

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 145—160

Aufsatzteil

14. März 1913

Explosivstoffe und Zündwaren im Jahre 1912¹⁾.

Von Dr. CHR. ZAHN.

(Eingeg. 31./I. 1918.)

I. Allgemeines.

„Nicht nur vom technischen, sondern auch vom theoretischen Standpunkte bestehen Zweifel bezüglich des Begriffs Explosivstoff, sowie der Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um irgend eine Substanz als Explosivstoff zu kennzeichnen“²⁾. Ähnlich verhält es sich mit dem engeren Begriff Sprengstoff, über dessen Definition, sowie reichsgerichtliche Auslegung sich Weber³⁾ in eingehender, interessanter Weise ausläßt. Versicherungstechnisch wichtig sind auch die Vereinbarungen zur Feststellung des Begriffes Explosion⁴⁾, der seither gleichfalls nicht scharf und eindeutig festgelegt war. Danach ist unter Explosion zu verstehen „eine auf dem Ausdehnungsbestreben von Gasen und Dämpfen beruhende, plötzlich verlaufende Kraftäußerung, gleichgültig, ob die Gase oder Dämpfe bereits vor der Explosion vorhanden waren oder erst bei derselben gebildet wurden“.

Von Arbeiten und Veröffentlichungen, die neben den genannten begrifflichen Feststellungen gleichfalls ein allgemeines Interesse für sich in Anspruch nehmen können, mögen nachstehend die wichtigsten Erwähnung finden. Über das bisher kaum beachtete, in seiner Wirkung erheblich stärkere Initiiervermögen des Treffpunktes zweier aufeinander stoßenden Detonationswellen machte Brunswig⁵⁾ auf dem Internationalen Kongreß zu Washington nähere Mitteilungen. Selbst sehr schwer detonierbare Sprengstoffmischungen sollen sich nach Angabe des Vortr. auf vorstehende Weise glatt zur Detonation bringen lassen. Eine auf dieser Beobachtung beruhende Anwendungsart ist das Claessensche⁶⁾ Verfahren zur Detonierung von Sprengstoffen mit Hilfe von Detonationszündschnur, die an beiden Enden gleichzeitig zur Detonation gebracht und dadurch in ihrer Wirkung verstärkt wird. Ob es allerdings gelingen wird, die Zündschnur für jedes Anwendungsgebiet und jede Sprengart in geeigneter Weise unterzubringen, muß eingehender, praktischer Erprobung überlassen werden.

Mit der durch Verwendung von Detonationszündschnur als Initialimpuls bewirkten Verbesserung der „Empfindlichkeit“ befaßte sich Dautriche⁷⁾, indem er die Art der Detonation von mit Zündschnur initiierten Patronen, sowie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der durch die Zündschnur erzeugten Stoßwelle bestimmte.

Gleichfalls auf eine Verstärkung der Spreng-

wirkung, allerdings mittels eines von den vorigen grundverschiedenen Verfahrens, läuft eine Anordnung des Sprengstoffs hinaus, die sich die Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G.⁸⁾ patentieren ließ, und die darin besteht, daß man den Sprengkörper an seiner Aufliegefläche mit einer Aushöhlung versieht, so daß er den zu sprengenden Gegenstand nur mit einer Ringfläche berührt.

Recht beachtenswert sind auch die Ausführungen von Kast⁹⁾ über Brisanzbestimmung und Messung der Detonationsgeschwindigkeit, insbesondere seine Angaben über die Fehlerquellen der üblichen Versuchsanordnungen und ihre Vermeidung. Durch genaue Befolgung der gegebenen Fingerzeige würden sich leicht manche unliebsame Unstimmigkeiten, wie sie zwischen den Literaturangaben einerseits und den Messungsergebnissen der Technik andererseits hie und da auftreten, vermeiden lassen. Die allgemein gebräuchlichen Meßmethoden und das Wesen der brisanten Sprengstoffe behandelt übrigens auch noch ein Vortrag von Neumann¹⁰⁾, in dem das hauptsächlich Wissenswerteste übersichtlich zusammengestellt und eingehend besprochen ist.

Aus dem Bericht der „internationalen Kommission zur Vereinheitlichung der Prüfungsmethoden für die Beständigkeit der Sprengstoffe“¹¹⁾ ist hervorzuheben, daß die Aufstellung einheitlicher, für alle Länder gleichmäßig geltender Bestimmungsmethoden nicht ausführbar erscheint. Für die Prüfung und danach zu treffende Klassifizierung der industriellen Sprengstoffe wurde eine Einigung hinsichtlich der Transport- und Feuersicherheit, sowie der Stoß- und Reibungsfestigkeit erzielt.

Unter den neueren Apparaten verdienen einige Konstruktionen von Wilhelm Beachtung: Ein kompendiöser Universal-Gasanalysen-Apparat mit Zentralhahn für Genauigkeiten bis zu $\frac{1}{100}\%$, Vakuumpipetten zur Probenahme von Nachschwaden aus Versuchsstrecken und von irrespirablen Gasen des Bergwerks- und Hüttenbetriebes, sowie eine Vorrichtung zum Auffangen des bei der Explosion von Sprengstoffen in Gegenwart von Luft entstehenden Gasgemisches. Der letztgenannte Apparat¹²⁾ gestattet, die Explosion unter Verhältnissen einzuleiten, die der Wirklichkeit ohne Zweifel näher kommen als die Versuchsanordnung in der evakuierten Bombe.

II. Schwarzpulver, Sprengsalpeter und Ersatzstoffe.

Das früher dominierende Schwarzpulver und seine Ersatzmittel werden sich zwar nie ganz entbehren und verdrängen lassen, sie haben aber zugunsten der modernen brisanten Sprengstoffe an Bedeutung erheblich eingebüßt. Auch die Ausbeute an wissenschaftlichen Forschungen oder technischen Vervollkommnungen blieb naturgemäß auf ein Mindestmaß beschränkt. Als einzige größere wissenschaftlich-technische Abhandlung, die insbesondere von bergbaulichem Interesse ist, sind die Veröffentlichungen von Snelling und Cope¹⁴⁾ zu erwähnen, die den Einfluß der

¹⁾ In vorliegendem Bericht wurden hauptsächlich die Veröffentlichungen des Jahres 1912, soweit sie durch die zitierten Zeitschriften bekannt geworden sind, berücksichtigt. Auf Artikel des Jahres 1911 wurde nur zurückgegriffen, sofern ihre Angaben zur Abrundung und Vervollständigung eines Themas oder zum besseren Verständnis wissenschaftswert erschienen. Auf Neuerungen rein technischer bzw. konstruktiver Art, wie sie z. B. für Torpedos, Minen und Geschosse in stattlicher Zahl vorliegen, wurde zweckmäßigerweise nicht eingegangen. Auch über die für Sprengstofffabriken so wichtige Säurefabrikation und Wiedergewinnung konnte hinweggegangen werden, da hierüber wohl von berufener Seite ausführlich berichtet werden wird.

²⁾ Brunswig, Explosivstoffe (1909) S. 1.

³⁾ Angew. Chem. **25**, 1089 ff. (1912).

⁴⁾ Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefleiß. 1912, 158.

⁵⁾ Chem.-Ztg. **36**, 1215 (1912).

⁶⁾ D. R. P. 245 087 v. 23./9. 1910; Angew. Chem. **25**, 900 (1912).

⁷⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 182 ff. (1912).

⁸⁾ D. R. P. 249 630 v. 15./12. 1910; Angew. Chem. **24**, 2238 (1911).

⁹⁾ 8. Intern. Kongr. zu Washington 4.—13./9. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 479 (1912).

¹⁰⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptvers. des Bez.-Ver. Sachsen und Anhalt am 24./9. 1911; Angew. Chem. **25**, 2233—2240 (1912).

¹¹⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 435—436 (1912).

¹²⁾ Angew. Chem. **24**, 870 ff. (1911).

¹³⁾ D. R. P. 247 787 v. 14./9. 1911; Angew. Chem. **25**, 597 (1912).

¹⁴⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 285 ff., 305 ff., 362 ff. (1912); Angew. Chem. **26**, II, 28 (1913).

Temperatur und des Druckes auf die Verbrennungsgeschwindigkeit von Zündschnüren studierten. Gasdruck, hervorgerufen durch Brennen in undurchlässigem Material bei dichtem Bohrlochbesatz, beschleunigt die Brenngeschwindigkeit ganz erheblich; Lagerung bei hoher Temperatur führt zu Versagern oder „Nachbrennern“, wirkt also verzögernd. Auch feucht gewordene und dann wieder getrocknete Zündschnur brennt träger ab, während mechanische Verletzungen (z. B. durch fallendes Gestein) eine Geschwindigkeitssteigerung im Gefolge hat, die bis zur Verpuffung führen kann.

Von praktischer Bedeutung ist ein Patent der Ober-schlesischen A.-G. für Fabrikation von Lignose, Kriewald¹⁵⁾, das bezweckt, Torpedoausstoßpatronen gegen gleichzeitig im Rohr liegende gezündete Patronen gasdicht und feuersicher abzuschließen. Der seit-her übliche Verschluss aus verbrennbarem Stoff, an dessen Stelle ein eingekerbter Metalldeckel tritt, kommt dadurch in Wegfall.

Handelspolitisch und wirtschaftlich interessant ist ein Aufsatz Martells¹⁶⁾ über die Salpeterindustrie Chiles, deren leistungsfähigste Werke sich in deutschen Händen befinden; auch die Veröffentlichungen Leathers¹⁷⁾ über die indische Salpeterindustrie und ihre historische Entwicklung bieten manches Neue.

Neben den eingangs erwähnten brisanten Stoffen ist dem Schwarzpulver neuerdings ein weiterer Konkurrent entstanden in dem Raschig'schen sogenannten „Weißpulver“, das eingehende Beachtung verdient und als idealste Pulvermischung in Neumann'schem Sinne¹⁸⁾ gelten kann. Es wird bekanntlich¹⁹⁾ hergestellt durch kontinuierliches Verdampfen wässriger Lösungen von Natronsalpeter und kresol- bzw. xylensulfosaurer Salze, die man in dünnem Strahl auf rotierende, über 100° heiße Walzen laufen läßt, wo sich die Salze momentan, homogen gemischt, abscheiden. Gefahrlose Darstellung und billiger Preis sind Hauptvorteile dieses neuen Verfahrens, durch das für Steinbrüche, Salz- und Erzbirgwerke geeignete Sprengstoffe erzielt werden, die Schwarzpulver und Sprengsalpeter an Wirkung noch übertreffen sollen.

III. Nitrocellulose.

Für Nitrierzwecke ist die Verwendung eines möglichst reinen und fettfreien Ausgangsmaterials von ausschlaggebender Bedeutung, mag die erhaltene Nitrocellulose nun als Sprengstoff oder zur Pulverherstellung Verwendung finden. Zu den schädlichen Beimengungen gehört nach Piest²⁰⁾ auch das Baumwollwachs, dessen Anwesenheit leicht zu hohe Kupferzahlen bedingt und wahrscheinlich auch auf die Viscosität von Celluloselösungen in Kupferoxydammoniak einen erniedrigenden Einfluß ausübt. Merklich beeinflußt wird die Viscosität von Schießwollösungen auch durch den Bleichungsgrad der Baumwolle, der daher nach einer weiteren Abhandlung des gleichen Vf.²¹⁾ für die Fabrikation von Schießwolle wie Kollodiumwolle von Wichtigkeit ist. Je nach dem verschiedenen Holzgummigehalt, der Verschiedenheit der Kupferzahl und Viscosität läßt sich entscheiden, ob eine Baumwolle chemisch unverändert bzw. normal vorbehandelt ist, oder ob sie durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, stärkeren Säuren oder Alkalien, chemisch angegriffen, also verändert ist.

