

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 44.

3. November 1911.

### Über Initialzündung<sup>1)</sup>.

VON LOTHAR WÖHLER.

(Eingeg. 9. 9. 1911.)

Sehr geehrte Damen und Herren! Wohl nirgends hat das allgemein menschlich so unfreundliche Wort „Zeit ist Geld“ mehr Geltung als bei den chemischen Vorgängen und daher kaum anders mehr Beachtung als in der chemischen Industrie. Einfach alles aber bedeutet es in der Chemie der Explosivstoffe. Die Riesenenergienmengen der radioaktiven Stoffe selbst sind auch bei Verwirklichung der von der Zukunft erträumten Schätze, die man uns heute märchenhaft ahnen ließ, für sie bedeutungslos, weil ihre Entwicklung, ob sie nach Minuten oder Tausenden von Jahren zählt, sich nicht beschleunigen läßt zur Explosion in minimalen Bruchteilen von Sekunden.

Man versteht unter Explosion den Höhepunkt einer Reaktion, welche mit ungewöhnlich großer und rascher Volumänderung verbunden ist und freiwillig lebhaft, d. h. mit großer Energieentwicklung verläuft. Denn anders ist nicht die Selbststeigerung der Geschwindigkeit möglich, die das Wesen einer Explosion, und deren Effekt die Explosion ist. Um aber die durchaus beständigen Handelsprodukte der Explosivstoffe diese Eigenschaft freiwilliger Zersetzung sichtbar zeigen zu lassen, muß diese bei gewöhnlicher Temperatur mit unmerklicher Geschwindigkeit verlaufende Reaktion durch die üblichen Mittel beschleunigt werden. Dies kann geschehen durch mechanische Einflüsse, wie durch Schlag oder Stoß, durch das allgemeine Mittel der Temperatursteigerung, also einen glühenden Draht oder elektrischen Funken, durch Strahlung, wie durch das Sonnenlicht bei der Explosion von Chlorknallgas, oder durch katalytische Mittel, wie den Platinschwamm bei der Explosion des Wasserstoffsauerstoffgemisches. Wird die Energie einer chemischen Reaktion dazu benutzt, gewöhnlich selbst eine explosive Substanz, z. B. das Knallquecksilber, so bezeichnet man diesen Vorgang als Initialzündung. Nur an einer winzigen Stelle bedarf es der Beschleunigung, aber derart bemessen, daß Umsatzenergie den Verlust durch Ableitung und Strahlung überwiegt, so daß eine fortdauernd sich steigernde, gleichsam auf sich zurückwirkende Temperaturerhöhung, und damit eine Vergrößerung der Geschwindigkeit Platz greift, die wie durch eine Autokatalyse zum stürmischen Verlauf, der Explosion, führen muß.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten am 10./6. 1911 in der allgemeinen Sitzung der 24. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Stettin.

Genügt schon eine geringe Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, indem die stark endothermen Systeme nur einen kleinen inneren Widerstand haben — bei Jodstickstoff genügt schon die leiseste Berührung —, so nennt man solche Explosivstoffe erster Ordnung oder direkt explodierbare, die also praktisch stets durch eine Zündschnur zur Detonation zu bringen sind, d. h. durch die Stichflamme von deren Pulversäule. Ihr Typ ist das Schießpulver und der englische analoge Sprengstoff „Bobbinit“. Direkt explodierbar sind auch Knallquecksilber und die anderen Fulminate, ebenso die Azide und viele andere Explosivstoffe, die aber keine Sprengstoffe sind.

Bedarf es zur Detonation stärkerer Steigerung der Anfangsgeschwindigkeit, so bewirkt man diese durch plötzliche größere Energieentwicklung inmitten des Systems großen inneren Widerstandes, wozu dann der Einfachheit wegen die Reaktion einer explosiven Substanz erster Ordnung benutzt wird, und zwar bisher ausschließlich das Knallquecksilber, das man deshalb als Initialzünder bezeichnet. Solche Sprengstoffe zweiter Ordnung oder indirekt explodierbare, deren Typ der Dynamit ist, zu denen die Pikrinsäure und das Trinitrotoluol wie die Schießwolle gehören, können trotzdem viel größere Arbeitsfähigkeit besitzen, da die Reaktionsgeschwindigkeit heterogener Systeme, und insbesondere ihre Anfangsgeschwindigkeit, keineswegs nur wesentliche Funktion der freierwerdenden Energie ist. Knallquecksilber zeigt nur eine relativ geringe Wärmentwicklung bei seiner Zersetzung, pro Kilogramm nur 410 Cal., die Geschwindigkeit der Zersetzung ist aber so groß, daß sie praktisch augenblicklich verläuft. Bei 5000 m<sup>2</sup>) in der Sekunde und der üblichen Knallquecksilberschicht in einer modernen Sprengkapsel von etwa 0,5 cm Länge würde also die Explosion in einer Millionstel Sekunde vor sich gehen, so daß die freierwerdende Wärme zur Temperatursteigerung quantitativ ausgenutzt ist, wodurch sich eine Temperatur von 3500° berechnet. Gleichzeitig werden pro kg 314 l Gas frei bei der Zersetzung, die bei der minimalen Detonationszeit in dem Einschluß keine Ausdehnung erfahren, und daher bei der hohen Temperatur enormen Augenblicksdruck gegen die Nachbartheile ausüben. Der gewaltige Druck bei hoher Temperatur, den dieser sog. Initialimpuls großer Geschwindigkeit bedingt, ist die Vorbedingung für das Einsetzen der merkwürdigen Explosionswelle, bei welcher die regellose Bewegung zur geordneten wird, indem der Gasstoß in regelmäßig wiederkehrender oder kontinuierlicher Folge von Schicht zu Schicht chemische und damit thermische und

<sup>2)</sup> Z. f. Schieß- u. Sprengw. 2, 73 (1907).

mechanische Wirkung bedingt, mit fortgesetzt wachsender Geschwindigkeit. Es ist bekannt, daß mit steigender Dichte bis zu gewissem Grade die Detonationsgeschwindigkeit des Sprengstoffes wächst, es ist verständlich, daß durch den gewaltigen Druck die Sprengstoffmasse homogener wird, und vielleicht auch dadurch die Explosionswelle ermöglicht.

Die relativ geringe Stärke des Einschusses kommt für das Knallquecksilber deshalb nicht in Betracht, weil sein tatsächlicher Bruch immer noch mehr Zeit erfordert als die Detonation, um so mehr, je größer die Detonationsgeschwindigkeit ist. Bei Knallquecksilber als Initialzünder genügt daher als Einschluß der geringen Menge eine dünne Kupferkapsel, während ohne Einschluß man für die gleiche Aufgabe einer größeren Menge benötigt, um mit dem Überschuß der notwendigen Menge die gehörige Temperatursteigerung und damit die kritische Geschwindigkeit zu erlangen, die bei dem Einschluß ohne diesen großen Verlust an Wärmestrahlung und -leitung erreicht wird. Silber-, Kupfer- und Biazid brauchen in viel geringerer Menge überhaupt keinen Einschluß, Dynamit dagegen einen sehr starken, bis seine direkte Entflammung durch allmähliche Selbststeigerung der Temperatur zur kritischen Geschwindigkeit führt, noch bevor die einschließende Kapsel zertrümmert wird. Es hat eben eine geringe Anfangsgeschwindigkeit. Ist dieselbe aber überwunden, die nicht mehr zu steigender Grenzggeschwindigkeit erreicht, so kann Dynamit und analog Pikrinsäure anstatt Knallquecksilber dienen. Dynamit wie Pikrinsäure und ebenso Trinitrotoluol brauchen eine sehr starke Beschleunigung ihrer Anfangsgeschwindigkeit bis zur eigentlichen Detonationsgeschwindigkeit, welche letztere sogar größer sein kann als die von Knallquecksilber, trotzdem solche Sprengstoffe das Knallquecksilber unter gewöhnlichen Umständen nicht als Initialzünder ersetzen können. Nur durch besonders starke Energiezufuhr läßt sich allerdings auch ihre Anfangsgeschwindigkeit plötzlich zur Detonationsgeschwindigkeit steigern, bevor noch der Einschluß bricht und damit der notwendige große Druck bei hoher Temperatur vereitelt wird. Da aber die Praxis zur Einleitung der Explosion sich nur der Energie eines Pulverstrahles von niedriger Arbeitsfähigkeit oder gar nur des elektrischen Funkens oder geringer Wärmezufuhr im Glühzünder oder einer chemischen Reaktion geringer Substanzmengen bedienen mag, so diente bisher zur sog. Initialzündung nur ein Stoff, das Knallquecksilber, welcher nicht so große Detonationsgeschwindigkeit zeigt als Pikrinsäure oder Nitromannit, nicht so große Gas- und Wärmeentwicklung aufweist, und trotz dieser Mängel zur Einleitung der Detonation brauchbarer ist als diese sprengkräftigeren Substanzen, weil schon geringe Mengen nach direkter Entzündung durch ein Fünkchen oder einen Pulverstrahl die notwendige Detonationsgeschwindigkeit erlangen, wobei seine hohe Ladedichte, d. h. große Masse in kleinem Volumen, den Mangel an Energieinhalt auszugleichen vermag.

Die Brisanz ist eine Funktion von Energieinhalt, Detonationsgeschwindigkeit und Ladedichte. Die Detonationsgeschwindigkeit muß bei brisanten Stoffen so groß sein, daß der Bruch der umschließenden Hülle nicht vor vollkommener Detonation erfolgt.

