

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 9.

Die chemische Stabilität von Nitrokörper-Explosivstoffen.

Von

Oscar Guttman in London.

[Schluss von S. 239.]

Es erschien mir gerathen, bevor ich einen alten bewährten Freund aufgab, mir einen andern zu verschaffen, und ich setzte mir deshalb die Aufgabe, eine Methode zu finden, welche durch Bestandtheile des Explosivstoffes nicht verschleiert werden konnte und welche nur durch die während der Wärmeprobe entwickelte salpetrige Säure eine Einwirkung erlitt, zugleich aber auch soviel als möglich in einer ähnlichen Weise wie die Jodkaliumwärmeprobe angewendet werden konnte.

Ich habe all die verschiedenen Reagentien aufgesucht, welche während der letzten 40 Jahre für die Entdeckung kleiner Mengen von salpetriger Säure vorgeschlagen wurden. Eine Anzahl derselben konnte ich sofort ausser Acht lassen, nachdem dieselben entweder eine complicirte Herstellung oder eine Behandlung des Explosivstoffes selbst durch chemische Operationen erforderten, oder weil sie auf den Explosivstoff selbst einwirken würden. Ich wünschte auch nicht ein Reagens zu erhalten, in welchem der Explosivstoff aufgelöst werden oder mit welchem er gemischt werden müsste, weil dadurch genaue Zeitbestimmungen nicht zu erhalten waren. Reagentien für salpetrige Säure wurden vorgeschlagen von Griess (eine Mischung von Sulfanilsäure und Naphtylamin), von Plugge (Quecksilbernitrat und Carbol-säure), Jorissen (Fuchsin in Eisessig gelöst), Vogel (Rosanilin), Meldola (Paraamidobenzolazodimethylanilin) Curtmann (Antipyrin), Kopp (Diphenylamin), Frankland (Sulfanilsäure und Phenol) und Griess (salzsaures m-Phenylendiamin).

Mein Bestreben war, ein solches Reagens zu erhalten, welches ähnlich wie die Jodkaliumwärmeprobe angewendet werden konnte, nämlich, indem man einen Tropfen des Reagens auf ein Stück Filterpapier bringt, welches an einem Glashaken in einer Probir-röhre aufgehängt werden kann, da diese Art der Prüfung gegenwärtig so allgemein

Ch. 97.

angenommen und so leicht zu handhaben ist, dass es wünschenswerth wäre, jede neue Probe möglichst in derselben Weise auszuführen. Ausserdem würde eine solche Probe mit dem Explosivstoffe gar nicht in Berührung kommen, und es brauchte deshalb eine chemische Verbindung zwischen dem Explosivstoffe und dem Reagens nicht vorausgesetzt werden. Von den verschiedenen Methoden schienen sich Antipyrin, Metaphenylendiamin, Fuchsin und Diphenylamin am meisten zu empfehlen. Antipyrin musste ich bald fallen lassen, denn es gibt nur eine blasse smaragdgrüne Farbe, welche nicht genügend zu unterscheiden ist. Metaphenylendiamin gibt eine gelbe Reaction, zeigte sich aber zu ungewiss in seiner Wirkung und bei künstlichem Lichte nicht gut sichtbar. Die Vorschrift von Jorissen und Vogel für die Verwendung von Fuchsin war, dass 0,01 g in 100 cc Eisessig gelöst werden sollten. Diese Lösung fand ich zu stark für meinen Zweck und ich verdünnte deshalb den Eisessig mit Wasser. Ein Tropfen dieser Fuchsinlösung auf einem Reagenspapiere gibt eine wunderschöne Reaction mit salpetriger Säure. Die Farbe verwandelt sich von einem licht Cardinalroth ins Violette, dann allmählich in Himmelblau, Grün, Gelb und verschwindet endlich vollständig. Als Nachtheil ist anzuführen, dass freie Mineralsäure die Fuchsinlösung sofort gelb färbt. Ich hatte einige Hoffnung, dieses Reagens verwenden zu können, aber nach vielen Versuchen mit verschiedenen Explosivstoffen fand ich, dass die Veränderung von Roth in Blau, welche ich als ein sicheres Zeichen der Entwicklung von salpetriger Säure ansehen wollte, durchaus nicht regelmässig stattfand. Manchmal erschien die violette Farbe unmittelbar vor der blauen, aber manchmal veränderte sich das Roth sofort in Violett und es brauchte sehr lange Zeit, bevor eine blaue Farbe überhaupt zum Vorschein kam. Ich concentrirte deshalb alle meine Anstrengungen auf die Diphenylaminreaction, welche, wie wohl bekannt, eine sehr empfindliche und gute ist. Der übliche Weg, wie z. B. bei der Prüfung von Wasser, nämlich Auflösen des Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure und Zugabe eines Tropfens zum Wasser, konnte jedoch