Eingehend bespricht Ost²²⁾ derartige Änderungen, und die von ihm vorgeschlagene Bestimmung der Viscosität von 1%iger Cellulose-Kupferoxydammoniaklösung gibt für die verschiedenen mercerisierten, alkalierten, Oxy- und Hydro-

cellulosen charakteristische Zahlen. Für die Fabrikation von Schießwolle, Kollodiumwolle und Kunstseide lassen sich so die Cellulosen direkt nach Viscositätsklassen unterscheiden. Charakteristisch für einige Cellulosen sind auch ihre Acetylierungsprodukte — die mittels Chlorzink-Schwefelsäure erhältlichen Cellulosetriacetate — über die Ost und Katayama²³⁾ berichten.

Dem Chlorzink in seiner Wirkung ähnliche, neuere Lösungsmittel für Cellulosen fand Deuring²⁴⁾ in den Antimon-, Zinn-, Wismut- und Quecksilberchloriden; auch Arsensäure und Chlorsulfonsäure lassen sich neben den bekannten Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure gut verwenden.

Mit der Nitrocellulose, insbesondere den die Diphenylaminreaktion hervorrufenden Zersetzungsprodukten der instabilen Körper befaßt sich ein Artikel von Kullgren²⁵⁾. Nicht von der Gesamtmenge der instabilen Körper ist danach der Test direkt abhängig, sondern von der Menge der sich bildenden Zwischenkörper, die ihrerseits zerfallen bzw. mit Nitrocellulose unter Bildung von nitrosen Gasen reagieren. Genügend langes Trocknen zersetzt den Zwischenkörper in so hohem Grade, daß seine Zersetzungsgeschwindigkeit gleich seiner Bildungsgeschwindigkeit wird, und schließlich konstante Testwerte gefunden werden, die dann erst von der Menge der instabilen Körper abhängig sind. Vom gleichen Vf. wurden auch Versuche zur Ermittlung des Schwefelgehaltes in Nitrocellulosen²⁶⁾ unternommen, wobei sich herausstellte, daß die üblichen Bestimmungsmethoden stets zu niedrige Werte lieferten. Erst die Verbrennung im Sauerstoffstrom nach vorausgegangener Denitrirung gab übereinstimmende Zahlenwerte.

Mit den durch den Einfluß von Wärme auf Nitrocellulosen bedingten Veränderungen beschäftigte sich R. Frig²⁷⁾ und fand, daß sie sich in gut verfolgbarer Weise an den Viscositätsänderungen der Nitrocellulose-Acetonlösungen erkennen lassen.

Für Fabrikationsverfahren der Nitrocellulose liegen zwei neuere Vorschläge vor. Der erste rührt von Voigt²⁸⁾ her und bezweckt die Herstellung eines feinpulverigen, leicht auswaschbaren Nitrocellulosematerials aus Baumwolle, die man vor der Nitrierung zunächst durch Einwirkung von Salpetersäuredämpfen zu trockenem Staub zerfallen läßt. Das zweite Verfahren, von Baschieri²⁹⁾ stammend, bezieht sich auf die höchstmögliche Stabilisierung der Nitrocellulose, für die der Autor eine genau einzuhaltende Reihenfolge kalter und heißer Wäschungen vorschlägt. Die Methode soll sich von dem in Waltham Abbey üblichen Robertson'schen Verfahren durch große Zeitersparnis bei gleichem Endeffekt auszeichnen.

An Versuchen, an Stelle der Baumwolle billige Ersatzstoffe zu Nitrierzwecken verwertbar zu machen, hat es auch in diesem Berichtsjahre nicht gemangelt. Eingehend befaßte sich Nitzelna del³⁰⁾ mit der Frage und kam zu dem Ergebnis, daß Sulfitcellulose sich wahrscheinlich für Nitrierzwecke eignen wird, während Strohcellulose unbrauchbar ist. Der gleiche Gedanke, durch Verwendung von Holzfasern brauchbare, billige Nitrocellulosepräparate zu erzielen, liegt auch einem englischen Patente von Hart³¹⁾ zugrunde, der Ramiefasern, Neuseelandflachs und Hanf nach geeigneter Vorbehandlung mittels eines Salpeter-Schwefelsäuregemisches nitriert.

²³⁾ Angew. Chem. **25**, 1467—1470 (1912).

²⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. **33**, 1515—1525 (1911).

²⁵⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 153 ff. (1912).

²⁶⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 89 ff. (1912).

²⁷⁾ Compt. rend. **154**, 31—32 (1912); Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 394 (1912).

²⁸⁾ D. R. P. 249 272 v. 10./9. 1907; Angew. Chem. **25**, 1878 (1912).

²⁹⁾ Denkschrift f. d. II. nationalen Kongreß f. angew. Chemie, Turin (1911); Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 41 ff. (1912).

³⁰⁾ Inaug.-Diss., Techn. Hochschule Dresden (1912); Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 257 ff. (1912).

³¹⁾ Engl. Pat. 18 606 v. 6./8. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 146 (1912).

¹⁵⁾ D. R. P. 248 948 v. 30./6. 1910; Angew. Chem. **25**, 1879 (1912).

¹⁶⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 193—194 (1912).

¹⁷⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 116 ff., 136 ff. (1912); deutsch v. Pleuß.

¹⁸⁾ Angew. Chem. **24**, 2233 (1911).

¹⁹⁾ Vortrag, gehalten auf der Jubiläumsversammlung zu Freiburg i. B.; Angew. Chem. **25**, 1194 ff. (1912); D. R. P.-Anm. R. 34350 v. 21./11. 1911; Angew. Chem. **25**, 1878 (1912).

²⁰⁾ Angew. Chem. **25**, 396—399 (1912).

²¹⁾ Angew. Chem. **25**, 2518—2522 (1912).

²²⁾ Angew. Chem. **24**, 1892—1896 (1911).

Verwendet man beim Nitrieren von Baumwolle an Stelle der Mischsäure nur Salpetersäure von bestimmter Stärke (1,4–1,5), so erhält man nach H. Jentgen³²⁾ die sogenannten Xyloidine, die von den mittels Mischsäure gewonnenen Celluloseestern sehr verschieden sein können. Ihr Stickstoffgehalt schwankt je nach der Säurekonzentration zwischen 6,2–11%; ebenso wächst mit dem Stickstoffgehalt auch ihre Löslichkeit. Bei der Denitrierung oder verhältnismäßig schnell verlaufenden Zersetzung mit konz. Salzsäure entstehen Acidcellulosen.

IV. Nitroglycerin und Dynamite.

Zur Beurteilung von Rohglycerin liefert die internationale Standardmethode³³⁾ Werte die von der deutschen Glycerinkonvention³⁴⁾ als der Wahrheit am nächsten kommend bezeichnet werden. Nach Proback³⁵⁾ ist bei Abwesenheit von Acrolin und anderen flüchtigen Aldehyden das Bichromatverfahren der Acetinmethode vorzuziehen, die bei vergleichenden Bestimmungen Abweichungen bis zu 1/2% geben kann. Zur Beurteilung der voraussichtlichen Ausbeute an Nitroglycerin sind indes die angeführten Untersuchungsmethoden, wie Hofwimmer³⁶⁾ fand, nicht zuverlässig genug. Er empfiehlt einen kleinen Apparat zur raschen, exakten und gefahrlosen Probenitrierung, der gestattet, sowohl das Glycerin (10 g) auf der analytischen Wage vorzuwägen, als auch das innerhalb 1 Stunde schon erhältliche Nitroglycerin in einer Präzisionsmeßröhre auf 1/20° genau zu messen. Eine allseitige Ausprobierung dieses handlichen Apparates wäre wegen der noch so oft zwischen Käufer und Verkäufer von Dynamitglycerin auftretenden Differenzen sehr erwünscht.

Das Nitroglycerin selbst ist Gegenstand einer Reihe von chemischen und physikalischen Untersuchungen gewesen. Es gelang Hibbert³⁷⁾ das feste Nitroglycerin in einer labilen Form (F. 2°; E. 1,9°) und einer stabilen Form (F. 13,2°; E. 13°) darzustellen und die Isomerie von labiler und stabiler Form als physikalische Isomerie, analog dem Benzophenon, zu kennzeichnen. Mit den Siedepunkten verschiedener Nitroglycerinlösungen befaßte sich Hyde³⁸⁾ anlässlich seiner Versuche, das Molekulargewicht von Mischungen aus Nitroglycerin und verwandten Körpern zu ermitteln. Bemerkenswert ist, daß Äthylacetat das einzige zur Bestimmung des Molekulargewichts geeignete Mittel ist, das von der Konzentration des Nitroglycerins unabhängige Werte gibt. Bei seiner Verwendung gelingt es, Tetranitrodiglycerin (im angeführten Beispiel 29%) in Nitroglycerin durch Molekulargewichtsbestimmung hinreichend genau nachzuweisen.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Nitroglycerin (weniger Milligramm) hat W. L. Scoville³⁹⁾ ein colorimetrisches Verfahren (mittels Phenoldisulfosäure) ausgearbeitet.

Aus einer Untersuchung Storms⁴⁰⁾ über den Einfluß der Nitrotoluole auf die Nitroglycerinbestimmung mittels des Nitrometers sei hervorgehoben, daß die Gegenwart von Di- und Trinitrotoluol keinen Einfluß ausübt, wohl aber o- und p-Mononitrotoluol, die weiter nitriert werden.

Bei Besprechung der Arbeiten, die sich mit den Fabrikationsmethoden des Nitroglycerins beschäftigen, sei an erster Stelle der ausführlichen Beschreibung gedacht,

die Göpner⁴¹⁾ von den Anlagen in Waltham Abbey gibt. Wesentlich an der dortigen auch in zahlreichen anderen englischen Fabriken üblichen Apparatur ist die Benutzung des Nitrierapparates gleichzeitig als Scheidetrichter. Ein Hauptvorteil liegt besonders darin, daß das sich klar abscheidende Nitroprodukt durch unten eintretende, bereits abgeschiedene Säure ständig verdrängt wird. Bessere Ausbeuten, geringere Arbeiterzahl und Verbilligung der Anlage sind weitere Vorteile. Der Vorschlag Göpners, neben dem Nitrier- und Scheideapparat zugleich auch noch den Waschbottich aufzustellen, um so sämtliche Verbindungen mit anderen Gebäuden zu vermeiden und Explosionsübertragungen vorzubeugen, ist nach einer Entgegnung Schmidts⁴²⁾ in Schleichbusch bei 3 Nitrierhäusern bereits verwirklicht.

Bisher noch nicht beobachtete Ausbeuten von 234–235% an Nitroglycerin (95%) erhielt Hofwimmer⁴³⁾ aus wasser- und polyglycerinfreiem Glycerin bei Anwendung von 100 Tl. Glycerin und 594 Tl. Mischsäure, deren Zusammensetzung einem Verhältnis von 3 Mol. Schwefelsäure (53,87%) und 4 Mol. Salpetersäure (46,13%) entsprach.

Nach einem Patente der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff-A.-G.⁴⁴⁾ ist es vorteilhaft, zur glatten Abscheidung des Nitroglycerins in der Hälfte der seither benötigten Zeit zum Glycerin oder Säuregemisch vor, während oder nach dem Nitrieren geringe Mengen von Talk bzw. Kaolin zuzusetzen. Das lästige Arbeiten mit Flußsäure wird dadurch umgangen; ebenso wird das Paraffin, das auf die Detonationsfähigkeit von Nitroglycerinsprengstoffen nicht ohne Einfluß ist, vermieden.

Um Rückstandsnitroglycerin schon am Entstehungstage aus den Abfallsäuren zu gewinnen, wäscht man gemäß einem Verfahren der Sprengstoffwerke von Dr. R. Nahnsen & Co.⁴⁵⁾ die Nitroglycerinreste mit Chloroform aus und bewirkt sodann durch einen Paraffinölzusatz zur Chloroformlösung eine vollständige, quantitative Abscheidung.