Im übrigen kann für den notwendigen großen Druck, welcher durch den Energieinhalt und die Ladedichte bedingt wird, sich jeder dieser beiden Faktoren gegenseitig ergänzen, wobei ein unvergasbarer Rückstand für die Erhöhung des Druckes als Ausgleich geringer Ladedichte günstig ist. Große Brisanz mit der Fähigkeit, dieselbe trotz geringer Energiezufuhr bei der Zündung in geringer Menge schon zu betätigen, also ein schnelles Erreichen der notwendigen großen Detonationsgeschwindigkeit, eine große Anfangsgeschwindigkeit, bedingen deshalb die Brauchbarkeit eines Explosivstoffes als Initialzünder, um den Sprengstoffen über ihre geringe Primärgeschwindigkeit hinwegzuhelfen.

Schwefelstickstoff ist ein sehr brisanter Stoff dank seinem großen Energieinhalt, der Gas- und Wärmeentwicklung, dank seiner hohen Dichte und Detonationsgeschwindigkeit. Diese Brisanz kommt indessen erst zur Geltung durch schnelle Erhitzung oder durch starken Schlag und Stoß. Bei der gewöhnlichen Entzündung durch Flamme oder Pulverstrahl ist die Anfangsgeschwindigkeit so gering, daß es großer Mengen bedarf, bis die eigentliche Detonationsgeschwindigkeit erreicht ist, und damit die Brisanz zutage tritt. Schwefelstickstoff verpufft nur durch die Flamme (Versuch), kaum wie Schießpulver, detoniert nicht wie etwa durch starken Schlag (Versuch); er steht in der Mitte zwischen der ruhig verbrennenden Pikrinsäure und dem explodierenden Knallsilber (Versuch). Er wird erst brauchbar zur Initialwirkung, wenn die Einleitung seiner Detonation nicht allmählich, sondern plötzlich geschieht, wie das praktisch durch eine kleine Menge Knallquecksilber erfolgen kann, die man dann als den eigentlichen Initialzünder zu bezeichnen pflegt. Auch das Trinitrotoluol benützt man jetzt allgemein nach meinem Vorschlage<sup>3)</sup> als Füllung für Zünder, obwohl es eine sehr geringe Anfangsgeschwindigkeit hat, indem man dieselbe durch den Aufsatz einer kleinen Menge Knallquecksilber überwindet. Die mit Hilfe des letzteren einsetzende große Detonationsgeschwindigkeit bedingt neben seinem großen Energieinhalt trotz der geringeren Ladedichte die notwendige Brisanz, die der umgebende Sprengstoff benötigt, um seinerseits über die geringe Anfangsgeschwindigkeit hinweg zu seiner eigentlichen Detonation zu gelangen, die ohne den kräftigen Zünder erst nach Verbrauch einer großen Menge Sprengstoff für die Selbststeigerung der Geschwindigkeit eintreten würde. Wieviel die lokale Überhitzung, die Initiierung für die Geschwindigkeit ausmacht, indem sie die große Masse zur Steigerung der Anfangstemperatur und damit der Anfangsgeschwindigkeit erspart, sogar bei Knallquecksilber, dessen Anfangsgeschwindigkeit doch an sich scheinbar groß ist, zeigt ein Versuch mit der detonierenden Zündschnur, die aus zusammengedrehten Baumwollfäden besteht, welche mit Knallquecksilberbrei getränkt sind. Sie hat nur eine Geschwindigkeit von 10 m in der Sekunde, wenn sie mit der Flamme entzündet wird, weil sie nur geringe Masse mit großer Abkühlung bietet. Erfolgt ihre Zündung indessen durch einen eigenen

<sup>3)</sup> Engl. Pat. 21 065 (1900).

Zünder mit größerer Masse, so wird ihre Anfangstemperatur lokal gleich so hoch gesteigert, daß nunmehr die gleichbleibende Geschwindigkeit 500mal so groß ist, in der Sekunde 5000 m beträgt.

Daraus folgt, daß die Grenze zwischen direkten und indirekten Sprengstoffen nur relativ ist, weil die Anfangsgeschwindigkeit der letzteren auch bei direkter Zündung durch entsprechend starken Einschluß so gesteigert werden kann, daß bei genügenden Sprengstoffmengen die sog. Initialzündung entbehrlich wird. Umgekehrt kann aber auch Schießpulver, der Sprengstoff erster Ordnung, durch Knallquecksilber initialgezündet werden, wobei sich seine Anfangsgeschwindigkeit so vergrößert, daß seine Wirkung um das Viereinhalbfache sich steigert, und man sieht ein, wie wichtig für kleine Mengen Sprengstoff die Art der Initialzündung, der Detonator, ist.

Kann die Geschwindigkeit so gesteigert werden, daß sie sich dem Werte unendlich praktisch nähert, so erfolgt die Detonation im Eigenvolumen, um so mehr, je fester der Einschluß, das Gestein und die Verdämmung ist. Sind diese Bedingungen günstig, so tritt auch der große Vorteil hoher Ladedichte, z. B. von Dynamiten, in die Erscheinung, weil bei großer Gas- und Wärmeentwicklung und kleinem Ladevolumen der Druck sich enorm steigern muß. Faßt man die Stoßwirkung auf die Begrenzung des Sprengstoffvolumens als die Projektwirkung der Gasteilchen von der Geschwindigkeit der Detonation auf (Bichel), so ist ihre in Arbeit umgewandelte lebendige Kraft gleich  $m/2 \cdot v^2$ , woraus besonders der Einfluß der Geschwindigkeit erhellt. Je weniger brisant aber ein Stoff ist, um so weniger wird von dieser Stoßarbeit (Energieentwicklung im Eigenvolumen) ausgenutzt, weil sich vor völliger Detonation das Bohrloch erweitert, so daß für den Sprengstoff rest nicht mehr Ladedichte und das nicht mehr komprimierbare Eigenvolumen des Gases, das Covolumen, wie zu Anfang in Betracht kommen, sondern nur neben der Geschwindigkeit wesentlich große Gas- und Wärmeentwicklung eine Rolle spielen, um das erweiterte Bohrloch ganz zu sprengen.

Ohne Initialzündung kann daher auch ein Sprengstoff zweiter Ordnung detonieren, wie das wahrscheinlich in Griesheim bei der Explosion von Pikrinsäure, jedenfalls in Witten a. d. Ruhr bei der Detonation von Roburit, einem nitrierten Toluol der Fall war, und selbst bei der Riesenexplosion von Kaliumchlorat (160 000 kg) in St. Helens 1899, wo überall sehr große Massen verbrannten, so daß durch Überschuß der freien Wärme über den Verlust durch Strahlung die Temperatur allmählich sich so steigert, daß die kritische Geschwindigkeit erreicht wird, bei welcher die Explosionswelle einsetzt. Besonders wird dies der Fall sein, wenn durch den umgebenden Widerstand gerade die Anfangssteigerung erleichtert wird, wie es in geschmolzener zusammenhängender und schlecht leitender Masse geschieht, die wie ein fester Körper wirkt, weil ihr Widerstand mit dem Quadrat der Angriffsgeschwindigkeit wächst.

Bei seiner Zersetzung zerfällt das Knallquecksilber nach der Gleichung  $(\text{CNO})_2\text{Hg} = 2\text{CO} + \text{N}_2 + \text{Hg}$ , so daß ein Gramm 89 l Gas entwickelt und zugleich 116 Cal. Wärme. Bei der

vollständigen Verbrennung des Knallquecksilbers zu Kohlensäure und Quecksilberoxyd wird indessen viel mehr Wärme entwickelt, 213 Cal. Die Technik macht von dieser Tatsache Gebrauch, indem sie das Knallquecksilber mit einem Sauerstoffträger mischt, und zwar mit chlorsaurem Kali, wobei die Wechselwirkung im Umsatz allerdings die Geschwindigkeit der Explosion vermindert, aber die Energie vermehrt. Nun ist aber gerade die Zersetzungsgeschwindigkeit von größtem Einfluß auf die Brisanz, welche das wesentlichste Moment für die Wirkung des Initialstoffes ist, und man würde daher besser auf eine Zumischung von Chlorat verzichten, wenn nicht, wie so oft in der Praxis, ein anscheinend geringfügiger technischer Umstand diese Verschlechterung des Produktes, abgesehen von der Verbilligung, wünschenswert machte. Das Knallquecksilber scheidet sich bei seiner Bildung in Gestalt von kleinen Kryställchen aus, deren Beschaffenheit man deshalb nicht in der Hand hat, weil der Prozeß unter starker Erhitzung der Reaktionsflüssigkeit verläuft, die zu regeln ebenso unmöglich ist, als es im Interesse eines guten Produktes untunlich ist, sie zu maßigen. Die so entstehenden Krystalle verschiedener Größe, je nach der Außentemperatur, lassen sich alsdann sehr häufig in den üblichen automatischen Füllapparaten zur Dosierung der notwendigen Menge nicht verarbeiten. Das Pulver rollt in diesen Apparaten nicht, der erforderliche Böschungswinkel ist zu groß<sup>4)</sup>, es fällt beim Dosieren nicht genügend nach und muß deshalb in eine andere Form gebracht werden, in welcher es diese Eigenschaft zeigt. Dazu wird es entweder trocken mit

<sup>4)</sup> Zur vergleichenden Bestimmung des Böschungswinkels für diesen und ähnliche Zwecke

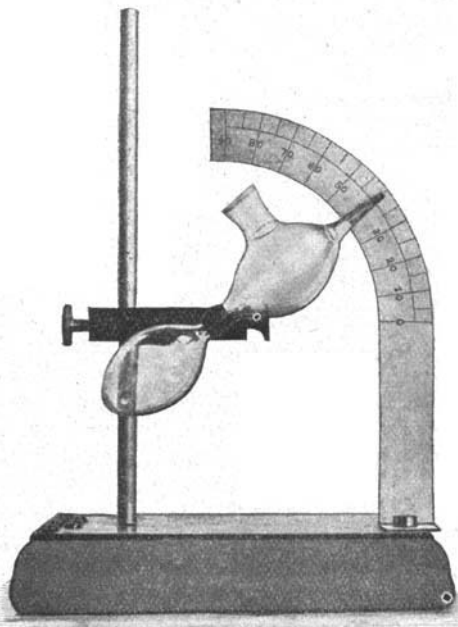


Fig. 1.

kann der nach Sanduhrprinzip (Fig. 1) gebaute Apparat dienen, den Ehrhardt & Metzger in Darmstadt anfertigen.