nicht eingeschlagen werden, nachdem die starke Schwefelsäure nicht ohne Einwirkung auf das Reagenspapier wäre, während zugleich die Reaction nicht genügend empfindlich würde, wenn man die Lösung nicht verdünnte. Diphenylamin löst sich leicht genug in starker Schwefelsäure, wenn aber diese Lösung mit Wasser verdünnt wird, so scheidet sich das Diphenylamin wieder aus. Ich versuchte deshalb verschiedene Behelfe, wie z. B. die Aufgabe eines Tropfens der Diphenylaminlösung auf eine matte Glasplatte, dann auf eine Milchglasplatte, dann Eintauchen von Pergamentpapier in die Lösung, aber in allen diesen Fällen hing ein Tropfen am unteren Ende, welcher einer grossen Menge von salpetriger Säure bedurfte, um sich zu färben, während in meinem Falle nur ganz geringe Mengen davon zu entdecken waren. Ich fand sodann, dass, wenn man einige Tropfen Wasser in einem Kolben mit concentrirter Schwefelsäure zusammengab, die entwickelte Wärme das Diphenylamin löste, und wenn man allmählich mehr Wasser hinzufügte, noch mehr Wärme entwickelt wird und auf diese Weise eine klare Lösung von Diphenylamin im Verhältnisse von 1 zu 500 erhalten werden kann. Um zu rasche Verdampfung des Wassers vom Reagenspapiere zu verhindern, mischte ich gleiche Mengen dieser Lösung mit doppelt destillirtem Glycerin von Price. Ein Tropfen dieser Mischung auf einem Reagenspapiere erwies sich als ein ausgezeichnetes Reagens für salpetrige Säure. Nachdem ich jedoch die Lösung einige Monate aufbewahrt hatte, zeigte es sich, dass eine rosa gefärbte, flockenförmige Masse niedergeschlagen wurde, offenbar ein Reactionsproduct der concentrirten Schwefelsäure auf das Diphenylamin, und nach einigem Bemühen fand ich, dass die folgende Methode der Herstellung und die hier weiter beschriebene Art der Ausführung der Probe allen Ansprüchen genügen, und dass eine so bereitete Diphenylaminlösung lange Zeit hindurch aufbewahrt werden könne.

Man nehme 0,100 g krystallisirtes Diphenylamin, gebe es in einen Kolben mit weitem Halse und eingeriebenem Stöpsel, füge 50 cc verdünnte Schwefelsäure (10 cc concentrirte Schwefelsäure und 40 cc destillirtes Wasser) hinzu und gebe das Fläschchen in ein Wasserbad, das auf 50 bis 55° erwärmt ist. Bei dieser Temperatur schmilzt das Diphenylamin und löst sich sofort in der verdünnten Schwefelsäure, wonach der Kolben herausgenommen, der Inhalt gut geschüttelt und abgekühlt wird. Nach dem Abkühlen füge man 50 cc doppelt destillir-

tes Glycerin hinzu, schüttele wohl und bewahre die Lösung an einem dunklen Orte.

Die Wärmeprobe wird in folgender Weise ausgeführt. Die zu prüfenden Explosivstoffe werden fein zertheilt, Schiessbaumwolle, Nitroglycerin, Dynamit, Sprenggelatine u. s. w. in derselben Weise, wie bisher durch das englische Ministerium des Innern vorgeschrieben. Rauchlose Pulver sind sämmtlich in einer Glockenmühle (Kaffeemühle) so fein als möglich zu mahlen und wie bisher zu sieben. 1,500 g des Explosivstoffes (vom zweiten Siebe im Falle von rauchlosem Pulver) werden abgewogen und in ein Probirglas wie bisher gegeben. Streifen von gut gewaschenem und getrocknetem, englischem Filterpapier oder Streifen irgend eines guten Filterpapiere für chemische Analysen, 25 mm lang, 10 mm breit, werden an einer Glasstange mit Haken wie bisher aufgehängt. Ein Tropfen Diphenylaminlösung wird mit einem Glasstabe aufgenommen und die oberen Ecken des Filterpapiere damit berührt, so dass, wenn die zwei Tropfen zusammenlaufen, ungefähr $\frac{1}{4}$ des Filterpapiere befeuchtet ist. Dieses wird dann in das Probirglas gesteckt und dieses wieder in das vorher auf 70° erwärmte Wasserbad. Die Reaction soll in frühestens 15 Minuten sich zeigen, sie beginnt damit, dass der feuchte Theil des Papiere eine grünlichgelbe Farbe annimmt und von diesem Augenblicke an soll das Papier sorgsam beobachtet werden. Nach 1 oder 2 Minuten wird ein dunkelblauer Streifen plötzlich an der Trennungslinie zwischen dem feuchten und dem trockenen Theile des Filterpapiere erscheinen und dies ist der Zeitpunkt, welcher bemerkt werden soll.

