

ten, so hätten dieselben ohne die Speculation doch nie so erheblich werden können. Es sind Jahre dagewesen, in denen sich die gesammten europäischen Gewinnungen von Rohglycerin, mit wenigen Ausnahmen, in einer Hand bez. in den Händen der vereinigten Speculanten befanden, die dann die Preise, wenigstens für einen gewissen Zeitraum, nach Gefallen bestimmen konnten.

Indessen kann, wenn der Bogen zu straff gespannt wird, ein Rückschlag nicht ausbleiben, so kam es auch im Glycerin-geschäft. Als i. J. 1881 der Preis des Rohglycerins künstlich bis auf 205 Fr. getrieben war und dem angemessen chemisch reines Glycerin im Grosshandel 225 bis 230 M. kostete, da liess der Verbrauch plötzlich ganz bedeutend nach. Für eine Menge von Gewerben liess die Anwendung von Glycerin keinen Nutzen mehr und man griff zu billigeren Ersatzstoffen (Melasse, Stärke- und Rübenzucker u. dgl.). Dazu kam ferner, dass die Stearinfabriken, durch die hohen Preise verlockt, ihre Glyceringewinnung auf das höchste Maass steigerten und dass die Glycerine aus Seifenunterlaugen in ungeahnten Mengen an den Markt gebracht wurden.

Es war unmöglich, solche Massen auf die Dauer unterzubringen und nun kam der Rückschlag. Mitte 1882 fiel der Preis auf 120 Fr.; es gelang noch einmal, denselben Anfang 1883 auf 133 Fr. zu bringen; Ende desselben Jahres war er auf 100 Fr. angekommen, erholte sich auf 110 Fr., fiel dann aber auf 50 Fr. und bewegte sich in den Jahren 1884 bis Ende 1886, auf- und abwärtsgehend zwischen 50 und 65 Fr. Anfang 1887 stieg der Preis wieder auf 140 Fr. — fiel Mitte desselben Jahres auf 120 Fr. und Mitte 1888 wieder auf 75 Fr. Die Speculation hatte auch in dieser Zeit immer die Hand dazwischen und liess es zu einer Beständigkeit im Markt nicht kommen. Bis heute findet ein fortwährendes Auf- und Niedergehen der Preise zwischen 50 und 100 Fr. statt.

Für die Glycerinraffinerien ist das Verhältniss ein sehr unerquickliches, zumal sich die Ursachen dieser fortwährenden Schwankungen jeder Berechnung entziehen. Das ohnehin schon sehr ungünstige Verhältniss der Preise für reines Glycerin gegenüber denen der Rohwaare wird dadurch keineswegs gebessert und lässt den Verdienst der Glycerinfabriken zum Theil mehr als fraglich erscheinen, umsomehr, als deren Zahl für die vorhandenen Bedürfnisse überreichlich bemessen ist.

Ausserdem wird auch im Auslande

(Frankreich, Holland, Österreich, in letzterer Zeit auch in Russland) viel reines Glycerin dargestellt, welches in Deutschland angesichts der bestehenden Zollfreiheit sofort Eingang findet, wenn Seitens der binnenländischen Fabrikanten die Preise nicht immer auf das bescheidenste Maass beschränkt bleiben.

Braunschweig, Ende Juli 1891.

## Über die explosiven Eigenschaften des Trinitrotoluols.

Von

C. Häussermann.

Im Laufe der letzten Jahre ist das (gewöhnliche)  $\alpha$ -Trinitrotoluol auf Grund seiner hierfür geeignet erscheinenden Zusammensetzung wiederholt für sich oder in Mischung mit anderen Körpern für Sprengzwecke vorgeschlagen worden<sup>1)</sup>.

Da die Herstellung dieses Nitrokohlenwasserstoffes nicht wie diejenige des Trinitrobenzols mit bis jetzt im Grossbetrieb unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist, sondern vielmehr nach einer in einer späteren Notiz mitzuthellenden Abänderung des von P. Hepp<sup>2)</sup> angegebenen Verfahrens verhältnissmässig leicht ausführbar und durchaus ungefährlich ist, so steht der Einführung desselben in die Sprengtechnik vom fabrikatorischen Standpunkte aus nichts im Wege, und dürfte deshalb eine kurze Mittheilung über seine explosiven Eigenschaften nicht unwillkommen sein.