Zahlreich sind die Patente und Veröffentlichungen, die sich mit Ersatzmitteln des Nitroglycerins befassen. So berichtet Dautriche⁴⁶⁾ über Dynamite der Société anonyme d'Explosifs et de produits chimiques, bei denen das Nitroglycerin teilweise durch Dinitroglykoleretzt ist, das bereits 1871 von Henry und Champion beschrieben wurde. Dautriche stellte fest, daß es bei gleicher Initiierfähigkeit dem Nitroglycerin hinsichtlich seiner Sprengkraft, Stoßsicherheit und Ungefrierbarkeit weit überlegen ist.

Große Kältebeständigkeit und Stabilität, sowie hervorragendes Gelatiniervermögen besitzt auch das von Fairweather⁴⁷⁾ als Nitroglycerinersatz zum Patent angemeldete Butylenglykolnitrat. Eine bequeme Methode zur Herstellung des Butylenglykols selbst rührt von Hibbert⁴⁸⁾ her (Oxydation von Äthylalkohol mittels Katalyse zu Acetaldehyd, Kondensation zu Acetalol, Reduktion mittels Aluminiumamalgam).

Durch Kondensation von 1 Mol. Nitromethan mit 3 Mol. Formaldehyd und Nitrieren des entstehenden Nitroisobutylglycerins erhielt Hofwimmer⁴⁹⁾ Nitroisobutylglycerintrinitrat, $[\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{ONO}_2)_3]$, ein Produkt, das sich ebenfalls wegen seiner hohen Stabilität und Kältebeständigkeit (E – 35° C) vorzüglich als Nitroglycerinersatz eignet. Leider gibt es kein Verfahren zur billigen Herstellung des Nitromethans!

³²⁾ Angew. Chem. 25, 944–947 (1912).

³³⁾ Grünewald, Analyse v. Rohglycerin d. Intern. Komitees zur Festsetzung einheitlicher Methoden zur Glycerinbestimmung; Angew. Chem. 24, 865–870 (1911).

³⁴⁾ Angew. Chem. 24, 2364 (1911).

³⁵⁾ Angew. Chem. 24, 2268 (1911).

³⁶⁾ Chem.-Ztg. 36, 41–42 (1912).

³⁷⁾ Vortrag, gehalten auf dem Intern. Kongreß zu Washington; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 416–417 (1912). Kast, der zuerst auf dem 6. intern. Kongreß für angewandte Chemie zu Rom (1906) über diese „monotrope Allotropie“ berichtete, fand 2,8 und 2,1° C bzw. 13,5° und 13,2° C.

³⁸⁾ Vortrag, gehalten auf dem Intern. Kongreß zu Washington; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 418 (1912).

³⁹⁾ Z. anal. Chem. 51, 780 (1912).

⁴⁰⁾ Chem.-Ztg. 36, 1216 (1912).

⁴¹⁾ Chem. Industr. 35, 8–15 (1912); Angew. Chem. 25, 987 (1912).

⁴²⁾ Chem. Industr. 35, 139–140 (1912); Angew. Chem. 25, 987 (1912).

⁴³⁾ Angew. Chem. 25, 2618 (1912).

⁴⁴⁾ D. R. P. 249 513 v. 3./12. 1911; Angew. Chem. 25, 988 (1912).

⁴⁵⁾ D. R. P. 250 444 v. 19./1. 1910; Angew. Chem. 25, 2618 (1912).

⁴⁶⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 77 (1912).

⁴⁷⁾ Engl. Pat. 4099 v. 17./2. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 17 (1912).

⁴⁸⁾ Amer. Pat. 1 008 333 v. 14./11. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 270 (1912).

⁴⁹⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 43 (1912).

Zur Herstellung einer Sicherheitssprenggelatine, die keine giftigen Explosionsgase entwickelt und sich durch geringe Hygroskopizität und praktische Ungefrierbarkeit auszeichnen soll, verwendet Vezio Vender⁵⁰⁾ flüssiges Dinitroacetin. Ebenfalls für Sprenggelatine geeignet, wenn auch nicht ganz so kräftig wie Nitroglycerin selbst, soll ein Nitratgemisch sein, das nach den üblichen Verfahren durch gleichzeitiges Nitrieren von Zucker (20 Teile) und Glycerin (80 Teile) erhalten wird und sich mit Schießwolle gut weiterverarbeiten läßt⁵¹⁾.

Unter dem Namen Cugnite bringt die Société française des explosifs einen neuen billigeren Dynamitsprengstoff in den Handel, der sich nach Untersuchungen Dautriche's⁵²⁾ zusammensetzt aus 27% Nitroglycerin, 0,7% Kollodiumwolle, 30% Ammonsalpeter, 30% Natronsalpeter, 11% Holzmehl und 1,3% Bariumsulfat.

Für Schlagwetter führende Gruben sind zwei neue Typen Nitroglycerin-Grisoutine mit 5% Salpeter bestimmt, die gleichfalls von Dautriche⁵³⁾ analysiert und den üblichen Prüfungen auf Verhalten gegen Wärme und Feuchtigkeit unterworfen wurden.

V. Rauchlose Pulver.

Durch die zahlreichen Unfälle, von welchen Frankreichs Heer und Marine infolge Verwendung des „B-Pulvers“ betroffen wurden — nach einer Statistik von Jacques Delpech⁵⁴⁾ kamen nicht weniger als 26 schwerere Explosionen seit 1893 vor — hat das sogenannte rauchlose Pulver die Aufmerksamkeit der weitesten Kreise auf sich gezogen. Es erscheint daher nicht unangebracht, etwas ausführlicher gerade bei Behandlung dieses Gebietes zu werden. Es ist allgemein bekannt und wurde von Kedesdy⁵⁵⁾ sowie in einem Artikel der Marine-Rundschau⁵⁶⁾ nochmals eingehend dargelegt, daß bei Verwendung reiner Nitrocellulosepulver, wie sie in Frankreich, Amerika und Rußland im Gebrauche sind, zwar die Geschützrohre wegen der geringeren Verbrennungstemperatur mehr geschont werden als bei Verwendung von Nitroglycerinpulvern. Andererseits besitzen aber die nitroglycerinfreien Präparate eine viel größere Neigung zu gefährlichen Selbstzersetzungen, die durch Feuchtigkeits- und Temperatureinflüsse, sowie durch nicht sorgfältiges Entfernen der organischen Lösungsmittel noch begünstigt werden. Nach Berthelot⁵⁷⁾ verläuft dieser Zersetzungsprozeß in 3 Phasen: I. ungefährliche Phase, Absorption der gebildeten Produkte durch das Pulver selbst; II. kritische Phase, Freiwerden nitroser Dämpfe, die zur III. Phase, der vollständigen Zersetzung des Pulvers führt. Diese letzte Phase kann zur Katastrophe werden bei starker Wärmeisolation in überhitzten Schiffskammern und bei plötzlichem Einwirken von Feuchtigkeit auf die nitrosern Dämpfe. Eingeleitet wird die Zersetzung von im Pulver enthaltenen Fremdkörpern, z. B. Eisensplintern, oder durch lokales Altern der organischen Substanz, das hinwiederum in der Verwendung schmutziger, fetter Baumwolle oder in schlechten bzw. lässig überwachten Herstellungsmethoden begründet ist. Eingehender noch beschäftigt sich ein Buch des Senators Monis, über das ein gut orientierendes Referat von v. Keller vorliegt⁵⁸⁾, mit dem berüchtigten B-Pulver. Auch ein Artikel der „Mitteilungen aus dem Gebiete des Seewesens“⁵⁹⁾ ist lesenswert, der eine kurzgefaßte Zusammenstellung der Meinungen einiger französischer Spezialisten (de Chardonnet,

Delpech, Painlevé, Bénazet) über die Pulverfrage bringt.

Den rauchlosen Pulvern im allgemeinen, ihrer historischen Entwicklung, Eigenschaften, Stabilität, Fabrikations- und Prüfungsmethoden widmet Bravetta⁶⁰⁾ eine gründliche, lesenswerte Studie, in der an Hand umfangreichen literarischen Materials das Wissenswerteste kritisch zusammengestellt ist.

Über die oben bereits erwähnten Rohrbeschädigungen durch rauchlose Pulver erschien eine Veröffentlichung des Prof. Alger⁶¹⁾. Nach seinen Ausführungen hängt die Ausbrennung lediglich ab von der Verbrennungstemperatur, dem Ladungsgewicht und der Einwirkungsdauer der über die Rohroberfläche bewegten Gase und ist bei Röhren ähnlicher Bauart dem Quadrat des Kalibers ungefähr proportional. Nach Jones⁶²⁾ ist die Art, in der die Erosion von Geschützen (mit Nitrocellulosepulvern vom Cordittyp) auftritt, für einen bestimmten Stahl und bestimmte ballistische Eigenschaften durch das Verhältnis der gebildeten Kubikzentimeter Gas zu der Anzahl von Quadratzentimetern berührter Oberfläche im Moment des Druckmaximums gegeben. Nur die Art und das Maß des Erosionsfortschritts ist auch abhängig von der pro Gewichtseinheit erzeugten Wärmemenge. Auch der Effekt der festen Rückstände auf die Bohrungswandungen spielt eine Rolle. Die Felder sind besonders bei großen Kalibern und großen Geschwindigkeiten erheblich stärker abgenutzt als die Züge.

Bei der großen Bedeutung, welche die Explosionstemperatur für die Lebensdauer der Geschütze, wie soeben ausgeführt wurde, hat, ist es ein selbstverständliches Bestreben, erstere durch geeignete Mittel herabzusetzen. Zu diesem Zweck wurden neuerdings die verschiedensten Substanzen vorgeschlagen. Spica⁶³⁾ empfiehlt hierfür Phenanthren und glaubt, in ihm gleichzeitig den solange vergeblich gesuchten Stabilisator gefunden zu haben, der sich für Nitroglycerinpulver ebenso gut wie für Nitrocellulosepulver eigne. Die Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G.⁶⁴⁾ verwendet zur Einschränkung des Mündungsfeuers und Herabsetzung der Explosionstemperatur die Natriumsalze der Oxal-, Wein- und Citronensäure, die außerdem die Kraftleistung nicht beeinflussen sollen. Ebenfalls eine Erniedrigung der Verbrennungstemperatur verbunden mit einer Stabilitätserhöhung und verbesserten Regelung des Verhältnisses zwischen Anfangsgeschwindigkeit und Gasdruck erstrebt Claëßen⁶⁵⁾ durch Zusatz von Fenchon, das außerdem Nitrocellulose gut gelatiniert.

Mehrere Patente beziehen sich auf die Fabrikation von rauchlosen Pulvern ohne Zuhilfenahme eines flüssigen Lösungsmittels. Hudson Maxim⁶⁶⁾ erreicht dies durch Zusatz von 40% Trinitroanisol⁶⁷⁾ — neben dem übrigens gleichzeitig auch Nitroglycerin, Trinitrotoluol oder Trinitrophenol verwendet werden können — zu 60% Schießwolle. Claëßen⁶⁸⁾ hält einen 30% nicht

⁵⁰⁾ Schweizer. Pat. 50 836 v. 24/1. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 101 (1912).

⁵¹⁾ Engl. Pat. 2836/11 v. 3/2. 1911 von A. T. Kocking und Kynoch; Chem.-Ztg. 36, 382 Rep. (1912).

⁵²⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 76 (1912).

⁵³⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 76 (1912).

⁵⁴⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 478 (1912).

⁵⁵⁾ Sprengstoffe, Waffen u. Munition 7, 1 ff. (1911/12).

⁵⁶⁾ Marinerundschau 23, 1063—1072 (1912); die Stabilität von Nitrocellulosepulvern.

⁵⁷⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 477 (1912).

⁵⁸⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 497—498 (1912).

⁵⁹⁾ Mittel. aus dem Gebiete des Seewesens 40, Nr. 11, 1512—1517 Pola 1912).

⁶⁰⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 493—497 (1912); deutsch von Börner.

⁶¹⁾ Artill. Monatshefte 1911, II 146—157; über Ausbrennungen und Hitzrisse in amerikanischen Geschützrohren.

⁶²⁾ Mittel. aus dem Gebiete des Seewesens 40, Nr. 5, 627 ff. (1912); Erosion der Geschütze und Einfluß der Temperatur auf die Bohrung.