Chlorat mechanisch gemischt, wie das in England und Frankreich geschieht, oder mit Gummilösung naß von Arbeiterhand gemengt, durch Haarsiebe gedrückt, und die so entstandenen kleinen Würstchen werden nach dem Trocknen und Absieben von Staub in den Füllapparaten zur Verwendung gebracht. Natürlich geschehen diese Operationen mit trockenem Produkt hinter Erdwällen oder, wie das Einfüllen, hinter dicken Mauern, durch welche die Arbeiter vor ev. Explosionen geschützt sind.

Die Detonationsgeschwindigkeit des Knallquecksilbers ist, wie erwähnt, zu etwa 5000 m pro Sekunde anzunehmen. Ihre Bestimmung ist weit schwieriger als diejenige der Bestimmung von Gas- und Wärmeentwicklung. Die Wärme wird in einer gewöhnlichen calorimetrischen Bombe durch Temperaturmessung des umgebenden Wassers bestimmt, das dabei entwickelte Gas wird aufgefangen, gemessen und analysiert. Die Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit aber verlangt eine besondere komplizierte Apparatur unter Anwendung einer großen Menge Sprengstoff in Gestalt einer langen Patrone, sehr genauer Zeitmeßapparate und ein Gelände, das solch gefährliche Versuche zu unternehmen gestattet. Eine viel einfachere Methode, welche erlaubt, mit kleinen Mengen von Sprengstoff, etwa 50—100 g, eine annähernd richtige Vergleichsbestimmung über die Detonationsgeschwindigkeit von Sprengstoffen anzustellen, wobei diejenige des Vergleichsprengstoffes nach einer genauen Methode zuvor bestimmt sein muß, ist die von Dautriche<sup>5)</sup> und erinnert im Prinzip an die Wheatstone'sche Brücke. Auf einer Bleiplatte befindet sich ein 1 m langes Bleirohr mit beispielsweise Trinitrotoluol oder Pikrinsäure von der Detonationsgeschwindigkeit  $a$ , durch eine Marke so abgeteilt, daß gleiche Hälften des Rohres zu beiden Seiten des Teilstriches liegen, die beiden Enden verknüpft sind durch die 150—200 mm lange Patrone des zu untersuchenden Sprengstoffes in einem Zinkrohr von 15—20 mm Durchmesser. Die Verbindung an den beiden Enden der Patrone ist hergestellt durch je eine beiderseits offene Sprengkapsel, welche zeitlose Übertragung bedingt. Durch eine dritte Sprengkapsel wird die Zündung der Patrone an ihrem einen Ende bewirkt. Durch den Zeitverlust, den die eingeschaltete Patrone von der Länge  $b$  mm hervorruft, wird die Stelle des Zusammentreffens der Explosionen in den beiden Zweigen der Trinitrotoluolschnur, die sich auf der Bleiplatte markiert, um  $c$  mm seitlich von der Mittelmarke verschoben. Die Zeitungleichheit für die ungleichen Strecken bis zur Explosionsmarke auf der Bleiplatte ergibt die Gleichung

$$\frac{1000 + c}{a \cdot 10^3} = \frac{1000 - c}{a \cdot 10^3} + \frac{b}{x \cdot 10^3},$$

woraus die gefragte Geschwindigkeit des Sprengstoffes sich ergibt zu

$$x_{(m)} = \frac{a_{(m)} \cdot b_{(mm)}}{2 \cdot c_{(mm)}}.$$

Die Möglichkeit, mit diesen verhältnismäßig einfachen Hilfsmitteln annähernd Detonationsge-

schwindigkeiten zu bestimmen und miteinander zu vergleichen, ist erst neu, und wenn sie auch nicht innerhalb menschlicher Behausung ausgeführt werden kann, so ist doch ihre Ausführung auf irgendeinem freien Felde ohne besondere Hilfsmittel möglich und damit Hoffnung, diese außerordentlich wichtige Konstante gerade von den Stoffen zu bestimmen, die keine praktische Verwendung bisher fanden und daher nur in kleinen Laboratoriumsmengen hergestellt wurden, und von denen diese Konstante deshalb bisher nicht bestimmt war. Wie wesentlich gerade dieser Faktor aber bei dem Explosivstoff ist, zeigt der Vergleich von Schießpulver einerseits und Trinitrotoluol oder Pikrinsäure und Schießbaumwolle andererseits. Die große Brisanz der letzteren, ihre Verwendung für Minenladungen und Zertrümmerung bei Tunnelbauten ist wesentlich bedingt durch ihre 20—30mal größere Geschwindigkeit im Vergleich zu Schießpulver, das nur zu zerklüftenden und treibenden Arbeiten in Steinbrüchen, Bergwerken und für Schußwaffen brauchbar ist. Wie schon erwähnt, ist die Brisanz eine Funktion des Energieinhaltes, wesentlich gegeben durch Wärme- und Gasentwicklung bei der Explosion und ferner der Detonationsgeschwindigkeit. Man versteht unter Brisanz also stets eine praktische Arbeitsleistung, und so kommt die Ladedichte des betreffenden Sprengstoffes sehr in Betracht, die für Knallquecksilber infolge des Gehaltes an Quecksilber besonders groß ist. Infolge der hohen Geschwindigkeit detoniert dasselbe im Eigenvolumen, so daß die Dichte, also die Menge des darin vorhandenen Sprengstoffes natürlich von großer Bedeutung ist.

Ich habe schon darauf hingewiesen, daß bei den allermeisten Explosivstoffen die eigentliche konstante Detonationsgeschwindigkeit nicht gleich zu Anfang erreicht wird, und daß die Anfangsgeschwindigkeit selbst bei sehr brisanten Stoffen sehr gering sein kann, wie beispielsweise bei Schwefelstickstoff, und wie es auch der Fall ist für Knallquecksilber bei gewöhnlicher Zündung. Nun ist die zur Initialwirkung notwendige Menge Knallquecksilber im Vergleich zu derjenigen von Knallsilber etwas größer, und es ist möglich, daß dies nur zurückzuführen ist auf seine geringe Anfangsgeschwindigkeit. In der Tat ist der Knall vom Knallquecksilber bei Verwendung nur geringer Mengen ganz unbedeutend, es verpufft nur, ein Reagensglas wird von kleiner Menge nicht einmal zertrümmert, ein Zündhütchen bei seiner Explosion nicht deformiert (Versuch). Vergleicht man aber damit die Brisanz des Knallsilbers, das ganz analog wie jenes nur durch Verwendung von Silber statt Quecksilber zu gewinnen ist, und dessen Ladedichte und Energieinhalt geringer ist, als die des Fulminats zweiwertigen Quecksilbers, so ist man überrascht, wieviel brisanter sich das Silbersalz der Knallsäure offenbart. Silbersalze sind zwar im allgemeinen weniger stabil als Salze von einwertigem Quecksilber, aber stabiler als Salze zweiwertigen Quecksilbers, und die größere Empfindlichkeit des Knallquecksilbers im Vergleich zu der des Knallsilbers bestätigt in der Tat diesen Schluß. Trotzdem wird durch Knallsilber ein Reagensglas durchschlagen, der Knall ist scharf, ein Zündhütchen wird deformiert (Versuch), eine Verwendung für Zündhütchen

<sup>5)</sup> Z. f. Schieß- u. Sprengw. (Ref.) 4, 207 (1909).  
Compt. r. d. Acad. des Sciences 143, 61 (1906).

ist deshalb ausgeschlossen, die übliche Verwendung des Knallsilbers für Knallerbsen u. a. Spielartikel gerade dadurch bedingt. Es liegt der Gedanke deshalb nahe, hier nur an eine geringere Anfangsgeschwindigkeit beim Knallquecksilber zu denken, bis die eigentliche maximale Detonationsgeschwindigkeit erreicht ist, von der man annehmen darf, daß sie proportional dem Energieinhalt ist. Wissen wir doch, daß die Geschwindigkeit und insbesondere die Anfangsgeschwindigkeit eine eigentümliche Konstante jedes Stoffes und jeder besonderen Form desselben ist.

