, Kleberleim), der aus Weizenkleber hergestellt wird, hat in seinen physikalischen Eigenschaften, aber auch chemisch viel Aehnlichkeit mit thierischem Leim, insbesondere mit minderwerthigem Knochenleim. Er giebt, wie der thierische Leim, in wässeriger Lösung mit Tanninlösung eine starke gelatinöse bis käsige Ausscheidung, mit wenig Aluminiumsulfatlösung keinen oder nur einen unbedeutenden Niederschlag, mit viel Aluminiumsulfatlösung erhebliche, flockige bis käsige Fällung, mit Bleiessig keine Veränderung. Im Allgemeinen quillt und löst sich Pflanzenleim schwerer in Wasser und die wässerige Lösung gelatinirt beim Erkalten schwerer als bei thierischem Leim. Eine zuverlässige Methode zur Unterscheidung beider lässt sich hierauf aber nicht gründen. Sowohl

[1]) Chem.-Ztg. 1899, 31, 333.

thierischer als auch Pflanzenleim geben in wässeriger Lösung mit konc. Natronlauge einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst. Kocht man die Lösung einige Zeit und versetzt dieselbe mit Bleiessig, so entsteht bei thierischem Leim ein weisser oder doch nur schwach grauer, bei Pflanzenleim in Folge grösseren Gehaltes an Schwefel in der Regel ein schwarzer, selten ein grauer Niederschlag. Wässerige Pflanzenleimlösung giebt, wie alle Eiweissstoffe, mit Millon's Reagens beim Erwärmen eine violettrothe Färbung; jedoch verhält sich in vielen Fällen minderwerthiger thierischer Leim ebenso. Eine ebenso sichere wie einfache Methode zur Unterscheidung thierischen und Pflanzenleimes ist folgende: Die Leimprobe (etwa 1 g) wird in Wasser (10 ccm), nöthigenfalls unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge, unter Erwärmen gelöst. Darauf setzt man einige g Kochsalz oder Magnesiumsulfat unter Schütteln zu. Bei thierischem Leim bleibt die Lösung klar; Pflanzenleim dagegen wird fast völlig als voluminöser oder gallertartiger Niederschlag ausgefällt. Auch Gemische von thierischem und Pflanzenleim lassen sich auf diese Weise leicht und sicher erkennen.

2. Stärke, Kleister. Seitdem die Fabrikation von Sicherheitshölzern eine so grosse Bedeutung gewonnen und die hierzu erforderlichen Schiebeschachteln ausschliesslich mit Maschinen hergestellt werden, ist die Verwendung von grossen Quantitäten Kleister nothwendig geworden. Zur Herstellung derselben wird Weizenstärke oder Weizenmehl benutzt. Kartoffelstärke ist für diese Zwecke unbrauchbar. Die Leistung der Schachtelklebemaschinen hängt sehr ab von der Qualität des Kleisters, auf dessen Herstellung grosse Sorgfalt verwendet werden soll. Am zweckmässigsten geschieht das Kochen durch direktes Einströmenlassen von Dampf in einen hölzernen Apparat, der so konstruirt ist, dass Metalltheile im Innern des Apparates, soweit diese mit dem Kleister in Berührung kommen, vermieden werden, da die Metalltheile ungleichmässig erhitzt werden, wodurch ein Anbrennen des Kleisters erfolgen kann. Die Herstellung des Kleisters geschieht in folgender Weise: Ein bestimmtes Quantum gewöhnliches Weizenmehl wird mit der fünffachen Menge kalten Wassers gemischt in der Art, dass man das Mehl durch das Loch im Deckel des Apparates in möglichst dünnem Strahl in das Wasser laufen lässt, wobei das Rührwerk ununterbrochen im Betrieb sein muss, um ein gleichmässiges Vermengen des Mehles mit dem Wasser zu erreichen und die Bildung von Knoten auszuschliessen. Dann lässt man Dampf einströmen. Während des Kochens muss der Kleister fortwährend gerührt werden und mit dem Rühren ist auch nach dem Abstellen des Dampfes so lange fortzufahren, bis der Kleister für den Gebrauch genügend abgekühlt ist. Um das Sauerwerden zu verhüten, wird dem Kleister etwas Alaun oder Karbolsäure zugesetzt. Man

hat auch hier, hauptsächlich in Folge der geringen Haltbarkeit des Kleisters, versucht, andere unter verschiedenem Namen angebotene Produkte einzuführen. Für die Zwecke der Schachtelfabrikation ist indess nur die Anwendung selbsthergestellten Kleisters zu empfehlen.