⁶³⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 129 (1912).

⁶⁴⁾ D. R. P. 243 846 v. 26./11. 1906 ab; Angew. Chem. 25, 597 (1912).

⁶⁵⁾ Schweizer. Pat. 51 290 v. 6./5. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 16 (1912).

⁶⁶⁾ Amer. Pat. 974 900 v. 8./11. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 187 (1912).

⁶⁷⁾ Nach einem Referat von Broadbent und Sparre auf dem Intern. Kongreß f. angew. Chemie zu Washington, gelingt es, Trinitroanisol in 85% iger Ausbeute zu erhalten, wenn man Mononitroanisol bei einer von —5° C nur langsam auf 60°—70° C gesteigerten Temperatur vorsichtig nitriert. Über seine Hydrolyse, die zur Beurteilung seiner Beständigkeit von Wichtigkeit für den Sprengstofffabrikanten ist, machten Masland und Sparre nähere Angaben. Von Alkali und Wasser wird es kalt nur langsam, heiß dagegen rascher, unter Bildung von Pikrinsäure bzw. Pikraten gespalten. Vgl. auch Chem.-Ztg. 36, 1215 (1912).

⁶⁸⁾ Schweizer. Pat. 51 458 v. 23./6. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 16 (1912).

übersteigenden Zusatz von Nitroglycerin zur Nitrocellulose für genügend, um die erhaltene Masse, nachdem sie bei einer über 50° hinausgehenden Temperatur geschmeidig gemacht wurde, ohne Anwendung flüchtiger Lösungsmittel mit über 100 Atm. Druck in Röhren- und Drahtform pressen zu können. Zur Neutralisation der bei der hohen Temperatur dieser Fabrikationsweise entstehenden sauren Gase (!) und Stabilisierung des Pulvers ist ein Zusatz geringer Mengen von Ammoniodpellsalzen, z. B. Ammonium-Natrium-Oxalat, nötig⁶⁹⁾.

Um Röhren aus rauchschwachen Pulvern ohne Detonationsgefahr und ohne Anwendung eines Preßzylinders herzustellen, wird die Pulvermasse, gemäß einem Patent der Zentralstelle Neubabelsberg⁷⁰⁾, zu einem Streifen ausgewalzt, dieser um einen Dorn gebogen und seine Ränder stumpf oder überlappt durch Druck und Wärme zusammengeschweißt bzw. gewalzt.

Ein Entweichen der Ätherdämpfe aus Mischmaschinen, Transportvorrichtungen und Pressen, das bei der seitherigen Arbeitsweise zur Herstellung von Schießpulver aus Nitrocellulose unvermeidlich war, wird durch ein patentiertes Verfahren der Ver. Köln-Rottweiler Pulverfabriken⁷¹⁾ unmöglich gemacht, bei dem die seither üblichen Abschluß- oder Absaugevorrichtungen gänzlich fortfallen. Die Nitrocellulose wird mit dem flüssigen Gelatinierungsmittel in einer luftdicht abgeschlossenen Kammer zusammengebracht, mechanisch gemischt und unter Luftabschluß auch fertig ausgepreßt.

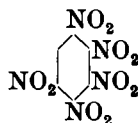
Eine praktische technische Neuerung bringt die bekannte Haslocher Pulverfabrik⁷²⁾ in ihren prismatischen, von jeglicher Umhüllung freien Preßkörpern für rauchlose Büchsenpatronen in den Handel, die das Laden sehr erleichtern und sich durch hohe Gleichmäßigkeit, regelmäßige Verbrennungsdauer und geringe Lauferhitzung auszeichnen.

Auf die Untersuchungsmethoden für rauchschwache Pulver beziehen sich nur einige Arbeiten. Erwähnt sei die Berkoutsche⁷³⁾ Bestimmung von Quecksilber, die sich im Prinzip an eine Arbeit von P. E. Raaschou⁷⁴⁾ anlehnt und, abweichend von den seither üblichen Verfahren, das durch Erhitzen mit Kupferoxyd ausgetriebene Quecksilber aus der Größe der erhaltenen Quecksilberkugel durch Messen ermittelt. Ausgezeichnete Dienste zur Prüfung der Stabilität rauchloser Pulver leistet die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen, deren Wirkungen Berthelot und Gaudichon⁷⁵⁾ eingehend studiert haben. Die neue Methode ist geeignet, langjährige Lagerversuche zu ersetzen, da sich mit ihr in wenigen Stunden Reaktionen erzielen lassen, die sonst erst nach Jahren eintreten können. Durch die Belichtungsprobe wird es auch ermöglicht, in verdorbenen Pulvern die guten von den schlechten Partien deutlich zu unterscheiden.

VI. Moderne Brisanzstoffe.

(Aromatische Nitrokörper.)

Die Verwendungsmöglichkeiten und der Verbrauch von Brisanzstoffen sind in stetem Wachsen begriffen. Ebenso hat auch die Literatur insbesondere die Patentliteratur über dieses Gebiet in den letzten Jahren an Umfang erheblich zugenommen. Als neu ist im verflossenen Jahre das Tetranitroanilin



⁶⁹⁾ Franz. Pat. 434 112 v. 11./9. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 352 (1912).

⁷⁰⁾ D. R. P. 250 037 v. 9./10. 1910; Angew. Chem. 25, 1879 (1912).

⁷¹⁾ D. R. P. 254 434 v. 24./1. 1911; Angew. Chem. 26, II, 27 (1913).

⁷²⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 205 (1912).

⁷³⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 67—69 (1912).

⁷⁴⁾ Z. anal. Chem. 49, 172 ff. (1910).

⁷⁵⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 52 u. 394 (1912).

aufgetaucht, über welches Flürscheim⁷⁶⁾ auf dem Internationalen Kongreß zu Washington ausführlich Bericht erstattete; es ist durch verschiedene Patente geschützt⁷⁷⁾. Man erhält es nach einem neuen wirtschaftlichen Verfahren durch Reduktion käuflichen Dinitrobenzols mittels Wasser und Natriumbisulfit und Nitrieren des so gewonnenen Mononitroanilins mit einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch. Ohne Rückstand oder Rauchbildung detonierend, vereinigt es in sich „die Beständigkeiteines aromatischen Nitrokörpers mit der Explosivkraft eines aliphatischen Nitroäthers“.

Über Preßbarkeit, Detonationsgeschwindigkeit und Sprengwirkung der drei bekannten Stoffe Trinitrotoluol, Trinitrobenzol und Pikrinsäure stellte Dutriche⁷⁸⁾ eine Reihe von Versuchen an. Als Grenzdichten wurden gefunden: für Pikrinsäure 1,76; für Trinitrotoluol 1,62; für Trinitrobenzol 1,67. Während ferner die Pikrinsäure bei der stärksten Initialwirkung auch die größte Detonationsgeschwindigkeit zeigte, wurde bei den beiden anderen Sprengstoffen letztere wesentlich vom Durchmesser und der Patronenhülle beeinflusst. Es ergaben sich bei Initiierung mit 80 g Dynamit und 0,5 g Knallquecksilberkapsel die folgenden Werte: Pikrinsäure (1,74) 7645 m; Trinitrobenzol (1,66) 7347 m; Trinitrotoluol (1,60) 7140 m, wobei zu bemerken ist, daß der letzte Wert die höchste gefundene Geschwindigkeit für Trinitrotoluol darstellt. Vorstehende drei Stoffe in gepulverter Form wurden Silberrad⁷⁹⁾ als Initialladungen für Sprengladungen vom Lyddittyp in England patentiert.

Die Mehrzahl aller weiteren Veröffentlichungen haben einzig das Trinitrotoluol in seinen verschiedenen Modifikationen zum Gegenstande. Um schmelzbaren Sprengstoffen, wie dem letztgenannten, ohne Beeinträchtigung ihrer Detonationsfähigkeit eine hohe Dichte und einen kräftigen Wirkungsgrad zu verleihen, verwendet man zweckmäßig nach einem Verfahren der Dynamit A.-G. vorm. Nobel & Co.⁸⁰⁾ granuliertes Trinitrotoluol innig gemischt mit grobkristallinischem oder plastischem. Selbst bei Verwendung großer Sprengstoffmengen soll infolge dieser Zusammenstellung die Detonation momentan und sicher übertragen werden.

Aufschluß über die Zersetzung von Trinitrotoluol gibt eine Arbeit von Verola⁸¹⁾ nach der u. a. auch die Frage, ob die Stabilität durch das Geschoßgießen beeinflusst wird, verneint werden muß. 100 stündiges Erhitzen auf 130° C bewirkte noch keine Schmelzpunktsenkung.

Eine Reihe von Patenten beschäftigt sich mit dem sogenannten flüssigen Trinitrotoluol. Obgleich dieses und ähnliche Produkte vornehmlich für Sicherheitsprengstoffe (z. B. als Gelatinierungsmittel) in Frage kommt, möge es des genetischen Zusammenhanges wegen doch schon an dieser Stelle abgehandelt werden. Die bei der Reindarstellung von Trinitrotoluol (Umkristallisieren aus Alkohol oder anderen Lösungsmitteln) verbleibenden Destillationsrückstände lassen sich durch ein Verfahren der Dynamit A.-G., Hamburg⁸²⁾ mittels eines an Schwefelsäure reichen, salpetersäurearmen Nitriergemisches in sogenanntes flüssiges Trinitrotoluol überführen, das unter 10° C erstarrt und als Gemisch verschiedener isomerer Tri- eventuell Dinitroverbindungen anzusehen ist. Infolge seiner guten Gelatinierbarkeit mit Kollodiumwolle bildet es eine vorzügliche Basis zur Herstellung der verschiedenartigsten plastischen Sprengstoffe. Ein

⁷⁶⁾ Chem.-Ztg. 36, 1185 (1912).

⁷⁷⁾ D. R. P. 241 697 v. 8./7. 1910; Angew. Chem. 25, 139 (1912). Franz. Pat. 425 996 v. 13./2. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 101 (1912).

⁷⁸⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 401—404 (1912).

⁷⁹⁾ Engl. Pat. 7625 v. 29./3. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 81 (1912).

⁸⁰⁾ D. R. P. 250 122 v. 7./8. 1910; Sprengstoffe, Waffen u. Munition 7, 270 (1912).

⁸¹⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 213—216 (1912).

⁸²⁾ D. R. P. Anm. D. 24 235 v. 27./12. 1911; Angew. Chem. 25, 139 (1912).

praktisches Beispiel für die Verwendungsfähigkeit von flüssigem Trinitrotoluol bieten zwei Patente von Pittius⁸³⁾, nach denen man mit Hilfe von flüssigem Trinitrotoluol gelatinöse Kohlenstoffträger für Sprengstoffe vom Sprengel-Typ bzw. flüssige Brennkörper für vorzügliche, nicht hygroskopische Sicherheitssprengstoffe darstellen kann. Auch die Stockholms Nitroglycerin Aktiebolag⁸⁴⁾ verwendet flüssiges Di- oder Trinitrotoluol zur Herstellung schwer gefrierbarer Sprengstoffe von den äußeren Eigenschaften des sogenannten Extradynamits.

Über rein sprengtechnische Neuerungen ist nicht viel zu berichten, zumal dies ja ein Gebiet ist, auf dem ohnedies jede Land- und Seemacht ihre eigenen geheimzuhaltenden Verfahren hat. Zur Herstellung von Sprengstoffen für biegsame Rohre oder Schläuche, die zu Land- und Wassersprengungen verwendbar sein sollen, benutzt Bichel⁸⁵⁾ Preßkörper (z. B. aus Trinol), die mit Längsbohrung versehen sind und kugelförmig auf einer Schnur aufgereiht werden können. Dieselbe Firma will auf galvanischem Wege⁸⁶⁾ — durch Leitendmachen der Sprengkörper mittels eines Anstriches aus flüssiger Bronze und darauf galvanisch niedergeschlagenem Kupfer — Sprengkörper jeder Art vor mechanischen Beschädigungen und Einflüssen der Atmosphären schützen. Für das Verfahren, das in bestimmten Fällen manche Vorteile bieten mag, liegt ein deutscher Patentschutz nicht vor.