Wie verhält es sich nun mit der Empfindlichkeit des Knallquecksilbers, die für seine praktische Verwendung als Initialzündler sehr wichtig ist? Wie der praktisch wichtige Begriff der Brisanz keine wohldefinierte physikalische Konstante gleich der Wärme- oder Gasentwicklung ist, vielmehr eine Funktion mehrerer Faktoren, des Energieinhaltes, der Detonationsgeschwindigkeit, ev. Anfangsgeschwindigkeit und der Ladedichte als Arbeitsgröße eines Zeitdifferentials, und wie er deshalb auch nicht scharf und eindeutig bestimmt werden kann, sondern nur ganz angenähert und immer nur vergleichsweise ermittelt wird, so ist es mit dem zweiten praktisch ebenso wichtigen Begriffe, der Sensibilität eines Explosivstoffes. Man versteht einmal darunter die Empfindlichkeit gegen Temperatursteigerung und vergleicht die Temperatur, bei welcher ein Sprengstoff nach einer kurzen konventionellen Zeit zur Detonation gelangt. Eine bessere, weil der Verwendung mehr entsprechende Bestimmung ist diejenige der Empfindlichkeit gegen den Schlag eines fallenden Gewichtes. Hier ist die Bestimmung deshalb nicht eindeutig, weil durch den Schlag neben der Wärmewirkung noch eine andere bedingt wird, wenigstens bei krystallisierten Stoffen, zuweilen allerdings auch bei amorphen, welche sich zu jener Energiewirkung hinzu addiert. Ich meine die Auslösung einer Spannung, welche durch Einschlüsse, Verunreinigungen in Krystallen insbesondere nicht regulären Systems entstehen, in deren verschiedenen Richtungen die physikalische Eigenschaft der Festigkeit mehr differenziert ist, Spaltbarkeiten sich zeigen, und ich darf darauf hinweisen, daß gerade bei Substanzen mit stark differenzierten optischen Eigenschaften, also starker Doppelbrechung, solche Spaltbarkeit häufig ist; Glimmer und Kalkspat sind dafür Beispiele. Solche Krystalle werden in der Richtung ihrer Spaltflächen die geringste Trennungsarbeit benötigen, in dieser Richtung zuweilen durch einen ganz geringen Anstoß von selbst zerfallen, wie das Glimmer und Gips so leicht tun, wie man das unliebsam auch am Diamant zuweilen beobachtet. Bei Krystallen stark endothermer Systeme werden sich solche Differenzierungen in den Festigkeitseigenschaften noch viel leichter bemerkbar machen, und die freiwillige Auslösung dieser Spannung kann daher hier die zur Detonation benötigte mechanische Energie zum Teil ersetzen, bei großen Krystallen sogar vollständig vertreten, worauf ich bei Besprechung der Azide noch zurückkommen will. Diese Differenzierung der Festigkeit und die durch Einschlüsse bedingte Spannung, die bei krystallisierten Stoffen Eigenspaltbarkeit hervorruft, führt bei den amorphen Körpern, bei denen

alle Richtungen physikalisch gleichwertig sind, zu der bekannten Erscheinung, wie sie die Bologneser Fläschchen und Glastränen zeigen, welche durch einen kaum merklichen Riß in der Oberfläche zu Staub zerfallen, ein Zeichen, welche gewaltige Arbeit durch solche Spannungen geleistet, und durch welche minimale Arbeit ihre Auslösung bedingt ist. Kommen auch diese Spannungen bei unempfindlichen Sprengstoffen infolge der zur Einleitung der Explosion notwendigen großen mechanischen Arbeit nicht zur Geltung, so ist dies um so mehr der Fall bei den hochsensiblen Stoffen, mit denen ich Sie heute zu unterhalten die Ehre habe. Ist nun die Sensibilität unter wissenschaftlich vergleichbaren Bedingungen, d. h. im amorphen Zustande zu bestimmen oder vielmehr den praktischen Bedürfnissen entsprechend an den Stoffen, wie sie bei der gewöhnlichen Darstellung entstehen? In letzterem Falle werden Substanzen in Formen verglichen, bei denen der Anteil der verschiedenen Komponenten an dem Sensibilitätsresultat ganz verschieden groß ist, genau wie bei der Brisanzbestimmung sich die einzelnen Faktoren gegenseitig vertreten können.

Abweichend von der sonstigen Methode zur Bestimmung der Empfindlichkeit gegen Schlag, die sich eines in einer Führung gleitenden Gewichtes bedient, benutze ich zur Vermeidung der Reibung für die hoch empfindlichen Explosivstoffe ein

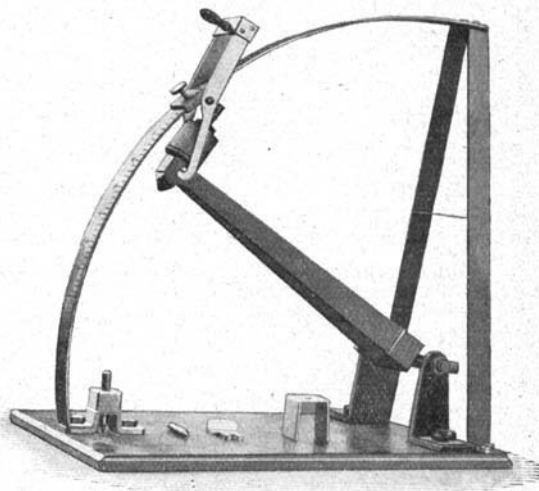


Fig. 2.

Fallpendel<sup>6)</sup> (Fig. 2), dessen Gewicht 500 g schwer und auch zu variieren ist. Bei den sehr brisanten Stoffen wird durch jeden Versuch der schlagende Stempel von gut gehärtetem Silberstahl jedesmal zertrümmert, wenn nicht der größte Teil des Explosivstoffes seitlich ausweichen kann. Die Kontaktspitze des konischen Stempels muß natürlich zu den Vergleichen stets die gleiche Flächengröße haben und wird mit Hilfe einer und derselben Probe Knallquecksilber jeweils von neuem geeicht. Die Schichthöhe ist von maßgebendem Einfluß für die Empfindlichkeit, und bei sehr verschiedener Ladedichte der Explosivstoffe muß durch wech-

<sup>6)</sup> Gemeinsam mit O. Matter konstruiert.

selnden Druck die gleiche Menge Explosivstoff auf die gleiche Schichthöhe zusammengepreßt werden. Dabei werden größere Krystalle mit nennenswertem Einfluß von Spannungen natürlich zertrümmert, und dieser Einfluß mehr oder minder aufgehoben, so daß diese relativ beste Methode den Bedürfnissen der Praxis nach dieser Richtung nicht mehr ganz entspricht. Im großen und ganzen geht das Resultat dieser so bestimmten Sensibilität gleichsinnig mit der Sensibilität gegen Temperaturerhöhung, was bei sehr empfindlichen Stoffen mit Krystallspannungen nicht mehr der Fall ist. Die viel größeren Unterschiede in der Empfindlichkeit gegen Schlag im Vergleich zu denjenigen durch Temperaturerhöhung sind durch die Maßeinheiten bedingt. Die Zersetzungstemperatur fast aller untersuchten Stoffe liegt nämlich zwischen 180 und 300°, einem sehr engen Intervall, die Empfindlichkeit zwischen 15 mm Fallhöhe, die nahezu der freiwilligen Zersetzung gleichkommt und wenig über 315 mm Fallhöhe, bis zu welcher unser Apparat benutzbar ist. Knallquecksilber entzündet sich nach 5 Sekunden bei etwa 200°, Knallsilber bei derselben Temperatur, während die Empfindlichkeit gegen Schlag für Knallquecksilber bei 75–100 mm je nach der Herstellung, für Knallsilber aber erst bei 140 mm liegt.

Interessant war die Untersuchung der explosiven Eigenschaften des von mir dargestellten Natriumfulminats<sup>7)</sup>. Es detoniert mit viel schärferem Knall als Knallquecksilber, und man pflegt alsdann solche Körper wohl für noch „explosiver“ anzusehen. Nach dem Gesagten wird man besser zu unterscheiden haben, ob nur größere Empfindlichkeit vorliegt, wie bei Jodstickstoff, größere Brisanzarbeit gegen einen Einschluß oder eine Unterlage, wie bei Knallsilber, oder wie hier beim Knallnatrium nur eine größere Anfangsgeschwindigkeit infolge sekundärer Reaktionen der Zersetzungsprodukte. In einer früheren Abhandlung<sup>8)</sup> habe ich schon darauf hingewiesen, daß seine Brisanz wesentlich geringer ist, als die von Knallquecksilber oder gar Knallsilber. Sie wurde von mir gemessen durch Einwirkung des Explosivstoffes in einer Kupferhülse gegen eine darunter gelegte Bleiplatte.

Trotzdem ist der Knall sowohl des durch Schlag wie durch Temperaturerhöhung explodierenden Knallnatriums außerordentlich scharf, unvergleichlich schärfer als bei Knallquecksilber (Versuch). Er erinnert an den sehr scharfen Knall des Diazobenzolnitrates, und bei beiden ist der Grund in der chemischen Reaktion mit Luft während der Explosion zu suchen. Hier wird die überschüssige Kohle verbrannt, beim Natriumfulminat das metallische Natrium und das entstehende Kohlenoxyd zugleich zu Natriumcarbonat, wie man sich leicht überzeugen kann. Die eigentliche Zersetzung ist aber nicht brisant, ist doch auch die Stellung des Metalles eines Salzes in der Spannungsreihe bzw. im periodischen System maßgebend für die Festigkeit seiner Bindung. Seine Empfindlichkeit gegen Schlag ist dementsprechend so gering, daß unser Fallpendel nicht dazu anreichte, die Detonation

zu zeigen. Die Explosion durch Temperaturerhöhung liegt bei 150°.