3. Dextrin. Durch Behandlung von Stärke mit verdünnten Säuren oder durch längeres Erhitzen auf 200—210° C. entsteht das Dextrin, das je nach der Darstellung und der Höhe der angewandten Temperatur ein weisses, gelbes bis braunes Pulver bildet, welches in Wasser vollkommen löslich sein soll. Ein Gehalt an Maltose, der durch den süssen Geschmack erkennbar ist, macht das Dextrin für die Zündwaarenfabrikation unbrauchbar. Die Maltose macht die Zündmasse hygroskopisch und zuletzt unentzündlich. Weisses Dextrin ist fast unverwendbar und als das geeignetste erscheint das lichtbraune (chamois). Dextrin darf nicht hygroskopisch sein, es muss geruchlos, von fadem Geschmack, ein leicht bewegliches Pulver und im Wasser gut löslich sein.

Das Dextrin wird hauptsächlichst zur Herstellung von Phosphor-Mennigezündmassen verwendet und eignet sich hierzu insofern gut, als dieselben dadurch stark glänzende Köpfchen mit sehr glatter Oberfläche bilden. Diese sind namentlich dort nothwendig, wo noch sogenannte „metallisirte“ Zündhölzer fabricirt werden, wie z. B. in Oesterreich. Zu diesem Zweck werden die getrockneten Zündhölzer rasch in eine schwache Gummilösung gebracht, mit den Köpfen nach oben in die Trockenkammer zurückgestellt und daselbst kurze Zeit der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt. Das an der Oberfläche in sehr dünner Schicht entstehende Schwefelblei erscheint als silberglänzender Ueberzug der Köpfchen. Einen praktischen Werth hat dieses Verfahren absolut nicht, dagegen vielfache Unannehmlichkeiten und Kosten im Gefolge, weil der Natur der Sache nach diese „Versilberung“ höchst unbeständiger Natur ist. Thatsache ist ferner, dass auch bei sehr vorsichtiger Fabrikation die mit Dextrin hergestellten Phosphorhölzer nach einigem Lagern viel von ihrer Entzündlichkeit einbüssen, ja dieselbe ganz verlieren. Es ist dies schon häufig erkennbar an dem veränderten Aussehen der Hölzer, weil ursprünglich ganz dunkelbraune glänzende Zündköpfe mehr oder weniger missfarbig röthlich und dann schwer entzündbar oder ganz unentzündlich werden. Wodurch diese Veränderung bewirkt wird, ist wohl noch nicht untersucht worden. Es dürfte zu empfehlen sein, das Dextrin zu solchen Zündmassen gar nicht zu verwenden.

Das Dextrin muss mit Wasser eine farblose, völlig klare, weder sauer noch alkalisch reagirende Lösung geben, welche mit Jodlösung sich nicht blau oder violett färben, nicht durch Kalkwasser getrübt werden, durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt werden (lösliches Stärkemehl) und mit Bleiessig keinen Niederschlag geben darf.

Beim Erhitzen auf Platinblech muss es ohne Rückstand verbrennen. Eine blaue oder violette Färbung durch Jod zeigt unverändertes oder lösliches Stärkemehl, oxalsaures Ammoniak Kalk, Kalkwasser Oxalsäure, Bleiessig Gummi arabicum oder Pflanzenschleim an.

