

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 257—272

Aufsatzteil

12. Mai 1914

Explosivstoffe und Zündstoffe im Jahre 1913¹⁾.

Von Dr. CHR. ZAHN.

(Eingeg. 28.8. 1914.)

I. Allgemeines.

Ein halbes Jahrhundert ist mit dem Jahre 1913 dahingegangen, seit N o b e l die Fabrikation des Sprengöls in großem Maßstabe nach den Angaben von Liebig's Schüler A s c a n i o S o b r e r o²⁾ aufnahm. 25 Jahre nach dem Tode (26./5. 1888) dieses gelehrten, bescheidenen Italiener, an seinem 100. Geburtstage (12./10. 1913) wurde ihm endlich auch die verdiente, erste öffentliche Ehrung³⁾ zuteil, nachdem sein Nitroglycerin — um einen bezeichnenden Ausdruck Liebig's zu gebrauchen — längst „die Reise um die Welt gemacht“, und die gesamte moderne Sprengtechnik erst ermöglicht bzw. auf neue Bahnen gewiesen hatte. Mit einer Weltproduktion von nahezu 400 Mill. kg, von denen allein 40 Mill. kg auf Deutschland entfallen⁴⁾, nimmt diese Industrie heute eine überragende Stellung auf dem Weltmarkte ein. Ihre Erzeugnisse erobern sich immer weitere Interessengebiete, und die latenten Naturkräfte, die in ihnen sich uns darbieten, werden von den verschiedenartigsten Industriezweigen für ihre Zwecke in sichtbar steigendem Maße ausgenutzt: In der Bau-technik für Eisenbetonpfahlgründungen⁵⁾; in der Superphosphatfabrikation⁶⁾ zum Abgraben von auf dem Lager festgewordenen Phosphatmischungen; im H o c h o f e n b e t r i e b⁷⁾ zur Beseitigung von schweren Betriebsstörungen; endlich in der Landwirtschaft zum Lockern und Roden des Erdreichs. Die ersten Anfänge einer derartigen Bodenbearbeitung auf dem europäischen Festlande sind wohl in den Versuchen französischer Güter⁸⁾, Anfang der 80er Jahre, zu erblicken. In Amerika ist die Methode schon ziemlich weit ausgebaut, und auch in Südafrika wurden, einem Berichte W m. C u l l e n s⁹⁾ zufolge, recht gute Resultate erzielt. Ein abschließendes Urteil ist natürlich noch nicht möglich; wie ein Vergleich der Artikel von C a r l S t ü t z e r¹⁰⁾: „Über Sprengkultur

¹⁾ Für die Abfassung des Jahresberichts waren im allgemeinen dieselben Grundsätze maßgebend, die auch beim vorjährigen Berichte als Richtschnur dienten. Daß neben den wertvolleren Neuerungen und Erscheinungen auch minder wichtig erscheinende Vorschläge und Patente mit verwertet wurden, ist bei dem Charakter und den Zielen einer derartigen Jahresumschau unvermeidlich.

²⁾ Festschrift der „Società Prodotti Esplosivi“ von E. Molinari und F. Quartieri, erschienen in französischer und italienischer Ausgabe bei U l r i c o H e p p l i in Mailand. Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 338 (1913). Vgl. auch Frankf. Zeitung Nr. 282, II vom 11./10. 1913 und das Lebensbild von Prof. Vincenzo Fino, für die Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 225—229 (1913) bearbeitet von Ettore Bravetta.

³⁾ Enthüllung seiner Büste im Geburtsorte Casale Monferrato.

⁴⁾ B. L e p s i u s, Deutschlands chemische Industrie 1888—1913; Verlag von Gg. Stilke, Berlin, S. 49 (1914).

⁵⁾ Nach System Wilhelmi; Frankf. Ztg. Nr. 48 vom 17./2. 1913.

⁶⁾ Verfahren der Anglo-Continental Guano-werke, Hamburg; besonders zum Auflockern von A. P. G. Ammoniak-Phosphat, Guano usw. mittels Neu-Dahmenit. Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 205—206 (1912).

⁷⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 445—448 (1913). Verfahren von H. Schöneweg; D. R. P. 263 772.

⁸⁾ Mem. Poudr. Salp. II, 227; vgl. auch Meyers Jahrbuch für 1913, 337.

⁹⁾ Chem. Metallurg. and Min. Soc. of South Africa, Sitzung vom 17./5. 1913; Chem.-Ztg. 37, 1108 (1913).

¹⁰⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 350—352 (1913); Angew. Chem. 27, II, 38 (1914).

in Land- und Forstwirtschaft“, und von K o n r a d¹¹⁾: „Das Stockroden“, zeigt, ist im Gegenteil vorher noch manche ungeklärte Frage zu lösen. In Deutschland dürfte außerdem das S p r e n g s t o f f g e s e t z der uneingeschränkten Anwendung und Ausprobierung des neuen Kulturverfahrens vielfach hemmend im Wege stehen. Denn leider trägt die Gesetzgebung den heutigen, gänzlich geänderten Verhältnissen nicht mehr gebührend Rechnung, und K l a g e n über die „d r a k o n i s c h e n B e s t i m m u n g e n“ des S p r e n g s t o f f g e s e t z e s sind auch im laufenden Berichtsjahr in Fülle von maßgebender Stelle laut geworden. Interessant ist in diesem Zusammenhange das Urteil der Sektionen IIIb und XIa des 8. Internationale n Kongresses für angewandte Chemie¹²⁾, welches hier nachgetragen werden möge, da es treffend die Sachlage kennzeichnet. Es besagt, „daß das deutsche Gesetz den verbrecherischen Gebrauch von Sprengstoffen nicht hindern kann, dagegen mit seiner ungewöhnlichen Strenge meist die trifft, die nicht die Absicht hatten, Sprengstoffe zu verbrecherischen Zwecken zu verwenden“. Auch aus den Ausführungen von G. J a n s e n¹³⁾ über den Verkehr mit Sprengstoffen für bergbauliche Zwecke“ ergibt sich die unabsehbliche Forderung nach einer verbesserten Ergänzung der zahlreichen, zum Teil veralteten, zum Teil sich widersprechenden Vorschriften. Vor allem ist, worauf erneut W i l l¹⁴⁾ hingewiesen hat, eine den praktischen Verhältnissen Rechnung tragende Begriffsbestimmung für Sprengstoffe im Interesse der Entwicklung unserer gesamten chemischen Großindustrie die dringendste Forderung, besonders da durch die Vervollkommenung der Initialzündungen, „das Gebiet dessen, was mit ihrer Hilfe sprengtechnisch auszuwerten ist“, gewaltig angewachsen ist und „selbst bis dahin als ganz harmlos betrachtete, Farb- und Desinfektionszwecken dienende Körper“, Sprengzwecken dienstbar gemacht werden können! Das Damoklesschwert des Gesetzes vom 9./6. 1884 bedroht aber nicht nur unsere Industrie, sondern jeden Chemiker, der sich mit sprengkräftigen initierbaren Körpern befaßt, und die lebhafte Diskussion, welche das Thema „Laboratoriumstätigkeit und Sprengstoffgesetz“ in Chemikerkreisen jedesmal hervorzurufen pflegt¹⁵⁾, beleuchtet deutlich die Unsicherheit der Rechtslage.

Auch für den Begriff „S c h i e ß - u n d T r e i b - m i t t e l“ fehlt zurzeit in Deutschland eine behördlicherseits bindende, definitive Erklärung: E. N e u m a n n¹⁶⁾, der die verworrenen Wege, Merkwürdigkeiten und letzten Konsequenzen der bestehenden Gesetzgebung in einer lesenswerten Studie uns enthüllte, kann auch nur raten, sich Wort für Wort an die recht dehnbaren Bekanntmachungen

¹¹⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 365—368, 387—390, 407—409 (1913); Angew. Chem. 27, II, 38 (1914).

¹²⁾ Sitzung vom 7./9. 1912; Angew. Chem. 25, 2451 (1912); man vgl. außerdem die Urteile des Rottweiler Landgerichts, Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 318 (1913), und des Altonaer Gerichts vom 18./7. 1912, Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 347—348; U n e r l a u b t e r Besitz von K o l l o d i u m w o l l e , Angew. Chem. 26, III, 381 (1913).

¹³⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 85—88, 110—114 (1913); Angew. Chem. 26, II, 482 (1913).

¹⁴⁾ „Der Fortschritt in der Auslösung der explosiven Systeme und sein Einfluß auf die „Sprengstoffindustrie“. Bericht über die Sitzung vom 6./10. 1913 des „Ver. z. Beförd. d. Gewerbeleiß.“, S. 209—228.

¹⁵⁾ Vgl. auch Referat von Dr. E v e r s im Bezirksverein Niederrhein des Ver. deutscher Chemiker (6./10. 1913); Angew. Chem. 26, III, 736 (1913); sowie N e u m a n n , Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 373 (1913).

¹⁶⁾ „Was ist ein Treibmittel?“ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 347 bis 350 und 371—375 (1913).

des Bundesrates vom 29./4. 1903 bzw. 20./6. 1907 anzunehmen, die auf die Dauer unhaltbar sind¹⁷⁾). Ein Versuch, dem Sprengstoffbegriffe eine engere Fassung zu geben, ist erfreulicherweise in der Tatsache zu erblicken, daß der neuerdings aufgestellte Entwurf einer „Polizeieverordnung für den Verkehr mit Sprengstoffen“¹⁸⁾ in Anlehnung an die Eisenbahnverkehrsordnung¹⁹⁾ das Dinitrobenzol als Grenzmaßstab für die Sensibilität explosiver Systeme einführen will. Dieser Versuch, die Erkenntnisse rein wissenschaftlicher Forscheraktivität den verkehrstechnischen Interessen der Sprengstoffindustrie mehr als seither nutzbar zu machen, kann nur gutgeheißen werden. Wissenschaftliche Versuche und Untersuchungen präzise Natur, wie sie anerkennenswerterweise auch das verschlossene Berichtsjahr aufweist, werden nie verfehlten, befruchtend auf diesem rein technischen Gebiete zu wirken.

Die besonders auch in theoretischer Hinsicht wertvollen Untersuchungen von Kast²⁰⁾ über die Brisanz, Detonationsgeschwindigkeit und sonstige sprengtechnische Eigenschaften der verschiedenartigsten Explosivstoffe wurden durch die Veröffentlichung in einer der gelesensten Fachzeitschriften einem größeren Interessentenkreise zugänglich. Die teilweise schon früher beobachtete, auffällige Tatsache, daß Zusatz eines inerten oder weniger sprengkräftigen Bestandteils in vielen Fällen keine Verminderung, sondern beträchtliche Erhöhung der Detonationsgeschwindigkeit herbeiführen kann, mag an dieser Stelle nochmals besonders hervorgehoben werden. Auf Kasts Kontroverse mit Cl. Herrlin²¹⁾ über die Klarstellung des Begriffs „Brisanz“, über den im allgemeinen unklare Vorstellungen herrschten, kann hier nur kurz hingewiesen werden. Ebenso auf die Versuche von Comey und Holmes²²⁾ zur Bestimmung der Sprengwirkung brisanter Sprengstoffe mit Hilfe der bekannten Methoden und des Pendelmörser^s²³⁾, den sie für genaue Bestimmungen sowohl dem Druckmesser als auch dem Trauzlblock vorziehen.

Der seither übliche Pendelapparat für Flugzeitmesser wurde von der Firma Hahn²⁴⁾ bis auf eine Genauigkeitsgrenze von $\frac{1}{1000}$ Sekunden verbessert. Die Cronquistsche Apparatur zur Messung der Entzündungsfähigkeit von Pulver erfuhr eine verbesserte praktische Konstruktion durch N. L. Hansen²⁵⁾, während W. O. Snelling²⁶⁾

¹⁷⁾ R. Ges. Bl. S. 211 u. 375. Nach dem Buchstaben des Gesetzes sind alle Jäger, Schützen und Händler, welche die beliebten sogenannten Mischpulver — nicht durchgelatinierte, rauchschwache Scheibenpulver in losem Zustande — oder Pulverpreßkörper benutzen bzw. feilbieten, strafbar.

Zu verbrecherischen Zwecken verwendbares, feinkörniges Schwarzpulver und aus gelatinierter Schießwolle (ohne sonstige explosive Zusätze) hergestellte feine Nitropulver fallen nicht unter das Gesetz!

¹⁸⁾ Abänderung der Polizeiverordnung vom 14./9. 1905; Chem. Z. 12, 206—208 (1913).

¹⁹⁾ Vom 23./12. 1908.

²⁰⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 65—68, 88—93, 133—136, 155—157, 172—176 (1913); Angew. Chem. 26, II, 449 (1913); siehe ferner: „Die Brisanz und Explosionsgeschwindigkeit moderner Sprengmittel“, Vortrag von H. Kast auf der 85. Versamml. deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Wien, 21.—28./9. 1913; Angew. Chem. 26, 567—568 (1913).

²¹⁾ Vortrag am 10./4. 1913 in d. Technolog.-Förening zu Stockholm; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 448—452 (1913). Erwiderung von Kast, Z. Schieß- u. Sprengw. 9, 33—34 (1914).

²²⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 273 u. 305—307, 332—335 (1913); Angew. Chem. 26, II, 665 (1913).

²³⁾ „Der Gebrauch des ballistischen Pendels zur Bestimmung der Stärke von Explosivstoffen“. Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 265 bis 266 u. 273 (1913); Angew. Chem. 26, II, 574 (1913).

Eine eingehende Besprechung des in Rotherrham neu eingeführten ballistischen Pendels, seiner Vorteile und Nachteile findet sich in „Arms and Explosives“ Nr. 249, 83 (1913); Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 271—272 (1913).

²⁴⁾ H. Joachim, „Pendelunterbrecher für Chronographen“; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 188—190 (1913); Angew. Chem. 26, II, 449 (1913).

²⁵⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 165—167 (1913); Angew. Chem. 26, II, 449 (1913).

²⁶⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 234—235 (1913). Die erhaltenen Dichten sind durchschnittlich um 20—30% höher als bei den üblichen Konstruktionen.

ein besonders für Schwarzpulveruntersuchungen geeignetes sehr exakt arbeitendes Denksimeter herausbrachte.

Ein praktisches allgemeines Hilfsmittel für die Beobachtungs- und Meßmethoden des gesamten Gebietes der inneren und äußeren Ballistik ist übrigens in dem Lehrbuch von Cranz²⁷⁾ erschienen, aus dem jeder Sprengstofftechniker reiche Anregung schöpfen wird. Der gleiche Autor konnte in Gemeinschaft mit Günther²⁸⁾ experimentell die Unhaltbarkeit der „Luftwellentheorie“ und die Gültigkeit der „Stoßtheorie“ für die Wirkungsweise der modernen Infanteriegescosse nachweisen.

Die von F. Martin²⁹⁾ vorgeschlagene Methode zur Prüfung der Brisanz von Sprengkapseln benutzt die Schallwirkung auf ein kleines Flämmchen, welches durch die Knallwellen verschiedenartiger, hochbrisanter Sprengstoffe in deutlich voneinander sich unterscheidende transversale Schwingungen versetzt wird, als Indicator an Stelle der Wöhlerschen Bleiplattenprobe.

Erwähnenswert sind auch die Untersuchungen von A. Kling und D. Florentin³⁰⁾ über den „Einfluß niederer Temperaturen auf Explosivstoffe“. Die Empfindlichkeit wird zwar (bei -190°) stark herabgesetzt, die Sprengkraft und Detonationsgeschwindigkeit erleiden dagegen — genügend kräftige Initierung vorausgesetzt — keine Einbuße! Der Einfluß des Besatzes auf die Wirksamkeit von Sprengstoffen wurde von N. O. Snelling und C. Hall³¹⁾ an Vertretern verschieden brisanter Typen durchstudiert.

II. Schwarzpulver, Sprengsalpeter und Ersatzstoffe.

Bei der verhältnismäßig nur noch untergeordneten Rolle, die das Schwarzpulver spielt, sind auch im laufenden Berichtsjahre keine umfangreicheren Versuche oder gar Neuerungen zu erwarten gewesen. Mit größeren Veröffentlichungen ist eigentlich nur das auch sonst recht rührige Bureau of Mines hervorgetreten. Snelling und Storm³²⁾ stellten in einem kleinen Schriftchen die gebräuchlichsten Methoden für die Untersuchung des Schwarzpulvers zusammen, während Hall und Howell³³⁾ Versuche mit Zündschnüren und Bergwerksschwärzern den Zweck verfolgten, die relative Sicherheit und Wirkungsweise verschiedener Arten dieser Zündmittel genauer festzustellen, um einen Maßstab zu gewinnen für die Auswahl der für bestimmte Zwecke jeweils günstigsten Zündungsart.

Auf eine mehr gewerbegeschichtliche Veröffentlichung P. Martells³⁴⁾ mag hier noch hingewiesen werden, welche die Geschichte der Salpeterindustrie im 18. Jahrhundert behandelt und manches Neue über die technische Seite der primitiven Herstellung dieses schon damals wichtigen und dementsprechend privilegierten Rohprodukts bringt. Welch gewaltiger Fortschritt, vergleicht man damit die moderne Salpetererzeugung und den Handel Chiles³⁵⁾, dessen Gesamtproduktion sich im Jahre 1913 auf mehr als 60 Millionen Quintales (à 46 kg) belaufen haben soll! Der letzte Schritt endlich, die Verwendung künstlichen Salpeters in der Sprengstoffindustrie, scheint auch bevor-

²⁷⁾ Lehrbuch der Ballistik, III. Bd., von C. Cranz und K. Becker; B. G. Teubner, Leipzig (1913); siehe ferner: C. Cranz, „Die Arbeitsleistung der Sprengstoffe und Geschosstreibmittel“, Vortrag auf der XX. Hauptvers. der D. Bunsengesellsch. f. angew. physikal. Chemie, Breslau, 3.—6./8. 1913; Z. Elektrochem. 19, 731 bis 738 (1913); Angew. Chem. 26, III, 581 (1913).

²⁸⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 7, 317—319 (1913); Prometheus 24, 1224, 446—447 (1913).

²⁹⁾ Chem.-Ztg. 37, 90 (1913); Angew. Chem. 26, II, 270 (1913).

³⁰⁾ Compt. rend. 156, 694—696 (1913).

³¹⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 45—48 (1913); Angew. Chem. 26, II, 270 (1913).