Andere einfache Salze der Knallsäure sind bisher nicht gewonnen. Es hat dies seinen Grund darin, daß die stürmische Reaktion bei der Herstellung von Knallquecksilber nur mit analogen Metallen vorgenommen werden kann, die in Salpetersäure löslich sind, deren Fulminat unlöslich ist, und die keine Nebenreaktion hervorrufen. Das ist eben nur das Quecksilber und Silber; das entstehende Kupfersalz ist bisher nicht rein erhalten worden. Auch die starke hydrolytische Spaltung der Salze von weniger positiven Metallen mit der schwachen<sup>9)</sup> Knallsäure, deren Stärke gleich der der Essigsäure ist, hindert in wässriger Lösung die Darstellung der löslichen Fulminate. Aus den unlöslichen die anderen Salze zu gewinnen durch Einwirkung von unedleren Metallen oder ihren Amalgamen, ev. unter absolutem Alkohol bei ihrer Zersetzlichkeit durch Wasser, gelingt nur leicht beim Natrium, weil das abgeschiedene Edelmetall Quecksilber oder Silber sonst in so feiner Verteilung entsteht, daß eine Trennung kaum möglich ist. Die Beziehungen zwischen den Salzen dieser Säure in Bezug auf ihre explosiven Eigenschaften und die Stellung ihrer Metalle im periodischen System müßten sonst einen sehr interessanten Vergleich gestatten mit den Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure von Curtius, die größtenteils leicht zu gewinnen sind, was wegen der unbeständigen und gefährlichen Knallsäure und der Unzugänglichkeit ihrer Salze bisher nicht möglich war<sup>10)</sup>.

Von besonderem Interesse ist der Vergleich des Quecksilberoxydsalzes der Stickstoffwasserstoffsäure mit dem Knallquecksilber, weil das Mercuriazid mit dem Knallquecksilber gleiches Molekulargewicht zeigt, gleiches spezifisches Gewicht, gleiche Gasentwicklung und nach Berthelot auch annähernd gleiche Wärmeentwicklung bei der Zersetzung. Es war trotzdem nicht vorauszusehen, ob dieser Körper das Knallquecksilber initialwirksam zu vertreten imstande ist, denn die Detonationsgeschwindigkeit ist nicht bekannt, und seine Empfindlichkeit ist ganz besonders groß. Zwar werden hier wieder nicht vergleichbare Formen verglichen, indem das Knallquecksilber ganz kleine Kryställchen darstellt, das Mercuriazid als ein lösliches Salz in großen Krystallen auszukristallisieren vermag, und hier gerade möchte ich Ihnen ein Beispiel dafür zeigen, von welchem Einfluß auf die Empfindlichkeit die Krystallgröße werden kann. Es läßt sich Mercuriazid erhalten in Kryställchen, deren Länge nur 0,06–0,09 mm beträgt, und die Empfindlichkeit gegen das 500 g-Gewicht betrug 65 mm Fallhöhe. Größere Krystalle, bis 3 mm, explodierten trocken beim Berühren mit der Federfahne wie Jodstickstoff. Läßt man dagegen eine konz. Lösung sehr langsam in einem Bassin mit kochend heißem Wasser mit diesem erkaltend auskristallisieren, so entstehen Krystalle, die jeweils mit Sicherheit ganz freiwillig unter Wasser detonieren und dann infolge der

<sup>9)</sup> L. Wöhler, Berl. Berichte **38**, 1356 (1905).

<sup>10)</sup> Es sind jedoch Versuche der Herren Dr. Martin und Rosenberg im Gange, den Vergleich in anderer Weise zu ermöglichen.

<sup>7)</sup> L. Wöhler, Berl. Berichte **38**, 1351 (1905).

<sup>8)</sup> Z. f. Schieß- u. Sprengw. **2**, 266 (1907).

großen Brisanz das übrige Material, das sonst nicht freiwillig detoniert, mit zur Explosion bringen. Analog verhält sich Cupriazid und unter besonderen Umständen auch das wenig lösliche Bleiazid, so daß bei der Darstellung auch hier die Bildung großer Krystalle, also z. B. aus gesättigter heißer Lösung, vermieden werden muß.

Es liegt demnach die interessante Tatsache vor, daß in großen Krystallen differenzierte Festigkeitsunterschiede, wahrscheinlich in Verbindung mit geringen Verunreinigungen, zu Spannungen führen können, durch deren freiwillige Auslösung, wenn sie zu groß werden, stark endothermische, aber sonst metastabile Systeme ins Gleichgewicht übergeführt, d. h. zur Explosion gebracht werden. Es ist kein Zufall, daß alle diese hochempfindlichen Substanzen stark doppelbrechend sind, also auch optisch diese Differenzierung zeigen. Gehen doch optische und Elastizitätseigenschaften in Krystallen parallel.

Natürlich läßt sich von einer Substanz, die so außerordentlich empfindlich ist, wie das Mercuriazid, die Bestimmung der Geschwindigkeit, die mindestens Mengen von etwa 50 g benötigt, nicht ausführen, und so ist auch die Schätzung der Brisanz unmöglich. Allein dieselbe läßt sich schließen aus Versuchen mit den beiden Aziden, die in ihrer Wirkung dem Mercuriazid am nächsten kommen, nämlich dem Silberazid und dem Mercuroazid. Beide Stoffe zeigen eine so große Brisanz, daß viel geringere Mengen als vom Knallsilber für die vollkommene Detonation von Sprengstoffen benötigt werden. 0,25 g Knallquecksilber und 0,15 g Knallsilber vermögen z. B. Trinitrotoluol nur unsicher zu detonieren, während der zehnte Teil, 0,02 g Silberazid dazu leicht imstande ist. Das Reagensglas, das bei gleichen Mengen von Knallquecksilber gar nicht verletzt, von Knallsilber nur einfach durchlocht wird, wird von Silberazid in tausend Trümmer zerschlagen (Versuch). In ihrer Wirkung am nächsten kommen dem Silberazid das Mercuroazid, das Cuproazid und das Bleiazid, entsprechend der Stellung dieser Metalle in der Spannungsreihe. Der Energieinhalt des Bleiazids muß naturgemäß etwas geringer sein als derjenige der übrigen genannten Azide zweierwertiger Metalle. Durch seine große Ladedichte vermag es indessen dieses Manko bei der Brisanzleistung zu ersetzen, so daß vom Bleiazid nur 5 cg, eine kaum sichtbare Menge, genügen, um beispielsweise Pikrinsäure oder auch Trinitrotoluol in beliebigen Mengen zur Detonation zu bringen, für welche sonst das Sechs- bis Zehnfache an Knallquecksilber benötigt wird.

Da indessen Zahlen über die Messung der Detonationsgeschwindigkeit der Azide nicht vorliegen, so ist nach dem, was ich vorher gesagt habe, auch möglich, daß nur die Anfangsgeschwindigkeit bei diesen Aziden beträchtlich größer ist, so daß die nötige Detonationsgeschwindigkeit bereits bei diesen kleinen Mengen erreicht wird, die bei Knallquecksilber erst nach Verbrennung größerer eintritt. Ist doch, wie erwähnt, die Wärme- und Gasentwicklung, das Molekulargewicht und die Dichte für Mercuriazid gleich derjenigen von Mercurifulminat, so daß ihr großer Unterschied in der Brisanz nur in der Geschwindigkeit liegt, und da dieselbe bei genügender Initiierung des Knallquecksilbers außerordent-

lich groß ist, 5000 m in der Sekunde, andererseits bei gewöhnlicher Zündung nur 10 m in der Sekunde, so geht daraus hervor, daß dieses abweichende Verhalten einzig und allein in der großen Anfangsgeschwindigkeit bei den Aziden, in der geringen des Knallquecksilbers begründet ist.

Man müßte daher nach dem Gesagten erwarten, daß auch Knallquecksilber den gleichen oder gar besseren Effekt zeigt, wenn man seine eigentümlich geringe Anfangsgeschwindigkeit überwindet. Das ist auch in der Tat der Fall, wie ich fand. Fügt man nur eine Spur von Bleiazid — ein Zentigramm und weniger selbst genügt — als Beschleuniger dem Knallquecksilber bei, so steigt die Wirkung desselben noch über die des Bleiazids hinaus, so daß nunmehr noch weniger als von diesem zur Detonation der Sprengstoffe notwendig wird. Als Maß der Initialwirkung läßt sich dabei die Minimalmenge ansehen, welche noch eben unter sonst gleichen Umständen Trinitrotoluol oder sonst einen reinen Vergleichssprengstoff detoniert. Genau so verhält sich Schwefelstickstoff, der an sich selbst in größeren Mengen nicht die notwendige Initialwirkung zeigt, von dem aber ebenfalls nur wenige Zentigramm zur Initiierung von beliebigen Mengen Trinitrotoluol nötig sind, wenn man seine geringe Anfangsgeschwindigkeit durch ein Zentigramm Bleiazid stark erhöht. Ganz ebenso verhält sich Diazobenzolnitrat.

Damit stimmt die weitere interessante Beobachtung überein, daß nämlich besonders fein verteiltes Knallquecksilber, wie z. B. das aus einer Lösung in Cyankalium durch Säure ausgefällte Fulminat, eine wesentlich größere Initialwirkung zeigt, als das gewöhnliche grobkristalline. Von dem bei niedriger Temperatur (in Eis) hierbei gewonnenen Knallquecksilber genügt sogar der dritte Teil der sonst notwendigen Menge zur vollen Initialwirkung, was sich durch die größere Anfangsgeschwindigkeit der besonders fein verteilten Substanz zwanglos erklärt.