Ueber die Untersuchung der Handelsdextrine hat Hanofsky[1]) eine Abhandlung veröffentlicht. Er empfiehlt folgendes Verfahren:

Bestimmung des im kalten Wasser löslichen Antheiles. Man schüttelt 25 g Substanz in einem 500 ccm-Kolben mit kaltem Wasser aus, füllt zur Marke auf, lässt absetzen, filtrirt durch ein Faltenfilter und bestimmt in der Flüssigkeit Maltose, Dextrin und die Acidität. Die Bestimmung der Maltose erfolgt am besten gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung. Die Kochdauer beträgt 5 Minuten. Man arbeitet mit vierfacher Verdünnung (10 ccm Fehling'sche Lösung und 40 ccm Wasser). Durch eine Vorprobe wird bestimmt, wie viel von der Lösung zur Reduktion von 10 ccm Fehling'scher Lösung nothwendig ist, sodann nimmt man bei einer zweiten Bestimmung nur 1—2 ccm weniger und verdünnt mit so viel Wasser, dass das Gesammtvolumen 57—58 ccm beträgt. 113 Th. Kupfer entsprechen 100 Th. wasserfreier Maltose; hiernach ergeben sich bei vierfacher Verdünnung für 113 Th. Kupfer 91,3 Th. Maltose, oder für 1 Th. Kupfer 0,808 Th. Maltose, woraus sich für 100 g Substanz M g Maltose berechnet. — Zur Bestimmung des Dextrins verdünnt man 50 ccm der Lösung (oder 100 ccm, wenn die Menge des Unlöslichen gross ist) auf 200 ccm und hält mit 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 zwei Stunden lang unter Rückfluss in gelindem Sieden. Sodann neutralisirt man in einem 300 oder 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und bestimmt die Dextrose mit Fehling'scher Lösung. Beträgt die Menge der ermittelten Dextrose für 100 g Substanz D g, so berechnet sich der Dextringehalt, da 20 Th. Dextrose 19 Th. Maltose entsprechen, zu 0,9 (D — 1,05 M). — Die Acidität bestimmt man durch Titriren von 50 ccm der Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge und Phenolphtaleïn. Diese Bestimmungen sind mit einem Fehler behaftet, wenn man das Volumen des Rückstandes im Kolben vernachlässigt, was indess in den meisten Fällen geschehen kann. Ist aber die Menge des Unlöslichen sehr gross, so bringt man zweckmässig eine Korrektur an. Nimmt man das spec. Gew. der rückständigen Stärke zu 1,6 an, so ergiebt sich das von 500 ccm in Abzug zu bringende Flüssigkeitsvolumen zu $v = \frac{p}{1,6}$, wenn p die Menge der Stärke in 25 g Substanz ist. Bei 40 % Stärke beträgt dieses Volumen nur 6,2 ccm.

[1]) Mitth. des k. k. technol. Gewerbemuseums in Wien 1889; Chem.-Ztg. Rep. 1890, 148.

Bestimmung des in kaltem Wasser unlöslichen Rückstandes. Derselbe besteht fast ausschliesslich aus Stärke. 2,5—3 g Substanz werden mit 200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 zwei Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, wobei Stärke, Dextrin und Maltose in Dextrose übergehen. Letztere bestimmt man, nachdem neutralisirt und auf 300 oder 500 ccm aufgefüllt ist, mit Fehling'scher Lösung. Beträgt die Dextrose für 100 g Substanz D_1 g, so berechnet sich hieraus die Stärke in % zu 0,9 $(D_1 - D)$.