³²⁾ Bull. des Bur. of Mines 51; Z. Schieß- u. Sprengw. 9, 21—23 (1914). Deutsche Bearb. von Chr. Zahn.

³³⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 105—107, 148—152 (1913); Angew. Chem. 26, II, 448 (1913).

³⁴⁾ Chem. Industr. 36, 38—42 (1913).

³⁵⁾ Chem. Z. 12, 225—226 (1913). Die deutsche Gesamt-einfuhr belief sich auf 800 000 t, von denen 150 000 t in die chemische Großindustrie zur Fabrikation von Kalisalpeter und Salpetersäure wanderten; siehe W. a. g. e., Chem.-Ztg. 37, 1570 (1913).

zustehen, wenn man einer Nachricht Glauben schenken darf, daß es den großen Fabriken in Rjukan, Norwegen³⁶⁾, gelungen ist, das technische Problem zur Herstellung hochprozentigen Salpeters aus ihrem primären Produkt (30%ige HNO₃) zu lösen.

Dem Sprengsalpeter sind neuerdings einige weitere leistungsfähige Konkurrenten erstanden. Gemäß den Patenten der Ver. Köln-Rottweiler Pulverfabriken³⁷⁾ erhält man mittels Funken, ohne Anwendung einer Sprengkapsel wie Schwarzpulver explodierende, schlagwettersichere, billige Gemische, wenn man die Alkalosalze der Nitrokresolsulfosäuren mit Alkalinitraten (Trinitrotoluol und ähnlichen Stoffen) mischt. An Stelle der nitrokresolsulfosauren Salze sind auch Salze des sulfonierten Mononitrophenole anwendbar³⁸⁾, die sich ebenfalls leicht und wohlfel herstellen lassen. Verwendet man Ammoniaksalpeter in Verbindung mit Salzen der Mono-, Di- oder Trinitrophenole bzw.-kresole (eventuell ihrer Sulfosäuren), so gelangt man zu direkt detonierbaren Sprengstoffgemischen³⁹⁾, die sogar nach dem Komprimieren ihre Detonationsfähigkeit beibehalten. Auch die Salze der Mononitronaphthalinsulfosäuren geben direkt detonierbare Explosivstoffe⁴⁰⁾, während das Mononitronaphthalin selbst mit den stärksten Kapseln nur unvollkommen detoniert. Die letztgenannten Mischungen zünden Kohlenstaub und Schlagwetter erst bei hohen Ladungen; niedriger Preis, geringe Brisanz, Unempfindlichkeit gegen Stoß und Reibung sind weitere Vorteile.

III. Nitrocellulose.

Bei den stets in aufwärts steigender Linie sich bewegenden Baumwollpreisen liegt es nicht nur im Interesse der Nitrocellulose erzeugenden Industrien, sondern unserer gesamten deutschen Volkswirtschaft, daß sie sich von der bisherigen Monopolstellung des Auslandes möglichst unabhängig zu machen strebt. In diesem Sinne ist es immerhin als erfreuliche Tatsache zu begrüßen, daß — nach dem Herbstbericht des Vorsitzenden des deutschen kolonialwirtschaftlichen Komitees, Karl Supf⁴¹⁾ — der Anbau von Baumwolle gerade für unsere Kolonien, speziell Deutsch-Ostafrika, als eine der aussichtsreichsten Kulturen bezeichnet werden muß, wenn sie vorläufig auch noch nicht als Nitrierbaumwolle in Frage kommt. C. Pies⁴²⁾, der verschiedene derartige deutsche Kolonialerzeugnisse untersuchte, konnte ihre Brauchbarkeit für die Zwecke der Sprengstoffindustrie feststellen.

³⁶⁾ Chem. Z. 12, 190 (1913); die Nitrierung des Nitroglycerins erfolgt in den norwegischen Fabriken zu Engene mit synthetisch hergestellter Salpetersäure (90% HNO₃); siehe Auberth, „Über Fabrikation von Nitroglycerin und Dynamit in Norwegen“; Chem.-Ztg. 37, 212 (1913); Angew. Chem. 26, II, 269 (1913). Nach dem Jahresberichte von Bd. Blumenfeld, Hamburg, charakterisiert sich das verflossene Jahr gerade auch durch das bemerkenswerte Emporkommen der andern Konkurrenzartikel Kalkstickstoff und Kalksalpeter; Z. Schießw. 9, 95—96 (1914).

³⁷⁾ D. R. P. 260 311 vom 29.10. 1910; Angew. Chem. 26, II, 366 (1913); vgl. auch franz. Pat. 440 625 vom 26.2. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 198 (1913).

³⁸⁾ D. R. P. 260 312 vom 13.12. 1910; Angew. Chem. 26, II, 367 (1913); vgl. franz. Pat. 425 550, Verf. zur Herst. von Sprengstoffen aus Salzen der Mono- oder Binitrokresolsulfosäure und der Mono- oder Binitrophenolsulfosäure; ferner: Schweiz. Pat. 58 685 vom 31.5. 1911 von A. Voigt, Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 975 (1913). Vermischen eines Kresolderivats z. B. Mononitrokresonatrium oder kresolsulfosauren Salzes mit Sauerstoffüberträgern. Entspricht der Sauerstoff der Menge der oxydablen Bestandteile, dann erhält man einen Sprengstoff, welcher gewöhnliches Nitratpulver um 30% an Kraft übertrifft.

³⁹⁾ D. R. P. 260 313 vom 9.12. 1911; Angew. Chem. 26, II, 367 (1913); siehe auch Anm. von A. Voigt: V. 10 528 vom 8.12. 1912; Angew. Chem. 26, II, 27 (1913).

⁴⁰⁾ D. R. P. 267 542 vom 28.4. 1912; Angew. Chem. 27, II, 97—98 (1914); Anm. von A. Voigt: V. 10 808 vom 27.4. 1912; Angew. Chem. 26, II, 573 (1913); Patentschriften-Sammlung der Chem. Z. Nr. 3150.

⁴¹⁾ Angew. Chem. 26, III, 797 (1913).

⁴²⁾ Chem.-Ztg. 37, 753—754 (1913).

Wenden wir uns nach diesem kurzen Ausblick der Cellulose und ihren Derivaten im allgemeinen zu, so interessieren zunächst die rein theoretischen Erkenntnisse und Einblicke, welche das verflossene Jahr uns über sie gebracht hat. Mit einer grundlegenden Frage, dem inneren Aufbau der Cellulose, beschäftigte sich K. Gebhard⁴³⁾ in einer längeren Abhandlung. Er glaubt, auf Grund seiner Versuche „über die Veränderungen von Färbungen im Licht“ mit ziemlicher Sicherheit annehmen zu dürfen, daß der Baumwolle die Konstitution eines cyclischen Äthers bestimmt zukommt.

Wertvolle Aufschlüsse über die Natur der Cellulose und ihrer Nitrierungsprodukte gibt ferner eine Arbeit von H. Ambrogn⁴⁴⁾, der als erster das Verhalten dieser Stoffe im polarisierten Lichte qualitativ und quantitativ verfolgte. Reine Baumwolle und Schießwolle zeigen hiernach entgegengesetzten Charakter der Doppelbrechung. Bei steigendem N-Gehalt sinkt die Doppelbrechung, geht durch Null hindurch und steigt alsdann wieder an. Bei niedrigem N-Gehalt (Kollodiumwollen) ist sie positiv, bei höherem (Schießwolle) dagegen negativ.

Eine Arbeit von C. G. Schwabe und Schultz⁴⁵⁾ hat die Zwischenprodukte beim Abbau der Cellulose mittels Schwefelsäure zum Gegenstand. Die Eigenschaften und Darstellung von Guignetcellulose, Flechsigs, Amyloid, Pergamentcellulose und Ekströms Acidcellulose werden ausführlich beschrieben. Von einem anderen neuen Abbauprodukte der Cellulose handelt ein Artikel Oertels⁴⁶⁾, der die Eigenschaften und Darstellung einer ohne Säuren im elektrolytischen, oxydierenden Salzsäurebad erläutert.

Eine vermeintlich neue Nitrocellulose mit 13,5% N, die sogenannte *a*-Nitrocellulose, erhielt M. Tassart⁴⁷⁾ durch Behandeln von Baumwolle mit Mischsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Wie Häussermann⁴⁸⁾ in einer kurzen Notiz mit Recht hervorhebt, liegen in den Nitrocellulosedextrinen bzw. Nitroamyloiden bereits ganz ähnliche, wenn nicht identische Körper vor⁴⁸⁾.

Die leichte Löslichkeit von feuchter Nitrocellulose in Äther-Alkoholgemischen suchte man seither bekanntlich durch die Annahme eines leicht löslichen Nitrocellulosehydrats zu erklären. Th. Chandelier⁴⁹⁾ konnte nun kürzlich die interessante, für die Praxis nicht unwichtige Feststellung machen, daß es ein Nitrocellulosehydrat der gedachten Art gar nicht gibt. Die größere Löslichkeit ist vielmehr nur darauf zurückzuführen, daß schwach wasserhaltiger Äther-Alkohol einfacher ein besseres Lösevermögen für Nitrocellulose besitzt als absolut wasserfrei. Quantitative Löslichkeitsmessungen liegen allerdings bis jetzt nicht vor. Das einzige, was wir hierüber aus einer Veröffentlichung von Donge⁵⁰⁾ wissen, ist, daß ein Gehalt von 6—10% Wasser vorteilhafter ist als 25%. Eine Löslichkeitssteigerung der Schießwolle in

⁴³⁾ Chem.-Ztg. 37, 601, 622, 638, 662, 679, 717, 765—768 (1913). Der Mercerisationsvorgang wäre demnach auf eine Enolbildung zurückzuführen.

⁴⁴⁾ Kolloid-Z. 13, 200—207 (1913); Angew. Chem. 27, II, 210—211 (1914). Daß die verschiedenen Nitrierstufen der Baumwolle einen grundverschiedenen Charakter in der Art der Doppelbrechung aufweisen, war zwar bereits vor 50 Jahren von C. Nägele erkannt, von späteren Autoren aber nicht weiter verfolgt worden. Auch G. Lunge und Weintraub bzw. Bebie (Angew. Chem. 12, 441 ff. [1899] bzw. 14, 561 ff. (1901), H. de Chardonnet u. a. betrachteten fast stets nur die Stärke der Doppelbrechung!

⁴⁵⁾ Angew. Chem. 26, I, 499—501 (1913).

⁴⁶⁾ Angew. Chem. 26, I, 246—250 (1913).

⁴⁷⁾ Bll. Soc. Chim. 11, 1009—1011 (1912); Angew. Chem. 26, II, 268 (1913).

⁴⁸⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 102 (1913). Die bekannten Präparate von Lunge und Weintraub sind zweifellos identische Produkte (Angew. Chem. 12, 441 [1899]). Vgl. ferner D. R. P. 198 284 und 249 272.

⁴⁹⁾ Bll. Soc. Chim. Belg. 26, 495—502 (1912); Angew. Chem. 26, II, 268 (1913).

⁵⁰⁾ Kunststoffe 3, 71 (1913).

ihren verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich auch nach einem patentierten Verfahren von Th. Chandelier⁵¹⁾ dadurch erzielen, daß man die Nitrocellulose im Autoklaven (bei 104—140°) der vereinigten Einwirkung von Wärme und Druck, bei gleichzeitiger Gegenwart von schwachprozentigen Säurelösungen, aussetzt. Eine Beschreibung des Verfahrens und der Versuche, die zu seiner Ausarbeitung geführt haben, ist in der Zeitschrift „Kunststoffe“⁵²⁾ veröffentlicht.

Während über das Lösevermögen von Äther-Alkoholgemischen genügend Klarheit herrscht, fehlten seither Angaben über die Löslichkeit der Nitrocellulose im Alkohol selbst gänzlich. Man nahm das Nichtlösevermögen des Äthylalkohols einfach als Tatsache hin, trotzdem dazu, wie kürzlich H. Schwarz⁵³⁾ in einer kritischen Studie darlegte, nicht die mindeste Berechtigung vorliegt. Äthylalkohol vielmehr je nach Umständen recht erhebliche Löseverluste bewirken kann. Diese späte Erkenntnis ist von großer praktischer Wichtigkeit für die Industrie der rauchlosen Pulver, Celluloidfabrikation u. a., die sich des Alkoholverdrängungsverfahrens — das gleichzeitig auch ein Stabilisationsverfahren ist — bedienen. Die Löslichkeit steigert sich insbesondere beim Arbeiten unter Druck (hydraulische Pressen statt Zentrifugen!)⁵⁴⁾. Die in dem Wasch- und Preßalkohol enthaltenen, braungefärbten, meist instabilen Produkte sind — E. Berlin und M. Delpy⁵⁵⁾ Untersuchungen zufolge — als Salpeter- bzw. Salpetrigsäureester stark abgebauter Cellulosenitrate anzusprechen.

H. Schwarz⁵⁶⁾ hält die Verunreinigungen der in Alkohol teils „gequollenen“, teils „gelösten“ Nitrocellulose für Cellulosenitrite. Auf seine Versuche zur Rektifikation eines Nitrocellulose enthaltenden, nach der Kondensation säurefreien Alkohols kann hier nicht näher eingegangen werden.

Der eigentliche Nitrierungsvorgang der Cellulose, ein Thema, das ebenso verlockend wie schwierig ist, hat verschiedene Bearbeiter gefunden. C. Häussermann⁵⁷⁾ stellte in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten fest, daß bei Einwirkung von Salpetersäure 1,495 auf Sulfitecellulose innerhalb 24 Stunden ein Produkt mit 11,1% N entsteht; mit Säure 1,48 gelangt man dagegen erst innerhalb mehrerer Wochen zu Körpern mit 9,6% N. Säure 1,1 wandelt Verbundwatte und Sulfitezellsstoff in Hydrocellulosen um, welche beim Behandeln mit Salpetersäure verschiedener Stärkegrade in Nitrohydrocellulosen von wechselndem Stickstoffgehalt (2,1—13%) übergeführt werden.

Die bei andauernder Wirkung von Mischsäure auf Cellulose entstehenden Zwischen- und Nebenprodukte bildeten den Gegenstand eines Dauerversuchs von J. E. Crane⁵⁸⁾, dessen Ergebnis von den Beobachtungen Häusermanns wesentlich abweicht.

Einer eingehenden Betrachtung unterziehen ferner L. Clément und C. Rivière⁵⁹⁾ die Nitrocellulose und die Nitrierbäder. Der sich abspielende Veresterungsprozeß, der hierbei sich allmählich einstellende Gleichgewichtszustand und seine Beziehungen zu den ein-

⁵¹⁾ D. R. P. 255 067 vom 17./5. 1911; Angew. Chem. **26**, II, 27 (1913); Chem. Industr. **36**, 52 (1913). Engl. Pat. 11 941 vom 17./5. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 159 (1913).

⁵²⁾ Kunststoffe **3**, 104—107 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 407 (1913).

⁵³⁾ Kunststoffe **3**, 341—343 und 370—372 (1913); Angew. Chem. **27**, II, 230—231 (1914).

⁵⁴⁾ Kunststoffe **3**, 421—425 (1913); Angew. Chem. **27**, II, 231 (1914). Der Trocknungsprozeß mit Hilfe hydraulischer Pressen ist hier zum ersten Male genauer beschrieben.

⁵⁵⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 129—130 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 447 (1913).

⁵⁶⁾ Kunststoffe **3**, 445—447 (1913).

⁵⁷⁾ Angew. Chem. **26**, I, 456 ff. (1913). „Über das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure“; vgl. auch Angew. Chem. **23**, 1761 (1910).

⁵⁸⁾ VIII. Intern. Kongr. f. angew. Chem. Heft **25**, 587—591 (1913); Chem.-Ztg. **37**, 415 (1913).

⁵⁹⁾ Moniteur Scient. **57**, 73—80 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 481 (1913).

zelnen Komponenten des Nitrierbades werden an einer Reihe von Formeln und Tabellen durchgesprochen und theoretisch erläutert. Die gegebenen Formeln zum Wieder-auffrischen der Säurebäder können dem Praktiker manche zeitraubende Rechenarbeit ersparen helfen; besonders noch in Verbindung mit dem Redpathschen graphischen Verfahren. Eine leichtfaßliche Anleitung zum Gebrauch der beiden Methoden in der Praxis wird in einem Aufsatze von H. Schwarz⁶⁰⁾ gegeben.

Das Thomassonsche Verdängungsverfahren⁶¹⁾ wurde von M. Delpy⁶²⁾ einer sachkundigen, eingehenden Kritik unterzogen, der jeder Praktiker nur zustimmen kann; insbesondere zeigt sie auch, wie ein Verfahren, das mit vielversprechenden Aussichten den Weg aus dem Laboratorium in die Praxis versucht, im technischen Betriebe gänzlich versagen kann. Auch die französischen Staatsfabriken⁶³⁾ haben sich trotz des aufallenderweise günstigen Kommissionsurteils⁶⁴⁾ über das vorstehende Verfahren für die Einführung von Zentrifugen (Selwig und Lange) entschlossen, die in hygienischer und technischer Hinsicht den weitgehendsten Anforderungen zu genügen vermögen.

Um Nitrocellulose jeder gewünschten Eigenschaft und von beliebigem Stickstoffgehalt unter Verwendung von Salpetersäure dampfen herzustellen, arbeitet man gemäß dem patentierten Verfahren der Deutschen Cellulosefabriken, Leipzig⁶⁵⁾, zweckmäßigerweise im hohen Vakuum, bei Temperaturen, die 50° nicht übersteigen. Hatte man bei der seither üblichen Arbeitsweise — unter gewöhnlichem Druck und die Cellulosezersetzung beschleunigenden Temperaturen — nur mäßige Erfolge zu verzeichnen, so liefert die neue Methode quantitative Ausbeuten bei vorzüglicher Gleichmäßigkeit des Nitriergutes.

Um das nicht immer zu vermeidende spontane Ausbrennen des sauren Nitriergutes nach beendigter Nitrierung hintanzuhalten, bedienen sich die Verein-Kunstseidefabriken Kelsterbach⁶⁶⁾ einer nach dem Prinzip der kreisenden Flotte gebauten säuredichten und säurebeständigen Apparatur, in welcher das fertig nitrierte Material mittels der Abfallsäure früherer Chargen ausgewaschen und gleichzeitig gekühlt wird.