Bekanntlich genügt die blosse Fähigkeit eines Körpers, sich unter Umständen momentan oder in einer sehr kurzen Zeitspanne durch die ganze Masse hindurch unter bedeutender Wärmeentwicklung zu zersetzen und hierbei in gasförmige Producte zu zerfallen, den Anforderungen, welche man in der Praxis an einen Sprengstoff stellen muss, auch dann noch nicht, wenn die Herbeiführung der Zerlegung bewirkenden Umstände vollständig in der Willkür des Experimentirenden liegt.

Abgesehen davon, dass der bei der Explosion frei werdende Gasdruck eine gewisse Grösse erreichen muss, als deren Maassstab

<sup>1)</sup> D.R.P. No. 56946 vom 17. December 1889. P.A.A. 2756 vom 27. Juli 1891. D.R.P. No. 44041 vom 29. März 1887. D.R.P. No. 12122 vom 3. Juni 1880.

<sup>2)</sup> Annal. Chem. 215, 364.

die dadurch zu leistende mechanische Arbeit dient, handelt es sich bei der Beurtheilung des Werthes eines Sprengmaterials in erster Linie darum, ob es sich auch bei längerem Aufbewahren unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht verändert, sondern eine ganz constante Zusammensetzung und gleichmässige Beschaffenheit beibehält, damit durch eine und dieselbe Menge genau dieselben Wirkungen erzielt werden können.

Da das Trinitrotoluol in beliebigen Quantitäten und zu einem die Concurrenz mit den vorhandenen Sprengstoffen nicht absolut ausschliessenden Preise beschafft werden kann und demselben als chemischem Individuum eine einheitliche Zusammensetzung zukommt, deren Controle durch Erstarrungspunkt, Löslichkeit u. dgl. jederzeit leicht möglich ist, so war eine eingehende Prüfung desselben hinsichtlich seiner Brauchbarkeit für den gedachten Zweck nicht von vornherein von der Hand zu weisen.

Um zunächst die Unveränderlichkeit beim Lagern darzuthun, wurden Proben des reinen Nitrokörpers mehrere Monate lang bei wechselnder Temperatur ( $-10$  bis  $+50^{\circ}$ ) an der Luft liegen gelassen und dann untersucht, ob sich dieselben in irgend einer Weise anders als das ursprüngliche Material verhielten.

Falls das Präparat vorher durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war, liess sich nach dieser Frist nur eine oberflächliche Gelbfärbung desselben beobachten, ohne dass eine bemerkenswerthe Veränderung der übrigen Eigenschaften zu constatiren war. In Producten dagegen, welche nur durch Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung von der anhängenden Säure befreit worden waren, liessen sich nach kurzer Zeit häufig Spuren von Salpetrigsäure dadurch nachweisen, dass man eine Probe im Reagensglas mit eingehängtem Jodkaliumstärkepapiere auf  $70$  bis  $75^{\circ}$  erhitzte.

In zweiter Linie handelt es sich bei der Vorprüfung eines für Sprengzwecke in Aussicht genommenen Körpers darum, wie er sich gegen Reibung, Schlag, Stoss und mässiges Erhitzen verhält.

Wenn auch die Widerstandsfähigkeit der meisten Sprengstoffe gegen diese Einflüsse, insbesondere gegen Schlag, nicht unbegrenzt ist, so muss doch jedenfalls die Unempfindlichkeit gross genug sein, um das Abfüllen des Körpers in Patronen, den Transport und die Verwendung auf der Verbrauchsstelle u. dgl. ganz gefahrlos erscheinen zu lassen. Im Allgemeinen kann man daran festhalten, dass sich mit der Abnahme der Empfindlichkeit auch in gleichem Maasse die Wahr-

scheinlichkeit einer unbeabsichtigten oder zufälligen Explosion vermindert.

Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass häufig mit zunehmender Unempfindlichkeit die Energie und auch die Zuverlässigkeit der Zündung abnimmt und somit leichter Versager vorkommen, was den Werth eines Sprengstoffes erheblich beeinträchtigt und unter Umständen ganz in Frage stellt. Denn sobald die Stabilität eines Atomsystems so gross ist, dass durch die Schwingungen, welche eine von detonirendem Knallquecksilber ausgehende Explosionswelle in ihrer nächsten Umgebung hervorruft, nicht regelmässig eine Auslösung erfolgt, so ist der betreffende Körper für practische Verhältnisse zum Sprengen ungeeignet und kann höchstens für Mischungen in Betracht kommen, da von dem etwaigen Gebrauch besonderer Initialzündungen für gewöhnlich abzu-  
sehen ist.