Ist der Wassergehalt durch Trocknen bei 110° C. zu W % und der Aschengehalt zu A % ermittelt worden, so rechnet man die Menge „sonstiger organischer Stoffe" zu

$$100 - (\text{Maltose} + \text{Dextrin} + \text{Stärke} + W + A).$$

Verf. fand nach vorstehendem Verfahren in mehreren Dextrinen

	Maltose	Dextrin	Stärke	Wasser	Asche	sonstige organ. Substanzen	Acidität
I	4,25	47,78	35,55	10,11	0,27	2,04	40,0 ccm $^1/_{10}$-N.-Kalilauge
II	10,90	36,75	43,20	7,02	0,39	1,74	26,6 - -
III	3,75	29,46	58,00	6,85	0,60	1,34	25,3 - -

3. Gummi[1]). In der Zündwaarenfabrikation werden drei Sorten verwendet: das arabische, Senegal- und Tragantgummi.

a) Das arabische Gummi bildet unregelmässige, linsen- bis wallnussgrosse, durchsichtige, glänzende und spröde Stücke von weisser, weingelber bis brauner Farbe, die innen meist von Rissen durchzogen sind, und solche auch an ihrer Oberfläche zeigen, weshalb sie leicht zu zerbrechen und zu pulvern sind. Sie werden an der Luft nicht feucht, zeigen einen muscheligen, glänzenden Bruch und geben mit kaltem Wasser eine fast klare, dickschleimige, schwerflüssige, etwas fadenziehende, aber weder zähe, noch gallertartige, schwach opalisirende Lösung, welche schwach sauer reagirt und sehr klebend ist. Der Geschmack des arabischen Gummi, der beim Zerkauen zerspringt und sich im Munde leicht auflöst, ist fade und schleimig.

Es ist seines hohen Preises wegen vielen Fälschungen, meist durch unlösliches Kirschharz, Dextrin u. s. w. ausgesetzt und, um zu einzelnen Zwecken werthvoller zu erscheinen, mit schwefliger Säure gebleicht, wodurch es, weil es davon Schwefelsäure zurückhält, für die Zündmasse unbrauchbar wird. — Besonders seitdem sich die Exportverhältnisse aus dem Sudan so ungünstig gestaltet haben, wird das arabische Gummi mit

[1]) Nach Kellner's Zündwaarenfabrikation.

Senegalgummi verfälscht, ja es wird dieses letztere nach Liebermann[1]) sehr oft geradezu für arabisches verkauft[2]).

b) Das Senegalgummi bildet grössere, durchsichtigere, runde Stücke, zeigt seltener Risse, die dasselbe bis in sein Inneres zerklüften, als wie das arabische und hat im Innern häufig thränenartige grosse Lufthöhlen; es ist aussen rauh und wenig glänzend, fast weiss bis röthlich gelb und auf dem Bruche grossmuschelig und einen starken Glanz zeigend.

Nach Liebermann[3]) bildet das Senegalgummi entweder farblose, schwach gelbliche oder an der Oberfläche auch weissliche Stücke, vom Aussehen geätzten Glases, die jedoch in ihrem Innern glänzend und durchsichtig sind. Die Stücke sind gewöhnlich länglich, gerade oder gewunden, cylindrisch, wurmförmig geringelt. Man findet jedoch auch rundliche, verschieden grosse Stücke, welche aussehen, als wenn sich auf einem grösseren Tropfen nach dessen Erstarren ringsherum kleinere gelagert hätten. Sie sind also gewissermaassen maulbeerförmig.

Ist das zu untersuchende Gummi nicht künstlich zerkleinert (zerstossen), so genügt schon die Beobachtung dieser angegebenen äusseren Eigenschaften, um arabisches und Senegalgummi von einander zu unterscheiden. Auch die Anwesenheit anderer einheimischer Gummiarten erkennt man nach Liebermann in diesem Falle an ihren von den obigen abweichenden Formen.

Ausser durch sein äusseres Ansehen lässt sich Senegalgummi vom eigentlichen arabischen Gummi dadurch unterscheiden, dass es an der Luft allmählich feucht[4]), durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch Borax sehr stark verdickt wird.

Es ist schwerer in Wasser löslich und ist dessen Lösung dabei mehr schleimig und gallertartig und gerinnt leicht mit einer Reihe chemischer

---

[1]) Chem.-Z. **1890**, 665.

[2]) Eine leichte Unterscheidung beider (Ermittelung der Jodzahl etc.) findet sich in dem späteren Abschnitte „Harze“ angegeben.

[3]) l. c.