Karl Schonlau⁶⁷⁾ wurde ein Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose aus Zellstoffwatte patentiert. Die Zellstoffnitrocellulose löst sich wie Baumwollnitrocellulose in Aceton, Essigäther usw. glatt auf. Die rationelle Herstellung von Nitrocellulose (Schießwolle) durch Nitrieren mittels Lösungen von kristallisiertem N_2O_5 in Salpetersäure bespricht C. Duffay⁶⁸⁾ in einem größeren Aufsatze. Neue Vorschläge zur Fabrikation von Nitrocellulose mit Säurewiedergewinnung machte W. Dregger⁶⁹⁾. Dem Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, nach dem Gegenstromprinzip das Nitroprodukt durch Einwirkung von Mischsäure in einem System hintereinander geschalteter Nitrierbottiche darzustellen. Die Versuche bezweckten vorläufig nur, einem neuen technischen

⁶⁰⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 288—291, 313—315 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 665 (1913). „Die Bedeutung graphischer Methoden für das Wieder-auffrischen der Säurebäder in der Praxis.“

⁶¹⁾ Engl. Pat. 8278/1903 von J. M. und W. T. Thomson.

⁶²⁾ Chem.-Ztg. **37**, 1—2 (1913); Z. Schieß- u. Sprengw. **7**, 237 bis 240 (1912).

⁶³⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 119 (1913); zunächst in Moulin-Blanc.

⁶⁴⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 74 (1913).

⁶⁵⁾ D. R. P.-Anm. D. 26 485 vom 9./2. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 268 (1913); D. R. P. 269 246 vom 10./2. 1912; Chem.-Ztg. **38**, 66 (1914).

⁶⁶⁾ D. R. P.-Anm. V. 10 703 vom 5./3. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 212 (1913).

⁶⁷⁾ Schweiz. Pat. 60 909 vom 3./10. 1912; Chem. Z.: Patentssammlung Nr. 3363 (1913). Auf 1 kg Watte 4 kg HNO_3 (61,5—61,6%) + 9 kg H_2SO_4 (93,5%) bei 25°.

⁶⁸⁾ Chem. News **106**, 211 ff. (1912); Chem.-Ztg. **37**, 114 (1913); vgl. ferner auch Angew. Chem. **11**, 173—174 (1898); **21**, 732 (1908); **23**, II, 1762—1763, Fußnote 9 (1910).

⁶⁹⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 325—328 u. 419 (1913).

Gedanken im Laboratorium experimentell nachzugehen. Ob er seinen Weg in absehbarer Zeit auch in die Praxis finden wird, liegt nach T u r i g o s⁷⁰) Ausführungen noch in weiter Ferne.

Mehrere wichtige, auch für die analytische Prüfung der Nitrocellulose und ihrer Derivate oder Zersetzungprodukte in Betracht kommende, sich teilweise ergänzende Abhandlungen sollen nicht unerwähnt bleiben. Vorausgeschickt sei, daß die Bildung von NO₂ aus NO nach R a s c h i g s⁷¹) Versuchen über die Verbindung N₂O₃ stattfindet, während L u n g e⁷²) die direkte Oxydation des Stickoxyds zum Peroxyd ohne Zwischenstufe annimmt. G. K l i n g e r s⁷³) neueste Versuche haben nunmehr den Beweis für die Richtigkeit der Raschigischen Auffassung erbracht und gleichzeitig eine Methode an die Hand gegeben, um NO neben CO₂, N und CO mittels Kalilauge bei Sauerstoffgegenwart zu bestimmen. Koehler und Marqueyrol⁷⁴) empfehlen an Stelle von Kalilauge flüssige sekundäre Amine, z. B. Monoäthylanilin zur Absorption von N₂O₃. Die Verwendung von 50%iger Kalilauge, die genannte Autoren zur vorausgehenden Absorption von Kohlensäure vorschlagen, ist indes Klingers⁷⁵) Angaben zufolge fehlerhaft, weil diese Base auch Teile des anwesenden Stickoxyds auflöst.

Koehler und Marqueyrol⁷⁶) prüften ferner die Reinheit der mit Hilfe der Nitrometermethode und der nach Schloesing gewonnenen Gase und fanden, daß das Stickoxyd aus dem Nitrometer bedeutend reiner ist. Die Verwendung Devardascher Legierung bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts von Schießwolle befürworteten Koehler, Marqueyrol und J o v i n e t⁷⁷). Das Verfahren steht an Genauigkeit und Schnelligkeit hinter den beiden vorher erwähnten nicht zurück.

Für die Schwefelsäurebestimmung gibt Piests⁷⁸) nach einer kritischen Besprechung der bekannten Verfahren und der Theorie der gemischten Ester eine eigene verbesserte Arbeitsweise an, die darin besteht, daß man 20 g Schießwolle mit 70 ccm Salpetersäure (1,4) und 1 g Kalisalpeter zur Trockne dampft, nach schwachem Glühen in Salzsäure löst und mit Bariumchlorid fällt. Nach Ansicht Piests regelt sich der Schwefelsäuregehalt lediglich nach dem Sulfatgehalt des verwendeten Waschwassers; die Annahme von Salpeter-Schwefelsäureestern ist für gut gewaschene Wollen kaum mehr aufrecht zu erhalten.

Die Stabilitätsprobe war gleichfalls Gegenstand einer Reihe von Nachprüfungen und Verbesserungsvorschlägen. A. C. Egerton⁷⁹) hält das Jodkaliumstärkepapier, namentlich bei längerer Prüfungsdauer, als Reagens für Schießwolle nicht zuverlässig genug und tritt für den fortgesetzten Test mit α-Naphthylamin tropfen als Indicator ein. Aus der Entgegnung Smarts⁸⁰) sei nur erwähnt, daß die neue

⁷⁰) Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 379—380 (1913).

⁷¹) Angew. Chem. 18, 1281 ff. (1905) und 20, 696 (1907).

⁷²) Angew. Chem. 19, 807 ff. (1906) und 20, 1716 ff. (1907).

⁷³) Angew. Chem. 27, I, 7—8 (1914). „Zur Frage der intermären Bildung von Stickstofftrioxyd bei Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd. Verhalten des Stickstofftrioxys gegen Kalilauge.“ Weiter noch: „Die Bestimmung des Stickoxyds auf gasanalytischem Wege.“ Z. anal. Chem. 52, 762—763 (1913).

⁷⁴) Ann. Chim. anal. appl. 18, 89—91 (1913); Angew. Chem. 27, II, 83 (1914).

⁷⁵) Ber. 46, 1744 (1913).

⁷⁶) Ann. Chim. anal. appl. 18, 91—95 (1913); Angew. Chem. 27, II, 83 (1914).

⁷⁷) Ann. Chim. anal. appl. 18, 45—47 (1913); Angew. Chem. 27, II, 82 (1913). Verseifung der Nitrocellulose wie bei der Buschischen Nitronmethode mittels KOH + H₂O₂; Angew. Chem. 19, 1329 (1906); dann destillieren mit 5 ccm Alkohol + 2 g Legierung.

⁷⁸) Angew. Chem. 26, I, 661—663 (1913).

⁷⁹) J. Soc. Chem. Ind. 32, 331—340; Angew. Chem. 27, II, 211 (1914).

⁸⁰) J. Soc. Chem. Ind. 32, 967 (1913); Angew. Chem. 27, II, 211—212 (1914). Entgegnung von Egerton: J. Soc. Chem. Ind. 33, 112—116 (1914).

Probe auf einer Diazoreaktion beruht, das Reagens daher bloß mit einem Teile der Zersetzungprodukte reagieren wird. Die Kombination beider Methoden dürfte dagegen vielleicht geeignet sein, mehr Licht über den Zersetzungsvorgang von Schießwolle und Nitroglycerinpulvern zu verbreiten.

H. C. Weber⁸¹) tritt für einen sogenannten Verpuffungstest — als Ergänzung des seither üblichen Stabilitätstests — ein, dessen wesentlichstes Merkmal darin besteht, daß die Bestimmung der Verpuffungstemperatur nicht wie gewöhnlich bei allmählich gesteigerter Temperatur, sondern bei konstanten Zeitpunkten (150, 160, 170, 180, 190°) vorgenommen wird.

IV. Nitroglycerin und Dynamit.

Die an das Dynamitglycerin im Interesse einer gefahrlosen Verarbeitung zu stellenden Reinheitsanforderungen sind in den letzten Jahren erheblich gestiegen und werden von einer der größten Fabriken, der Nobels Explosives Co., Ltd., diktiert. Die von ihr am 1./11. 1912 herausgegebene abgeänderte Untersuchungsanweisung enthält jedoch zahlreiche kleinere Ungenauigkeiten, die von O. Heile⁸²) einer kritischen Besprechung unterzogen wurden. Die von dem „British Executive Committee on Crude Glycerine Analysis“ für die Beurteilung von Rohglycerinen aufgestellten Normen wurden bereits von Fahrion⁸³) kurz gestreift. M. C. Lamb⁸⁴) machte gleichfalls einige Mitteilungen über Bestimmungsmethoden und Vorschriften zur „Analyse von Glycerin“. Die erst kürzlich erschienene Abhandlung von M. Tortelli und A. Ceccharelli⁸⁵) über „die Methoden zur Bestimmung des Glycerins in den technischen Glycerinen“ und in den „Unterlaugen der Seifensiedereien“ ist deshalb besonderer Beachtung zu empfehlen, weil in ihr der Nachweis zu führen versucht wird, daß die vom „Intern. Komitee“⁸⁶) vereinbarte Acetylierungsmethode⁸⁷) schon in ihren Grundlagen unrichtig und daher unannehmbar ist. Das Heinersche⁸⁸) Dichromatverfahren wurde zu einem relativ wenig Zeit erfordernden, allgemein brauchbaren, zuverlässigen Arbeitsverfahren von den Vff. ausgebildet. Béla Lach⁸⁹) warnt übrigens davor, beim Unterlaugeneinkauf den Glyceringehalt als alleinigen Wertmesser anzulegen. Eine Aschegehalt- und Koksbestimmung ist sehr anzuraten, um unliebsame Glycerinverluste von Anfang an auszuschließen.

Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie die analytische Bestimmung des Nitroglycerins erschienen mehrere Abhandlungen des Bureau of Mines. H. Hibbert und G. P. Fullér⁹⁰) bestimmten aufs neue die Umwandlungswärme der Nitroglycerinisomeren. Sie beträgt 33,2 cal. für den Übergang von 1 g flüssigem Nitroglycerin in das stabile, krystallinische System; Nauckhoff⁹¹) fand früher nur 23,1 cal. Auch neuerdings befaßte er sich mit diesem Thema. Zur Herstellung genügend viscoser Nitroglycerinpräparate empfahl er die Verwendung polymerisierter Glycerine⁹²).

⁸¹) J. Ind. Eng. Chem. 5, 641—644 (1913); Angew. Chem. 27, II, 98 (1914).

⁸²) Seifenfabrikant 33, 29—30, 53—54 (1913); Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 76—77 (1913); Angew. Chem. 26, II, 269—270 (1913).

⁸³) Fortschr. Ber. für 1912; Angew. Chem. 26, I, 183 (1913); siehe auch Seifensiederitzg. 39, 1338 (1912).

⁸⁴) Collegium 1913, 252—259; Angew. Chem. 26, II, 667 (1913).

⁸⁵) Chem.-Ztg. 37, 1505—1506, 1573—1574; 38, 28—31, 46—48 (1914).

⁸⁶) London 25.—27./11. 1910.

⁸⁷) Acetinmethode von Benedikt & Cantor; Angew. Chem. 1, 460 (1880).

⁸⁸) Analyst 1911, 320.

⁸⁹) Seifensiederitzg. 40, 193—194, 229—231, 261—263 (1913); Angew. Chem. 26, II, 453 (1913).

⁹⁰) J. Am. Chem. Soc. 35, 978—989 (1913); Angew. Chem. 27, II, 73 (1914).

⁹¹) Angew. Chem. 18, 17 (1905).

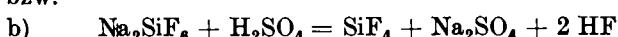
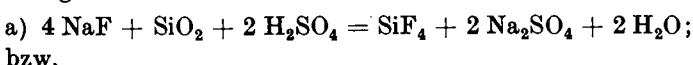
⁹²) „Über die Erstarrungsverhältnisse des Nitroglycerins.“ Vortrag vor der Svenska Teknologföreningen, Stockholm

Das Verhalten des Nitroglycerins beim Erhitzen wurde ebenfalls einer erneuten Nachprüfung durch W. O. Snelling und C. G. Storm⁹³⁾ unterzogen, eine Arbeit, bei der diese Autoren sich als erste der direkten Temperaturmessung bedienten. Bei 50–60° zeigten sich bereits die ersten Zersetzungsercheinungen des Nitroglycerins; die Explosionstemperatur lag bei ungefähr 218°.

Von denselben Vff.⁹⁴⁾ wurde auch eine systematische Anleitung zur Untersuchung der verschiedenartigsten Dynamit- bzw. Nitroglycerinpräparate herausgegeben, die manchen wertvollen Fingerzeig für die Gesamtanalyse dieser Körperklasse gibt.

Für die Scheidung des Nitroglycerins von Nitrosubstitutionsprodukten schlug Hyde⁹⁵⁾ bereits auf dem VII. Intern. Kongreß für angew. Chemie ein Trennungsverfahren (Essigwasser-Schwefelkohlenstoffgemisch) vor. Er hat die angegebene Methode jetzt weiter vervollkommen⁹⁶⁾ und bewirkt die Scheidung nunmehr statt im Schütteltrichter in einer eigens konstruierten Extraktionskolonne. Die erreichbare Genauigkeit betrug bei der Trennung flüssigen Di- oder Trinitrotoluols von Nitroglycerin 0,1–0,5%.

In dem Streben⁹⁷⁾ nach möglichster Vereinfachung des Nitroglycerinbetriebs, insbesondere nach einer rationellen und gefahrlosen Herstellungsart, traten auch dieses Jahr einige namhafte Firmen mit Verbesserungsvorschlägen hervor. Die Dynamit A.-G.⁹⁸⁾ setzt zwecks Abkühlung der Scheidung des Nitroglycerins von den Abfallsäuren gegen Ende oder nach der Nitrierung dem Nitriergemische äquivalente Mengen von Fluoriden und Kieselsäure bzw. durch Säuren leicht zersetzbare Kieselfluorwasserstoffsaure Salze zu. Das nach den Gleichungen:



sich bildende, in kleinen Bläschen aufsteigende Kieselfluor bewirkt eine erhebliche Beschleunigung der Scheidung, wie sie durch frühere ähnliche Vorschläge⁹⁹⁾ auch nicht annähernd erreichbar ist.

13/2. 1913; Sitz.-Ber. der Chem.-Ztg. **37**, 625 (1913). „Über die Herstellung schwer gefrierbarer Nitroglycerine“ siehe auch: Will, Z. Schieß- u. Sprengw. **1**, 231–232 (1906). — Soweit Ref. bekannt, sind nitrierte Polymerisationsprodukte des Glycerins bis jetzt in nennenswerter Menge nicht im Handel.

⁹³⁾ B. of Mines Technical Paper **12**, 1–14 (1912); Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 1–4 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 213 bzw. 269 (1913). Entzündungspunkte nach Abel 193°, Nobel 180°, Munroe 205°.

⁹⁴⁾ „The Analysis of Black Powder and Dynamite“; B. of M. Bll. **51**, 1–65 (1913); Deutsche Bearb. von Chr. Zahn, Z. Schieß- u. Sprengw. Heft 8 u. ff. (1914).

⁹⁵⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 93–96 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 481 (1913).

⁹⁶⁾ Die quantitative Trennung des Nitroglycerins von Nitrosubstitutionsprodukten.“ J. Am. Chem. Soc. **35**, 1173–1182 (1913); Angew. Chem. **27**, II, 85 (1914).

⁹⁷⁾ Der Bericht über die Tätigkeit der technischen Aufsichtsbeamten der Ber.-Gen. der chem. Ind. (1912) konnte mit Genugtuung feststellen, daß die Sprengstoffbetriebe größeren Umfangs weniger Anlaß zu Beanstandungen gaben, daß vor allem das Bestreben der Dynamitfabriken volle Anerkennung verdiene, die Erfahrungen der Explosionen sich zunutze zu machen und die Sicherheit zu erhöhen. Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 358–360 (1913) und Chem. Industr. **36**, 265–266 (1913).

⁹⁸⁾ Anm. D. 27 694 vom 9./10. 1912. Patentschriften-Sammlung der Chem. Z. Nr. 3358; Angew. Chem. **26**, II, 664–665 (1913). Vgl. auch das engl. Pat. 14 586 vom 12./6. 1912 der Rheinischen Dynamitfabrik Köln a. Rh., die zur Ausnutzung des nach Gleichung b) freierwerdenden HF außer Na₂SiF₆ noch ein zersetzbliches Silicat, z. B. Kieselgur zugibt.

⁹⁹⁾ Engl. Pat. 18 597/1907: Verwendung von Gasblasen, die elektrolytisch erzeugt werden und 181 489: Zusatz von Fluornatrium zum sauren Nitriergemische. Im Zusammenhange mit obigen Verfahren möge übrigens erwähnt werden, daß der gleichen Firma auch das Verfahren zur heißen Scheidung der Nitroverbindungen von den Abfallsäuren durch D. R. P. 254 754

Die bei der Denitrierung und Konzentrierung der Dynamitabfallsäuren sich abspielenden Vorgänge und mutmaßlichen Reaktionen waren Gegenstand einer größeren theoretischen und praktischen Untersuchung von M. H. Lemaitre¹⁰⁰⁾. Seine Vorschläge für eine kombinierte Denitrierung und Konzentrierung dürften vor allem den technischen Chemiker interessieren.

Bei der großen Konkurrenz verschiedenartigster Sicherheitssprengstoffe war das Ergebnis an neuen Nitroglycerinsprengstoffen naturgemäß nur gering; folgende nitroglycerinhaltige Mischungen wurden durch Patent geschützt:

Hochprozentiger Nitroglycerinsprengstoff von A. T. Cocking und Kynoch¹⁰¹⁾, bestehend aus 9 Tl. Trinitrotoluol, 4 Tl. Schießwolle, 73,5 Tl. Nitroglycerin und 13 Tl. Natriumnitrat.

Plastischer, praktisch ungefrierbarer Sprengstoff der Soc. Suisse des Explosifs, Brieg¹⁰²⁾, aus: 20 Tl. Nitroglycerin, 19 Tl. Dinitrotoluol, 2 Tl. Nitrobenzol und 56 Tl. Ammonnitrat, 2 Tl. Schießwolle, 1 Tl. Calciumcarbonat.