Ich glaube, diese Prüfungsmethode wird sich als sehr einfach und wirksam jedermann empfehlen, und ich hoffe, dass sie als Normale angenommen werde. Es sei mir deshalb gestattet, einige Erklärungen für die Gründe zu geben, welche mich bei der Ausarbeitung einzelner Details leiteten.

Anstatt es nöthig zu haben, das Jodkalium aus Alkohol umzukrystallisiren, das Filterpapier sorgfältig zu waschen, es nach dem Trocknen in die Jodkaliumlösung einzutauchen, dann wieder in einem dunklen Raume zu trocknen, die Ränder abzuschneiden, das Papier in Streifen zu zertheilen, und doch Reagenspapier zu haben, welches nur eine kurze Zeit hält, gestattet meine neue Methode, irgend ein gutes Analysen-Filterpapier zu verwenden, wie es in Scheiben von grosser Reinheit geliefert wird, und eine Lösung von Diphenylamin, welche, wenn sie einmal hergestellt wurde, praktisch unver-

ändert sich erhält, zum mindesten innerhalb meiner Erfahrung während 6 Monaten, und welche innerhalb weniger Minuten hergestellt werden kann. Die Diphenylaminlösung hat eine Stärke von ungefähr 1 in 1000 dem Volumen nach. Die Zertheilung des Explosivstoffes erfordert einige Bemerkungen. Bei allen diesen Versuchen ist es Bedingung, dass der Explosivstoff so wenig Feuchtigkeit als möglich enthalte, sonst wird das Reagenspapier bald ganz durchfeuchtet sein, und die Probe könnte nicht ausgeführt werden. Es ist jedoch nicht rathsam, den Explosivstoff bei höheren Temperaturen zu trocknen, denn meine Versuche haben gezeigt, dass salpetrige Säure in geringen Mengen schon zwischen 45 und 50° entwickelt wird, und wollte man den Explosivstoff bei dieser Temperatur trocknen, so wäre die Wärmeprobe nicht genau. Die gegenwärtige Vorschrift des Ministeriums des Innern für Trocknen der Schiessbaumwolle in einem offenen Wasser-Trockenschranke bei 48⁸/₉° ist befriedigend, obwohl es rathsam wäre, eine Stunde lang statt ¹/₄ Stunde lang zu trocknen jedoch bloss bei 40°. Das Vermischen von Sprenggelatine und ähnlicher Explosivstoffe mit Talkpulver ist eine sehr gute Art, die zähe Masse zu zertheilen. Rauchlose Pulver sollten in der Regel nicht getrocknet werden, da viele derselben Bestandtheile enthalten, welche selbst bei 40° einigermaassen flüchtig sind, und weil sie in der Regel keinen erheblichen Feuchtigkeitsgehalt besitzen. Andererseits sollen sie gemahlen und gesiebt werden. Der Grund, warum diese Zertheilung wünschenswerth ist, ist zweifach. Erstens würde die in einem sehr dichten und zähen Explosivstoffe entwickelte salpetrige Säure zuerst das Gefüge des Kornes lockern müssen, ehe sie entweichen könnte, wodurch die Reaction verzögert würde. Andererseits, obzwar das Probirröhrchen einen kleinen Durchmesser hat und die Höhe des Explosivstoffes in dem Probirröhrchen gering ist, kann der Wärmetransmissionscoefficient durchaus nicht vernachlässigt werden. Wenn das Pulver in Staubform ist, so wird die Ausströmung der salpetrigen Säure durch die Pulverschicht hindurch in den leeren Raum des Probirröhrchens einige Zeit benöthigen. Ist der Explosivstoff zu grob gekörnt, so kann nur eine geringe Menge salpetriger Säure in einer gegebenen Zeit frei werden. Würde man rauchlose Pulver gar nicht vermahlen, so könnte die harte Oberfläche, welche eine Folge des Walzens oder Pressens ist, und die dichte, durch Graphitiren gegebene Oberfläche, wie dies manchmal geschieht, die

Entwicklung der salpetrigen Säure verzögern. Es ist deshalb wünschenswerth, dass das Pulver in einem ziemlich gleichmässigen Zustande der Vertheilung sich befinde, so dass man mit demselben Explosivstoffe eine gleiche Constante erhalte, welche der Verzögerung in der Wärmetransmission und dem Hervorrufen der Zersetzung zuzuschreiben ist.

Ich habe oben gesagt, dass der Coefficient für die Wärmetransmission durchaus nicht vernachlässigt werden kann, und directe Versuche, dies zu beweisen, gaben auffallende Resultate. In einem auf 70° erwärmten Wasserbade, wenn die Zimmertemperatur 12° ist, sind 8¹/₂ Minuten nöthig, um eine Temperatur von 69¹/₂° zu erzielen in einer Probirröhre, welche gemahlenes Cordit oder gemahlenes Ballistit enthält, aber 11 Minuten, wenn das Ballistit nicht gemahlen ist. Die Temperatur steigt auf 60° schon in ungefähr 3 Minuten, aber zu den letzten 10° ist viel Zeit nöthig und es macht nur wenig Unterschied, ob das Probirröhrchen aus dickem oder dünnem Glase ist; die Zeit, um das Innere des Probirröhrchens zu erwärmen, ist nur um den Bruchtheil einer Minute zum Nachtheile des letzteren verschieden.