Um das Verhalten des Trinitrotoluols gegen Reibung u. dgl. kennen zu lernen, wurde eine Probe desselben zuerst für sich und dann mit Sand gemengt im eisernen Mörser zerrieben, wobei sich keine auffällige Erscheinung kundgab. Durch Schlag auf dem Ambos gelang es nur, eine ganz unbedeutende, mit Rauchentwicklung verbundene Zersetzung hervorzurufen, und selbst als ein Stückchen des Nitrokörpers vorher in Zinnfolie gewickelt wurde, um die Umsetzung der lebendigen Kraft des Schlages in blosse Deformationsarbeit thunlichst zu vermeiden, konnte höchstens eine Vernichtung einzelner Theilchen beobachtet werden, ohne dass ein Knall oder eine deutliche Feuererscheinung auftrat.

Eine Fortpflanzung der Entzündung findet selbst nicht auf die zunächst liegenden Theile statt, und genügt demnach die Temperaturerhöhung, welche durch Umwandlung der einem Schlage von gewöhnlicher Stärke innewohnenden Energie in Wärme entsteht, nicht, um die ganze Masse auf ihre Zersetzungstemperatur zu bringen.

Weitere Versuche ergaben, dass das Trinitrotoluol weder durch die Flamme eines brennenden Körpers, noch durch blosses Erhitzen an der Luft in offenen Gefässen zur Explosion gebracht werden kann.

Auf dem Platinblech erwärmt, schmilzt es zunächst und verdampft dann bei steigender Temperatur, wobei es sich entzündet und ruhig mit stark russender Flamme abbrennt.

Wirft man einige Gramm auf eine in voller Rothglut befindliche eiserne Platte, so brennt es zwar sehr rasch ab, verhält sich jedoch dabei im grossen Ganzen eben-

so, wie andere leicht brennbare Körper. Beim Erhitzen im Reagenrohr beginnt es gegen 300° zu siedend. Unterlässt man es, sofort die Wärmequelle zu entfernen, so schäumt es nach kurzer Zeit stark auf und zersetzt sich unter Feuererscheinung und schwacher Verpuffung, indem eine verkohlte Masse hinterbleibt und sich gleichzeitig grosse Russwolken in der Luft abscheiden. Nur beim raschen Erhitzen grösserer Mengen im bedeckten Gefäss findet eine mässige Detonation statt, welche übrigens nur von einem sehr geringen Effecte begleitet ist.

Da es nach diesem Verhalten fraglich erscheinen konnte, ob überhaupt mit dem Trinitrotoluol für sich und ohne Zumischung von Sauerstoffträgern kräftige Explosionswirkungen erzielbar sind, so wurden 70 g der gepulverten Substanz in eine cubische Zinkblechbüchse von je 4 cm Höhe, Breite und Tiefe eingeschlossen und die Zerlegung durch eine 35 mm lange Knallquecksilber-Sprengkapsel mit Zündschnur (Bickford'scher Zünder) eingeleitet. Die hierdurch erzielte vollkommene Explosion war mit starkem Knall und deutlicher, wenn auch schwacher Rauchentwicklung verknüpft und erwies sich in ihrer Wirkung als durchaus beachtenswerth. Eine der Büchse als Unterlage dienende gusseiserne Platte von 2 cm Dicke war vollkommen zertrümmert und die einzelnen Stücke waren mehrere Meter weit umhergeschleudert worden.

Bei einem zweiten Versuche entstand durch die Explosion der 16 qc Grundfläche besitzenden Sprengbüchse in dem den Rückstoss aufnehmenden, solid aufgestellten und glatt abgehobelten Bleiblock eine Vertiefung, zu deren Ausfüllung 25 cc Wasser erforderlich waren. Hexanitrodiphenylamin ergab unter denselben Verhältnissen eine Verdrängung von 20, rohes Tetranitronaphtalin eine solche von 9, Trinitro-m-kresol eine solche von 15 cc<sup>3)</sup>. Die gebräuchlichen Sprengstoffe von hoher potentieller Energie lieferten Zahlen, welche sich zwischen 30 bis 40 cc bewegten.