Ammonsalpetersprengstoff der Dynamit A.-G. Nobel, Wien¹⁰³⁾, mit einem Gehalt von 85–80% Ammonsalpeter, 10–12% Trinitrotoluol, 4% Nitroglycerin, 0,1% Kolloidumwolle und aus Kohlenstoffträgern als restlichem Bestandteil.

Für die Beurteilung und Bezeichnung sowohl der vorstehenden als auch aller andern Nitroglycerin enthaltenden Sprengstoffgemische ist übrigens von größter Wichtigkeit das Urteil des Oberlandesgerichts Celle in dem bekannten Donaritprozeß¹⁰⁴⁾ der Dynamit A.-G. vormals Alfr. Nobel & Co., Hamburg. Hierin wurde unzweideutig zum Ausdruck gebracht, daß nur solche Sprengstoffe als Nitroglycerinsprengstoffe zu bezeichnen sind, die einen hohen Prozentsatz an Nitroglycerin aufweisen bzw. die als einen wesentlichen Bestandteil Nitroglycerin enthalten.

Von sonstigen grundlegenden Beschlüssen möge nur noch der Abänderungsvorschlag¹⁰⁵⁾ der „Commission des substances explosives“ Erwähnung finden, wonach die bisher üblichen Grisoutine formeln durch neue einheitliche Typen ersetzt werden sollen.

Von den vielfach angepriesenen Ersatzmitteln des Nitroglycerins hat sich besonders das Dinitrochlorhydrin gut eingeführt; das Interesse, das für diesen Körper besteht, kommt am besten zum Ausdruck in den verschiedenen neueren Patenten, die sich mit dem Dinitrochlorhydrin oder seinem Ausgangsmaterial, dem Monochlorhydrin, befassen. Die Sprengstoffwerke R. Nahnsen & Co.¹⁰⁶⁾ ließen sich ein Verfahren zur Gewinnung von Monochlorhydrin aus Glycerin schützen, das darin besteht, daß Glycerin im Vakuum bei einer über 100° liegenden Temperatur mit Salzsäuregas gesättigt und unter Ersatz des verbrauchten Glycerins einem kontinuierlichen Destillationsprozeß unterworfen wird. Eine noch bessere Ausnutzung des Salzsäuregases, sowie schnellere und vollkommenere Umsetzung wird erreicht, wenn man entsprechend einer Neuanmeldung derselben Firma¹⁰⁷⁾ die Komponenten beide in gasförmigem Zustand zusammenführen.

vom 15./7. 1909 ab geschützt wurde. Das Patent deckt allerdings nur solche Verbindungen, die mindestens 3 Nitrogruppen im Benzolkern enthalten (also Trinitrotoluol!).

¹⁰⁰⁾ Moniteur Scient. **57**, 856, S. 217–231 (1913). Angew. Chem. **26**, II, 481. Deutsch von Dr. Pleuß: Z. Schieß- u. Sprengw. **9**, 9–11, 30–31, 48–52 (1914).

¹⁰¹⁾ Engl. Pat. 22 311 vom 10./10. 1911; Chem.-Ztg. **37**, 193 (1913).

¹⁰²⁾ Schweiz. Pat. 57 306 vom 27./9. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 159 (1913).

¹⁰³⁾ Österr. Anm. 2340 vom 16./3. 1912; Chem.-Ztg. **37**, 505 (1913).

¹⁰⁴⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 217–218 (1913).

¹⁰⁵⁾ Dautrich, „Über die Vereinheitlichung der Zusammensetzung der Grisoutine.“ Mem. Poudr. Salp. **16**, 217–218 (1913); Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 234 (1913).

¹⁰⁶⁾ D. R. P. 254 709 vom 12./2. 1911; Angew. Chem. **26**, II, 30 (1913).

¹⁰⁷⁾ D. R. P.-Anm. S. 37 853 vom 18./12. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 726 (1913); Ausbeute: 100% des angewandten Glycerins, als farbloses Produkt von 98–99%.

mit dem Zustande aufeinander einwirken läßt. Chlorhydrine werden nach H. v. Wacker¹⁰⁸⁾ auch erhalten, wenn man die bei der Petroleumdestillation abfallenden, olefinreichen, flüssigen Fraktionen (Gasnaphtha mit 40% Oleinen) mit Alkalicarbonat-Alkalihypochloritlösungen behandelt.

R. Wegscheider und Frz. Zmerzlikar¹⁰⁹⁾ konnten die beiden Diacetine ($\alpha\gamma$ und $\alpha\beta$) herstellen und ihre Konstitution ermitteln. Außerdem gewannen sie noch das Aceto- und Diacetomonochlorhydrin, sowie das α - und β -Acetodichlorhydrin. Praktische Verwendung erfuhren die Nitroacetine, allein, oder in Verbindung mit Nitroforminen, zur Darstellung hornartiger oder plastischer, ungefrierbarer Sprengstoffe nach dem Patente von Vezio Vender¹¹⁰⁾.

Mit der Synthese von Nitroglycerinersatzmitteln befaßte sich ferner E. Jolicard¹¹¹⁾, dem die Erzeugung von Glykoldinitrat und Äthylenglykol nach einem praktisch ausnutzbaren Verfahren gelang. Technisch verwendet wurde Dinitroglykol in einem Gelatinedynamit der „Soc. anonyme d' Explosifs et de produits chimiques“¹¹²⁾ von nachstehender Zusammensetzung: 66,4 Tl. Nitroglycerin, 16,6 Tl. Dinitroglykol, 5,0 Tl. Kollodiumwolle, 10 Tl. Kalisalpeter und 2 Tl. Cellulose.

V. Rauchlose Pulver.

Soweit sich aus der Tagespresse ersehen läßt, hat die begreifliche Bestürzung, welche anfangs die französische öffentliche Meinung in der leidigen Pulverfrage beherrschte, ruhigeren Erwägungen Platz gemacht; die große Produktivität an Veröffentlichungen über das ebenso beliebte, wie gefürchtete Thema hat merklich nachgelassen. Immerhin zeigt aber eine Reihe von Arbeiten gerade aus französischer Feder, welches Interesse für die Aufklärung der gemachten Fehler und Verbesserung der seitherigen Methoden auch jetzt noch besteht. Das Referat des Senators Bénazet¹¹³⁾ fürs Parlament über die Pulverfrage ist nunmehr den Lesern deutscher Zunge in einer gekürzten, aber alles Wesentliche enthaltenden Bearbeitung zugänglich geworden. Hervorgehoben sei daraus besonders die Anerkennung der Überlegenheit des Diphenylamins als Stabilisator, sowie die freimütig zugegebene Tatsache, daß Rivalitäten der einzelnen Schulen und Behörden einen guten Teil der Schuld für die verspätete Einführung dieses anderwärts längst verwandten Stabilisators tragen. Über die diesbezüglichen französischen Versuche und über die verschiedenen Reaktionsprodukte des Diphenylamins mit der Schießwolle bzw. ihren Abspaltungsprodukten gibt eine Arbeit M. G. Bergers¹¹⁴⁾ eingehende Auskunft. Aus einem Artikel D. Florentins¹¹⁵⁾ über das gleiche Thema erfährt man Genaueres über die Reinheitsforderungen, die an die verwandten Rohstoffe gestellt werden, über ihre Verarbeitung zu Schießwolle und zu rauchlosen Pulvern. Über die Fabrikation der letzteren, auch in den übrigen Kulturstaaten, gewährt eine lesenswerte, ver-

¹⁰⁸⁾ Anm. W. 38 584 vom 14./10. 1910. Patentschr. Sammlung der Chem. Z. Nr. 3220. D. R. P. 267 205 vom 15./10. 1910 ab; Angew. Chem. **26**, II, 726 (1913). Vgl. ferner: H. Strauß, Verfahren zur Herstellung von primären Monochlorverbindungen der höheren Kohlenwasserstoffe des Erdöls, Braunkohlenteeröls usw. durch Behandeln der Kohlenwasserstoffe in Dampfform mit Chlor, D. R. P. 267 204 vom 24./4. 1912 ab; Angew. Chem. **26**, II, 726 (1913).

¹⁰⁹⁾ „Über Diacetine und andere Glycerinabkömmlinge.“ Sitzung der Akademie der Wissenschaften, Wien 2./5. 1913; Chem.-Ztg. **37**, 739 (1913).

¹¹⁰⁾ Amer. Pat. 1 029 519 vom 11./6. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 16 (1913).

¹¹¹⁾ Franz. Pat. 456 456 vom 18./6. 1912; Chem.-Ztg. **37**, Rep. 40 (1913).

¹¹²⁾ Da utrich e, Mem. Poudr. Salp. **16**, 214—215; Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 234 (1913).

¹¹³⁾ Mitteil. a. d. Gebiete d. Seew. **41**, 570—596 (1913).

¹¹⁴⁾ Bll. Soc. Chim. 1912, Nr. 12, S. 1—25; Angew. Chem. **26**, II, 269 (1913).

¹¹⁵⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 6—8, 30—32 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 268—269 (1913).

gleichende Abhandlung von A. Buisson-Delpy¹¹⁶⁾ ein gutes Bild. Der Geschichte, Herstellung, Wirkungsweise und Prüfung der modernen Kriegspulver ist ferner eine Arbeit Ziegler's¹¹⁷⁾ gewidmet, in welcher das Wissenswerteste über diesen interessanten Gegenstand im Zusammenhange zur Sprache kommt. Zwar nicht in erster Linie für den Fachmann bestimmt, wird sie auch diesem manche Anregung geben und manches Vergessene auffrischen helfen.

Einen Beitrag zur Lösung der alten Streitfrage, ob den Nitrocellulose- oder den Nitroglycerinpulvern der Vorzug zu geben sei, lieferte A. Buisson¹¹⁸⁾, der die Vor- und Nachteile dieser beiden Typen einander gegenüberstellte. Er kann den Nitroglycerinpulvern die ballistische Überlegenheit — als angeblich einzigen Vorteil — nicht aberkennen, hält aber die Nitrocellulosepulver wegen ihrer chemischen Stabilität, günstigeren Wirkung auf das Laufinnere und großen Regelmäßigkeit den erstgenannten weit überlegen.

Mit der Herstellung, Stabilisierung oder Verbesserung rauchloser Pulver befassen sich verschiedene neuere Patente. An erster Stelle verdient hier Erwähnung ein Verfahren von W. Eberlein¹¹⁹⁾, wonach der Pulvermasse während der Gelatinierung Nitrokohlenwasserstoffe (Mono-, Di-, Trinitrobenzol oder Mono-, Di-, Trinitrotoluol) zugesetzt werden, die nach der Fertigstellung ganz oder teilweise wieder herausgelöst werden. Hohe Porosität, große Festigkeit und gute Lagerbeständigkeit sind Hauptmerkmale der auf diese Weise erhältlichen Produkte. Von demselben Erfinder stammt auch ein weiteres, kürzlich patentiertes Verfahren¹²⁰⁾ zur Fertigung eines mit steigender Geschwindigkeit abbrennenden Pulvers für Gewehre, Geschütze u. dgl. Auf das bekannte Claënsche¹²¹⁾ Verfahren zur Fabrikation rauchschwacher Nitrocellulose-Nitroglycerinpulver mit weniger als 30% Nitroglyceringehalt und bis zu 5% Natriumammonoxalat, sowie auf das Verfahren zur Herstellung von rauchschwachen Röhrenpulvern (Pressen mit 150—700 Atmosphären Druck bei 85—95°) wurde jetzt auch in Deutschland Patentschutz erteilt¹²²⁾. Als zweckmäßige Mischungen werden angegeben: 25 kg Nitroglycerin, 74 kg Nitrocellulose, 1 kg Ammon-doppelsalz bzw. beim Röhrenpulver: 23 Tl. Nitroglycerin, 77 Tl. Nitrocellulose oder 24 Tl. Nitroglycerin, 69 Tl. Nitrocellulose und 7 Tl. Äthylmethyldiphenylbarnstoff als Stabilisator. F. L. Nathan, W. Rintoul und F. Baker¹²³⁾ empfehlen zur Stabilisierung von Sprengstoffen, die Nitroglycerin und Nitrocellulose (Nitromannit, Nitrostärke u. dgl.) enthalten, substituierte Carbaminsäureester, Harnstoffderivate oder Anilide. Um die Flammen- und Rauchbildung von Nitrocellulose-Nitroglycerinsprengstoffen möglichst zu unterdrücken, verwenden D. D. Robertson und M. Wollenweber¹²⁴⁾ 20%ige Kaliumtartratlösungen, mit denen die vorher durch Tauchen in Campherlösung wasserdicht gemachten Körnchen überzogen werden. Das Verfahren

¹¹⁶⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 286—288, 307—309, 330—332, 352—354 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 664 (1913).

¹¹⁷⁾ Kriegstechn. Z. **16**, 145—154, 199—205, 272—281 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 664 (1913). In Buchform bei E. S. Mittler, Berlin.

¹¹⁸⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 368—370, 393—394 (1913); Angew. Chem. **27**, II, 98 (1914).

¹¹⁹⁾ D. R. P. 260 604 vom 12./2. 1911; Chem. Industr. **36**, 390 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 448 (1913); Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 236 (1913).

¹²⁰⁾ D. R. P. 263 577 vom 22./10. 1911; Angew. Chem. **26**, II, 573 (1913) bzw. **25**, 2618 (1912).

¹²¹⁾ Fortschrittsbericht für 1912, Fußnote 68 und 69; D. R. P. 255 903 vom 27./5. 1911 und 256 572 vom 20./3. 1910; Angew. Chem. **26**, II, 213 (1913).

¹²²⁾ Vgl. auch V. St. A.-Pat. 1 063 469 vom 3./6. 1913 von F. A. Ritschke; Chem.-Ztg. **37**, Rep. 399 (1913).

¹²³⁾ Engl. Pat. 12 743/1912, 12 745/1912, 12 746/1912 vom 30./5. 1912; Chem.-Ztg. **37**, Rep. 614 (1913).

¹²⁴⁾ Engl. Pat. 10 062 vom 27./4. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 476—477 (1913); Chem.-Ztg. **37**, Rep. 522 (1913).

soll sich besonders bewährt haben bei Mischungen aus 5—35% Nitroglycerin, 65—95% Nitrocellulose und 0,1—1% Diphenylamin.

Für die Wiedergewinnung der in der Luft bzw. einem Luftstrom enthaltenen Alkohol und Ätherdämpfe arbeitete Th. Chandelon¹²⁵⁾ ein Verfahren aus, das sich auf das starke Absorptionsvermögen von Chlor-, Brom oder Nitroderivaten aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe für solche Dämpfe gründet.

VI. Aromatische Nitrokörper.

Einige neuere Beobachtungen lehren, daß selbst das Trinitrotoluol, welches als handhabungs- und schußsicherer Sprengstoff par excellence gilt, nur unter bestimmten Voraussetzungen den Anspruch auf absolute Sicherheit erheben darf. Jedenfalls steht es in hochgepreßtem Zustande an Unempfindlichkeit erheblich hinter der altbewährten, nassen Schießwolle zurück, die nach den Detonationsübertragungsversuchen von R. v. Schreiter¹²⁶⁾ nur halb so empfindlich ist wie das Trinitrotoluol. Schon bei der Herstellung kann letzteres seinen Sprengstoffcharakter in unliebsamer, nicht vorauszusehender Weise in Erinnerung bringen, wie die letzjährige folgenschwere Explosion von 100 kg Trinitrotoluol¹²⁷⁾, die in Fässern in einem Waschhause standen, bestätigt. Dem uneingeschränkten Lobe, das ihm gegenüber der nassen Schießwolle in der Zeitschrift *Arms and Explosives*¹²⁸⁾ gespendet wird, dürfte daher nur mit gewissen Vorbehalten zugestimmt werden können, trotz der „ungeahnten Erfolge“, die es nach den Ausführungen von Molinari und Quartieri¹²⁹⁾ auch errungen haben mag.

Von sonstigen dreifach nitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen ist noch zu erwähnen das 2, 4, 6-Trinitro-3-aminophenetol bzw. Trinitroaminonanisol von Flürsheim¹³⁰⁾, das sowohl allein, als auch in Verbindung mit bekannten anderen Brisanzstoffen zu sprengkräftigen Ladungen benutzt werden soll; ferner das Trinitrochlorbenzol (F. 83°), das von Burkhardt¹³¹⁾ als Füllung für detonierende Zündschnüre empfohlen wurde. Besonders in Verbindung mit Tetranitroäthylanilin (F. 95—96°) liefert es leicht schmelzbare Füllungen, deren Detonationsgeschwindigkeit ungefähr derjenigen des Trinitrobenzols gleichkommt.

R. Wolffenstein und O. Böters¹³²⁾ machten die bemerkenswerte Beobachtung, daß es möglich ist, Nitrophenole (z. B. Pikrinsäure) direkt aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen in einer Operation, ohne vorhergehende spezielle Darstellung der zugrunde liegenden Phenole, zu gewinnen, wenn man verdünnte Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilber als Katalysator auf die entsprechenden Kohlenwasserstoffe einwirken läßt. Während ohne Quecksilber die Salpetersäure direkt nitrierend wirkt (— Nitrobenzol- bzw. Nitrobenzoësäure —), erfolgt bei Gegenwart von Quecksilber zunächst eine Oxydation und

¹²⁵⁾ D. R. P. 254 913 vom 22./2. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 175 (1913).

¹²⁶⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 318 (1913).

¹²⁷⁾ Bericht über die Tätigkeit der technischen Aufsichtsbeamten der Ber.-Genossensch. der Chem. Indstr. im Jahre 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 359 (1913); und Jahresbericht der deutschen Regierungs- und Gewerberäte 1912, 242; Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 299 bis 300 (1913).

¹²⁸⁾ Nr. 249, S. 85; Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, Ref. 272 (1913).

¹²⁹⁾ Vgl. Fußnote 2, Trinitrotoluol, seine historische Entwicklung und seine sprengtechnischen Eigenschaften. Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 405—407 u. 432—435 (1913); Chem. Indstr. **36**, 733 (1913).

¹³⁰⁾ Engl. Pat. 18 777 vom 11./7. 1912; Chem.-Ztg. **37**, Rep. 126 (1913).

¹³¹⁾ Amer. Pat. 1 049 665 u. 1 049 666 vom 7./1. 1913; Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 198 (1913).