Bei den fabrikationstechnischen Neuerungen sind in erster Linie die Schmelzverfahren und Apparate anzuführen, über die nicht weniger als 5 Patente deutscher Anmelder vorliegen. Mittels des Schmelzapparates der deutschen Sprengstoff A.-G.⁸⁷⁾, der sich sowohl zur Verflüssigung von Nitrokörpern als auch zum Schmelzen jedes anderen chemischen Stoffes eignet, kann ein kontinuierlicher Gießbetrieb aufrecht erhalten werden. Neu ist vor allem die schräge Anordnung des Bodens mit ringsum verlaufenden Abflußrinnen und stumpfwinklig aufgesetzten Seitenwänden, sowie das siebartige, heizbare Röhrensystem vor der Ausflußöffnung. Der gleichen Firma⁸⁸⁾ wurde auch ein Verfahren nebst Vorrichtung zum Verdichten schmelzbarer, explosiver Nitrokörper patentiert, das im wesentlichen darin besteht, daß man den oberen Teil des verlorenen Kopfes während des Erstarrens der Hauptschmelze flüssig und unter Druck hält.

Den gleichen Erfolg — blasenfreie, besonders auch in der Mittellinie homogene Gußstücke und größtmögliche Dichte — sucht die Dynamit A.-G.⁸⁹⁾ zu erreichen durch Einstellen eines kalten, gegossenen oder gepreßten Sprengstoff-Stabkörpers in die Schmelze, der einem schnellen Abkühlen des Gusses gleichzeitig von außen und innen her förderlich ist. Die eingestellte Stange kann nebenbei auch noch als Initiale Verwendung finden. Von Bichel⁹⁰⁾ rührt ein Verfahren her, um schmelzbare Nitrokörper für Geschoßladungen in Papphülsen zu verdichten. Der Erzielung blasenfreier Güsse von höchster Dichte dient endlich auch ein heizbarer, doppelwandiger Gießtrichter

von Claeßen⁹¹⁾, bei dessen Verwendung die im axialen Teile des Geschosses befindlichen Sprengstoffmassen bis zuletzt flüssig erhalten werden können.

VII. Sicherheitssprengstoffe.

Das Gebiet der Sicherheitssprengstoffe zeichnet sich vom jeher durch eine Fülle von Patenten und Patentanmeldungen aus, von denen sich naturgemäß nur ein geringer Prozentsatz einzubürgern oder dauernd auf dem Markte zu behaupten vermag. Rein zahlenmäßig genommen, beschränkt sich dieser Reichhaltigkeit in den Patentveröffentlichungen gegenüber die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen bzw. wissenschaftlich-technischen Untersuchungen auf ein Mindestmaß. Die Neuerscheinungen beiderlei Art sind im folgenden, gesondert nach ihrer Zugehörigkeit zu den einzelnen Haupttypen, aufgeführt.

Ammonsalpetersprengstoffe. Einen neuen zur Klasse der Grisoutine gehörigen Sprengstoff von der Zusammensetzung 90% Ammonnitrat, 5% Kaliumnitrat und 5% Trinitronaphthalin beschreibt eingehend Dautriche⁹²⁾. Gegenüber nichtsalpeterhaltigen Typen zeigt das vorstehende Muster erhöhte Wettersicherheit, allerdings auf Kosten der Detonationsfähigkeit und Übertragbarkeit. Eine weitere Untersuchung des gleichen Vf.⁹³⁾ bezieht sich auf den verbesserten Typ einer sehr hygroskopischen Sprengstoffmischung, die anfänglich aus 70% Natriumnitrat und 30% Nitronaphthalin hergestellt wurde, der aber später zwecks Erhöhung der Empfindlichkeit 15% Ammonnitrat zugesetzt werden mußten, während der Gehalt an Natriumnitrat auf 58%, an Trinitronaphthalin auf 27% herabgesetzt wurde. Von Peters und Lindsley⁹⁴⁾ wurde ein wie Dynamit detonierbarer, für Sprengzwecke und Bergbau geeigneter neuer Sprengstoff empfohlen, bestehend aus 30% Ammonnitrat, 20% Kaliumchlorat, 30% Natriumnitrat, Holzmehl oder Cellulose, dem durch Zusatz von 10% Nitrobenzol bindende, unhygroskopische Eigenschaften gegeben werden. Raschig⁹⁵⁾ benutzt die Trockenrückstände aus den Abfallwässern der Cellulosesulfitdarstellung, um sie, mit Ammonnitrat innigst gemischt, für Sprengzwecke verwertbar zu machen. Auch der Vorschläge von A. Voigt⁹⁶⁾ sei gedacht, der krystallwasserhaltige Salze organischer Nitrokörper, z. B. des Mono-, Di- und Trinitrophenols bzw. Kresols, auch Salze sulfonierter Mononitrophenyle, mit Alkalinitraten (Ammoniakalspeter usw.) zusammen mischt. Auf diese Weise sollen besonders wettersichere, dauernd gleich gut empfindliche, lagerbeständige Sicherheitssprengstoffe erzielt werden.

In Sachen des Ammonal-Patents⁹⁷⁾ liegt jetzt eine Reichsgerichtsentscheidung zugunsten der Inhaberin vor, in der u. a. festgestellt wurde, daß Ammonal in seiner Sprengwirkung den bekannten Ammonsalpetersprengstoffen ohne Aluminium wesentlich überlegen ist, bezüglich der Nachschwaden, ohne Kohlenzusatz verwendet, den besten Sicherheitssprengstoffen aber ebenbürtig ist. Wenn es sich auch bei dem Patente um eine Nutzbarmachung der Goldschmidt'schen Thermiterfindung handelt, so setzte nach Ansicht des Gerichts diese Nutzbarmachung trotzdem erfinderische Tätigkeit der Beklagten voraus.

Ebenfalls Aluminium, allerdings in Verbindung mit einer größeren Anzahl von anderen Komponenten, verwendet Gregorini⁹⁸⁾. Nach seiner Vorschrift setzt man zu 15 Tl. Aluminium, 80 Tl. Ammonnitrat und 5 Tl. Kalium-

⁸³⁾ Engl. Pat. 555 v. 8./1. 1910 u. 25 274 v. 31./10. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 146 (1912).

⁸⁴⁾ Norw. Pat. 22 053 bzw. Engl. Pat. 26 334 v. 12./11. 1910; Chem.-Ztg. Rep. 36, 294 (1912).

⁸⁵⁾ D. R. P. 247 447 v. 23./2. 1911; Angew. Chem. 25, 139 (1912). Engl. Pat. 20110 v. 11./9. 1911.

⁸⁶⁾ Engl. Pat. 6956 v. 20./3. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 269 (1912). Wie übrigens Lasch in der Dezembersitzung des „Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes“ ausführte, soll sich sogar das Schoopsche Metallspritzverfahren zum Überziehen von Sprengstoffen eignen, da die Temperatur des erzeugten Metallnebels sehr niedrig sei.

⁸⁷⁾ D. R. P. 249 978 v. 3./1. 1912; Angew. Chem. 25, 1878 (1912).

⁸⁸⁾ D. R. P. 244 034 v. 21./7. 1911; Angew. Chem. 24, 2334 (1911) und 25, 597 (1912).

⁸⁹⁾ D. R. P. 255 026 v. 1./6. 1911; Engl. Pat. 16 673 v. 20./7. 1911; Angew. Chem. 26, II, 27 (1913).

⁹⁰⁾ Schweiz. Pat. 54 430 v. 30./9. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 397 (1912).

⁹¹⁾ D. R. P. 243 981 v. 23./12. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 143 (1912).

⁹²⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 447 ff (1912).

⁹³⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 427 ff. (1912).

⁹⁴⁾ Amer. Pat. 1 011 238 v. 12./12. 1911; Chem.-Ztg. 36, 294, Ref. (1912).

⁹⁵⁾ Franz. Pat. 441 419 v. 16./3. 1912; Chem.-Ztg. 36, 153, Ref. (1912).

⁹⁶⁾ Franz. Pat. 425 550 v. 3./2. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 17 (1912). Engl. Pat. 1712 v. 23./2. 1911. D. R. P.-Anm. V. 9630, bzw. V. 9738, bzw. V. 10528; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 188—189 (1912); Angew. Chem. 26, II, 27 (1913).

⁹⁷⁾ D. R. P. 172 327 v. 28./6. 1900. Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 232—233 (1912).

⁹⁸⁾ Engl. Pat. 1237/11 v. 17./1. 1911; Chem. Ztg. 36, 382, Ref. (1912).

nitrat, 10% eines Gemisches aus 75 Tl. Mononitrotoluol, 5 Tl. Glycerin, 15 Tl. Kollodium, 3 Tl. Kaliumpermanganat und 2% (bis 10%) Kieselgur.

Chloratsprengstoffe. Unter Verwendung der festen oder flüssigen Produkte des natürlichen Petroleums wurde eine Anzahl neuer Sicherheitssprengstoffe zusammengestellt. So besteht Miedziankit⁹⁹⁾ aus 90% Chlorat und 10% Petroleum, ist aber nach Woltersdorf¹⁰⁰⁾ lediglich als ein kostspieliger und umständlicher Ersatz des Schwarzpulvers zu bewerten. Ein oder mehrere Erdölderivate — z. B. 5 bis 15 Tl. eines Gemisches, bestehend aus 1 Tl. schweres Valvolineöl, 2 Tl. Petroleum und 7 Tl. Paraffin — benutzt Louis¹⁰¹⁾ als Kohlenstoffträger, denen er 95–85 Tl. Chlorat zusetzt, um schließlich 75–85 Tl. dieses Gemenges noch mit 25–15 Tl. Nitrate zu einem kräftigen Sprengmittel zu verarbeiten. Nach Everard Steele¹⁰²⁾ empfiehlt sich eine Mischung aus 15 Tl. Vaseline und 85 Tl. Chlorat bzw. Perchlorat.

Bezüglich der Fabrikation und Untersuchung eines neuen Chloratsprengstofftyps der Firma Davey, Bickford, Smith & Co. liegen genauere Angaben von Dautriche¹⁰³⁾ vor. Während hiernach das Muster aus 90% Kaliumchlorat und 10% Paraffin hinsichtlich seiner Herstellung, Lagerung und Anwendung gleiche Sicherheit wie z. B. Cheddito Nr. 2 bietet, dabei aber etwas weniger sprengkräftiger und teurer ist, genügt der zweite Typ aus 89 Tl. Natriumchlorat und 11 Tl. Paraffin den üblichen Anforderungen nicht.

Neben dem Petroleum sind es die verschiedenen Kohlenhydrate, die als Kohlenstoffträger bei nachfolgenden Typen benutzt wurden:

Schlagwettersicherer Sprengstoff von Mario Ugalde¹⁰⁴⁾ aus 40 Tl. Zucker, 60 Tl. Kaliumchlorat, $\frac{1}{800}$ Kaliumpermanganat, 2 Tl. Terpentin, 2 Tl. Holztee.

80%iges Dynamit an Sprengkraft übertreffender Sprengstoff von O'Brien¹⁰⁵⁾ aus einer Mischung von 75 Tl. Kaliumchlorat und 25 Tl. Zucker oder Stärke bestehend, denen 2% Kaliumferriferrocyanid zugesetzt werden.

Stabiler, sprengkräftiger und gefahrlos herzustellender Sprengstoff desselben Erfinders¹⁰⁶⁾, mit dem Hauptmerkmal, daß dem Kaliumchlorat außer Kohlenhydraten (Mehl, Stärke) noch eine Aluminiumsilicat enthaltende Substanz, z. B. Ziegelmehl zugesetzt wird.