Ich war geneigt, diese Verzögerung in der Erwärmung des Inneren des Probirröhrchens der Thatsache zuzuschreiben, dass die halbe Länge des Röhrchens dem kühlenden Einflusse der Zimmertemperatur ausgesetzt ist. Ich liess mir deshalb ein Probirröhrchen machen, dessen obere Hälfte von einem Glasmantel umgeben war, und dieser letztere war vollständig luftleer gemacht worden. Aber der Unterschied in der Erwärmungszeit konnte ganz vernachlässigt werden. Wird das Probirröhrchen mit Quecksilber gefüllt, so ist die Erwärmungsdauer bei 70° 2 Minuten, und das Nacheilen meines Thermometers wurde mit 30 Secunden gefunden, sodass der Verlust durch die Wärmetransmission durch das Glas hindurch 1¹/₂ Minuten ist. Der Grund für die weitere Verzögerung von 6¹/₂ Minuten ist in der Thatsache zu finden, dass Luft ein schlechter Wärmeleiter ist, und es ist die in dem Probirröhrchen eingeschlossene Luft, welche diese weitere Zeit benöthigt.

Ich versuchte nun zu finden, ob die Thatsache der Ausdehnung der Luft durch Erwärmung und des dadurch für die Volumeneinheit entwickelten höheren Druckes die Erwärmungszeit beeinflusst. Zu diesem Zwecke versuchte ich zwei leere Probirröhrchen, eines mit dem Kautschukstöpsel fest verschlossen, das andere mit dem Stöpsel lose aufgelegt, um die Ausdehnung der Luft zu

gestatten. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate bei einer Temperatur des Wasserbades von 70°:

Nach Minuten	Gewöhnliches	Röhrchen	Röhrchen mit Vacuummantel	
	Fester Stöpsel	Loser Stöpsel	Dichter Stöpsel	Loser Stöpsel
0	0	0	0	0
1	14	14	14	14
2	31 $\frac{1}{2}$	36	32	37
3	44 $\frac{3}{4}$	52	45 $\frac{3}{4}$	53
4	53 $\frac{1}{2}$	60 $\frac{3}{4}$	54 $\frac{3}{4}$	62
5	59 $\frac{3}{4}$	65	60 $\frac{1}{2}$	66
6	63 $\frac{3}{4}$	67 $\frac{1}{4}$	63 $\frac{3}{4}$	67 $\frac{3}{4}$
7	66 $\frac{1}{4}$	68 $\frac{1}{4}$	66	68 $\frac{1}{2}$
8	67 $\frac{3}{4}$	69	67 $\frac{1}{4}$	69
9	68 $\frac{1}{2}$	69 $\frac{1}{4}$	68	69 $\frac{1}{4}$
10	69	69 $\frac{1}{2}$	68 $\frac{3}{4}$	69 $\frac{1}{2}$
11	69 $\frac{1}{4}$	—	69 $\frac{1}{4}$	—
	69 $\frac{1}{2}$	—	69 $\frac{1}{2}$	—

Es erscheint sonach, dass, wenn der Stöpsel in dem Probir Röhrchen oder der Glasstab in dem Stöpsel lose sind, die Dauer der Wärmeprobe um 2 Minuten beschleunigt werden kann.

Die Temperatur für die Wärmeprobe habe ich nach sehr sorgfältiger Erwägung auf 70° festgestellt. Eine allgemeine Methode, wie die Wärmeprobe, sollte in jedem Lande dieselbe sein, sodass die Resultate verglichen werden können, und da wir allmählich den Gebrauch von „grains“ und der „Fahrenheit-Scala“ aufgeben, so war es am besten, zum metrischen System zu greifen. Ursprünglich hat das Ministerium des Inneren die Temperatur auf 150° F. für Schiessbaumwolle, Schultzepulver und E. C.-Pulver festgestellt, und diese wurde allmählich auf 170° für Schiessbaumwolle (76 $\frac{2}{3}$ ° C.) und 180° (82 $\frac{2}{9}$ ° C.) für alle anderen Explosivstoffe erhöht. Eine sorgfältige Vergleichung einer grossen Anzahl von Explosivstoffen, welche gegenwärtig marktgängig sind, sowohl mit der Jodkalium- als mit meiner Diphenylaminprobe hat gezeigt, dass die Temperatur von 82 $\frac{2}{9}$ ° zu hoch ist, um genügenden Spielraum für Beobachtung und Irrthümer zu gestatten. Ich glaube, man hat zu dieser hohen Temperatur gegriffen, weil mit der früher giltigen Temperatur von 76 $\frac{2}{3}$ ° manche rauchlose Pulver, welche die Wärmeprobe verschleiern, so ausserordentlich gute Resultate zu geben schienen, dass man Stunden lang auf eine Reaction zu warten hatte, und man dachte die Sache zu beschleunigen, indem man die Temperatur erhöhte. Ich habe gezeigt, dass mit meiner Diphenylaminprobe die Reaction in einer sehr kurzen Zeit bei niedrigeren Temperaturen erfolgt, und dass manche der besten im Markte befindlichen Pulver bei einer Temperatur von 82 $\frac{2}{9}$ ° kaum 10 Minuten lang die Wärmeprobe bestanden. Es ist nicht zu zweifeln, dass die Tempera-