¹³²⁾ Ber. **46**, 586—589 (1913). „Über die katalytische Wirkung des Quecksilbers bei Nitrierungen.“

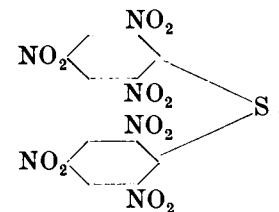
hierauf die Nitrierung (— Dinitrophenol, Pikrinsäure bzw. 2, 4, 6-Trinitro-3-oxybenzoësäure¹³³⁾).

Außer dem oben besprochenen Tetranitroäthylanilin eignet sich besonders auch das Tetranitranilin für kräftig wirkende Detonationszündschnürfüllungen. Über seine sonstige sprengtechnische Verwendbarkeit, seine Herstellungsart und Eigenschaften erschien im verflossenen Berichtsjahre eine zusammenhängende Darstellung von Flürsheim selbst¹³⁴⁾. Die direkte Verwendung des Tetranitranilins als Torpedo- und Minenladung dürfte, entgegen der Ansicht des Erfinders, an der allzu hohen Empfindlichkeit dieses Brisanzstoffes scheitern.

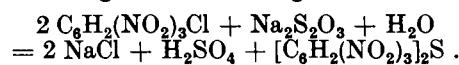
Eine erstmalige zusammenfassende Mitteilung erschien auch über die fabrikmäßige Darstellung des Hexanitrodiphenylamins¹³⁵⁾, das zweckmäßig im Großen nach dem inzwischen verfallenen Patente der Fabrik Greisheim-Elektron¹³⁶⁾ hergestellt wird.

Die nach dem bekannten, sprengtechnisch so günstigen Verhalten des Hexanitrodiphenylamins zu erwartenden, gerade in den 6fach nitrierten Diphenylaminderivaten aufgehäuften, latenten Naturkräfte scheinen die Carbonit A.-G. angelockt zu haben, den Vertretern dieser Körperklasse ihre besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, wie eine Reihe von entsprechenden Anmeldungen und Patenten dieser Firma beweist.

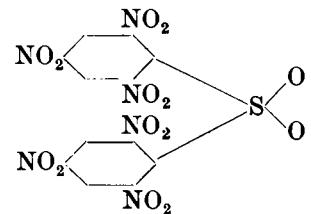
Zunächst ist es das Hexanitrodiphenylsulfid



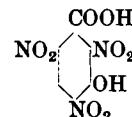
dessen Darstellung¹³⁷⁾ und Verwendung¹³⁸⁾ als Sprengstoff durch Patente geschützt wurde. Man erhält es in 90%iger Ausbeute durch Kochen von 2 Mol. 1 Cl-, 2, 4, 6-Trinitrobenzol mit 1 Mol. Thiosulfat in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart von säurebindendem Magnesiumcarbonat, entsprechend nachfolgender Gleichung:



Durch Behandeln des Sulfids mit geeigneten Oxydationsmitteln in salpetersaurer Suspension gelangte sodann die Erfinderin zu dem Hexanitrosulfobenzid¹³⁹⁾



¹³³⁾ R. Wolffenstein und W. Paar, „Über Nitrierung der Benzoësäure in Gegenwart von Quecksilber.“ Ber. **46**, 589—599 (1913). 2, 4, 6-Trinitro-3-oxybenzoësäure



zerfällt beim Erhitzen in Pikrinsäure + CO2.

¹³⁴⁾ „Tetranitranilin als Explosivstoff.“ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 185—188 (1913). Angew. Chem. **26**, II, 447 (1913).

¹³⁵⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. **8**, 205—206 u. 251 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 447—448 (1913).

¹³⁶⁾ D. R. P. 86 295 vom 12./4. 1895. Angew. Chem. **9**, 272 (1896).

¹³⁷⁾ Anm. S. 37 052 vom 27./8. 1912; engl. Pat. 18 353 vom 12./8. 1913.

¹³⁸⁾ Anm. S. 37 051 vom 27./8. 1912; S. 39 567 vom 6./7. 1913; belg. Pat. 258 688; engl. Pat. 18 354 vom 12./8. 1913 von Carl Hartmann, Schlebusch.

¹³⁹⁾ Anm. S. 37 505 vom 28./10. 1912; S. 38 176 v. 1. 2. 1913; S. 39 061 vom 15./12. 1913. D. R. P. 269 826 vom 29./10. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 167 (1914).

das als Sprengstoff ebenfalls lagerbeständig und gefahrlos bei seiner Herstellung, Verarbeitung und Handhabung sein soll. Endlich wurde noch der einfachste Vertreter dieser Klasse, das Hexanitrodiphenyl¹⁴⁰⁾ von der Carbonit A.-G. für die Herstellung von Sprengstoffen zum Patent angemeldet. Sämtliche vorbenannten Hexanitroderivate sollen sowohl allein, als auch in Verbindung mit andern Nitrokörpern für die verschiedenartigen Zwecke der Sprengtechnik verwertbar sein. Ihre auffallende Ähnlichkeit mit dem Hexanitrodiphenylamin, von dem sie sich nur durch das die Brücke zwischen den beiden 3fach nitrierten Benzolresten bildende Mittelglied unterscheiden, läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß sie keine sprengtechnisch wesentlich höheren Leistungen aufweisen werden, wie das Aminderivat selbst.

VII. Sicherheitssprengstoffe.

Für die Bewertung des Begriffes „Sicherheitssprengstoff“ von Wichtigkeit ist die oberlandesgerichtliche Feststellung in dem bereits erwähnten Donaritprozeß¹⁰⁴⁾, daß unter Sicherheitssprengstoffen nicht nur kohlenstaub- und schlagwettersichere, sondern auch handhabungssichere Sprengstoffe zu verstehen sind. Trotzdem ist der Begriff der Sicherheit solcher Stoffe bekanntlich noch recht dehnbar, die richtige Auswahl des geeigneten Typs darum von doppelter Wichtigkeit, sowohl vom sicherheitstechnischen wie ökonomischen Standpunkte aus. Auf die Anwendung ungeeigneter Sprengstoffe als häufigsten Grund von Energieverlusten und ungeeigneten Sprengergebnissen wurde erneut von O. Snelling¹⁴¹⁾ hingewiesen; angefügt ist eine praktische Tabelle über die Härtgrade der einzelnen Materialien und über die in den einzelnen Fällen anzuwendenden Explosivstoffe. Das nämliche Thema behandelten auch C. Hall und S. P. Howell¹⁴²⁾, deren Arbeiten sich mit der „Auswahl der Sprengstoffe für Ingenieur- und Bergbau“ befaßten. Ähnlichen Zwecken wie die vorstehende Abhandlung dient auch die in „Coal Mines Act. Statutory Rules and Orders, 359 (1913)“¹⁴³⁾ wiedergegebene Tabelle der nach dem neuesten Test in England für Kohlenbergwerke zugelassenen Sprengstoffe. Da eine systematische Einteilung der Sprengstoffe nach dem Grade ihrer Sicherheit leider noch nicht besteht, ist die Einteilung der Tabelle, wie Vivian B. Lewes¹⁴⁴⁾ in einem Vortrage darlegte, auf Grund der von Watteyne (1903) eingeführten, allzusehr von den Schußbedingungen abhängigen Grenzladung getroffen, die nur ein Bild der relativen Gefahren gibt. Im allgemeinen näherte man sich im Gegensatz zu früher in den Bedingungen merklich mehr den auf dem Festlande üblichen Versuchsanordnungen!

Bevor wir des weiteren auf die auch in diesem Jahre reichhaltige Musterauswahl in den einzelnen typischen Klassen eingehen, mögen kurz die neueren Vorschläge für die Verwendung mannigfaltiger Kohlenstoffträger bzw. Gelatinierungsmittel vorweggenommen werden, deren Verarbeitung an keinen bestimmten Typ geknüpft ist. Den Reigen eröffnen die sogenannten flüssigen Nitrotoluole mit nicht weniger als 4 Anmeldungen. Die Soc. Universelle d'Explosifs, Paris¹⁴⁵⁾, gelatiniert 21—24 Tl. flüssiges Trinitrotoluol bei 40—50° allmählich mit 1—2 Tl. feuchter Kollodiumwolle (10—20% H₂O), fügt nach 1/2 Stunde zu

¹⁴⁰⁾ Anm. S. 38 674 vom 1./4. 1913.

¹⁴¹⁾ Vor der Engineer's Society of Western Pennsylvania. Prometheus 24, 187 (1913).

¹⁴²⁾ Bur. of Mines, Bll. 48, 1—50 (1913); Angew. Chem. 26, II, 611 (1913).

¹⁴³⁾ Herausgegeben vom Home Office im Mai 1912, gültig vom 31./3. 1913 ab. J. Soc. Chem. Ind. 32, 551 (1913). Eine übersichtliche Zusammenstellung der von der französischen Pulvermonopolverwaltung hergestellten Sicherheitssprengstoffe enthielt das Journ. offic. de la Republ. française vom 15./10. 1912.

¹⁴⁴⁾ Vor der Society of Arts, London 2./4. 1913; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 245—248 und 267—269 (1913).

¹⁴⁵⁾ Schweiz. Pat. 57 773 vom 9./9. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 198 (1913).

22—25 Tl. der erhaltenen Gelatine bei der gleichen Temperatur 78—75 Tl. Kaliumchlorat (Nitrate oder Perchlorate) und erhält auf diese Weise plastische, unzersetzbare und ungefrierbare Sicherheitssprengstoffe. Einen ebenfalls ungefrierbaren, dem Dynamit gleichwertigen Sprengstoff erzielt S. A. G. Nauckhoff¹⁴⁶⁾ durch Zusatz von Sauerstoffträgern zu einer aus flüssigem Handels-Tri- oder Dinitrotoluol und Nitrocellulose hergestellten Gelatine [31% Gelatine (aus 4% Nitrocellulose + 96% flüssigem Trinitrotoluol) 43% Ammonperchlorat und 26% Natriumnitrat]. Der neue Sprengstoff soll wegen seiner nur schwach splitternden Wirkung vor allem für lockeres Gestein geeignet sein. Adde¹⁴⁷⁾ bedient sich zur Darstellung kräftiger, plastischer Gemische, die selbst bei 20° noch ungefrierbar sind, der flüssigen Nitroverbindungen, die bei der Nitrierung von Mono-, Di- oder Trinitroxolen, -cumolen und Benzolen abfallen; z. B.: 20% flüssiges Di- oder Trinitroxol, 5% Nitroglycerin, 1% Schießwolle, 40% Ammonperchlorat, 32% Ammonnitrat und 2% Ferrosilicium. Oscar Binger Carlson¹⁴⁸⁾ erhitzt längere Zeit gewöhnliches Harz mit organischen Nitroverbindungen z. B. Dinitrotoluol bei 40°, mischt das erhaltene Produkt mit geeigneten Sauerstoffträgern und gelangt so zu wasserunempfindlichen Sprengstoffen von angeblich hoher Energie und genügender Plastizität.

Auf der Basis der Pikrinsäure sind die Sprengstoffe aufgebaut, welche R. Kolowratnik¹⁴⁹⁾ patentierte. Man läßt entweder eine Lösung von Pikrinsäure in Wasser, Ölen, Soda u. dgl. von einem Gemisch passender Kohlen- und Sauerstoffträger absorbieren, oder man löst die Pikrinsäure direkt in der wässerigen Lösung des Sauerstoffträgers, um das Ganze schließlich durch Kohlenstoffträger aufsaugen zu lassen.

Phenolartige Abkömlinge liegen auch den bei 64° schmelzenden Nitroprodukten zugrunde, die E. Raynaud¹⁵⁰⁾ durch Nitrieren des komplexen Gemisches „Lysol“ (0,886) erhält; sie sollen zur Herstellung plastischer Sprengstoffe verwendungsfähig sein. Nitriert man die neutralen bei 200—350° siedenden Rückstände der Carbolssäure- und Naphthalinfabrikation mit verdünnter Salpetersäure, so gelangt man zu dem Präparat „Nitrol“¹⁵¹⁾, das von Silberrad¹⁵²⁾ zu Chlorat- oder Nitratsprengstoffen verarbeitet wird. Nitriert man einem Vorschlage A. S. Flexers¹⁵³⁾ folgend, an Stelle der oben genannten Kohlenteerfraktionen Holztee, der zweckmäßig vorher mit destilliertem Leuchtpetroleum vermengt wird (6 : 40), bei mäßiger Wärme mit konz. Salpetersäure, so erhält man gleichfalls brauchbare Nitrokörpergemische.

¹⁴⁶⁾ Amer. Pat. 1 058 891 vom 15./4. 1913 bzw. 1 061 774 vom 13./5. 1913; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 276 (1913).

¹⁴⁷⁾ Engl. Pat. 13 373 vom 6./6. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 317 (1913).

¹⁴⁸⁾ Amer. Pat. 1 038 847 vom 17./9. 1912 bzw. 1 043 042 vom 29./10. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 101 u. 179 (1913). Beispiele: 1 kg Nitrokörper + 3,5 kg Ammonperchlorat, oder 2 kg Nitrokörper + 6,3 kg Ammonperchlorat.

¹⁴⁹⁾ Franz. Pat. 452 554 vom 26./11. 1912; Chem. Ztg. 37, Rep. 450 (1913). Beispiele: 45 Pikrinsäure, 40 Natriumnitrat, 9 Holzmehl, 6 Lignite; oder 45 Pikrinsäure, 12 Nitronaphthalin, 28 Natriumnitrat, 6 Holzmehl, 3 Getreidemehl, 6 Kohle.

¹⁵⁰⁾ Franz. Pat. 449 758 vom 7./9. 1912; Chem. Ztg. 37, Rep. 233 (1913).

¹⁵¹⁾ Engl. Pat. 13 861 vom 10./6. 1911; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 117 (1913).

¹⁵²⁾ Engl. Pat. 13 860 vom 10./9. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 117 (1913). Beispiele: 15—25 Nitrol, 50—85 Sauerstoffträger, 0—5 lösln. Nitrocellulose, 0,1—1 Campher und 0—5 Holzmehl; ferner 85 Nitroglycerin, 10 Nitrocellulose, 5 Nitrol.

¹⁵³⁾ Österr. Pat.-Anm. 6013 vom 13./7. 1912; Chem.-Ztg. 37, Rep. 114 (1913); Österr. Pat. 59 185 vom 15./12. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 117 (1913). Charitschko zeigte neuerdings, daß bei der Nitrierung von Masut mit Salpetersäure 1,5, und den aus Masut erhältlichen Ölfraktionen vorwiegend Nitrosäuren sich bilden, die den Polynaphthensäuren sehr nahe stehen, schwach sauren, Charakter und sirupartige Beschaffenheit besitzen. Chem.-Ztg. 37, 817, 869 (1913).

Ammonsalpetersprengstoffe. Von Dautrich¹⁵⁴⁾ wurde der Sprengstoff Titanit einer Prüfung unterzogen und festgestellt, daß er hinsichtlich seiner Sprengkraft und seiner Herstellungskosten dem „Favier“-Typ gleichwertig, hinsichtlich seiner (— vielleicht allzu guten! —) Initiierfähigkeit sogar vorzuziehen ist. Die geringe Initiierfähigkeit von Sprengstoffen des vorerwähnten Faviertyps — und auch der Cheddite — soll übrigens dadurch wesentlich verbessерungsfähig sein, daß man diese Stoffe nach dem Verfahren von D. E. Charles Corbin¹⁵⁵⁾ in einer Granuliertrommel mit einer dünnen Schicht entflammbarer Stoffe (Schwarzpulver u. dgl.) überzieht.

Eine sichere Detonationsfähigkeit soll auch die an Stelle der bekannten Ammonnitratsprengstoffe empfohlenen nicht hygroskopischen, wettersicheren Nitratsprengstoffe von Louis G. M. Adinau¹⁵⁶⁾ auszeichnen. Bewährt haben sich besonders 2 Typen: 70,71% Bariumnitrat + 29,29% Trinitrotoluol und die sehr empfindliche Mischung 69,30% Bariumnitrat + 28,70% Trinitrotoluol + 2% Bleichromat.

Die Dynamit A.-G., Hamburg¹⁵⁷⁾, stellte fest, daß Aluminiumsilicid in hervorragendem Maße befähigt ist, die Handhabungssicherheit und Sprengkraft gerade der ammonnitrathaltigen Sprengstoffe günstig zu beeinflussen. Mischungen wie: 85 Ammonsalpeter + 15 Aluminiumsilicid oder 75 Ammonsalpeter + 10 Trinitrotoluol + 15 Aluminiumsilicid stehen an Sprengkraft hinter den Nitroglycerinsprengstoffen nicht zurück. Dieselbe Wirkung, wie die Dynamit A.-G., will R. Imperial¹⁵⁸⁾ erreichen durch Zusatz von Wolfram-pulver zu den bekannten, Aluminium und Silicium enthaltenden Typen.

N. Ceipek¹⁵⁹⁾ sucht die Sicherheit und Stabilität von Ammonnitrat und Kohlenstoffträger enthaltenden Sprengstoffgemischen dadurch zu steigern, daß er als Kohlenstoffträger nitriertes Curcumaholz oder Gemische desselben mit carbonisiertem Sandelholz verwendet, z. B. 88% Ammonsalpeter, 1,05% carbonisiertes Curcuma, 0,95% carbonisiertes Sandelholz und 10% nitriertes Curcuma. Auch Mischungen wie: 88 Ammonnitrat + 6,25 Curcumakohle + 5,75 Sandelholzkohle oder 81 Ammonnitrat + 2,85 Curcumakohle + 2,65 Sandelholzkohle + 13,5 Trinitrotoluol sollen sich bewährt haben¹⁶⁰⁾.

Chloratsprengstoffe. Den früheren, ungünstigen Urteilen über Miedziant¹⁶¹⁾ (90% Chlorat + 10% Petroleum) schloß sich in einem jüngst veröffentlichten kleineren Aufsatz v. Schleinitz, Kriewald¹⁶²⁾, an, indem er insbesondere auch darauf hinwies, daß die Petroleumdurchtränkung ein viel ungleichmäßigeres Produkt liefert als die altbewährte Mischnmethode. Aus den Untersuchungen von

¹⁵⁴⁾ Mem. Poudr. Salp. 16, 212—214; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 234 (1913).

¹⁵⁵⁾ Amer. Pat. 1 041 745 vom 22./10. 1912; Schweiz. Pat. 59 167 vom 20./2. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 179 (1913); franz. Pat. 451 754 vom 19./2. 1912; Chem. Ztg. 37, Rep. 450 (1913).