[4]) Nach Liebermann und Kramsky (Chem.-Z. **1890**, 665) ist die Behauptung, dass Senegalgummi hygroskopischer wäre als arabisches, unrichtig. Es wurde der Wassergehalt beider Gummisorten bei 105° bestimmt und die so getrockneten Substanzen nach 24stündigem Stehen in feuchter Luft wieder gewogen. Es erwies sich hierbei das arabische Gummi um ein geringes noch hygroskopischer als das andere. Gefunden:

	Senegalgummi	Arabisches Gummi
Wasser	13,39 Proc.	14,56 Proc.
In 24 Stunden wieder aufgenommenes Wasser der getrockneten Probe .	6,15 -	6,34 -

Präparate, weshalb eine damit bereitete Zündmasse unter Umständen wenig Bindekraft besitzt.

c) Tragantgummi kommt in vielen Sorten im Handel vor. Es ist geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig und zähe, so dass es sich nur schwer pulvern lässt. Nur ein geringer Theil löst sich wirklich in Wasser, sondern es quillt grösstentheils darin zu einem nicht klebrigen, aber dennoch sehr leimend wirkenden Schleim auf, der sich in der hinreichenden Menge Wasser vertheilen lässt. Es wird den Zünd-, zumal den Sicherheits-Zündmassen hauptsächlich deswegen in kleinen Mengen zugesetzt, um erstens die schwereren Theile derselben mehr in der Schwebe zu erhalten und zweitens, damit es den Leim- oder Gummimassen nach dem Trocknen mehr Härte und dadurch mehr Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse verleiht; und ausserdem noch, weil man die Leimmassen ohne einen kleinen Zusatz von Tragantgummi warm vertunken müsste.

Es ist zu empfehlen, das Tragantgummi scharf zu trocknen, wodurch es spröder wird und sich leichter pulverisiren lässt, und es dann grob (wie Suppengerste) mahlen zu lassen. Es löst sich dann leichter, resp. quillt gleichmässiger und schneller auf und giebt infolgedessen mehr aus.

Nach Reuter[1]) ist die Angabe des Arzneibuches, „mit 50 Th. Wasser giebt gepulverter Traganth einen trüben Schleim, der durch Natronlauge gelb gefärbt wird", dahin zu präcisiren, dass diese Gelbfärbung erst dann eintritt, wenn die Mischung kurze Zeit im Wasserbade erwärmt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur bleiben sowohl gepulverter Tragant, als der daraus bereitete Schleim, auf Zusatz von Natronlauge stundenlang vollkommen farblos.

Ein billiges Ersatzmittel für Tragantgummi wurde von dem Wiener Chemiker Carl Boschan gefunden. Es ist dies ein Gemenge von 20 Th. Stärke, 6 Th. Leim und 2 Th. Glycerin in Wasser gesotten, welches in seiner Leistung dem Tragant vollkommen gleichsteht.

Anhang: I. Unterscheidende gleichzeitige Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin.

Liebermann[2]) hat hierfür folgenden Gang angegeben.

1. Aeussere Prüfung des nicht künstlich zerkleinerten arabischen Gummis
2. Aeussere Prüfung des Senegalgummis

} siehe oben.

[1]) Apoth.-Z. **1890**, 628.
[2]) Chem.-Z. **1890**, 665.

3. In Wasser sind beide Gummiarten vollkommen löslich, es bleiben nur kleine Holzpartikelchen zurück, welche bei arabischem Gummi gewöhnlich röthlich, bei Senegalgummi schwärzlich gefärbt sind, wie sein Assistent Kramsky bemerkt hat. Diese Holzpartikelchen finden sich auch in den sehr reinen Gummisorten. Andere Gummiarten, z. B. Kirschgummi, lösen sich nur theilweise in Wasser. Es bleibt eine gequollene Masse zurück, welche sich nur bei anhaltendem Kochen oder sehr lange fortgesetzter Digestion löst.