So groß auch die Brisanz vom Knallsilber ist, und so vergleichbar damit die gleiche Gasentwicklung, das gleiche Molekulargewicht und die annähernd gleiche Dichte des Silberazids sind, so ist doch auch bei den Silbersalzen der Unterschied in der Brisanz zugunsten des Azides sehr groß, wie ein einfacher Versuch schon im Reagensglas erkennen läßt (Versuch). Daß das Natriumazid weit weniger brisant ist als das analoge Natriumfulminat, nämlich nur wenig verpufft und erst bei höherer Temperatur, also kaum als Explosivstoff bezeichnet werden kann, während das Natriumfulminat sehr scharf durch Schlag und Flamme detoniert, liegt, wie erwähnt, zum Teil auch in der verschiedenen Art ihrer Zersetzung, die nicht bei den Aziden der Edelmetalle, wohl aber bei den Alkalien zur Geltung kommt. Bei Natriumazid und den analogen übrigen bildet sich bei der Explosion nur reines Metall, leicht sichtbar im Reagensglas, durch den Stickstoff vor Oxydation geschützt. Das Natriumfulminat dagegen bildet sofort Natriumcarbonat, unter Luftabschluß infolge von Kohleabscheidung, so daß hierbei nicht mehr dieselben energetischen Vergleichsverhältnisse vorhanden sind wie bei dem Silber- und Quecksilbersalz, die hier wie dort als Metall zur Abscheidung gelangen.

Anders und nicht einsinnig verhält sich die Sensibilität der Azide im Vergleich zu den Fulminaten und zeigt, wie sehr viel mehr bei diesen hochempfindlichen Körpern die Sensibilität unabhängig wird von dem Energieinhalt als bei gewöhnlichen Sprengstoffen, bei denen er in der Tat von großem Einfluß darauf ist. Es wurde schon erwähnt, daß bei Mercuriazid die Empfindlichkeit so groß werden kann, daß die Krystalle von selbst detonieren. Viel weniger empfindlich als Mercuriazid ist Mercuroazid, das durch das 500 g-Gewicht erst bei etwa 200 mm Fallhöhe zur Detonation gelangt. Das Silberazid sollte entsprechend dem edleren Verhalten seines Metalles und dem dadurch bedingten größeren Energieinhalt auch empfindlicher sein. Es ist es aber nicht, und erst bei einer Fallhöhe von mehr als 310 mm wird es zur Detonation gebracht (Versuch). Das Knallsilber dagegen detoniert bereits bei 135 mm (Versuch), paßt also anscheinend ebensowenig in die allgemeine Regel der Abhängigkeit von Sensibilität und Energieinhalt hinein. Das Cuproazid sollte entsprechend der Stellung in der Spannungsreihe annähernd die Empfindlichkeit besitzen wie das Bleiazid und das Mercuroazid, und das ist in der Tat zwar auch der Fall. Das bisher unbekannte Azid wurde aus Kupfersulfat und Natriumazid mit Bisulfat gewonnen. Bei etwa 260 mm Fallhöhe wird es, wie diese beiden, zur Detonation gebracht. Aber auch diese beiden Azide unedlerer Metalle sind empfindlicher als das Silberazid. Doch sind solche Unregelmäßigkeiten nicht besonders auffallend, erwähnte ich doch bereits, daß das Bleiazid, das in seiner feinsten Verteilung, wie sie durch kalte Fällung entsteht, erst bei 260 mm Fallhöhe detoniert, bei großen Krystallen so weit seine Empfindlichkeit steigern kann, daß es spontan in seine Bestandteile zerfällt. Es ist mir auch gelungen, festzustellen, daß mit wachsender Krystallgröße in der Tat eine kontinuierliche Zunahme der Empfindlichkeit gegen Schlag zu beobachten ist, und da man das Bleiazid durch Fällung bei wechselnder Temperatur anders als das Knallquecksilber in beliebig großen Krystallen erhalten kann, so konnte ich gemeinsam mit Stabskapitän Dr. Solonina zeigen, daß mit steigender Krystallgröße und -dicke Werte zu finden sind von 265 bis 130 mm herunter, und es ist begreiflich, daß bei noch größeren Krystallen infolge der geschilderten Spannungsverhältnisse die Empfindlichkeit noch stärker wachsen kann.

Auch von dem Silberazid, daß ich bei gewöhnlicher Fällung als sehr unempfindlich kennen lernte, hat Curtius bemerkt<sup>11)</sup>, daß große Krystalle schon durch den Bruch detonieren. Das Cupriazid zeigt ebenfalls offenbar durch seine größere Löslichkeit und die dadurch erzeugten größeren Krystalle ungewöhnliche Sensibilität gegen Schlag, wenn auch entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe nicht so große als das Mercuriazid. Immerhin kann auch Cupriazid, wie schon Curtius berichtet, im feuchten Zustande beim Reiben detonieren, und ein Hantieren mit dem trockenen Stoff gehört deshalb, wie dasjenige mit Mercuriazid, zu recht aufregenden Arbeiten.

Konstantere Zahlen als die Fallpendelprobe

geben die Bestimmungen der Sensibilität gegen Temperaturerhöhungen, wobei die Zahlen für Knallquecksilber und Knallsilber, für Mercuriazid, Cupri- und Cuproazid bei 200 bis 210° liegen; für Mercuroazid dagegen wie für Silberazid liegen dieselben bei 300°, während das Bleiazid erst gar bei 340–350° zur Detonation zu bringen ist. Diese Werte sind deshalb konstanter als die der Fallpendelprobe, weil der Einfluß der Spannungen hierbei wesentlich in Wegfall kommt, da dieselben durch die Erwärmung ausgelöst werden, bevor noch die Detonation durch weitere Erwärmung erfolgt. Immerhin ist auch hier eine Proportionalität zwischen Empfindlichkeit und Energieinhalt bzw. Stellung des Metalles in der Spannungsreihe und im periodischen System nicht vorhanden, wie sie wohl zu erwarten gewesen wäre, und wie sie bei den unempfindlicheren Aziden, welche die positiveren Metalle bilden, viel präziser ausgebildet ist, also den Aziden der Alkalien und alkalischen Erden, worauf Curtius<sup>12)</sup> bereits hingewiesen hat.

Bei der Frage nach der nutzbringenden Verwendung der explosiven Eigenschaften der Azide als Ersatz des viel gebrauchten und kostbaren Knallquecksilbers war es wichtig, festzustellen, daß es auch Azide gibt, welche sich dort verwenden lassen, wo das Knallquecksilber keine große Brisanz zeigen darf, also für seine Verwendung in Zündhütchen und Flobertmunition, für welchen letzteren Zweck das Knallquecksilber gleichsam die Rolle eines Treibmittels an Stelle von Schießpulver spielt. Denn die Technik wird insbesondere Bleiazid als besseres Ersatzmittel für Knallquecksilber in Minenzündern sehr gern verwenden, da das Knallquecksilber bei der Darstellung infolge der leichten Verstäubung mit den heißen Dämpfen zu Krankheiten, Ausschlägen Veranlassung gibt und die Rückstände infolge seiner Unlöslichkeit schwer zu vernichten sind. Aber sie würde es dann gern sehen, wenn man durch den Ersatz die Darstellung des Knallquecksilbers überhaupt vermeiden könnte. Die außerordentlich große Brisanz von Cuproazid und Bleiazid hindert ihre Verwendung für Munitionszwecke, da die Hütchen und Hülsen schon bei geringer Ladung reißen und so einen Auspuff der treibenden Gase rückwärts gestatten. Es ist mir nun gelungen, durch Erhitzen von Bleiazid mit Bleioxydhydrat und ähnlich durch Erhitzen von Cupriazid mit Kupferhydroxyd basische Azide zu gewinnen, welche ebenfalls krystallisieren, aber noch weniger empfindlich gegen Schlag und Temperaturerhöhung sind und vor allem nichts mehr von der großen Brisanz ihrer Muttersubstanzen zeigen (Versuch). Sie lassen sich in der Tat, wie hier nebenbei bemerkt sei, als Ersatz für Knallquecksilber auch in der Munitionstechnik verwenden.

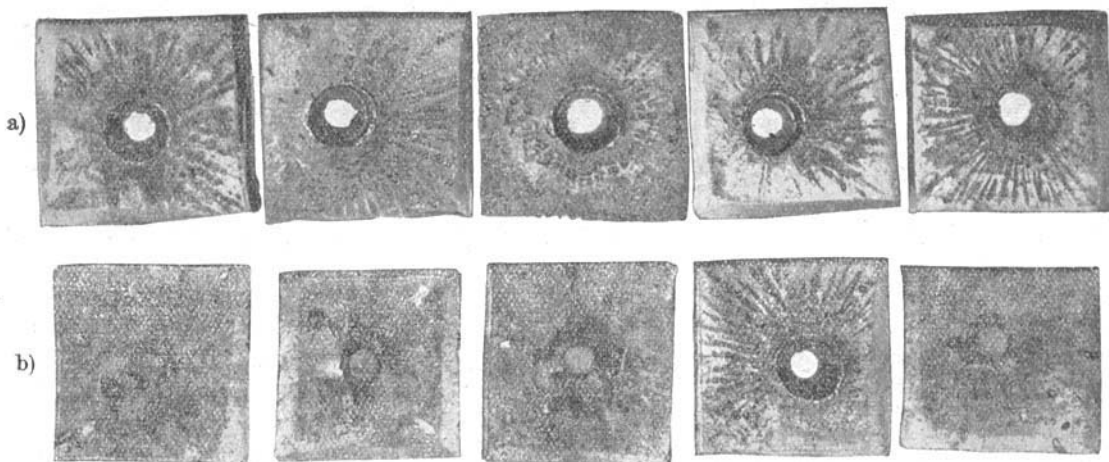
Interessant ist, daß man hierbei die Sensibilität gegen Schlag und Erwärmung zur Feststellung benutzen kann, ob ein basisches Bleiazid, eine chemische Verbindung vorliegt, und nicht etwa nur ein Gemisch der Ausgangssubstanzen, die in theoretischem Verhältnis für die Herstellung angewandt wurden. Ein solches künstliches Ge-

<sup>11)</sup> Berl. Berichte 24, 3344 (1891).