tur von 70° eine solche ist, welche unter den gewöhnlichen Umständen von Aufbewahrung und Gebrauch wahrscheinlich nicht vorkommt.

Die Empfindlichkeit meiner Probe ist eine sehr bedeutende. Der blaue Streifen auf dem Reagenspapiere erscheint innerhalb einiger Secunden, während man mit dem Jodkaliumpapiere oft 2 Minuten zu warten hatte, bis die braune Linie voll entwickelt war, und ich weiss, dass selbst sorgsame Experimentatoren oft darüber streiten, ob eine braune Linie schon vorhanden ist oder nicht. Bei künstlichem Lichte ist der blaue Streifen nicht so gut sichtbar als bei Tage, aber immerhin genügend deutlich, sodass man ihn nicht übersehen kann. Es ist am besten, das Papier im auffallenden Lichte zu betrachten und nicht durch das Papier zu sehen. In zweifelhaften Fällen wird ein Stück Filterpapier hinter dem Probir Röhrchen das Blau deutlicher machen. Das beste Licht für solche Beobachtungen ist Gasglühlicht, aus leicht verständlichen Gründen. Wenn man elektrisches Licht oder gewöhnliches Gaslicht benutzt, so ist ein Schirm von dünnem, lichtblauem Papier vor der Lampe von Vortheil.

Ich füge nun eine lange Reihe von Wärmepробen an, welche ich bei 80° mit jedem rauchlosen Pulver, das ich erhalten konnte, vornahm. Ich wünsche ausdrücklich zu constatiren, dass diese Tabelle nicht zum Behufe der Annoncirung eines speciellen Explosivstoffes gemacht wurde. Auch kann ein Schluss auf die allgemeinen Stabilitätsverhältnisse eines Explosivstoffes nach solchen vereinzelt Versuchen nicht gezogen werden. Meine Versuche zeigen einfach das Verhalten gegenüber der Wärmeprobe eines bestimmten Pulvermusters, welches ich im Handel erhielt, und wurden hauptsächlich ausgeführt in der Absicht, den relativen Werth der Jodkaliumwärmeprobe und meiner Diphenylaminwärmeprobe zu vergleichen.

Aus nebenstehender Tabelle ist deutlich zu ersehen, dass die Zugabe von Ricinusöl, Essigäther, Aceton, Campher, Vaseline u. s. w. die Jodkaliumwärmeprobe ganz unbrauchbar macht, während vollkommen verlässliche Resultate mit meiner Diphenylaminprobe zu erzielen sind. Ich habe wiederholt eine Anzahl von Diphenylaminproben mit demselben Pulvermuster bei sorgfältig geregelten Temperaturen angestellt und stets gefunden, dass die Dauer derselben sehr gut übereinstimmte. Dies veranlasste mich zu untersuchen, ob nicht ein Verhältniss gefunden werden könnte zwischen der Temperatur, welcher ein Muster während der Wärmeprobe ausgesetzt ist,

Wärmeprobe mit verschiedenen rauchlosen Pulvern.

Temperatur 80°. Versuchsmenge 1,500 g.

J = Jodkaliumpapier, G = Guttman's Diphenylaminpapier.