4. Die wässerige Lösung beider Gummiarten giebt mit Kalilauge und einigen Tropfen einer Kupfervitriollösung bläulichen Niederschlag, doch ist dieser beim arabischen Gummi viel beträchtlicher, ballt sich zusammen und steigt an die Oberfläche der in der Eprouvette befindlichen Flüssigkeit, während der Niederschlag mit Senegalgummi schwächer, kleinflockiger ist und in der Flüssigkeit mehr gleichmässig vertheilt bleibt.

Beim Erwärmen lösen sich diese Niederschläge nur ganz wenig. Reduktion findet auch bei starkem Erhitzen (Kochen) nicht statt.

5. Dextrinlösungen geben mit Kali und Kupfervitriol auch bläuliche Niederschläge, welche sich beim Schütteln und in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber vollkommen lösen, so dass dunkelblaue, klare Flüssigkeiten entstehen. Beim Kochen findet nach einiger Zeit vollständige Reduktion des Kupferoxydes statt.

6. Mit verdünnter Kalilauge in einem Probirrohr längere Zeit erhitzt, werden Lösungen von arabischem Gummi und Dextrin bernsteingelb, diejenigen von Senegalgummi färben sich kaum oder doch nur schwach gelblich.

7. Gemenge von Gummi arabicum und Gummi Senegal verhalten sich gegen Kalilauge und Kupfervitriollösung wie Senegalgummi allein, beim Kochen mit Kalilauge (ohne Kupfervitriol) jedoch wie Gummi arabicum-Lösung, d. h. die Flüssigkeit wird bernsteingelb.

8. Lösungen von Gemengen, bestehend aus Gummi arabicum und Dextrin, verhalten sich gegen Kali und Kupfervitriol, das Aussehen des bläulichen Niederschlages betreffend, wie Gummi arabicum-Lösungen. Beim längeren Kochen findet jedoch, wenn die Dextrinmenge nicht zu gering war, Reduktion statt, wie auch in Gemengen von Senegalgummi und Dextrin.

9. Bei zu geringen Mengen von Dextrin kann die Reduktion ausbleiben. In solchen Fällen muss der durch Kali und Kupfervitriol entstandene Niederschlag nach vorhergegangenem mässigen Erwärmen der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Das nun von Gummi befreite, aber immer etwas milchig trübe Filtrat wird gekocht. Deutliche Ausscheidung von rothem Kupferoxydul (oder gelbem Hydrat) zeigt Dextrin an.

10. In gleicher Weise muss die Trennung vorgenommen werden,

wenn es sich um Gemenge beider Gummiarten mit Dextrin handelt. Der Kupferniederschlag, welcher die Gummisäuren enthält, wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit einem grossen Ueberschusse von Alkohol gefällt. Man lässt $^1/_2$—1 Tag absitzen, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht die am Boden des Gefässes befindliche, durchscheinende Gummischeibe mit Alkohol, lässt die zurückbleibenden kleinen Alkoholmengen verdunsten, oder löst gleich in heissem Wasser und prüft nun diese wässrige Lösung auf arabisches resp. Senegalgummi nach Punkt 4, 6 und 7.

Die Untersuchung von arabischem Gummi kann also nach folgendem Schema vorgenommen werden.

A. Aussehen des Gummi nach Punkt 1 und 2, wenn die Substanz nicht zerstossen ist.

B. Lösung der pulverisirten Substanz in lauwarmem Wasser. Beobachtungen nach Punkt 3. Löst sich die Substanz nur theilweise, unter Zurücklassung einer gequollenen gallertartigen Masse, so hat man es mit Kirschgummi oder dergl. („Gummi nostras") oder einem Gemenge zu thun, welches solches enthält. Hat sich die Substanz bis auf eine Trübung und einige Holzpartikelchen gelöst, so wendet man sich zu

C. Man versetzt die wässerige Lösung mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfervitriollösung, erwärmt schwach und filtrirt.

a) Filtrat, welches Dextrin enthalten kann, wird nach Punkt 9 geprüft.

b) Niederschlag wird nach Punkt 10 behandelt. Wird die wässerige Lösung der nach der dort angegebenen Methode dargestellten Gummisäuren mit einem Ueberschusse von Kalilauge und etwas Kupfervitriol versetzt, so entsteht entweder ein Niederschlag, welcher sich zusammenballt und in die Höhe steigt, oder einer, welcher mehr gleichmässig in der Flüssigkeit vertheilt bleibt.