¹⁵⁶⁾ Amer. Pat. 1 056 839 vom 18./3. 1913; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 276 (1913). Patentschr. Sammlung der Chem. Z. Nr. 3113.

¹⁵⁷⁾ Engl. Pat. 1177 vom 15./1. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 304 u. 317 (1913).

¹⁵⁸⁾ Amer. Pat. 1 054 777 vom 4./3. 1913; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 257 (1913).

¹⁵⁹⁾ Amer. Pat. 1 033 537 vom 23./7. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 16 (1913).

¹⁶⁰⁾ Während Mischungen aus 88% Ammonsalpeter + 12% Curcuma nur 900 ccm Ausbauchung gaben, lieferten Gemische aus 88% Ammonsalpeter + 6,25% Curcuma-, + 5,75% Sandelholzkohle Werte von 1220—1240 ccm.

¹⁶¹⁾ Woltersdorf und Ebeling, Glückauf 48, 895 u. 1528 (1912); Fortschrittsber. für 1912, Angew. Chem. 26, I, 145 ff. (1913).

¹⁶²⁾ Z. Oberschl. Berg- u. Hüttenm. Ver., Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 114 (1913); Glückauf 49, 306 (1913). Wegen seiner langen Schußflamme und des von ihm in beträchtlichen Mengen entwickelten Kohlenoxydgases kann M. jedenfalls nicht als „Sicherheitssprengstoff“ angesehen werden. Aus: „Moderne Sprengmittel und Sprengverfahren“, Sprengstoffe, Waffen u. Munition 8, 168 (1913).

Dautrich¹⁶³⁾ über „Minelite“ ist mitzuteilen, daß es sich bei dieser neuen Klasse um ganz ähnliche Gemische handelt, wie sie in dem Typ „O₄“ mit 90% KClO₃ und 10% Paraffin eingeführt sind.

Folgende Neuankündigungen bzw. Patente liegen in der Klasse der Chloratsprengstoffe vor: Sprengstoff von V. L. Bedier¹⁶⁴⁾, bestehend aus 736 Tl. KClO₃, 480 Tl. Rohrzucker, 320 Tl. Weizenmehl, 2 Tl. Chrysophansäure, 1 Tl. Curcuma, 130 Tl. Alkohol, 120 Tl. Wasser.

Ungefrierbares, billiges Sprengpulver von R. Ponnavay¹⁶⁵⁾ mit 45% KClO₃, 30% Zucker, 10% Mangansperoxyd, 7½% Holzkohle und 7½% Kohlenstaub.

Handhabungs- und stoßsichere, explosive Verbindung von Charles F. Dippe¹⁶⁶⁾, bei deren Herstellung 2 Tl. KClO₃ + 1 Tl. weißer, granulierter Zucker mit wenig Alkohol, der denaturiertes Petrolbenzin oder ähnliche flüchtige Kohlenwasserstoffe gelöst enthält, überbraust und dann in Patronen luftdicht abgeschlossen werden. Mit Zündschnur detonierbar, kommt sie an Wirkung 40%igem Dynamit etwa gleich.

Sprengstoff von v. F. O. Brien¹⁶⁷⁾, dessen Hauptmerkmal außer in der Verwendung von Alkalichlorat und Zucker in einem Aluminiumsilicat enthaltenden Aufsagemittel besteht, z. B. 60 KClO₃, 20 Zucker, 20 Ziegelmehl, Spur Eisencyanid. Statt Zucker kann auch Melasse (1 Tl. in Verbindung mit 2 Tl. KClO₃ und 2 Tl. Ziegelmehl) benutzt werden¹⁶⁸⁾. Eine weitere Abänderung besteht in der Verwendung feuchter Stärke statt des nicht ganz gefahrlos zu verarbeitenden Zuckers¹⁶⁹⁾.

Den Nitroglycerinsprengstoffen nur in ihren guten Eigenschaften gleichende Sprengstoffe von Harvey und Bostaph¹⁷⁰⁾ mit einem Gehalte von 37% Ammonperchlorat, 11% Dinitrobenzol, 43% Natronsalpeter, 8% Holzmehl und 1% Harz.

Auf die für die Chloratsprengstoffindustrie lehrreichen und beachtenswerten allgemeinen Untersuchungen von A. Junck¹⁷¹⁾ sei hiermit noch einmal besonders verwiesen; ebenso auf den darauf basierenden Erlass des Ministers für Handel und Gewerbe¹⁷²⁾.

VIII. Initialzündsätze. Spreng- und Zündkapseln.

„Für die Entwicklung der Sprengtechnik und -industrie war die Einführung der Sprengkapsel durch Nobel ein Schritt von ungeahnter Bedeutung“, dem wir nicht die anfänglich erstrebte Einführung der Nitroglycerinsprengstoffe verdanken, der, vielmehr „weit über das ursprüngliche Problem hinausgehend, erst die Verwendung an sich wenig sensibler Systeme ermöglichte“ und damit einer gewaltigen¹⁴⁾ Industrie die Wege ebnete. In meisterhafter Weise hat Will uns die Bedeutung der kleinen, unscheinbaren Sprengkapsel und ihrer durch sie vermittelten wichtigen Er-

¹⁶³⁾ Mem. Poudr. Salp. 16, 211—212 u. 224—229; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 233 (1913).

¹⁶⁴⁾ Engl. Pat. 24 763 vom 7./11. 1911; Chem.-Ztg. 37, Rep. 193 (1913).

¹⁶⁵⁾ Engl. Pat. 27 843 vom 3./12. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 397 (1913). Dem „Giant-Pulver Nr. II“ an Sprengkraft gleich.

¹⁶⁶⁾ Amer. Pat. 1 054 515 vom 25./2. 1913; Chem.-Ztg. 37, Rep. 257, 399 (1913).

¹⁶⁷⁾ Amer. Pat. 1 038 187 vom 10./9. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 101 (1913).

¹⁶⁸⁾ Amer. Pat. 1 038 188 vom 10./9. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 102 (1913).

¹⁶⁹⁾ Amer. Pat. 1 028 950 vom 11./6. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 16 (1913).

¹⁷⁰⁾ Amer. Pat. 1 038 275 vom 10./9. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 15 (1913).

¹⁷¹⁾ „Über die Verunreinigungen des Kaliumchlorats mit Kaliumbromat und die Gefahren einer etwaigen Selbstentzündung von Chloratsätzen, die aus einem solchen Material hergestellt sind.“ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 412—414 u. 430—432 (1913); Angew. Chem. 26, II, 239 (1913).

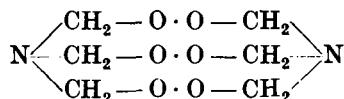
¹⁷²⁾ „Herstellung von Sprengstoffen und Feuerwerk“; Angew. Chem. 26, II, 270 (1913).

kenntnisse aufs neue vor Augen geführt. Seine Ausführungen beleuchten treffend die vielfältigen Beziehungen, die zwischen unserer gesamten chemischen Großindustrie und der zu so hoher Vollkommenheit ausgebildeten Initialzündungstechnik bestehen. Eine ausführlichere Literaturstudie über „die Initialzündungen der Sprengstofftechnik“ stammt aus der Feder Neitzels¹⁷³). Besonders eingehend wird die Kapselzündung, sowie die Zündung durch detonierende Zündschnüre und durch Influenz besprochen.

Aus G. Rosenbergs¹⁷⁴) Untersuchungen über „die Fulminate, ihre Darstellung und explosiven Eigenschaften in bezug auf die Spannungsreihe der Elemente“ sei hervorgehoben, daß zwischen den Bildungswärmen der verschiedenen Knallsalze und der Stellung des zugehörigen Elementes in der Spannungsreihe vollkommener Parallelismus besteht; daß ferner mit dem Adel der einzelnen Elemente auch die Wärme- und Schlagempfindlichkeit der entsprechenden Salze zunimmt.

Über die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Azide stellten L. Wöhler und Krupko¹⁷⁵) eine Reihe von Parallelversuchen an, aus denen hervorgeht, daß sich diese Körper im Sonnen- oder Quecksilberlicht unter Stickstoffentwicklung verfärbten. Besonders schnell zerstellt sich das Bleiazid¹⁷⁶), dessen Sensibilität gegen Schlag auch durch einen 30%igen Wassergehalt noch nicht herabgedrückt wird! Die theoretischen Bemerkungen der Vff. über die Methode der Sensibilitätsprüfung¹⁷⁷) seien den Sprengstofftechnikern besonders empfehlend in Erinnerung gebracht.

Verhältnismäßig reich ist in diesem Jahre das Angebot an neuen Präparaten für Initialzündsätze; sie sind zumeist der Klasse der Persalze oder Persäuren entnommen. Zunächst sei erwähnt das Hexamethylentriperoxydiamin



von C. v. Girsewald¹⁷⁸), das in guter Ausbeute gewonnen werden kann durch Einwirkung von konz. Wasserstoffsperoxydlösung auf Salze des Hexamethylentetramins mit organischen Säuren. Bei den bislang bekannten Verfahren¹⁷⁹) war an eine gewerblich bzw. sprengtechnisch verwertbare Anwendung des stark explosiven Körpers nicht zu denken. Es ist das erste organische schwermetallfreie Präparat, das sich

¹⁷³) Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 145—147, 167—172, 190—194, 209—214, 231—233 (1913); Angew. Chem. 26, II, 482 (1913).

¹⁷⁴) Sitzung der Karlsruher Chem. Gesellschaft vom 8./5. 1913; Chem.-Ztg. 37, 993 (1913).

¹⁷⁵) Ber. 46, 2045—2047 (1913); Angew. Chem. 26, II, 665 (1913).

¹⁷⁶) Daß dem Bleiazid gegenüber größte Vorsicht geboten ist, beweist auch der schwere Unglücksfall in der Dynamitfabrik Preßburg (Nobel A.-G.), in welcher ein Paket mit 300 Bleiazidkapseln (à 2 g) schon beim Öffnen detonierte. Mehrere Menschenleben fielen dem immer wieder als sicher angepriesenen Bleiazid zum Opfer. — Kurz vorher war in einem schlesischen Bergwerk ein Paket Sprengkapseln gleicher Provenienz (!) ebenfalls sofort beim Öffnen explodiert!! „Neues Wiener Journ.“ v. 10. III. 1914.

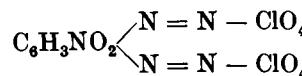
¹⁷⁷) Vgl. hierzu auch Angew. Chem. 24, 2093 (1911).

¹⁷⁸) D. R. P.-Anm. G. 37 502 vom 13./9. 1912; D. R. P. 263 459 vom 14./9. 1912; Angew. Chem. 26, II, 366 bzw. 573 (1913); Chem. Industr. 36, 558 (1913).

¹⁷⁹) Aus Diormalperoxydhydrat und Ammoniak; Ber. 18, 3344 (1885) oder aus Formaldehyd, Ammonsulfat und Wasserstoffsperoxyd; Ber. 33, 2486 (1913). Läßt man übrigens auf die Base Wasserstoffsperoxyd allein, ohne Gegenwart organischer Säuren, einwirken, so entsteht an Stelle des Peroxyds nur ein Additionsprodukt mit 15% aktivem Sauerstoff, das keine explosiven Eigenschaften besitzt und aus 1 Mol. Base + 1 Mol. H₂O₂ besteht. D. R. P. 264 111 vom 28./1. 1912; franz. Pat. 451 990 vom 17./12. 1912; engl. Pat. 29 373/1912 der Diamalt A.-G. München. Chem. Industr. 36, 618 (1913). Ferner: D. R. P. 267 816 vom 5./3. 1912. Patentschr. Sammlung der Chem. Z. Nr. 3497.

für Initialzündungen eignet¹⁸⁰). Ein anderes schwermetallfreies organisches Peroxyd, das Benzoylperoxyd (C₁₄H₁₄O₄), wird von A. Jacques und G. Wells¹⁸¹) für die Herstellung von Zündsatzmischungen empfohlen.

Zu den Initialzündsätzen von Edm. Herz¹⁸²) finden die perchlorsauren Diazoverbindungen einfach und mehrfach nitrierter aromatischer Kohlenwasserstoffe Verwendung. Die genannten Diazoperchlorate sind äußerst wohlfeil herzustellen, vollkommen schlagwettersicher und gut initiiertfähig. Die brisantesten und zugleich beständigsten Verbindungen dieser Art sind das Nitrodiazobenzolperchlorat C₆H₄NO₂N₂ClO₄ und das Nitrobisdiazobenzolperchlorat



Für die Darstellung analysenreiner, billiger Überchlorsäure, aus welcher durch Einwirkung von m-Nitranilin und darauffolgendes Diazotieren vorstehende Körper leicht in feinkristalliner Form erhältlich sind, gibt übrigens W. Hüttner¹⁸³) ein rationelles Verfahren an. Durch Mischen von Persulfonylcyanäure, Isodithiocyanäure oder Pseudoschwefelycyan (bzw. ihrer Salze) mit Kaliumchlorat oder Perchlorat erhielt R. Calvet¹⁸⁴) äußerst brisante, lagerbeständige, nicht hygrokopische und billige Zündsätze. Claeßen¹⁸⁵) fand, daß man die Initierfähigkeit und Expansionskraft von Zündsätzen bedeutend erhöhen kann durch die Verwendung von Nitropenterythrit, allein oder in Gemischen mit den üblichen Brisanzstoffen. Selbst schwer detonierbare Systeme wurden sicher zur Detonation gebracht.

Um die Zündbarkeit seiner bekannten, rostfreien Zündsätze¹⁸⁶) zu erhöhen, bedient sich W. Meyer¹⁸⁷) eines Zusatzes von Silicaten der Erdalkalien zu den üblichen Sätzen (z. B. 15% Bariumsilicat oder 10% Calciumsilicat).

Allgemeines Interesse dürfte auch eine fabrikationstechnische Neuerung der Westfäl-Anhalt. Sprengstoff A.-G.¹⁸⁸) erwecken: ihre Siebvorrichtung für gegen Reibung hochempfindliche Zünd- oder Knallsätze, die geeignet erscheint, den Gesamtbetrieb hygienisch einwandfreier zu gestalten und die Gefahren, welche das Sieben bekanntlich mit sich bringt, wesentlich zu verringern.

¹⁸⁰) D. R. P.-Anm. G. 37 758 vom 13./9. 1912; Angew. Chem. 27, II, 167 (1914).

¹⁸¹) Engl. Pat. 23 450 vom 14./10. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 397—398 (1913). Für Zündkapseln: 30 Bleithiosulfat, 33 Kaliumchlorat und 33 Peroxyd; für elektrische Zünder: 50 Knallquecksilber, 50 Peroxyd.

¹⁸²) D. R. P. 258 679 vom 27./4. 1911; Angew. Chem. 26, II, 367 (1913). Ausführliche Besprechung: Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 238—239 (1913).

¹⁸³) Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 277 (1913). In den Handel gebracht von der Bergbau-Gesellsch. Teutonia in Wustrow. Verfahren zum Reinigen von roher Überchlorsäure: Anm. 262 465 vom 3./11. 1912, Kl. 124. Angew. Chem. 26, II, 463 (1913).

¹⁸⁴) D. R. P. 263 231 vom 12./6. 1912; Angew. Chem. 26, II, 574 (1913); Chem. Industr. 36, 563 (1913). Am vorteilhaftesten zeigte sich die Verwendung von 1 Tl. Sulfoverbindung auf 2½—3 Tl. Chlorat. Wichtigste Vertreter der Klasse: Persulfonylcyanäure Kupfer (Blei) S₃C₂N₂Cu(Pb), Isodithiocyanäure Kupfer (Blei) S₃C₂N₂Cu(Pb), Pseudoschwefelycyan-Kupfer (Blei) (S₃C₃N₃)₂Cu(Pb); franz. Pat. 459 014 vom 24./5. 1913.

¹⁸⁵) D. R. P. 265 025 vom 8./12. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 397 (1913) und franz. Pat. 451 925 vom 14./12. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 275 (1913). 1 g Nitropenterythrit + 0,2 g Bleizid = 46 ccm (Bleiblock 10 × 10); 1 g Tetranitromethylanilin + 0,2 g Bleizid = 34—35 ccm (Bleiblock 10 × 10); 1 g Trinitrotoluol + 0,2 g Bleizid = 29—30 ccm (Bleiblock 10 × 10).

¹⁸⁶) Vgl. Fortschrittsber. für 1913, Fußnote 117 und 118.

¹⁸⁷) Franz. Pat. 435 049 vom 23./9. 1911; Zus.-Pat. 14 460 vom 7./9. 1912; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 159 (1913).

¹⁸⁸) D. R. P. 260 405 vom 22./10. 1912 ab; Angew. Chem. 26, II, 448 (1913).

IX. Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen; Gruben- und Sprengunfälle.

Zündung von Schlagwetter und Methangemischen. Ein Blick in die bergbauliche Explosionsstatistik der letzten 25 Jahre zeigt, daß die unmittelbaren Ursachen von Explosionen mit rund 70% auf den Gebrauch der „Sicherheitslampe“¹⁸⁹⁾ zurückzuführen sind. Weiter wurden speziell auf den preußischen Gruben¹⁹⁰⁾ in den letzten 10 Jahren nur rund 6% aller Unfälle durch die Schießarbeit und 3% durch Kohlenstaub- und Schlagwetterexplosionen verursacht. Eine eingehende Besprechung der letzteren, ihres Wesens, Auftretens und Eigenschaften unter verschiedenen Verhältnissen gab J. Recktenwald in einer längeren, lebenswerten Abhandlung¹⁹¹⁾.

Die Untersuchungen von Lemaire¹⁹²⁾ über das Verhalten von Sicherheitslampen bei hohen Temperaturen führten zu dem Ergebnis, daß Metalldrahtkörbe die Flamme erst bei 650° durchschlagen lassen. Die hinsichtlich der Zündung gefährlichsten Punkte lagen zwischen 7—8% Methangehalt. Nach Burrells¹⁹³⁾ Mitteilungen über Versuchsergebnisse und Erfahrungen des amerikanischen Grubenbaus sind Grubengasmische schon bei 5,5% Methangehalt explosionsfähig. Der Einfluß der Kohlensäure auf Explosionen werde zu sehr überschätzt. Die Frage der Sauerstoffreduktion zur Erschwerung der Explosionen sei noch nicht als gelöst zu betrachten.