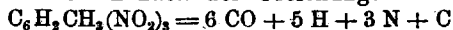
Wenn auch diese Methode zum Messen der durch den Gasdruck geleisteten Arbeit ohne jede Frage ganz unzuverlässig und für Vergleiche kaum brauchbar ist, so ergibt sich aus diesen Versuchen doch mit Sicherheit, dass das Trinitrotoluol zu den brisanten und kräftigeren Sprengkörpern zu zählen ist.

Der Berechnung des bei der Explosion thatsächlich entstehenden Druckes stellt sich

<sup>3)</sup> Das Trinitro-m-Kresol war in Form loser Kryställchen durch Krystallisation aus Wasser erhalten worden.

der Umstand entgegen, dass die Natur und Mengenverhältnisse der dabei entstehenden Producte bislang nicht bekannt sind. Es kann deshalb die dabei sich vollziehende Umlagerung der Atome vorläufig um so weniger durch eine streng richtige Formel wiedergegeben werden, als eine zur vollkommenen Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs hinreichende Menge von Sauerstoff im Molecüle nicht vorhanden ist und somit in Ermangelung der Kenntniss der betreffenden Gesetzmässigkeiten die Vertheilung des letztgenannten Elementes der Willkür überlassen bleibt.

Für einen nach der Gleichung:



stattfindenden Zerfall spricht nur die dabei auftretende schwache Rauchentwicklung; gewichtigere Momente für die Begründung dieser an sich wenig wahrscheinlichen Formulierung lassen sich zur Zeit nicht beibringen. Wenn man jedoch dem Trinitrotoluol den zur vollständigen Überführung in Kohlensäure und Wasser erforderlichen Sauerstoff in Form von Nitraten zuführen wollte, so würde man es nicht mehr mit einer innerhalb des Molecüles vor sich gehenden Verbrennung eines und desselben Individuums<sup>4)</sup>, sondern mit der Wirkung zweier verschiedener Körper auf einander bez. der Verbrennung eines Gemenges zu thun haben, und es ist vorauszusehen, dass die Reaction in diesem Falle langsamer verlaufen und weniger energisch vor sich gehen wird als die innere Oxydation eines homogenen Stoffes, in welchem nur gleichartige Molecüle neben einander gelagert sind.

Selbst für den Fall, dass man von der Anwendung der Metallnitate, welche wärmeentziehende und nicht zur Vergrösserung des Gasdruckes direct beitragende feste Theile hinterlassen würden, ganz absieht und nur das in diesem Falle vortheilhafter erscheinende Ammoniumnitrat in's Auge fasst, so ist schon wegen der dadurch bedingten Verdünnung des explodirenden Grundstoffes mit einem weniger heftig wirkenden Körper eine Steigerung der Energie nicht zu erwarten, sondern eine Verminderung derselben vorauszusehen. Immerhin bietet die Frage, ob das Trinitro-

<sup>4)</sup> Genau betrachtet, hat das Wesen der Explosion fast nichts mit einem Oxydationsvorgang gemein und kann deshalb, streng genommen, auch nicht als innere Verbrennung bezeichnet werden. Nur bei Schwarzpulver und ähnlichen Mischungen liegt der Explosionserscheinung (trotz des Auftretens von Reductionsproducten) ein eigentlicher Verbrennungsvorgang zu Grunde; bei einheitlichen Körpern hat man es dagegen zunächst nur mit einem Zerfall in Atome oder bestimmte Atomgruppierungen zu thun.

toluol auch im Vereine mit anderen Substanzen zu Sprengzwecken verwendbar ist, für die Beurtheilung des Werthes der angezogenen Patentschriften Interesse, und da es nicht angezeigt erschien, die sämmtlichen darin gegebenen Daten einzeln zu prüfen, so wurde die Untersuchung auf den am meisten versprechenden Zusatz von Ammoniumnitrat beschränkt.

Bekanntlich liegt im Securit eine derartige Mischung vor, welche das für sich nur mit sehr geringer Energie explodirende Dinitrobenzol zur Basis hat. Dieses die Bezeichnung „Sicherheitssprengstoff“ in vollem Maasse verdienende Präparat leidet jedoch, so weit bekannt, an dem Übelstand häufiger Versager, sehr geringer Wirkung und totaler Unbrauchbarkeit für Arbeiten unter Tag, weil es bei der Explosion giftige Gase (CO und CNH?) entwickelt.