Um Chloratsprengstoffe gegen äußere Einflüsse möglichst zu schützen, dabei aber gleichzeitig die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Zündung von Korn zu Korn nicht zu hemmen, überzieht man nach einem Patente von O'Brien¹⁰⁷⁾ die Chloratsprengstoffe vorteilhafterweise mit einer Mischung aus 2 Tl. Kohle, 2 Tl. Mangansuperoxyd und 1 Tl. Milchsücker.

Zur Nitrierung stärkehaltiger Materialien oder Harze, die für Chloratsprengstoffe Verwendung finden sollen, gibt die Satanite Powder Co.¹⁰⁸⁾ ein geeignetes Verfahren an; durch das es gelingt, unter Vermeidung der seitherigen bekannten Schwierigkeiten, diese Nitroprodukte vollkommen säurefrei herzustellen.

Perchloratsprengstoffe. In dieser Klasse liegen folgende Patente vor:

⁹⁹⁾ Berg- u. Hüttenm. Rundschau 8, 185 u. 199 (1912); Chem.-Ztg. 36, 494 (1912); vgl. auch Verfahren: Österr. Pat. 56642 v. 1./7. 1912.

¹⁰⁰⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 480 (1912).

¹⁰¹⁾ Engl. Pat. 12 246/11 v. 20./5. 1911; Chem.-Ztg. 36, 646, Ref. (1912).

¹⁰²⁾ Schweiz. Pat. 51 814 v. 7./4. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 33 (1912).

¹⁰³⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 173, 193, 219 ff. (1912).

¹⁰⁴⁾ Engl. Pat. 8968 v. 11./4. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 352 (1912).

¹⁰⁵⁾ Amer. Pat. 1 021 882 v. 2./4. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 331 (1912).

¹⁰⁶⁾ Amer. Pat. 1 028 952 v. 11./6. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 458 (1912).

¹⁰⁷⁾ Amer. Pat. 1 028 951 v. 11./6. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 458 (1912).

¹⁰⁸⁾ Engl. Pat. 7719 v. 28./3. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 81 (1912).

Sprengstoff von Rickmers¹⁰⁹⁾ aus 42% Ammonperchlorat, 31% Natriumnitrat, 13% Paraffinwachs oder einem sonstigen Petroleumprodukt, 14% Trinitrotoluol.

Neue explosive Mischung von Palmer¹¹⁰⁾, bestehend aus 51 Tl. Ammonperchlorat, 16 Tl. Dinitrotoluol, 33 Tl. Natriumnitrat, 5 Tl. Paraffin bzw. Wachs und etwas Aluminiumpulver.

Verbesserter Perchloratsprengstoff von O. Silberrad¹¹¹⁾ von nachstehender Zusammensetzung: 65–70 Tl. Ammon- bzw. Kaliumperchlorat, 12–14 Tl. Nitrobenzol oder -toluol, 6–7 Tl. Dinitrotoluol, 6–7 Tl. Nitronaphtalin, 4–5 Tl. Holzmehl und 0,5–2,5 Tl. löslicher Nitrocellulose.

Verschiedene Metallpulver enthaltende Perchloratgemische von Giovanni Cornaro¹¹²⁾, z. B. 20% Al, 20% Sb (oder Zn), 60% Kaliumperchlorat; auch 21,5% Al, 21,5% Zn (oder As), 57% Kaliumperchlorat. Zum Schutz gegen die schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht eintretende Metalloxydation überzieht man die Plättchen mit einem die Explosionsvorgänge noch unterstützenden Firnis aus Ruß, Terpentin und Leinöl¹¹³⁾.

VIII. Fulminate; Spreng- und Zündkapseln.

Ein allen Anforderungen entsprechender Ersatz des Knallquecksilbers ist bis jetzt noch nicht gefunden. Der billige Phosphor-Kaliumchloratsatz kann wegen seiner Empfindlichkeit bei der Herstellung und Handhabung, der Kaliumchlorat-Rhodanquecksilbersatz wegen seines Preises, der Rhodanbleisatz wegen seiner für manche Zwecke nicht mehr ausreichenden Zündfähigkeit nicht konkurrieren. Auch die Azide nehmen im Vergleich zum Knallquecksilber zurzeit doch noch eine recht bescheidene Stellung ein. Die Mehrzahl der neueren Veröffentlichungen und Verbesserungen bezieht sich daher auf Knallquecksilber enthaltende Sätze. Recht eingehend beschäftigte sich Philip¹¹⁴⁾ mit dem Knallquecksilber und seinen Derivaten, für deren Fulminatgehaltbestimmung er ein bequemes, verhältnismäßig wenig Zeit beanspruchendes titrimetrisches Verfahren angibt. Seine vergleichenden Untersuchungen über die verschiedenen Reinigungsverfahren führten zu dem Ergebnis, daß in erster Linie bei dem Ammoniak-Essigsäureverfahren die best ausgebildeten Krystalle erhalten werden. Auch mit dem Pyridin-Wasserprozeß sind noch reine Präparate leicht zu erzielen, während die Cyankalium-Salpetersäuremethode als unsicher nicht empfohlen werden kann. Ausführlicher noch, insbesondere auch die technische Seite betonend, sind die Veröffentlichungen von Hagen¹¹⁵⁾¹¹⁶⁾ gehalten, die teilweise schon im Jahre 1911 erschienen sind und sich mit der gesamten Zündsatzfabrikation befassen. Nach einer genauen Beschreibung der für die Herstellung benötigten Materialien bespricht Vf. eingehend die üblichen Methoden zum Mischen der Zündsatzbestandteile und gibt speziell auch Auskunft über die eingangs erwähnten Phosphor- und Rhodanquecksilbersätze, sowie über rostfreie Zündsätze. Seine detaillierten Angaben über das Pressen beziehen sich auf erprobte Verfahren der Firma Alder.

Absolut rostfreie Zündsätze für Patronen und Zündhütchen erhält man nach Meyer¹¹⁷⁾ durch Verwendung von Bariumnitrat — allein oder in Verbindung mit Bleisuperoxyd — an Stelle des korrosions-

¹⁰⁹⁾ Amer. Pat. 1 032 242 v. 9./7. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 458 (1912).

¹¹⁰⁾ Schwed. Pat. 32 316 v. 23./3. 1908; Chem.-Ztg. 36, 294, Ref. (1912).

¹¹¹⁾ Engl. Pat. 13 442 v. 6./5. 1911; Chem.-Ztg. 36, 506, Ref. (1912).

¹¹²⁾ Amer. Pat. 989 947 v. 17./4. 1911 bzw. 989 948 u. 990 036 v. 18./6. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 101 u. 187 (1912).

¹¹³⁾ Österr. Pat. 52 836 v. 15./11. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 250 (1912).

¹¹⁴⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 109, 156, 180, 198, 221 ff. (1912).

¹¹⁵⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 6, 201, 224, 243, 265, 283, 308 ff. (1911); Angew. Chem. 25, 989 (1912).

¹¹⁶⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 277, 297, 322, 343, 367, 388, 411, 431, 449 ff. (1912).

¹¹⁷⁾ Franz. Pat. 435 049 v. 23./9. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 269 (1912). Engl. Pat. 21 337 v. 27./9. 1911.

begünstigenden Kaliumchlorats. Der Zusatz eines hochexplosiblen Körpers, z. B. Kalumpikrat zu vorstehenden Sätzen empfiehlt sich bei Detonatoren für rauchlose Pulver¹¹⁸⁾. Von Eley Bros. und E. Goodwin¹¹⁹⁾ wird ein Knallquecksilbergemisch für Zündhütchen und Sprengkapseln empfohlen, das — als teilweisen Ersatz oder an Stelle von Kaliumchlorat-Sauerstoffträgern — Trinitrotoluol bzw. nitrierte Kresole, Xylole oder Naphthaline in Verbindung mit irgend einem Peroxyd, z. B. Bariumsuperoxyd und Spießglanz enthält, während das Knallquecksilber selbst mit einem Gehalt von rund 22% Wasser zur Verarbeitung kommt.

Über neuere Arbeiten mit Aziden ist nur wenig zu berichten. Von rein theoretischem Interesse ist eine Untersuchung von Joh. Thiele¹²⁰⁾, die sich u. a. mit der Konstitution der Stickstoffwasserstoffsäure bzw. der Azide befaßt. Es wird an Stelle der alten Ringformel eine offene Formel — $\text{HN}:\text{N}:\text{N}$ bzw. $\text{R}:\text{N}:\text{N}:\text{N}$ — vorgeschlagen, durch die sich verschiedene bekannte Reaktionen der Azide, z. B. die leichte Ammoniakbildung bei der Reduktion, gut erklären lassen. Praktische Verwendung zur Herstellung von Initialzündern finden die Schwermetallazide bekanntlich in den Patenten der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff A.-G.¹²¹⁾. Sie werden neuerdings nun auch in der Weise verwendet¹²²⁾, daß man sie nicht als vollen Ersatz des Knallquecksilbers benutzt, sondern mit diesem zusammen verarbeitet. Es lassen sich hierdurch vor allem sehr hohe Ladedichten erreichen, bis über 2000 Atm., während für Knallquecksilber allein bei 250 Atm. schon die Gefahr des „Tötpressens“ besteht. Auch mit anderen brisanten Stoffen, wie Diazobenzolnitrat und Schwefelstickstoff, die ohne Azide als Initiatoren völlig unbrauchbar sind, lassen sich Azide unter Vermeidung des Knallquecksilbers sehr vorteilhaft verwenden. Mit knallquecksilberfreien Zündsätsen bzw. Knallquecksilber-Ersatzmitteln befassen sich auch noch nachstehende Patente. Herz¹²³⁾ erhält gefahrlos, billig und einfach herzustellende Sätze, die gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit vollkommen unempfindlich sind, durch Verwendung von Kupferammonthiosulfat, dem nötigenfalls als Verstärker Bleithiosulfat zugesetzt werden muß. Die Zündhütchensätze von Büell¹²⁴⁾ sind gleichfalls quecksilberfrei und enthalten neben den bekannten Zusätzen (Trinitrotoluol, Antimonsulfid, 50% Kaliumchlorat) 25% Bleisulfocyanid bzw. Kupfersulfocyanid. Sie sollen sich leicht und rasch in der ganzen Masse entzünden und gleichmäßig heiße Flammen liefern.

Durch Mischen eines Metalloxyds von niedriger Verflüchtigungstemperatur (80–90 Tl. Bleioxyd) mit einem Metall, das bei hoher Temperatur starke Affinität zu Sauerstoff besitzt (Siliciumpulver) und Zuhilfenahme eines explosiven Bindemittels (Lösungen von Schießwolle in Nitroglycerin, Ammonnitrat usw.) lassen sich, wie Hudson Maxim¹²⁵⁾ angibt, für Sprengkapseln geeignete Sätze herstellen.

Die Besprechung der Zünd- und Knallsätze kann nicht geschlossen werden, ohne einen wenn auch kurzen Rückblick auf das so naheliegende Gebiet der Zündmittel und -vorrichtungen zu werfen. Hier ist es insbesondere die Frage nach einem genau einstellbaren Zeitzündern (z. B. für Geschosse), die als eine der brennendsten seit Jahren eifrig diskutiert wird; sie ist ebenso wichtig wie heikel. Ihre Lösung ist von der Firma Krupp

in der Konstruktion eines mechanischen Zeitzünders versucht worden, mit dem bei Schießversuchen recht günstige Ergebnisse erzielt worden sein sollen. Egon Neumann¹²⁶⁾ hat über den Stand der Angelegenheit eingehend berichtet.