John Hargers¹⁹⁴⁾ Abhandlung über „die Chemie in ihrer Anwendung auf die Kohlenbergwerke“ besagt, daß eine Grubenatmosphäre mit 2,5% Methan bei Kohlenstaubwesenheit ganz ungefährlich ist, daß sie aber, selbst bei Staubwesenheit, recht gefährlich werden kann, sobald schwere Kohlenwasserstoffe hinzutreten. Die Handhabung der Haldaneschen Apparatur zur exakten Bestimmung solcher entzündlichen Anteile ist genau beschrieben.

Die durch Einführung der Elektrizität in den Bergbau akut gewordene Frage nach der Zündfähigkeit von Schlagwettern durch elektrische Funkenbildung ist mehrfach bearbeitet worden. H. H. Clarks und L. E. Ilsleys¹⁹⁵⁾ in großem Maßstabe unternommenen Versuche und Querschnittsmessungen führten sie zu der Theorie, daß die Wahrscheinlichkeit der Entzündung eine Funktion des Fadenquerschnittes sei, während andere Autoren entweder die Hitze der glühenden Drähte oder den Unterbrechungsfunkens beim Zerreissen des Fadens bzw. Kurzschluß als Entzündungsursache annehmen. W. M. Thornton¹⁹⁶⁾ Versuche mit verschiedenen Stromarten zeigen, daß bei Gleichstrom — gleiche Spannung vorausgesetzt — die Entzündung vom Polmaterial

¹⁸⁹⁾ Die als Ersatz der „Sicherheitslampe“ von Obering, Färber, Dortmund, konstruierte elektrische, von der englischen Regierung preisgekrönte „Cage“-Lampe ist kurz beschrieben im „Metallarbeiter“ 428 (1912); Soz. Technik 12, 61 (1913). Über „die Verwendung tragbarer elektrischer Lampen im Bergwerksbetriebe, unter besonderer Berücksichtigung der modernsten Typen“ siehe auch: Vortrag von Schorr auf dem II. Intern. Kongr. für Rettungswesen und Unfallverhütung, Wien 1913; Soz. Techn. 13, 88—90 (1914).

¹⁹⁰⁾ Prof. Dr. Tübben, „Über die Gefahren des Bergbaus und ihre Bekämpfung“; Festrede, gehalten Jan. 1913 vor der Kgl. Bergakademie, Berlin; Angew. Chem. 26, III, 166—168 (1913).

¹⁹¹⁾ Z. Ver. Gas- u. Wasserfachm. Österr.-Ung. 53, 214—220 (1913); Angew. Chem. 27, II, 51—52 (1914). Ferner noch: „Sprengstoffe und Schießarbeit beim Steinkohlenbergbau“, Heft 142 (S. 1—28) der Sammlung Berg- u. Hüttenm. Abhandlungen, Kattowitz, Gebr. Böhm Verlag.

¹⁹²⁾ Ann. des Min. Belg. 18, 1 (1913); Dingl. Journ. 94, 551—552 (1913); Angew. Chem. 26, II, 665 (1913).

¹⁹³⁾ J. Ind. Eng. Chem. 5, 185—186 (1913); Angew. Chem. 26, II, 579 (1913); Soz. Techn. 12, 340 (1913).

¹⁹⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. 32, 460—462 (1913); Angew. Chem. 26, II, 633 (1913).

¹⁹⁵⁾ Bur. of Min. Bl. 52, 1—31 (1913); Angew. Chem. 26, II, 497 (1913).

¹⁹⁶⁾ J. of Gaslight 120, 295—296 (1912); Angew. Chem. 26, II, 222 (1913). „Die Entzündung von Steinkohlengas und Methan durch elektrische Funken.“

abhängt, während bei Wechselstrom, außer der Höhe der Frequenz, auch die Natur der Gasmischung von Einfluß ist.

Die Gefährlichkeit von Gesteinsfunken, die ebenfalls verschiedentlich, besonders in amerikanischen Gruben zu Explosionsveranlassung gaben, wurde von Stirling und Cadman¹⁹⁷⁾ näher studiert.

Apparate zur Schlagwetteranzeige. Nach dem englischen Berggesetz, das mit Beginn des Jahres 1913 in Kraft trat, darf Grubenluft überall, wo sich Menschen aufhalten, nicht über 2,5% Methan — beim Arbeiten mit offener Lampe sogar nur bis zu 1,25% — nicht über 1,25% Kohlensäure und nicht weniger als 19% Sauerstoff enthalten. Die englischen Vorrichtungen zur Prüfung der Grubenluft auf ihren Methangehalt wurden von A. Thau¹⁹⁸⁾ ausführlich beschrieben. Die seit dem Jahre 1891 überhaupt bekannt gewordenen verschiedenen Bauarten von Wetteranzeigern sind in einer Besprechung Forstmanns¹⁹⁹⁾ kurz zusammengestellt.

Zwei neuere Apparate zur Untersuchung der Grubenluft konstruierte und beschrieb L. Levy²⁰⁰⁾. Die verbrennlichen Gase, vor allem Methan, werden darin durch Überleiten über glühende, in Capillaren eingeschlossene Platindrähte, verbrannt. Für die rasche Orientierung, z. B. ständige Betriebsüberwachung, hat sich auch das Haber-Loewesche²⁰¹⁾ Interferometer nach einer Mitteilung von E. Küppers²⁰²⁾ als recht brauchbar erwiesen. Mit besonderem Beifalle endlich wurde die Schlagwetterpfeife von F. Haber-Leiser²⁰³⁾ begrüßt. Leider gibt sie, wie Beyling²⁰⁴⁾ in ausführlicher, sachlicher Kritik bemerkte, keine matten Wetter an und warnt auch nicht selbsttätig, wie die Sicherheitslampe. Ihre unbedingte Schlagwetersicherheit, einfache Handhabung und sinnfälligen Warnungssignale sind immerhin als besondere Vorteile anerkennenswert.

Vorbeugungsmittel gegen Entzündungen oder Explosionen. Die als billiges Vorbeugungsmittel gegen Grubenexplosionen neuerdings vielfach empfohlene Anwendung unverbrennlichen Staubs ist bereits vor 15 Jahren dem Münchner Konrad Gautsch²⁰⁵⁾ durch Patent (doppeltkohlensaures Natronmehl!) geschützt worden. Praktisch durchgeführt und bevorzugt ist sie vorwiegend im englischen Grubenbergbau. Die Vorteile und Nachteile des dort angewandten Verfahrens und seine Wirkungsweise wurden in einem Artikel von F. Friedensburg²⁰⁶⁾ gebührend gewürdigt. Lesenswert ist außerdem eine Schilderung von J. Günthersburg²⁰⁷⁾ über das gleiche Thema, zumal da sich genannter Autor gelegentlich einer Studienreise durch die englischen Versuchsanlagen über den Stand der Frage persönlich unterrichten konnte.

Von theoretischem, wie praktischem Interesse sind weiter die Versuche von H. B. Dixon und C. Campbell²⁰⁸⁾ über „die Wirkung unverbrennlichen Staubs auf Gasexplosionen“. Im Gegensatz zu Abel's Hypothese konnten die Vff. beweisen, daß durch Zusatz von unverbrennlichem Staub die

¹⁹⁷⁾ Transactions of the Inst. of Min. Engin.; Prometheus 24, 799—800 (1913).

¹⁹⁸⁾ Glückauf 49, 2093—2101 u. 2137—2145 (1913).

¹⁹⁹⁾ Glückauf 49, 1008—1018 u. 1058—1063 (1913).

²⁰⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. 31, 1153—1155 (1912); Angew. Chem. 26, II, 320 (1913).

²⁰¹⁾ Angew. Chem. 23, 1393—1398 (1910).

²⁰²⁾ Glückauf 49, 47—50 (1913); Angew. Chem. 26, II, 320 u. 482 (1913).

²⁰³⁾ Die Naturwissenschaften 1, 1049—1051 (1913); Techn. Rundschau (Beil. z. Berl. Tagebl.) 19, 680 (1913).

²⁰⁴⁾ Glückauf 49, 2049—2056 (1913).

²⁰⁵⁾ Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 38 (1913).

²⁰⁶⁾ „Die Bekämpfung von Kohlenstaubexplosionen durch Gesteinstaub und die Durchführung dieses Verfahrens im englischen Steinkohlenbergbau.“ Glückauf 49, 157—161, 201—209 (1913); Angew. Chem. 26, II, 465 (1913).

²⁰⁷⁾ Z. d. Zentralverb. d. Bergb.-Betriebsl. 1913, Nr. 1; Z. Schieß- u. Sprengw. 8, 76 (1913).

²⁰⁸⁾ J. Soc. Chem. Ind. 32, 684—687 (1913); Angew. Chem. 27, II, 51 (1914).

Entzündlichkeit von Gasen vermindert wird, und daß, bei etwa doch eintretender Zündung, die Flamme in staubhaltigen Gasen mit geringerer Geschwindigkeit fortschreitet.

Die früheren Versuche Watteyne und Lemaire²⁰⁹⁾ über den „Außenbesatz aus nicht brennbarem Staub“ fanden durch weiter ausgedehnte Erprobungen ihre volle Bestätigung. Auch die neuerdings vorgeschlagene „Innenschieferung“ — Lagerung unverbrennlichen Staubs rings um die Ladung selbst — hatte recht günstige Erstlingserfolge aufzuweisen. Eine Methode zur Berechnung der Außenbesatzmengen, die zum Kühlen und Löschen nötig sind, gab L. Volf²¹⁰⁾ an.

Woltersdorf²¹¹⁾ studierte das „Verhalten von Kohlenstaub mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt gegen Schüsse von Schwarzpulver und Gurdynamit“. Die Zündungsgrenze verhielt sich unmittelbar proportional zum Streckenquerschnitt und wurde um so niedriger, je feiner das Kohlekorn gewählt wurde. Bei 10—15% waren die Flammenscheinungen am größten! Auf Taffanael und Dautriches²¹²⁾ Versuche, durch welche der Vorgang der Entzündung von schlagenden Wettern und Kohlenstaub näher studiert werden sollte, kann hier nur kurz hingewiesen werden.

An neueren Versuchsanlagen wurden im laufenden Berichtsjahre beschrieben:

Die englische Versuchsstrecke zu Eskmeals²¹³⁾; die neue Kohlenstaubversuchsanlage zu Brux²¹⁴⁾, die speziell der Aufklärung der dem Braunkohlenbergbau eigentümlichen Gefahrenmomente dient; die Versuchsanlage in Derne²¹⁵⁾ (von Beyling und Zix); sowie — von K. J. Czapinsky — die Versuchseinrichtungen des Bureau of Mines²¹⁶⁾ [Stollen zu Bruceton und Station in Pittsburgh].

Praktische Sicherheitsvorkehrungen. Für den praktischen Schutz gegenüber tatsächlich einmal eintretenden Schlagwetter- oder Kohlenstaubexplosionen wurden verschiedene Vorschläge gebracht. Zunächst ist zu erwähnen der Kruskopf²¹⁷⁾ auf einer Anzahl von Gruben eingeführte und bewährte Explosionslöscher, kippbar aufgehängte mit einer Löschflüssigkeit gefüllte Behälter, die durch den der Explosion vorausschreitenden Luftdruck betätigt werden. H. Schürmann²¹⁸⁾ läßt durch den Explosionsstoß Düsen oder Mundstücke öffnen, die ebenfalls flammenerstickende Stoffe auswerfen, während nach der Karlsischen²¹⁹⁾ Anmeldung einfach die Ventile der Wasserleitung geöffnet werden.

Versager und Frühzündungen. Die Ursache von Versagern bei Sprengschüssen liegt nach

²⁰⁹⁾ Z. Schieß. u. Sprengw. 8, 425—427, 452—456, 472—474 (1913); Angew. Chem. 27, II, 212 (1914).

²¹⁰⁾ „Außenbesatz als Mittel zur Erhöhung der Sicherheit bei der Sprengarbeit in Anwesenheit der Schlagwetter bzw. explosiven Kohlenstaubes.“ Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 60, 469—472 (1912); Angew. Chem. 26, II, 213 (1913).

²¹¹⁾ Glückauf 49, 1401—1406 (1913); Angew. Chem. 26, II, 663 (1913).

²¹²⁾ „Untersuchungen der Versuchsstrecke Liévin über Sicherheitspflanzstoffe für schlagende Wetter und Kohlenstaub führende Bergwerke.“ Z. Schieß. u. Sprengw. 8, 108—110 u. 130—133; Angew. Chem. 26, II, 448 (1913).

²¹³⁾ Dingl. Journ. 94, 268—269 (1913).

²¹⁴⁾ Montanist. Rundschau; Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1913, Nr. 36; Z. Schieß. u. Sprengw. 8, 76 u. 376—377 (1913).

²¹⁵⁾ Glückauf 49, 433—442 (1913); Angew. Chem. 26, II, 465 (1913).

²¹⁶⁾ Die Kohlenstaubfrage auf der Intern. Konf. über Maßnahmen zur Verhütung von Explosionen im Kohlenbergbau in Pittsburgh, Sept. 1912; Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 61, 337—343, 351—355 (1913); Angew. Chem. 27, II, 51 (1913).

²¹⁷⁾ Beschreibung: Angew. Chem. 26, I, 664 (1913); D. R. P. 245 887, 250 876 u. Anm. 54 375 vom 22./3. 1913; Soz. Technik 12, 200 (1913).

²¹⁸⁾ D. R. P. 250 026; Soz. Technik 12, 120 (1913).

²¹⁹⁾ Anm. K. 51 994 vom 15./7. 1912; Reichsanzeiger vom 4./12. 1913.

Cl. Hall und P. Howells Ausführungen²²⁰⁾ weniger an durch Feuchtigkeit hervorgerufenen Kurzschlüssen als vielmehr an dem wechselnden Querschnitt und der ungleichmäßigen Länge der Platindrähte in den Zündern. Für die Kenntlichmachung und Entfernung solcher nicht zur Entzündung gekommenen Sprengladungen empfiehlt Wilh. Reinhard²²¹⁾, zwischen die Patronen und die Bohrlochsohle einen herausziehbaren Boden einzuführen, der mit einem durch den ganzen Bohrkanal geführten vorn heraus hängenden Zugmittel verbunden ist. Für die gefahrlose Herausschaffung von Versagern aus Tongruben kann man sich auch eines von P. Hermann und A. Krolowski²²²⁾ konstruierten Röhrenbohrers bedienen, dessen lichte Weite größer ist als der Bohrlochdurchmesser. Versuche der Aufsichtsbeamten der Sekt. III der Steinbruchberufsgenossenschaft²²³⁾ haben ergeben, daß bei losem Sandbesatz die Entfernung des Schußbesatzes auch durch Preßluft oder Wasser und Druckluft gut ausführbar ist.

Zur Verhütung von Frühzündungen bringt Ambr. Kowastch²²⁴⁾ in eine Erweiterung des Bohrloches einen praktischen Riegelverschluß ein, der vor der Verriegelung eine Unterbrechung des Zündmittels bildet und erst, nachdem die vorgelegte Verriegelung hergestellt ist, die Zündung ermöglicht. Für elektrische Leitungen ist zur Verriegelung des Bohrloches ein Keilverschluß vorgesehen²²⁵⁾, der erst beim zwangswise Vorziehen des Keils im Verschluß den Kontakt und damit die Zündungsmöglichkeit vermittelt.

X. Verwendung flüssiger Luft zu Sprengzwecken.

Nach den Untersuchungen von Prof. Schulz²²⁶⁾ entwickelt ein Gemisch von 50% flüssigem Sauerstoff mit Holzkohle pro 1 kg 1200 Calorien gegenüber 600 Calorien beim Carbonit und 1170 Calorien beim Gurdynamit. Die erste praktische Verwendung zu Sprengzwecken erfuhr dieses wirksame Gemisch durch Ingenieur Brandt und die Linde A.-G. bei Erbohrung des Simplotunnels (1898—1906), bei dessen Bau Oxylique²²⁷⁾ (Kohlenstoff mit flüssiger Luft durchtränkt) in ausgedehntem Maße zu Sprengungen herangezogen wurde. Die eigenartigen Schwierigkeiten in der Handhabung der flüssigen Luft ließen das Verfahren indes keine weitere Verbreitung finden. Erst durch die neuerdings von Kowastch²²⁸⁾ getroffene Abänderung, den trockenen Kohlenstoffträger zunächst allein in das Bohrloch zu bringen und vollständig zu besetzen, ehe die flüssige Luft eingefüllt wird, scheinen die Aussichten für das Verfahren sich wieder erheblich gebessert zu haben. Nach Kolbes²²⁹⁾ Ausführungen sollen bei den entsprechenden Versuchen in den fiskalischen Rüders-

²²⁰⁾ „Die Wahl der Sprengstoffe für Ingenieur- und Bergwerkarbeit“; Z. Schieß. u. Sprengw. 9, 12 (1914).

²²¹⁾ D. R. P.-Anm. R. 37 902 vom 3./5. 1913.

²²²⁾ D. R. P.-Anm. H. 59 194 vom 28./9. 1912; Angew. Chem. 26, II, 367 (1913); D. R. P. 262 450 vom 29./9. 1912; Angew. Chem. 26, II, 611—612 (1913); Glückauf 49, 1351 (1913).

²²³⁾ Z. f. d. Steinbr. Ber.-Gen. (1912) 292; Soz. Technik 12, 61 (1913).

²²⁴⁾ D. R. P. 254 647 vom 4./7. 1911 ab; Angew. Chem. 26, II, 28 (1913).

²²⁵⁾ D. R. P. 255 057 vom 9./9. 1911; Z. Schieß. u. Sprengw. 8, 178—179 (1913).

²²⁶⁾ Glückauf 34, 341 (1898).

²²⁷⁾ Z. Schieß. u. Sprengw. 1, 87 (1906).

²²⁸⁾ „Die Verwendung flüssiger Luft zu Sprengzwecken“; Sozial Technik 12, 3—8 (1913) und Ztschr. für Sauerstoff- und Stickstoff-industrie.