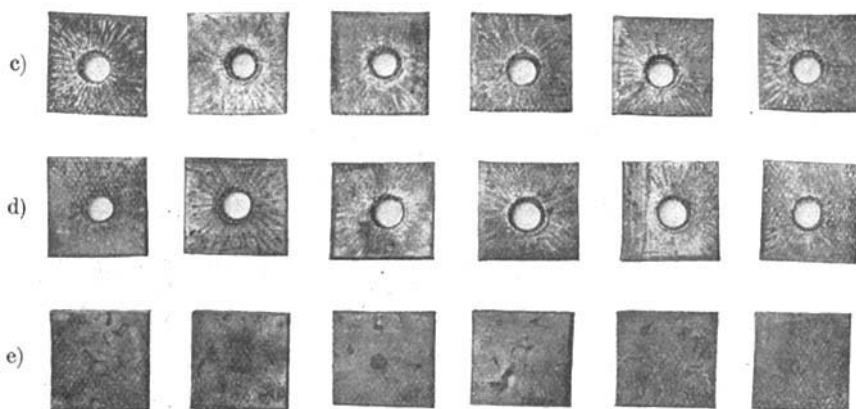
<sup>12)</sup> J. prakt. Chem. (2) 58, 271, 285 (1898).

misch von gleichen Teilen Oxyd und Azid zeigt, wie vorausszusehen war, die gleiche Explosionstemperatur und Empfindlichkeit gegen Schlag, wie das reine Azid, während die basischen Azide, wie erwähnt, wesentlich unempfindlicher als die reinen Azide sind. Die Werte für reines Bleiazid liegen bei 235 mm Fallhöhe, die Entzündungstemperatur bei 350°, die des basischen Azides bei 280 mm bzw.

talle mit einer braungelben Schicht beim Quecksilbersalz, einer dunkelbraunen beim Bleisalz, einer violetten beim Silbersalz, das lichtgraugrüne Cuprozid färbt sich dunkelrot. Diese Färbung tritt schon nach Sekunden im intensiven Sonnenlicht auf, wie ich das am Mercuriazid hier zeigen kann, und wird durch ultraviolettes Licht nur stärker hervorgerufen. Es ist dies ein Beispiel, wie schon



a) und b). Knallquecksilber (0,4) = Tetryl = (0,85 g) Kapseln mit Innenhütchen, vor der Lagerung und nach 40tägiger Lagerung.



c) Azid-Tetrylkapseln mit Innenhütchen, 360 Tage gelagert.

d) Azid-Tetrylkapseln ohne Innenhütchen, 200 Tage gelagert.

e) Knallquecksilbersatzkapseln Nr. 8, 200 Tage gelagert.

Fig. 3.

Bleiplattenwirkung nach kalt-feuchter Lagerung von Sprengkapseln.

390°; für Cuprizid sind die Zahlen 315 mm und 245° anstatt 110 mm und 215°. Die Metallhütchen werden von basischen Aziden nicht brisant zerissen, sondern bleiben, wie bei Benutzung von Knallquecksilber infolge der geringeren Brisanz unverändert (Versuch).

Noch eine andere interessante Eigenschaft bei Aziden möchte ich zugleich erwähnen, nämlich die große Lichtempfindlichkeit, die das Bleiazid, Mercur- und Silberazid ähnlich den Silberhaloiden zeigen. Nach kurzer Zeit bedeckt sich im Sonnenlicht das an sich weiße Azid dieser drei Me-

bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend stabile Substanzen, wie die Explosivstoffe, als tatsächlich nur metastabil sich irreversibel allmählich zersetzen, beschleunigt nur in dieser Selbstzersetzung durch das Sonnenlicht. Diese Veränderung ist aber einer technischen Verwendung nicht hindernd; denn sie erstreckt sich nur eben gerade auf die Oberfläche, während auch bei längerer Belichtung durch diese Schicht das darunter befindliche geschützt bleibt, eine Veränderung der explosiven Eigenschaften deshalb nicht hervorgebracht wird.

Unter dem Mikroskop bemerkt man aber, und

das ist interessant, deutlich Metall, beim Mercuroazid direkt Tröpfchen von Quecksilber, das sich als Zersetzungsprodukt bildet, während das Manometer den Druck entstehenden Stickstoffes anzeigt. Durch quantitativen Verfolgen dieser und anderer Beobachtungen<sup>12a)</sup> hat sich feststellen lassen, daß nicht etwa die Bildung farbiger Subazide an der Färbung im Licht Schuld trägt, obwohl farbige Subhaloide des Calciums von mir<sup>13)</sup> früher hergestellt sind, die Existenz solcher Verbindungen, wie die des Silbersubfluorids, also durchaus sicher steht. Vielmehr hat sich erwiesen, daß freies Metall infolge feiner Verteilung die Färbung der Azide im Sonnenlichte bewirkt, und ich erwähne diesen Prozeß deshalb, weil durch seine Aufklärung bei der Ähnlichkeit von Haloiden und Aziden Analogieschlüsse auf den photographischen Prozeß nahe liegen, der bisher noch immer nicht einwandfreie Deutung gefunden hat; neigt man auch zurzeit sehr dazu, nach Versuchen von L ü p p o - C r a m e r eine feine Verteilung kolloiden Silbers als Zersetzungsprodukt und färbende Substanz auch im Photohaloid anzunehmen.

Ich komme zum Schluß: Es ist vielleicht weiteren Kreisen unbekannt, welche große Bedeutung die Fabrikation von Knallquecksilber in der Technik bereits besitzt, und von wie großem Einfluß sein Ersatz durch brisantere, also bessere Initialzünder für die weitere Entwicklung der Sprengstofftechnik zu werden verspricht. Es fabriziert beispielsweise Deutschland jährlich an 100 000 kg Knallquecksilber, eine einzige englische Fabrik mehr als das doppelte Quantum. Durch die größere Brisanz des Kupferoxydul- und besonders Bleisalzes der Stickstoffsäure läßt sich nun mehr als zwei Drittel der ganzen Initialzündstoffproduktion ersparen und die Herstellung derselben in kleineren Betrieben dadurch ganz umgehen, daß sich aus dem leicht transportablen Natriumazid das nötige Bleisalz in einfachem Prozeß durch Ausfällung herstellen läßt.

Dazu kommt die viel größere Sicherheit des Bleiazides gegen Schlag und Temperaturerhöhung, besonders aber der Vorteil, daß Bleiazid, anders als die üblichen Knallsatzsprengkapseln gegen Feuchtigkeit nicht empfindlich ist, wie dies die Brisanzwirkung auf der Bleiplatte aus den Photogrammen (Fig. 3a—e) erkennen läßt<sup>14)</sup>, selbst nicht bei der höheren Temperatur der Gruben. Die häufigen Versager und unvollkommenen Detonationen infolge Warm- und Feuchtlagerung der Zünder, welche oft unvorhergesehene Explosionsgefahr und das „Auskoehen“ des Sprengschusses mit giftigen Schwaden veranlaßt, werden daher sich vermindern lassen.

Es ist ferner eine bekannte Tatsache, daß schon bei Drucken von 700 Atm. die Wirkung der Knallquecksilbersatzkapseln versagt, der Zündsatz als Folge seiner besonderen Form „totgepreßt“

<sup>12a)</sup> Naturf.-Versammlung Karlsruhe 1911. Ref. diese Z. S. 1911—1912.

<sup>13)</sup> Z. anorg. Chem. **61**, 54—90 (1909).

<sup>14)</sup> Für die Mitteilung dieser Lagerungsversuche, die in der Neubabelsberger Zentralstelle für wissenschaftlich technische Untersuchungen jüngst ausgeführt sind, schulde ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. Will viel Dank.

ist. Der Grund dafür liegt darin, daß die Geschwindigkeit mit steigender Ladedichte über ein gewisses Maximum hinaus wieder abnimmt (D a u t r i c h e), um so eher, je niedriger die Temperatur ist, also besonders bei der Anfangsreaktion. Nun steigt aber, wie erwähnt, mit wachsender Ladedichte die Brisanz, die daher nicht bei Knallquecksilber, wohl aber bei Bleiazid voll ausgenutzt werden kann, das in seiner krystallinischen Form unempfindlich gegen Drucke bis zu 2000 Atm. und mehr ist.