IX. Zündwaren und ihre Ersatzmittel.

Infolge der mehr als 200% betragenden Steuer und des dadurch begünstigten zunehmenden Verbrauchs an Zündholzersatzmitteln hat das Jahr 1911 die denkbar ungünstigsten Ergebnisse für die deutschen Fabriken gehabt. Ihr Betrieb konnte teilweise nur in beschränktem Maße aufrechterhalten werden, und erst dem rastlosen Bemühen des Vereins der deutschen Zündholzfabrikanten ist es gelungen, durch das Gesetz betr. Änderung des Zündwarensteuergesetzes vom 6./7. 1911 für das Jahr 1912 gesündere Lebensbedingungen anzubahnen¹²⁷⁾, die indes, wie die neuesten Bestrebungen zur Erhöhung des staatlichen Zwangskontingents zeigen, bei zahlreichen Werken immer noch nicht eingetreten sind^{127a)}. Unter den geschilderten Umständen war naturgemäß auch die erfinderische Tätigkeit auf dem an und für sich engbegrenzten Gebiete nicht sonderlich ausgedehnt. Nachstehende Vorschläge und Neuerungen wurden bekannt.

Nicht zur Explosion neigende Zündmischungen, die sich vor allem gut für paraffinierte Zündwaren und Zündbänder eignen, erhält Gartenmeister¹²⁸⁾ unter Vermeidung von freiem Phosphor dadurch, daß er roten Phosphor (25–60 Tl.), Antimonsulfid (15–50 Tl.) und Schwefel (15–35 Tl.) bzw. ein beliebiges Schwermetallsulfid auf 170° C. erhitzt, die Schmelze pulverisiert und sie dann in bekannter Weise mit Chlorat, Kleb-, Reib- und Füllstoffen weiter verarbeitet. Eine Zündholzmasse, die, wie die vorstehende, keine explosiven Wirkungen zeigt, sehr beständig und zuverlässig ist, gewinnt man auch durch Mischen von amorphem Phosphor (10 Tl.) mit Metallsulfid (2 Tl.) und Zufügen von 8 Tl. Chlorschwefel zu der auf 70–71° C. erhitzten Mischung. Als Reib- und Bindemittel bedient man sich der gebräuchlichen Reagenzien¹²⁹⁾. Die üblichen Bindemittel lassen sich ganz vermeiden, wenn man sich einer auf 140–150° C. erwärmten pastenförmigen Tunkmasse¹³⁰⁾ bedient, die aus 65% geschmolzenem Schwefel, 10% Glasmehl und 25% amorphem Phosphor besteht. Die erhaltenen äußerst lagerbeständigen, selbst in heißem Wasser unlöslichen Zündhölzer lassen sich an jeder Sauerstoff abgebenden Reibfläche entzünden. Auf einer eigenartigen, bisher nicht bekannten Eigenschaft des Goldschwefels, in Mengen von 0,5–1,5 Tl. dem roten Phosphor zugesetzt ausgezeichnete, an allen Reibflächen leicht entzündliche Zündhölzer zu geben, basiert ein Patent der Fabrik Griesheim-Elektron¹³¹⁾.

Unter den wissenschaftlichen oder technischen Abhandlungen interessiert insbesondere eine Arbeit von Stock und Friederici¹³²⁾ über ein neues Phosphorpentasulfid P_4S_{10} , dessen Herstellung der Firma Stahl & Nölke patentiert wurde¹³³⁾. Die umfangreichen Versuche der Vff. mit selbsthergestellten und von der Firma überlassenen Präparaten ergaben, daß kein neuer Körper vorlag, sondern wahrscheinlich eine Mischung von

¹²⁶⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 1–5, 25–31 (1912).

¹²⁷⁾ Bericht der Handelskammer Kassel, der sich leicht verallgemeinern läßt; Chem.-Z. 11, 110 (1912). ^{127a)} Auf der Versammlung der deutschen Zündholzfabrikanten im Januar 1913 wurde eine Preiserhöhung von 1/2 Pf. für das Paket beschlossen. Die so wünschenswerte Erhöhung des Zwangskontingents kann bei der geringen Aussicht auf Absatzsteigerung, vorläufig nicht in Frage kommen.

¹²⁸⁾ D. R. P. 243 941 v. 23./3. 1908 ab; Angew. Chem. 25, 598 (1912).

¹²⁹⁾ Amer. Pat. 1 011 650 v. 12./12. 1911 (Henry Staier); Chem.-Ztg. 36, 345, Ref. (1912).

¹³⁰⁾ D. R. P. 248 115 v. 28./9. 1910 (Dés. Venot u. L. F. Chassaingne); Chem. Industr. 35, 105 (1912).

¹³¹⁾ D. R. P. 253 030 v. 24./9. 1909; Angew. Chem. 25, 2618 (1912).

¹³²⁾ Angew. Chem. 25, 2201 ff. (1912).

¹³³⁾ D. R. P. 239 162 v. 11./1. 1910; Angew. Chem. 24, 2282 (1911).

¹¹⁸⁾ Engl. Pat. 23 493 v. 24./10. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 352 (1912).

¹¹⁹⁾ Engl. Pat. 2682 v. 2./2. 1911; Chem.-Ztg. 36, 382, Ref. (1912); Amer. Pat. 1 029 287 v. 11./6. 1912; Chem.-Ztg. 36, 687, Ref. (1912).

¹²⁰⁾ Ber. 44, 2522–2525 (1912).

¹²¹⁾ D. R. P. 196 824 v. 2./3. 1907.

¹²²⁾ D. R. P. 238 942 v. 30./8. 1910; Angew. Chem. 24, 2281 (1911); vgl. auch Schwz. Pat. 56 277 u. 56 278 v. 15./3. 1911.

¹²³⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 284 (1912).

¹²⁴⁾ Amer. Pat. 1 027 814 v. 28./5. 1912; Chem.-Ztg. 36, 530, Ref. (1912).

¹²⁵⁾ Amer. Pat. 988 799 v. 4./4. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 17 (1912).

$P_4S_3 + S$, die natürlich als eutektische Mischung leicht den Anschein eines einheitlichen Körpers erwecken konnte.

Lesenswert ist auch eine erstmalige ausführliche Fabrikationsbeschreibung der sogenannten kopflosen oder Barytzündhölzer von Routala¹³⁴), die vor ca. 10 Jahren wegen ihrer Billigkeit Aufsehen erregten. Schwerwiegende Nachteile, z. B. unsicheres Zünden, übler Geruch und starkes Nachglimmen, die sich seither nicht beseitigen ließen, standen der Einführung dieser Barythölzer bis heute hindernd im Wege.

In Zündholzersatzmitteln, die ja letzten Endes alle auf der zweckmäßigen Verwendung von Edelmetallen oder ihrer Legierungen bzw. der praktischen Verwertung des Absorptionsvermögens fein verteilter Metalle beruhen, liegen einige sinnreiche Neuerungen vor, die aber als rein konstruktive Verbesserungen wohl übergangen werden können. Aus der Reihe der wenigen chemischen Verbesserungsvorschläge möge ein Verfahren von Ditt- rich¹³⁵) Erwähnung finden, das die Entfernung leicht zersetzlicher Teile aus funken- gebenden Zündmassen zum Zweck hat. Danach wird das öfter beobachtete pulverförmige Zerfallen von Zündmassen aus Cer und anderen Metallen verhütet, wenn man sie mit Wasserdampf behandelt und abbürstet, wodurch alle zersetzlichen Produkte entfernt werden.

Pyrophore Zünd- und Leuchtmassen, die sich durch gute Lichtwirkung und erhöhte Verbrennungs- hitze auszeichnen sollen, werden aus Edelmetallen er- halten, wenn man sie, dem Vorschlage des Lucium- Werks¹³⁶) gemäß, mit Silicium oder Bor in bekannter Weise legiert. Gas- und Benzingemische, sogar feste brenn- bare Stoffe werden von den beim Reiben an harten Körpern abspringenden Funken mit großer Sicherheit gezündet.

X. Explosions- und Unfallverhütung; Hygiene.

Pulver. Über die mit der Verwendung von Geräten aus zinnhaltigen Legierungen in Pulver- fabriken oder Feuerwerkereien verbundenen Gefahren äußerte sich Will¹³⁷) in einem umfassenden Gutachten. Das in erster Linie in Frage kommende, gegen Stoß, Schlag und Reibung sehr empfindliche, mit Wasser zersetzliche basische Stannonnitrat, $Sn_2N_2O_7$, kann sich unter gewöhnlichen Betriebsverhältnissen nicht bilden. Auch abgeriebene Metallteilchen, wie Zink, Zinn, Blei, die an sich die Empfindlichkeit von Pulver deutlich beeinflussen, konnten unter Bedingungen, welche praktisch in Frage kommen, nicht nachgewiesen werden.

Nitroglycerin. Gegen Blitzgefahr, die ja von Nitroglycerinfabriken wegen der leicht verursachten Massen- unfälle besonders zu fürchten ist, will bekanntlich Bichel sich u. a. dadurch schützen, daß er die in Bimsbeton her- zustellenden Nitrierhäuser unterirdisch, mit einer 1 m starken Erddecke versehen, anlegt. In Schlebusch ist dieses System, wie eine Mitteilung Schmidts¹³⁸) besagt, be- reits vorgesehen. Göpner¹³⁹) erkennt dem Bichel- schen Vorschlage zur Herstellung unterirdischer Arbeits- räume zwar bemerkenswerte Vorteile zu, ist aber der An- sicht, daß man über die genügende Klärung der Frage noch verschiedener Meinung sein kann. Wie weit übrigens gerade auf dem Gebiete des Blitzschutzes die Meinungen noch auseinandergehen, ja sich zum Teil diametral gegen- überstehen, zeigen einerseits ein Gutachten von Déguisne (Physikal. Verein, Frankfurt)¹⁴⁰), andererseits die im Auf- trage der Carbonitfabrik Schlebusch von v. d. Hagen¹⁴¹)

ausgeführten umfangreichen Versuche. Während Dé- guisne den direkten Blitzschlag durch ein gut geerdetes, weitmaschiges sogenanntes Fangnetz, unter peinlichster Ver- meidung hochragender Stangen ableiten, gegen Induktions- wirkungen aber durch ein engmaschiges, die Gebäude rings- umschließendes Drahtnetz schützen will, verwirft v. d. Ha- gen in einem Gegengutachten Schutznetze vollständig. Er empfiehlt möglichst hohe, auf den Wällen aufzustellende Blitzableiter, ringförmige Verbindung aller Metallteile im Innern der Gebäude und unterirdische Zuführung sämt- licher Metalleitungen.

An dieser Stelle sei auch noch kurz hingewiesen auf eine Studie von Dautriche¹⁴²) über ein zufriedenstellendes Dy- namitmagazin von 25 kg Maximalinhalt aus 8 cm starkem Beton mit 1 m Erdaufschüttung.

Auf die Beschränkung oder völliges Unschädlichmachen der bei der Explosion nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe auftretenden Schwaden zielen mehrere Patente ab. Stewart Young¹⁴³) rät zur Verwendung eines die sauren Gase neutralisierenden Mittels, z. B. Ammoncarbonat, und eines die restlose Verbrennung des Nitroglycerins unter- stützenden, oxydierenden Körpers, wie z. B. Kaliumdichro- mat oder -chlorat. Demselben Zweck dient ein Verfahren nebst Einrichtung von Macaulay¹⁴⁴), der als Sauer- stoffträger Kaliumpermanganat, als Neutralisatoren Cal- ciumoxyd und Salmiak anwendet. Hamilton San- born¹⁴⁵) endlich empfiehlt zur Beseitigung gesundheits- schädlicher Schwaden Ammoncarbonat und Chlorkalk ent- haltende Zusatzpatronen.

Kohlenstaub und Schlagwettergefahr. Völlig neue, von den seitherigen Methoden abweichende Vorschläge zur Ver- hinderung von Kohlenstaubexplosionen machte Har- ger¹⁴⁶). Er hofft, durch eine geringe Minde- rung des Sauerstoffgehaltes der Luft und schwache Zugabe von Kohlensäure ent- haltenden Abgasen, Kohlenstaubzündungen vollständig ver- hüten zu können. Gestützt wird seine Ansicht, außer durch Versuche, durch die Tatsache, daß gerade in den best be- werteten Strecken Explosionen gern eintreten, während Arbeitsplätze und die Wege bereits verbrauchter Wetter meist unberührt bleiben. In dem vorgeschlagenen Luft- gemisch mit 17–18% Sauerstoff und 1% Kohlensäure ist eine Atmung noch gut möglich und nach Harger auch unschädlich; immerhin müßte das neuartige Verfahren, falls es technisch durchführbar sein sollte, von Fachphysiologen noch eingehend durchgeprüft werden.