²²⁹⁾ „Verfahren zur Herstellung von Sprengladungen unter Anwendung flüssiger Luft.“ D. R. P.-Anm. B. 70 702 vom 14./2. 1913 von C. A. Baldus und Ambr. Kowastch; Kieselgur + Petroleum (60 : 40). „Zündungsverfahren für Sprengladungen.“ D. R. P.-Anm. V. 70 701 vom 4./2. 1913 von Baldus und Kowastch. „Verfahren zur Herstellung von Sprengladungen unter Verwendung flüssiger Luft.“ D. R. P.-Anm. V. 70 703 vom 14./2. 1913 von C. A. Baldus. Schweiz. Pat. 55 941 vom 17./3. 1911 von Ambr. Kowastch; Z. Schieß. u. Sprengw. 8, 256 bis 257 (1913).

dorfer Kalk- und Steinbrüchen recht günstige, ermunternde Erfolge erzielt worden sein. Für schlagwettersichere Gruben ist das Verfahren jedenfalls bereits betriebsfertig. Und für schlagwetterführende Bergwerksbetriebe soll es bei dem heutigen Stande der Technik nicht allzu schwer fallen, Mittel und Wege zu seiner gefahrlosen Anwendung zu finden. Auch O. Bechstein²³⁰⁾ spricht sich recht günstig über die „flüssige Luft als Sprengmittel“ aus. C. v. Linde²³¹⁾ streifte in seinem Vortrage: „Technik der tiefen Temperaturen“, ebenfalls die zurzeit akute Frage. Auch in Frankreich wendet man, wie die Ausführungen von G. Claude²³²⁾ auf dem III. Intern. Kältekongreß erkennen lassen, dem neuen aussichtsreichen Verwendungsgebiete der flüssigen Luft seine besondere Aufmerksamkeit zu. Eine Reihe von Patenten der L'air Liquide, Soc. anon. des procédés G. Claude bestätigt dies²³³⁾. Außer für bergbauliche Zwecke will man hier die flüssige Luft sogar schon als Geschoßtreibmittel verwenden; eine für diesen Zweck geeignete Mischung organischer Substanzen wurde von A. Nodon empfohlen²³⁴⁾.

XI. Zündwaren und ihre Ersatzmittel.

Wirtschaftliche Entwicklung und Ausblicke.

Die schweren Schäden, welche die deutsche Zündholzindustrie in den letzten Jahren infolge der einseitigen Besteuerung erlitten hat, konnten bis heute nicht ausgeglichen werden²³⁵⁾. Selbst die staatliche Zwangskontingentierung, die ja eine gewisse Linderung brachte, vermochte die Zahlungseinstellungen der ältesten und angesehensten Betriebe nicht aufzuhalten. Neue Sorgen veranlaßten der empfindliche Mangel an russischem Espenholz, dessen reguläre Preise einen Aufschlag von 100% erfahren haben, die stark gestiegenen Selbstkosten, die bemerkenswerte Erhöhung der durch die Zwangskontingentierung stark gesteigerten allgemeinen Fabrikationskosten, sowie die Unmöglichkeit, die Verkaufspreise, die im Januar²³⁶⁾ um $\frac{1}{2}$ Pf. pro Paket erhöht wurden, weiter hinaufzusetzen. Infolge des Konsumrückganges — er betrug nach einem Berichte des Vereins der Zündholzfabricanten an den Reichskanzler²³⁷⁾ im abgelaufenen Betriebsjahre 10 000 Kisten — verminderte sich natürlich auch die Steuereinnahme um rund 1 Mill. M²³⁸⁾.

²³⁰⁾ Prometheus 24, 701—702 (1913).

²³¹⁾ Vortrag im Bayer. Bez.-Ver. des Ver. d. Ing., München; Chem.-Ztg. 37, 544 (1913).

²³²⁾ Washington-Chicago 15.—24./9. 1913; Angew. Chem. 26, III, 819 (1913); vgl. ferner: „La Technique Moderne“ Nr. 8: „Sprengstoffe mit flüssiger Luft“; Prometheus 24, 187 (1913).

²³³⁾ Franz. Pat. 450 750 vom 26./1. 1912; Aluminiumpulver bzw. ein Metallhydrür oder -silicid und Infusorienerde werden mit Zündern in Säcken von 1 l Inhalt verpackt und unmittelbar vor der Zündung in flüssigen Sauerstoff getaucht. Chem.-Ztg. 37, Rep. 374 (1913).

Franz. Pat. 451 265 vom 8./2. 1912; Chem.-Ztg. 37, Rep. 387 (1913). Thermische Isolierung des Aluminiums durch Kieselgurpackung. Franz. Zusatz-Pat. 17046 vom 19./3. 1912; Chem.-Ztg. 37, Rep. 478 (1913). Verfahren des Patents 451 265, angewandt auf andere Brennstoffe als Aluminium, z. B. Kohle und Kohlenwasserstoffe.

D. R. P. 268 131 vom 31./8. 1912. „Hülle für Sprengstoffe, die flüssige Luft oder Sauerstoff enthalten“; Angew. Chem. 27, II, 98 (1914).

²³⁴⁾ Franz. Pat. 448 732 vom 4./12. 1911 ab; Chem.-Ztg. 37, Rep. 193 (1913). 31 Tl. Alkohol (98%), 25 Tl. Kieselgur und 44 Tl. flüssiger Sauerstoff (95%), Benzol, Glycerin usw. mit Paraffin oder Teer agglomeriert usw.

²³⁵⁾ Angew. Chem. 26, III, 250—251 (1913). Ferner: Protokoll der 36. Hauptvers. des Ver. z. Wahr. d. Inter. d. chem. Ind. Deutschlands vom 19./9. 1913; Chem. Industr. 36, Beilage zu Nr. 20, S. 71—72 (1913).

²³⁶⁾ Angew. Chem. 26, III, 138 (1913).

²³⁷⁾ Angew. Chem. 26, III, 651 (1913); Sitzung des Verbandes vom 23./9. 1913.

²³⁸⁾ Chem. Industr. 36, 753 (1913); Sitzung vom 12./11. 1913. War im Jan. 1913 noch starke Stimmung dafür vorhanden, das Zwangskontingent zu erhöhen [Angew. Chem. 26, III, 49 (1913)], so wurde jetzt, um die Produktion mit dem tatsächlichen Konsum wieder in Einklang zu bringen, beschlossen, die ererbte Herabsetzung des Zwangskontingents um 5% beim Bundesrate dringend zu befürworten.

Die schon in der Versammlung des oben erwähnten Vereins vom 23./4. ausgesprochene Hoffnung²³⁹⁾ auf eine baldige Besteuerung der Zündholzersatzmittel, die allein noch, nach einer erneuten Resolution²⁴⁰⁾ des genannten Interessenverbandes, den weiteren Rückgang der schwer geschädigten Zündholzfärbiken aufhalten kann, hat sich leider als trügerisch erwiesen. Die seitherigen Bemühungen hatten nach einem Berichte der deutschen Zündholz A.-G.²⁴¹⁾ bei der Reichsregierung keinen Erfolg. Da die steuerfreien Ersatzmittel schätzungsweise auch heute noch 15—20% des Absatzes den Zündholzfärbiken wegnehmen²⁴²⁾, letztere außerdem teilweise nur mit Mühe die durch das Zwangskontingent fast auf die Hälfte herabgesetzte Produktion unterzubringen vermögen²⁴³⁾, ist es nur zu begreiflich, daß die Besteuerung als eine gereffte Maßnahme — auch im Interesse der oben erwähnten zurückgegangenen Steuererträgnisse — von allen Färbiken immer wieder dringend gefordert wird²⁴⁴⁾.

Die soeben geschilderte allgemeine Lage des deutschen Zündholzmarktes berechtigt wohl dazu, auch bei der ausländischen Industrie dieser Branche etwas länger wie sonst üblich zu verweilen. Einen kurzen Einblick in den gegenwärtigen Stand der englischen Zündholzfabrikation gewährte ein Vortrag von E. G. Clayton²⁴⁵⁾; beachtenswert ist, daß der Export merklich nachgelassen hat und daß die alten Arbeitsverfahren, die sich gerade in England sehr lange behaupteten, modernen Einrichtungen weichen mußten.

Für Amerika²⁴⁶⁾ trat das neue Zündholzsteuergesetz vom 9./4. 1912 in seinem auf die Einfuhr bezüglichen Teile bereits mit dem 1./1. 1913 in Kraft; vom 1./1. 1914 ab unterliegt auch die Ausfuhr dem strengerem Verbot für weißen Phosphor. Für den südafrikanischen Zollverein sind Herstellung, Verkauf und Einfuhr von weißen Phosphor enthaltenden Zündwaren laut Verfügung vom 21./6. 1912 gleichfalls verboten²⁴⁷⁾. Das nämliche gilt für die Einfuhr und Herstellung in Norwegen²⁴⁸⁾. In Italien²⁴⁹⁾ ist laut Gesetz vom 19./6. 1913 die zollfreie Einfuhr von Phosphorsätmitteln gestattet.

Bemerkenswert ist die Vorlage über die Zündmittelsteuer, welche die österreichische Regierung²⁵⁰⁾ im Abgeordnetenhaus eingebracht hat, und die sich, außer auf Zündholzer auch auf deren Ersatzmittel erstrecken soll, sowie ferner auf die aus dem Auslande eingeführten Produkte.

Auf den Kartellungarischer Färbiken entfallen zurzeit 80% der ungarischen Produktion. Der Verkehr mit der unten genannten²⁵⁰⁾ österreichischen Organisation²⁵¹⁾ wird durch besonderen Vertrag geregelt. Auch die russische Zündholzindustrie hat sich jüngst unter Führung des W. A. Laposhinschen²⁵²⁾ Unternehmens größtenteils (75%) zusammengeschlossen.

Die allgemeine Entwicklungsgeschichte

²³⁹⁾ Angew. Chem. 26, III, 316 (1913).

²⁴⁰⁾ Angew. Chem. 26, III, 651 (1913); Sitzung vom 23./9. 1913.

²⁴¹⁾ Angew. Chem. 27, III, 92 (1914).

²⁴²⁾ Bericht der Handelskammer Darmstadt; Chem. Z. 12, 37 (1913).

²⁴³⁾ Ver. der Augsbg. Chem. Industrie; Angew. Chem. 26, 610 (1913).

²⁴⁴⁾ Jahresbericht der Fa. Stahl & Nölke, Kassel; Chem. Z. 12, 204 (1913); Bericht der Handelskammer Kassel. Chem. Z. 12, 137 (1913).

²⁴⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 31, 568—572 u. 671 (1912); Angew. Chem. 26, II, 270 (1913).

²⁴⁶⁾ Angew. Chem. 26, III, 73 und 161 (1913).

²⁴⁷⁾ Chem. Industr. 36, 385 (1913).

²⁴⁸⁾ Chem. Industr. 36, 757 (1913).

²⁴⁹⁾ Chem. Industr. 36, 758 (1913).

²⁵⁰⁾ Angew. Chem. 26, III, 146 u. 258 (1913). In der österreichischen Zündmittelindustrie haben sich übrigens die in der „Helios“ A.-G. vereinigten Färbiken, die „Solo“-Zündholz-A.-G., sowie die Leipnicker Zündwarenfärbiken zu einem Kontingentierungsbüro zusammen geschlossen. Angew. Chem. 26, III, 2, 18, 158 (1913).

²⁵¹⁾ Angew. Chem. 27, III, 124 (1914).

²⁵²⁾ Angew. Chem. 26, III, 481 u. 667 (1913).

der Zündholzindustrie behandelte Paul Fischer²⁵³⁾ in einem lebenswerten Artikel; besonders interessant sind darin seine statistischen Mitteilungen über den ansehnlichen Umfang dieser chemischen Kleinindustrie.

Literarische und technische Neuerscheinungen

treten bei dem zurzeit vorwiegend auf wirtschaftlichem Gebiete sich abspielenden Interessenkampfe bescheiden in den Hintergrund. Über einen Teil der Untersuchungen und literarischen Studien, die dem bekannten Verkaufsverbot des Ministers (vom 10./5. 1903 bzw. 1./1. 1908) und seiner „Anweisung für die chemische Prüfung von Zündwaren auf einen Gehalt an weißem oder gelbem Phosphor“ zugrundeliegen, berichtete F. Schröder²⁵⁴⁾ in einem beachtenswerten Schriftchen.

W. Paulmann und W. Günther²⁵⁵⁾ meldeten als Ersatzmittel von tierischem Leim, der nicht für alle Schwefelphosphorverbindungen als Bindemittel brauchbar ist, die Verwendung eingedicker Sulfatablauungen zum Patente an.

Auf dem Gebiete der Zündholzersatzmittel bzw. der Pyrophormetalle sind, außer einem Verfahren von C. Dreymann²⁵⁶⁾ zum Härteln von Cer und Cerlegierungen für pyrophore Zwecke, neue Erfindungen nicht bekannt geworden. Lehrreiche Einblicke in die Lage dieser Industrie gibt C. R. Böhm²⁵⁷⁾ in einem Artikel über die Interessengemeinschaft Treibach, Kölner Pyrophorgesellschaft und Britische Pyrophorgesellschaft, „die eine Hochburg bilden gegen jegliche Konkurrenz, und deren erfolgversprechender Kampf vor allem der Vernichtung der so genannten dunklen Existzenzen gilt“.

Über die Pyrophormetalle selbst, speziell die Ceritmetalle und ihre Legierungen (Herstellung, Eigenschaften und Verwendung) gab H. Kellermann²⁵⁸⁾ eine aus der Praxis und für die Praxis geschriebene Monographie heraus, die jedem auf dem genannten Gebiete Arbeitenden von Wert sein kann. [A. 49.]

Bemerkung zu der Abhandlung von Bernhard Neumann: Studien über die Gewinnung von Natrium II.

Von M. Le BLANC.

(Eingeg. 15./4. 1914.)

In Angew. Chem. 27, I, 196 (1914) sagt Neumann: „Le Blanc und Carrier¹⁾ haben zwar angegeben, daß Ätznatron und Soda keine Mischkristalle bilden, und

²⁵³⁾ Angew. Chem. 26, I, 73—74 (1913). Vom 1./4. 1910 bis 31./3. 1911 wurden nicht weniger als 71 100 Mill. Zündhölzer mit 17705 000 M versteuert; vom 1./4.—31./10. 1912 betragen die Einnahmen schon 12 300 000 M, entsprechend einer Jahreseinnahme von rund 21 Millionen M. Siehe auch Lepsius, „Deutschlands Chem. Industrie 1888—1913“, S. 9. Verlag von G. Stilke, Berlin 1914.

²⁵⁴⁾ „Über den Nachweis von weißem Phosphor in Zündwaren.“ Sonderabdr. aus „Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt“ 44, Heft 1, 29 (1913); Angew. Chem. 26, II, 482 (1913).

²⁵⁵⁾ D. R. P.-Anm. P. 29 943 vom 6./12. 1912; Angew. Chem. 26, II, 749 (1913).

²⁵⁶⁾ D. R. P. 260 843 vom 20./12. 1911; Angew. Chem. 26, II, 449 (1913) bzw. 25, II, 2048 (1912). Das Metall wird in einer indifferenten oder reduzierenden Atmosphäre, oder auch eingebettet in einen indifferenten Körper, erhitzt und dann mehr oder weniger rasch abgekühlt.

²⁵⁷⁾ Chem. Industr. 36, 431—433 (1913).

²⁵⁸⁾ Bd. 27 der Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden; Knapp, Halle a. S.; Angew. Chem. 26, III, 123 (1913).

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 1904, 569.

dass bei etwa 255° ein eutektischer Punkt existiere; diese Annahme dürfte aber wohl unzutreffend sein“ Daraus könnte man schließen, daß von uns seinerzeit genaue Schmelzpunktskurven ausgearbeitet waren. Das war aber keineswegs der Fall, wie aus der angezogenen Stelle klar hervorgeht. Wir sagen dort: „Ausgehend von reinem Ätznatron, wurden, durch wachsenden Zusatz von Carbonat, Schmelzen von verschiedenem Mischungsverhältnis hergestellt und elektrolysiert. Die Schmelzen zeigen das Verhalten von Lösungen zweier Körper, die keine Mischkristalle bilden; sie haben zwei Schmelzpunktskurven, die sich im eutektischen Punkte (etwa bei 255°) schneiden. Im vorliegenden Falle handelt es sich nun nicht um die Festlegung dieser Kurven, d. h. des jeweiligen Beginnes der Ausscheidung der einen Komponente, sondern es wurde stets, ausgehend von einer bestimmten Schmelze, die Abkühlung so weit getrieben, daß die Schmelze durch massenhafte Ausscheidung der einen Komponente zähflüssig geworden war. Die Temperatur dieses Punktes, der selbstverständlich unscharf ist, wurde notiert, und bei ihr und etwas höher liegenden sodann jeweils elektrolysiert und die Anodengase auf CO₂ untersucht.“

Betrachtet man die Schmelzpunktskurve von Neumann, so wird man übrigens die oben ausgesprochene Deutung, wenn sie auch irrtümlich sein dürfte, doch völlig erklärlieb finden, zumal eine Untersuchung des Bodenkörpers nicht vorgenommen wurde, da die genaue Festlegung der Kurven für unsere damalige Untersuchung weder erforderlich war noch angestrebt wurde. [A. 68.]

Gasanalytischer Apparat, bestehend aus Meßbürette mit angesetztem Hahn, an den Capillaren mit Absorptionsgefäß angeschmolzen sind.

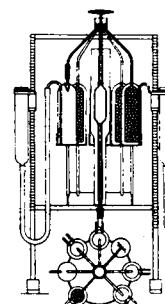
D. R. G. M. 594 308, 42 I.

Von Dr. Ing. GEORG WEMPE.

(Eingeg. 4./4. 1914.)

Der vorliegende gasanalytische Apparat soll ein sicheres und schnelles Analysieren von Gruben- und Industriegasen ermöglichen. Zu dem Zwecke vermeidet er alle überflüssigen Gummiverbindungen und Hähne, die einstens ein Umdichten des Apparates, also einen Verlust von Gas nach sich ziehen, andererseits seine Handhabung bedeutend erschweren.

Die bestehende Zeichnung zeigt einen Längsschnitt durch die Meßröhre mit angesetztem Hahn und zwei der an den Hahnmantel angeschmolzenen Capillaren, an deren



eine die Gassammelröhre, an die andere eines der Absorptionsgefäß angesetzt ist. Die Zeichnung gibt ein Schema für die Anordnung der Meßbürette und der Absorptionsgefäß.

Die Meßröhre des Apparates ist von zylindrischer Form, besitzt im oberen Teile eine zylinderförmige Erweiterung und hat einen Inhalt von ca. 60 ccm. An beiden Enden läuft sie in eine Capillare aus, deren obere den Nullstrich, die untere den Strich 1000 trägt. Die Bürette ist bis auf