Vor allen Dingen aber ist die Herstellung von Sicherheitssprengstoffen daran interessiert, die darauf ausgeht, die gegen Schlag zugleich recht unempfindlichen Anmoniumnitratsprengstoffe und ähnliche für unsere wettergefährlichen Kohlenbergwerke anzuwenden, weil sie niedere Detonationstemperaturen besitzen, wodurch sie sich sehr sicher verhalten gegen die Zündung der Wetter. Solche Sicherheitssprengstoffe bedürfen aber besonders starker Sprengkapseln mit viel Knallquecksilber, die trotzdem zuweilen bei unempfindlichen Sprengstoffen noch versagen infolge ihrer ungenügenden Brisanz. Dasselbe ist noch vielmehr der Fall bei den sehr schlagsicheren Füllungen von geschmolzenem Trinitrotoluol in Granaten und Schrapnells oder Minen und Torpedos, deren Zündung bisher nur durch sehr große Mengen Knallquecksilber und nur unter Zwischenschaltung einer empfindlichen Patrone möglich war, die aber in direkter Berührung mit explodierendem Bleiazid sicher detonierbar sind. Auch die künstlich durch Ricinusöl u. a. unempfindlich gemachten Chlorat- und Perchloratsprengstoffe bedürfen starker Initialzünder, um sicher zu detonieren. An Stelle der bisherigen Sprengkapseln mit Knallsatz daher solche zu verwenden mit sehr brisanten und sprengkräftigen Stoffen wie Trinitrotoluol (Trottyl) oder Tetranitromethylanilin (Tetryl) und ähnlichen, welche aber ihrerseits nur sicher gezündet werden durch sehr brisante Initialzündstoffe, würde die Einführung von unempfindlichen Sicherheitssprengstoffen in den Bergbau und diejenige des besonders unempfindlichen gegossenen Trinitrotoluols für Minen und Granaten sehr fördern.

Ehe ich schließe, möchte ich noch eine geschichtliche Bemerkung hinzufügen. Nach den Akten des militärischen Versuchsamtes in Spandau vom Jahre 1893 — Herr Geh. Rat Will ließ mir vor einigen Tagen eine Abschrift davon zugehen — sind auf Vorschlag von Curtius damals bereits sehr eingehende Vorversuche über die praktische Verwendung von Silberazid, Bleiazid und Mercuroazid von den Herren Prof. Will und Lenze angestellt worden, die vom Kriegsministerium natürlich bis jetzt geheim gehalten wurden und daher auch mir unbekannt blieben. Es konnte damals zwar noch nicht der große praktische Vorteil der Azide vor Knallquecksilber erkannt werden, ihre wesentlich größere Unempfindlichkeit gegen Schlag, Temperatur, Druck, Feuchtigkeit und vor allem die große Ersparnis an Substanz bei direkter Einwirkung auf Sprengstoffe infolge größerer Brisanz und damit besserer Initialwirkung<sup>15)</sup>; denn die Ver-

<sup>15)</sup> D. R. P. 196 824, im Besitz der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G. Köln.

suche wurden infolge eines Unfalles, bei dem ein Feuerwerker getötet wurde, abgebrochen. Immerhin war schon klar erkannt, daß in diesen drei Aziden neben dem bisher als Initialzündstoff allein benutzbaren Knallquecksilber neue Initialstoffe gefunden waren, für welch wichtige Erkenntnis daher die Priorität den Herren Will und Lenz zusteht. Inzwischen habe ich dann, wie früher berichtet<sup>16)</sup>, noch eine ganze Anzahl anderer Initialzündstoffe kennen gelehrt und damit die Abelsche Hypothese vom Wellensynchronismus der Initialzündung zerstört. [A. 159.]

## Über Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzmassen.

Von Prof. Dr. C. KIPPENBERGER.

(Eingeg. 30./8. 1911.)

Die Gewinnung der Kautschuk- und Guttaperchaersatzstoffe ist seit Jahren um so mehr das Ziel umsiger technischer Arbeit geworden, als die Statistik des Kautschuk- und Guttaperchaverbrauches zeigt, daß solche Massen zurzeit in nicht genügenden Mengen aus den Kautschuk- und Guttaperchamilch führenden pflanzlichen Naturprodukten gewonnen werden können, um den Bedarf der Industrie zu decken, andererseits — und wohl eine Folge dieser Erscheinung —, daß der Kautschuk fast von Jahr zu Jahr in gewaltiger Preissteigerung begriffen ist. Das nächste Ziel des Chemikers würde sein, Kautschuk synthetisch herzustellen. Unsere Kenntnisse über die wahre Zusammensetzung dessen, was Naturkautschukmischung ist, sind leider noch zu lückenhaft. Nichtsdestoweniger ist die Synthese eines der Hauptbestandteile des Kautschuks — des Polymerisationsproduktes des Isoprens (Tilden, Wallach, Hofmann, Harries), auch des Erythrens und anderer Kohlenwasserstoffe ähnlicher Konstitution (Butadienkautschuk), bekanntermaßen zur Tatsache geworden<sup>1)</sup>. Daß deren Verwendung zur Herstellung großer Mengen „synthetischen Kautschukpräparates“ durch die Preisverhältnisse der Ausgangsmaterialien augenblicklich Schwierigkeiten entgegenstehen, wird „kein dauernder“ Hinderungsgrund für die Herstellung synthetischen Kautschuks sein.

Ersatzpräparate des Kautschuks und der Guttapercha sind vielfach auf den Markt gekommen. Urteilt man als Sach- und Fachkenner, so würde man trotz der bereits gelungenen Synthese des Kautschuks und trotz der ohne Zweifel zu erwartenden Verbilligung des synthetischen Kautschuks, auch der des Naturkautschuks — infolge Bebauung großer Landflächen mit Kautschukmilch lieferndem Pflanzenwuchs — solchen Ersatzpräparaten doch eine

günstige Prognose stellen können, wenn diese Präparate Eigenschaften aufweisen, die sich praktisch mit denen des „Kautschuks“ decken. Zurzeit würden mehrere Industriezweige sich guter Kautschukersatzmassen mit Erfolg bedienen. In erster Linie benötigen die Kabelwerke ein wasserbeständiges und dabei billig herzustellendes Präparat, ebenfalls könnten für Telegraphen- und Telefonleitungen Schalldämpfer aus Kunststoffmassen hergestellt werden, und endlich würde auch die Fahrradindustrie bei der Bereifung der Fahrräder die Luft des sog. Luftschlauches durch elastische Massen gern ersetzen. Auch kämen solche Massen als Schalldämpfer bei Wohnungsbauten in Betracht.

Auf Hartkautschukersatzmassen werde ich weiter unten zu sprechen kommen.

Es gibt mehrere Arten Ersatzmassen für Kautschuk und Guttapercha. Seit langer Zeit bekannt sind z. B. die Ölkautschukarten und die sog. vulkanisierten Öle, auch Faktis benannt. Die Ölkautschukarten werden hergestellt aus trocknenden Ölen — Glyceriden der Linolsäure und Linolensäuren —, wie Leinöl, die bei bestimmten Temperaturen mit heißer Luft derart behandelt werden, daß unter zweckentsprechender Anwendung von Apparaten der Luft wie dem Öl die besten Bedingungen der Oberflächenwirkung gegeben sind. Unterstützt, jedenfalls vollendet werden kann die Reaktion unter Benutzung von Salpetersäure. Die solcher Art aus Öl hergestellten, bei gewöhnlicher Temperatur festen Massen werden unter Wasser zwischen gläsernen Walzen zu Bändern verarbeitet und dadurch gewaschen. Es kann auch das Auswaschen von Resten der Salpetersäure mit sodahaltigem Wasser erfolgen. Ein Zusatz von Terpeninöl erhöht die elastische Beschaffenheit des Materials. Solche Ölkautschukmassen lassen sich bei höherer Temperatur vorteilhaft mit Schwefel behandeln; diese Schwefelbehandlung vertragen auch andere Öle, wie Ricinusöl, Rüböl und Maisöl (braune, schwarze Faktis; corn oil Factis z. B. aus 1,2 kg Maisöl und 4,5 kg Schwefel bei Temperaturen von etwa 240°). Untermischt man dann solcher Art hergestellten Präparaten Asphalt oder Teerpech, so erhält man Massen, die vornehmlich zu Zwecken der Isolierung praktische Verwendung finden können.

Läßt man Chlorschwefel, für sich oder in Lösungsmitteln, auf Öle oder oxydierte Öle einwirken, so entstehen die sog. weißen Faktis, die neben den braunen Faktis vornehmlich in der „Kautschukindustrie“ vielfache Verwendung gefunden haben, indem sie mit mehr oder weniger Erfolg der echten Kautschukmasse untermischt zu werden pflegen. So z. B. wird Rüböl, Arachisöl oder Ricinusöl in Schwefelkohlenstoff gelöst, worauf nach und nach annähernd 17% Chlorschwefel zugesetzt werden; es muß dann gerührt werden, bis die Entbindung von Chlorwasserstoff aufhört.

Von den beschriebenen Produkten gänzlich abweichend sind gewisse Ersatzpräparate des Kautschuks und der Guttapercha, deren Herstellung vornehmlich erst dem letzten Jahrzehnt angehört. Wenn man den Proteinstoffen nahestehende Körper bzw. Proteinstoffe, wie Leim und Gelatine, in nicht oder nur schwer trocknenden Flüssigkeiten, z. B. Glycerin oder Mischungen von Glycerin mit Dextrose und anderen wasseranziehenden Körpern,

<sup>16)</sup> Z. f. Schieß- u. Sprengw. 2, 181, 203, 244, 265 (1907).

<sup>1)</sup> Man vergleiche hierzu die Abhandlung von A. Klages in dieser Z. 24, 1505 u. f. (1911), auch C. Harries in Liebigs Annalen der Chem. 383, 157—227 (1911) und F. E. Barrows in The Armour Engineer 1911, 3 Bd. 197—214.