Beachtenswert sind auch die Versuche von Watteyne und Lemaire¹⁴⁷), die eine Verhinderung der Initialzündung von Kohlenstaub oder schlagenden Wetter anstreben. Vff. fanden in einem „Außenbesatz“ aus unverbrennbarem Staub (gebrannter Schiefer, Kreide, Sand) ein ausgezeich- netes Mittel, die bei der Detonation von Sprengschüssen entstehenden Flammen zu unterdrücken oder doch so ab- zukühlen, daß Grubengas- oder Kohlenstaubansammlungen nicht mehr gezündet werden. Auf der gleichen Versuchs- station (zu Frameries) wurde von Watteyne und Bolle¹⁴⁸) noch eine Reihe von Untersuchungen „über die Veränderung der Grenzladungen von Sprengstoffen mit den Querschnitten der Versuchsstrecken“ vorgenommen und dabei das scheinbar allgemeingültige Gesetz abgeleitet: „Wenn ein in

¹⁴²) Mém. poudr. salp. XV, 3, 4, 177–178; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 76 (1912).

¹⁴³) Amer. Pat. 1 007 409 v. 13./12. 1909; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 33 (1912). Amer. Pat. 1 011 699 v. 12./12. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 270 (1912).

¹⁴⁴) Engl. Pat. 2820 v. 3./2. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 81 (1912).

¹⁴⁵) Amer. Pat. 1 001 992 v. 29./8. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 81 (1912).

¹⁴⁶) Vortrag, gehalten vor den Mitgliedern der Liverpool section of the Society of Chemical Industrie; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 168 (1912).

¹⁴⁷) Annales des Mines de Belgique 16, 937–968, deutsch v. Pleuß; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 21, 43, 72 ff. (1912).

¹⁴⁸) Angew. Chem. 25, 989 (1912).

¹³⁴) Angew. Chem. 25, 14–16 (1912); vgl. auch D. R. P. 163 500 v. J. H. Christensen, Kopenhagen, Angew. Chem. 19, 153 (1906).

¹³⁵) D. R. P. 238 440 v. 21./12. 1910; Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 16 (1912).

¹³⁶) D. R. P. 254 512 v. 30./9. 1908; Angew. Chem. 26, II, 28 (1913).

¹³⁷) Chem. Industr. 35, 93–95 (1912).

¹³⁸) Chem. Industr. 35, 139–140 (1912); Angew. Chem. 25, 988 (1912).

¹³⁹) Chem. Industr. 35, 140–141 (1912); Angew. Chem. 25, 988 (1912).

¹⁴⁰) Chem. Industr. 35, 480–483 (1912).

¹⁴¹) Z. Schieß- u. Sprengw. 6, 162 ff. (1911).

einem Mörser befindlicher Sprengstoff in einer explosiblen — schlagwetter- oder kohlenstaubhaltigen Atmosphäre — detoniert, so nimmt unter sonst gleichen Umständen die Ladung, welche fähig ist, diese Atmosphäre zu entzünden, gleichzeitig mit dem Querschnitte der Wetterstrecke ab, in welcher gearbeitet wird.“

Mit den bei der Schießarbeit mit elektrischer Zündschnurzündung vorhandenen Unfallgefahren befaßte sich eingehend D o b b e l s t e i n ¹⁴⁹⁾; sich stützend auf die Statistik, bezweifelt er, ob es zweckmäßig war, die elektrische Zündung auch da vorzuschreiben, wo Schlagwetter- und Kohlenstaubgefahr nicht vorliegt.

Angeregt durch vorstehenden Aufsatz untersuchte K o p p l i n ¹⁵⁰⁾ die Gefährdung der Schießarbeit mit elektrischer Zündung durch den elektrischen Grubenlokomotivbetrieb. Er fand, daß den bestehenden Betriebsverhältnissen der Grubenbahn entsprechend in den einzelnen Teilen der Streckenausrüstung Spannungsunterschiede von 0 bis 7 Volt auftreten können. Da viele Zünder schon unter 1 Volt ansprechen, kann nicht dringend genug die Verwendung nur gut isolierter Drähte an Stelle der vielfach gebräuchlichen blanken, billigen Leitungen angeraten werden.

Hygiene. Eine zusammenfassende Übersicht über die für die Nitrierarbeit in Frage kommenden hygienischen Einrichtungen gibt P i e s t ¹⁵¹⁾ in der „Sozial Technik“.

Die für die preußischen Staatsverwaltungen auf Grund von Erfahrungen der letzten Jahre erlassenen Vorschriften über Behandlung und Reinigung von Fußböden in Sprengstoff-, Waffen- und Munitionsfabriken sind in der Zeitschrift „Sprengstoffe, Waffen und Munition“ kurz aufgeführt¹⁵²⁾.

Zum Schluß sei noch auf einen Kohlenoxyddetektor für Bergwerke von R o m u a l d N o w i c k i ¹⁵³⁾ aufmerksam gemacht, der auf der bekannten Reaktion zwischen Palladiumchlorürpapier und CO beruht und es ermöglicht, unter Tage ohne Zuhilfenahme des Laboratoriums bis zu 0,01% Kohlenoxyd unmittelbar und ohne Zeitverlust zu bestimmen. [A. 28.]

Chemisch-Technisches über Gewinnung und Reinigung von Fischmehl.

Von Prof. Dr. C. KIPPENBERGER.

(Eingeg. 10./2. 1913.)

I.

Die Verarbeitung von Fischkadavern behufs Herstellung von Dauerpräparaten, die der unmittelbaren oder mittelbaren Ernährung dienen sollen, pflegt zunächst so zu erfolgen, daß entweder ganze Fischkadaver, oder daß Einzelteile derselben der mechanischen Trocknung unterzogen werden. Als Wärmeenergie dient vorerst meist die direkte Sonnenstrahlwärme. Wenn einem Trocknen auf Darren das „Dämpfen“ von Fischen oder Fischteilen in Dampfkesseln vorausgeht, so kann hierbei Fett und Leimwasser gesammelt und verwertet werden. Es leuchtet ein, daß das durch einfaches Trocknen erzielte Produkt mehr oder weniger mit Parasiten vegetabilier wie animaler Art behaftet sein wird, und diese — durch Enzymgehalt — allmählich eine weitgehende Zersetzung vornehmlich in Rücksicht auf Proteinstoffe und Fette veranlassen.

Während bei der Verwendung der getrockneten Fischkadaver als Düngestoff alle diese Verunreinigungen unschädlich oder doch so gut wie unschädlich sind, treten bei deren Verwendung zu tierischer Ernährung doch schon Verdauungsstörungen wesentlicher Art ein. Man pflegt

daher ein Entfetten solcher Art Materialien zu bewirken, sei es, daß man das Fett in der Wärme abpreßt oder das Fett durch bekannte Lösungsmittel, wie Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Äther, Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. In neuerer Zeit berichtet z. B. V. C a m b o n (Mat. grasses 4, 2488—2489 [1911]; Angew. Chem. 25, 1500 [1912]), daß solcher Art aus bisher fast wertlosen Abfällen fettreicher Fische, wie der Heringe und Sardinen, unter Verarbeitung von 1000 kg Abfälle etwa 250 g Fischmehl zu 23—28 Frs. pro 100 kg und 140 kg Öl zu 50 Frs. pro 100 kg erzielt werden, während die Kosten im ganzen nur fast 20 Frs. betragen.

Interessant ist auch, daß gelegentlich der Reinigung ähnlicher Art gewonnenen Fischöles mittels Wasserstoffes durch Einwirkung elektrischer Glimmentladungen (D. R. P. 169 410; 1906 A. d e H e m p t i n n e, Gent) die Veränderung von Ölsäure unter „Konsistenzverstärkung“ (Wasserstoffaddition; Hydrierung) beobachtet wurde; das ist eine Reaktion, die später in der Öl- und Fettindustrie bekanntlich eine bedeutende Rolle spielt.

Durch das Fettlösungsmittel werden Parasiten — wie es scheint — abgetötet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß solcher Art zubereitetes Fischmehlpräparat schon nach kurzer Zeit so sehr übelriechend ist, daß seine Verwendung für die tierische Ernährung, erst recht natürlich für die menschliche Ernährung, mindestens sehr zweifelhaft erscheint. In hygienischer und lebensmittelchemischer Beurteilung ist eine solche Ware für menschliche Genußzwecke a priori als untauglich zu bezeichnen. Die eingehende Untersuchung läßt nun erkennen, daß sich der üble Geruch nicht nur einseitig auf die Gegenwart von Abbauprodukten der Proteine, insbesondere der Eiweißstoffe, sondern auch auf Fetteintrocknungskörper zurückführen läßt. Fördernd für die erstere Art der Zersetzung wirkt natürlich die Gegenwart von Feuchtigkeit. Von den scheinbar trockenen Präparaten Feuchtigkeit dauernd abzuhalten, erscheint aber fast unmöglich. Dabei treten nebenher Luft, Licht, Sporen und Keime in Wirkung.

Zur Erzielung von brauchbaren Dauerpräparaten erscheint mir daher die Lösung der folgenden drei Aufgaben notwendig:

- a) Entfernung nicht nur der Fette als solche, sondern auch deren Eintrocknungsrückstände,
- b) Entfernung aller sog. Ptomaine und Parasitenstoffwechselprodukte,
- c) Fernhalten von Feuchtigkeit von dem gut getrockneten Fertigprodukt.

Man sollte glauben, daß alle Fettlösungsmittel die firnisartigen Eintrocknungsrückstände der Fette mit auslösen. Der Versuch mit mechanisch getrocknetem Fischmehl und auch der Versuch mit gesondert eingetrockneten Ölen (z. B. aus Fischtran gewonnenen Rückständen) läßt erkennen, daß solche Eintrocknungsrückstände je nach dem Erhärtungszustande in Petroläther und in Äther, auch in Schwefelkohlenstoff unlöslich oder fast unlöslich geworden sind. Daher schon entfällt der beabsichtigte Wirkungswert ganzer Reihen von unter Patentschutz stehender Verfahren, auf die ich weiter unten noch näher zu sprechen kommen werde. Eines derselben freilich erschien mir zunächst wertvoll; es ist das von G. N. V i s (s. unten) angegebene Verfahren der Verwendung von Aceton zum Entwässern der Materialien. Aceton ist nämlich „bis zu einem gewissen Grade“ ein ganz gutes Lösungsmittel für die firnisartigen Körper; es versagt aber in einigen Fällen doch. Da eine Großtechnik hiermit Rechnung tragen muß, so galt es, eine Korrektur des Verfahrens anzubringen. Diese ergibt sich u. a. durch eine Vorbehandlung der getrockneten Fischmehle mit Ölen bzw. Fetten, oder mit wässrig-alkoholischen Lösungen der Ätzalkalien. Beide Arbeitswege können in der Großtechnik aus rationalen Gründen nicht immer eingeschlagen werden. Die Vorbehandlung mit Ölen ergibt Schwierigkeiten in der Reinigung dieser Öle behufs Zurückführung in den Betrieb. Bei der Vorbehandlung der Fischmehle mit Ätzalkali wird die Masse stark voluminös; es tritt dabei stellenweise eine innige Wirkung zwischen Ätzalkali und Proteinstoff ein — molekulare Verbindung — und durch Alkohol-Wassergemisch allein ist der alka-

¹⁴⁹⁾ Glückauf 48, 594—596 (1912).

¹⁵⁰⁾ Glückauf 48, 821—823 (1912).

¹⁵¹⁾ Sozial-Technik 10, S. 129 der Mitteilungen des Instituts für Gewerbehygiene, Frankfurt (1911).

¹⁵²⁾ Sprengstoffe, Waffen, Munition 7, 216—217 (1912).

¹⁵³⁾ Sozial-Technik 11, 77 (1912).