Name des Pulvers	Bemerkungen	Zusammensetzung	Dauer in Minuten	
			J	G
Schiessbaumwolle von Waltham Abbey	—	—	9	8 1/2
Schultze	kleine weisse Körner	Holznitrocellulose und Salpeter	16	14
E. C. altes Fabrikat	vom Jahre 1882, kleine gelbe Körner	Nitrocellulose und Salpeter, ohne Campher	10	11
E. C. No. 1	18 Monate alt, graue grosse Körner	dgl.	4	5
E. C. No. 2	18 Monate alt, orange-farbene grosse Körner	Nitrocellulose, Salpeter und Campher	25	nicht geprüft
E. C. No. 2	neuerer Erzeugung, orange-farbene grosse Körner	dgl.	76	18
J ₁ französisches Jagd-pulver	1893, grünlichbraune grosse Splitter	Nitrocellulose und Ammoniumbichromat	10	9
J ₂ dgl.	1893, dieselbe Farbe, kleinere Splitter	dgl.	10	8
Cannonit	kleine Cylindersegmente, schwarz mit rauher Oberfläche	Nitrocellulose, Salpeter und Harz graphitirt	13	13
Gewehrcannonit	dgl.	dgl.	22	23
Amberit	rosa grosse Körner	Nitrocellulose, Baryumnitrat und Paraffin	8	9
Walsrode K ₁	graue kleine Körner	Nitrocellulose in Essigäther gelöst	57	22
dgl. RP	kleine weisse Körner	dgl.	50	20
dgl. WGP 92'A	Blättchen schwachgraphitirt	dgl.	50	21
dgl. Revolver	graue kleine Körner	dgl.	45	17
dgl. KP ₂	dgl.	dgl.	50	26
dgl. Geschützpulver	Blättchen 5 mm im Quadrat, 14 mm dick	dgl.	75	26
Jagdballistit	dünne Blättchen graphitirt	Nitroglycerin und Nitrocellulose, ohne Lösungsmittel	13	13
v. Förster's Jagdpulver	dünne Blättchen	gelöste Nitrocellulose	19	8
dgl. Gewehrpulver No. 2	dgl. graphitirt, 18 Monate alt	dgl.	20	18
dgl. Gewehrpulver No. 3	dünne Blättchen	dgl.	80	28
Maximit von Hudson Maxim	gelochte Schnüre	Nitroglycerin und Schiessbaumwolle	—	9
Plastomenit	braune Körner	Nitrocellulose und Dinitrotoluol	17	17
0,450 Rifleite	18 Monate alt, dunkelbraune Blättchen	Nitrocellulose und Nitrobenzol	14	18
dgl.	neu, lichtbraune Blättchen	dgl.	11	11
0,303 Rifleite	graphitirte Blättchen	dgl.	16	17
0,250 dgl.	dgl.	dgl.	10	10
ZZ dgl.	dgl.	dgl.	10	11
Revolver dgl.	dgl.	dgl.	9	10
SS	weisse grosse Körner	dgl.	10	10
SR	rosa grosse Körner	dgl.	12	10
SV	dgl.	dgl.	9	7
Cooppalpulver	weisse grosse Körner	Nitrocellulose, Salpeter und Paraffin, Lösungsmittel Aceton	60	9
Hiram S. Maxim	nach dem Patente hergestellt	Schiessbaumwolle und Nitroglycerin mit 2 Proc. Ricinusöl	{ 60 120	11
Gewehr-Cordit	Dünne Schnüre	Schiessbaumwolle und Nitroglycerin mit 5 Proc. Vaseline	{ 90 37	10
Normalpulver	kleine Blättchen	Nitrocellulose	11	11

und der Zeit, innerhalb welcher sich die Diphenylaminreaction zeigt. Ich verwendete für meine Versuche zu diesem Behufe Schiessbaumwolle aus Waltham Abbey, da in dieser kein anderer Bestandtheil enthalten ist, welcher die Wärmeprobe hätte beeinflussen können, und ich verglich die Resultate mit dem verschiedener rauchloser Pulver. Die unten gezeichneten Curven wurden auf Grund thatsächlicher, gut übereinstimmender Resultate hergestellt, und Sie werden daraus ersehen, dass das Verhältniss zwischen der Temperatur und der Zeitdauer der Wärmeprobe ein solches ist, welches für Zeitunterschiede von 1 Minute in Abstufungen von 1° in einer geometrischen Progression ausgedrückt werden kann von dem Werthe:

$K + m, K + 2m, K + 4m, K + 8m, K + 16m \dots$

K ist eine Constante, welche der Verzögerung in der Wärmetransmission durch den Explosivstoff und der Verzögerung in der Einleitung der Zersetzung zuzuschreiben ist.

Ich glaube, diese geometrische Progression ist für alle Nitrokörper-Explosivstoffe gültig, und ich hoffe später einmal Ihnen Curven einer grösseren Anzahl von Explosivstoffen vorlegen zu können. Bis dahin halte ich es für nützlich, denjenigen, welche ähnliche Curven construiren wollen, einfache Formeln zu geben, welche ihnen dies erleichtern. Diese Formeln sind das Resultat sorgfältiger Berechnungen, und es ist wohl nicht nöthig, des Längeren zu erklären, wieso dieselben erhalten wurden, da deren Richtigkeit leicht controlirt werden kann.