Wenn nun auch nicht anzunehmen ist, dass sich eine Trinitrotoluol-Nitratmischung bezüglich des letzteren Punktes günstiger verhalten wird, so wurde doch, um wenigstens einige Anhaltspunkte über die Zuverlässigkeit und den Sprengwerth zu gewinnen, ein inniges Gemenge beider Körper in der Art hergestellt, dass der auf dem Wasserbad auf etwa 90° erhitze Nitrokohlenwasserstoff mit der  $3\frac{1}{2}$ fachen Menge des gröblich gepulverten Nitrats gemischt und dann das Ganze nach dem Erkalten zerkleinert wurde. Auf diese Weise wird einerseits eine möglichst gleichförmige Durchdringung der beiden Stoffe erzielt und andererseits der Gefahr einer späteren Entmischung beim Transport u. dgl. mit Sicherheit vorgebeugt.

Dass eine derartige Verdünnung des Toluolderivats mit Ammoniaksalpeter eine Abschwächung der Energie des ersteren nach sich ziehen würde, konnte schon allein aus dem geringeren cubischen Gewicht gefolgert werden, und erwies sich diese Annahme als vollkommen gerechtfertigt. Bei einem mit der Sprengbüchse von 64 cc Inhalt (abzüglich des Volums der Sprengkapsel) ausgeführten Versuche fand zwar eine heftige Detonation statt; in der That hatte jedoch die Vertiefung, welche auf der Bleiplatte hervorgebracht war, nur einen Inhalt von 13 cc gegen 25, welche die ebenso grosse Ladung von reinem Trinitrotoluol ergeben hatte.

Die Wirkung dieses Gemisches ist jedoch weit energischer als diejenige eines entsprechenden Gemenges von Dinitrobenzol und Ammoniumnitrat, welches unter denselben Verhältnissen nur etwa 8 cc verdrängte. Das erstere könnte deshalb unter Umständen da in Betracht kommen, wo sein höherer Preis nicht in's Gewicht fällt oder

ein Ausgleich durch die grössere Leistungsfähigkeit stattfindet. Ausserdem bietet diese Mischung bei der Fabrikation dem Securit gegenüber den Vorthail, dass das Trinitrotoluol in Folge seiner geringeren Flüchtigkeit und leichteren Veränderlichkeit im Organismus viel seltener Vergiftungserscheinung hervorruft, als dieses an heissen Tagen und in schlecht ventilirten Räumen beim Manipuliren mit Dinitrobenzol der Fall ist. Ob jedoch im Übrigen das Trinitrotoluolgemisch ebenso harmloser Natur ist, als der Securit, würde erst durch besondere Versuche festzustellen sein, und ist eine etwas höherer Grad von Empfindlichkeit von vornherein wahrscheinlich. Den sauren Sprengstoffen, wie Hellhofit u. dgl. ist es dagegen in jeder Beziehung überlegen und würde diese, wenn sie überhaupt für die Praxis in Frage kommen könnten, zweifellos schon früher vortheilhaft ersetzt haben.

## Neue quantitative Trennungsmethode von Eisen, Aluminium und Chrom.

Von

C. Marchal und J. Wiernik.

Jedem, der mit der quantitativen Trennung der drei Metalle Eisen, Aluminium und Chrom öfters zu thun hatte, ist wohl bekannt, dass die bisher üblichen Methoden, welche für diesen Zweck in Anwendung kommen, recht umständlich und schwer auszuführen sind, sowohl diejenige von Wöhler<sup>1)</sup>, wonach man die Oxyde in salzsaurer Lösung mit überschüssiger Natron- oder Kalilauge versetzt und die so erhaltene klare grüne Lösung so lange mit Chlorgas unter Erwärmen sättigt, bis dieselbe rein gelb geworden ist, als diejenige von Gibbs, laut welcher man die saure Lösung der Oxyde mit kohlen-saurem Natron fast sättigt, darauf mit überschüssigem essigsauren Natron und mit Chlor unter öfterem Zusatz von Brom in der Hitze behandelt.

Aber wollte man sogar von der Umständlichkeit, mit der die Ausführung dieser Methoden verbunden ist, absehen, so muss man jedenfalls hervorheben, dass sich mit deren Hilfe in gewissen Fällen, namentlich beim Vorhandensein von sehr wenig Chrom, kaum brauchbare Resultate erzielen lassen.

Und nicht allein für quantitative Be-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 106 S. 121.