Niederschlag zusammengeballt.
Arabisches Gummi.
(Die wässerige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb.)

Niederschlag ballt sich nicht.
Senegalgummi oder Gemenge von Senegal- und arabischem Gummi.
Man kocht die wässerige Lösung mit Kalilauge.
Bernsteingelbe Farbe
Gemenge von arabischem und Senegalgummi.
Färbt sich nicht oder nur schwach gelblich.
Senegalgummi.

II. Nachweis von Ersatzgummis[1]).

Seit den bekannten wirren Verhältnissen im Sudan und anderen Ländern Inner-Afrikas kommen gute, klebkräftige Gummisorten nur spärlich und zu hohen Preisen auf den Markt. Die Folge davon ist eine wilde Jagd nach Ersatzmitteln, welche uns in den letzten Jahren aus Süd-Amerika, Australien etc. in grossen Mengen bescheert wurden. Einige dieser Ersatzgummis erwiesen sich für gewisse technische Zwecke als brauchbar; sie waren gut löslich, standen jedoch sämmtlich an Klebfähigkeit dem echten Gummi arabicum nach. Ganz anders verhält es sich mit einzelnen Sorten, welche zwar ein sehr verlockendes Aeussere zeigen, die jedoch, selbst in heissem Wasser, nur aufquellen und vollständig unlöslich sind. Es wurde bereits in der „Chemiker-Zeitung" darauf hingewiesen[2]), dass ein derartiges Gummi durch Kochen unter hohem Druck löslich gemacht werden kann. Das ist wohl richtig, aber abgesehen davon, dass nur in den wenigsten Fabriken geeignete Kochapparate zur Verfügung stehen, muss doch bemerkt werden, dass derartig gelöstes Gummi nur eine ganz minimale Klebkraft besitzt, welche nicht einmal die des Stärkekleisters erreicht. Es bliebe daher nur die Verwendung als Verdickungsmittel, doch ist auch in diesem Falle Stärke und Tragant bei Weitem vorzuziehen.

So lange derartiges Gummi unvermischt in den Handel kam, konnte wohl nur der Unerfahrene getäuscht werden. In neuester Zeit wird jedoch dieses Gummi in ein grobes Pulver verwandelt, mit dem gleichen Theile Gummi Gheziri gemischt und von Geschäftsreisenden als Gummi in granulis — natürlich als „Gelegenheitskauf" — angeboten. Eine einfache Lösungsprobe ergiebt ein günstiges Resultat, da die aufgequollenen, gallertartigen Theilchen des falschen Gummis in der Lösung suspendirt und vollkommen unsichtbar bleiben. Eine event. nachträgliche Reklamation bleibt natürlich unberücksichtigt, da die Sendung laut Muster erfolgt ist. Viele Firmen wurden bereits auf diese Weise geschädigt. Um eine derartige Fälschung sicher zu erkennen, sei folgendes einfache Verfahren empfohlen.

Man übergiesse das verdächtige Gummi mit der 10fachen Menge heissen Wassers und lasse unter öfterem Umrühren 3—4 Stunden stehen. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandtheile wird die Hälfte

---

[1]) Aus der Abhandlung „Moderner Gummischwindel" von Jaksch (Z. angew. Ch. **1891**, 78).

[2]) Chem.-Z. **1887**, 1566; Chem.-Z. Rep. **1888**, 203.

der Flüssigkeit abgegossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Procedur wird binnen einer Stunde noch zweimal wiederholt. Die letzte Mischung scheidet sich schon nach kurzem Stehen in zwei Theile, von welchen der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise lässt sich noch ein Zusatz von 5 Proc. genau erkennen.