Ist a, b die Dauer der Wärmeprobe in Minuten, wie sie durch zwei Versuche gefunden wurde,

$\frac{z}{a}$ das Verhältniss zwischen irgend zwei wirklichen

Zeitdauern in der geometrischen Progression, $d = b - a$ die Differenz zwischen den durch Versuch gefundenen Zeiten,

$m_1, m_2, m_3, m_4 \dots m_n$ die wirklichen Zeiten für jeden Wärmegrad ohne die Constante, K eine Constante für die Wärmetransmission und Einleitung der Zersetzung,

n die Anzahl von Celsiusgraden zwischen einer Bestimmung und der anderen,

f der Factor der geometrischen Progression, dann erhalten wir:

$$f = \sqrt[n-1]{\frac{z}{a}} = 1,1487$$

$$m_1 = \frac{d}{f^{n-1} - 1}, \quad a - m_1 = k,$$

$$a_1 - k = m_1,$$

$$m_1 f = m_2,$$

$$m_1 f^2 = m_3,$$

$$m_1 f^3 = m_4,$$

$$m_2 f^4 = m_5,$$

u. s. w.

$$m_1 f^{n-1} = m_n.$$

Die Potenzen von f können für die in der Praxis vorkommenden Temperaturveränderungen aus der folgenden Tabelle gefunden werden:

$f^1 = 1,1487$	$f^{21} = 18,38$
$f^2 = 1,32$	$f^{22} = 21,11$
$f^3 = 1,52$	$f^{23} = 24,25$
$f^4 = 1,74$	$f^{24} = 27,86$
$f^5 = 2,00$	$f^{25} = 32,00$
$f^6 = 2,30$	$f^{26} = 36,76$
$f^7 = 2,64$	$f^{27} = 42,22$
$f^8 = 3,03$	$f^{28} = 48,50$
$f^9 = 3,48$	$f^{29} = 55,72$
$f^{10} = 4,00$	$f^{30} = 64,00$
$f^{11} = 4,59$	$f^{31} = 73,52$
$f^{12} = 5,28$	$f^{32} = 84,45$
$f^{13} = 6,06$	$f^{33} = 97,01$
$f^{14} = 6,96$	$f^{34} = 111,43$
$f^{15} = 8,00$	$f^{35} = 128,00$
$f^{16} = 9,19$	$f^{36} = 147,03$
$f^{17} = 10,56$	$f^{37} = 168,89$
$f^{18} = 12,13$	$f^{38} = 194,01$
$f^{19} = 13,93$	$f^{39} = 222,86$
$f^{20} = 16,00$	$f^{40} = 256,00$

Nehmen wir als ein Beispiel die Curve für die Schiessbaumwolle. Angenommen, es sei durch Versuche gefunden worden, dass die Dauer der Wärmeprobe bei 80° 9 Minuten und bei 70° 21 Minuten war. So haben wir dann

$$m = \frac{21 - 9}{1,1487^{10} - 1} = \frac{12}{4 - 1} = 4,$$

$$k = 9 - 4 = 5.$$

Temperaturen		Dauer in Min. wirklich	scheinbar
80°	$\frac{12}{4-1} =$	4,00	9,00
79°	$4 \times 1,1487 = 4 \times 1,15 =$	4,60	9,60
78°	$4 \times 1,1487^2 = 4 \times 1,32 =$	5,28	10,28
77°	$4 \times 1,1487^3 = 4 \times 1,52 =$	6,08	11,08
76°	$4 \times 1,1487^4 = 4 \times 1,74 =$	6,96	11,96
75°	$4 \times 1,1487^5 = 4 \times 2,00 =$	8,00	13,00
74°	$4 \times 1,1487^6 = 4 \times 2,30 =$	9,20	14,20
73°	$4 \times 1,1487^7 = 4 \times 2,64 =$	10,56	15,56
72°	$4 \times 1,1487^8 = 4 \times 3,03 =$	12,12	17,12
71°	$4 \times 1,1487^9 = 4 \times 3,48 =$	13,92	19,92
70°	$4 \times 1,1487^{10} = 4 \times 4 =$	16,00	21,00

Beim Vergleiche der Curven finden wir, dass Schiessbaumwolle eine niedrige Constante und einen hohen Progressionsfactor hat, während manche rauchlose Pulver eine hohe Constante und einen niedrigen Factor besitzen. Eine hohe Constante bedeutet, dass die Einleitung der Zersetzung lange Zeit braucht. Ein hoher Factor, dass der Explosivstoff sich sehr langsam zersetzt. Der beste Explosivstoff wird selbstverständlich der sein, welcher sowohl eine hohe Constante wie einen hohen Factor aufweisen kann.

Ich glaube, es wird kaum genügen, zu sagen, dass ein Explosivstoff eine gewisse Anzahl von Minuten lang bei einer bestimmten Temperatur die Wärmeprobe aushalten müsse, um ihn als solchen anzusprechen, welcher genügende Sicherheit biete. Ich kann

mir ganz gut einen Fall denken, dass ein Explosivstoff eine Constante nahe an 0 habe und dass doch die Zersetzung bei erhöhten Temperaturen lange Zeitzwischenräume benöthige. Andererseits kann man lange Zeit zu warten haben, ehe die Zersetzung eingeleitet ist; wenn sie aber einmal begonnen hat, mag sie sich rasch entwickeln.

Wenn wir berücksichtigen, dass, wie vorhin gezeigt, $8\frac{1}{2}$ Minuten nöthig sind, um

auf dem Reagenspapiere überhaupt keine Reaction oder nur eine solche erscheint, welche die erforderliche Schärfe der Reaction selbst nach stundenlangem Erwärmen nicht zeigt. Ein Gleiches wird bei meiner Diphenylaminprobe der Fall sein, und die Gründe für diese Launen der Wärmeprobe sind schwer zu finden. Ich glaube, sie sind zum Theile dem physikalischen Zustande des Explosivstoffes zuzuschreiben, aber in sehr vielen

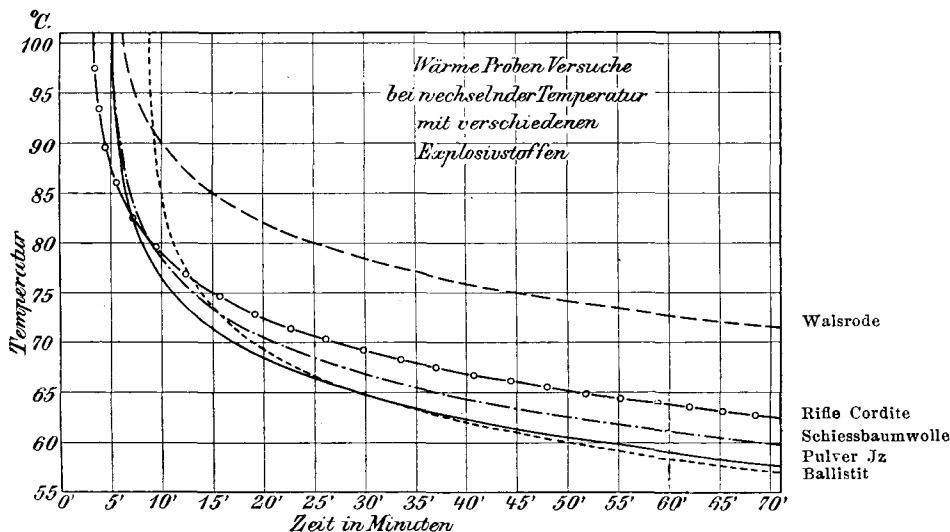


Fig. 77.

den Inhalt eines Probirröhrchens auf 70° zu erwärmen, so mag es überraschend scheinen, dass die Constante mancher Pulver auf der graphischen Tabelle 5 Minuten und die von Schiessbaumwolle nur 3 Minuten ist. Dies ist aber der Thatsache zuzuschreiben, dass bei diesen die Zersetzung schon bei einer niedrigeren Temperatur als 80° beginnt. Der Werth eines Explosivstoffes für die Wärmeprobe wird deshalb um so geringer sein, je niedriger dessen Constante ist gegenüber der Zeit, welche erforderlich ist, um das Gleichgewicht zwischen der äusseren und inneren Temperatur des Probirröhrchens herzustellen. Es wird deshalb nothwendig sein, eine Minimalgrenze für die Constante — etwa mit 5 Minuten — zu bestimmen, und zur Vermeidung grösserer Differenzen die Berechnung der Constante aus zwei Bestimmungen zu machen, welche um 20° von einander verschieden sind.

Ich glaube nicht, dass mit meiner Diphenylaminprobe allen Einwendungen begegnet werden kann, welche von Zeit zu Zeit gegen den Werth der Wärmeprobe als solche erhoben wurden. Diejenigen, welche solche Proben gut kennen, wissen, dass sehr verschiedene Resultate manchmal unter gleichen Bedingungen erhalten werden, dass häufig

Fällen wird die Behandlung des Explosivstoffes während der Erzeugung für sehr grosse Unterschiede verantwortlich sein. Die Wärmeprobe wird stets bis zu einem gewissen Grade eine empirische bleiben, aber der durch sie bisher erzielte wohlthätige Einfluss hat bewiesen, dass sie eine Nothwendigkeit ist.

Ist die zur Zeit geltende Handelsbasis für den Thomasmehlhandel richtig?

Eine agricultur-analytische Studie von

Dr. Max Passon,

I. Assistent an der landwirthschaftlichen Versuchsstation für die Provinz Posen.

[Schluss von S. 244.]

Was nun den weiteren Punkt anbetrifft, dass bei den quantitativen Verhältnissen, wie sie Wagner angeordnet hat, es häufig vorkommt, dass die Citronensäuremenge nicht ausreicht, um alle Phosphorsäure, oder vielmehr alle Basen, die an Phosphorsäure und Kieselsäure gebunden im Thomasmehl gebunden sind, aufzulösen, so will ich auch hier wieder auf eine Arbeit von Dubbers⁴⁾

⁴⁾ Über Citratlöslichkeit und Zusammensetzung der Thomasschlacken. Druck von Löber & Co., Frankfurt a. M. 1897.