

Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 545—552

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. VII.

6. Oktober 1922, Nr. 80

Neueres über Initialzündung.

Von Prof. Dr. LOTHAR WÖHLER, Darmstadt.

Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Hamburg in der Hauptsitzung.

(Eingeg. 4.7. 1922.)

Elf Jahre sind es, daß ich auf der Stettiner Hauptversammlung über das Gebiet der Initialzündung sprechen durfte. Manches hat sich ja seit jener Zeit begeben. In den Anfangsstadien industrieller Entwicklung befand sich kurz zuvor noch dieser Zweig der Explosivstoffindustrie, oder richtiger, er war darin stehengeblieben, seit das Genie eines Alfred Nobel das mehr als ein halbes Jahrhundert bekannte und lebhaft durchforschte Knallquecksilber in den Dienst seiner und seines Vaters Lieblingsidee stellte, das Nitroglycerin technisch zu verwenden. Er ist damit nicht nur der Erfinder der Nitroglycerinsprengstoffe geworden, der Dynamite und der Sprenggelatine, sowie der rauchschwachen Treibmittel, sondern zugleich auch der Erfinder der Initialzündung und damit, man kann sagen, der Begründer der ganzen modernen Sprengstofftechnik.

Wir stehen hier auf geweihtem Boden. Hier hat bereits der 32-jährige Autodidakt 1865 Krümmel begründet, vor dem Kriege die größte Sprengstofffabrik des Kontinents. Hier ist auch Düneberg entstanden zur Herstellung des nitroglycerinhaltigen rauchschwachen Pulvers, nachdem Alfred Nobel 1888 dafür eine Versuchsanlage bei Essen erstellt hatte, deren gute Ergebnisse Krupp und der Köln-Rottweil-A.-G. Veranlassung gaben, mit der Nobel-A.-G. diese Gründung zu vollziehen. Düneberg wurde von Krümmel aus im Kriege mit dem Rohstoff versehen¹⁾. Dank der Kieselgur der Lüneburger Heide war auch hier die Wiege des Gurdynamits. Daß damit auch der Grund gelegt wurde zur Millionenspende für die fünf Nobelpreise zur Belohnung kultureller Eigenart und Fortschritte, deren Träger zwar international, aber bisher überwiegend noch Deutsche sind, mag uns Gedrückte und Verleumdeten ein wenig aufrichten. Durch diesen genius loci ist wohl auch die Aufforderung unseres Herrn Vorsitzenden an mich begründet, gerade hier in Hamburg erneut über das Gebiet zu berichten.

Seit Howard's Erfindung des Knallquecksilbers am Schluß des 18. Jahrhunderts war es dauernd Gegenstand eifrigster Forschung und Ausgang und Grundlage wichtigster Theorien und Entdeckungen gewesen, war es doch auch Anlaß des einzigartigen Freundschaftsverhältnisses zwischen Liebig und Fr. Wöhler. Aber ein Drittelpjahrhundert dauerte es, bis 1836 seine explosiven Eigenschaften in die Praxis Eingang fanden, und die Zündhütchen für Munition die grundsätzliche Zusammensetzung erhielten, die sie heute noch haben, aus Knallquecksilber, Schwefelantimon und chlorsaurem Kali.

Wiederum ein Drittelpjahrhundert mußte dann vergehen, bis 1865 Alfred Nobel das Knallquecksilber zur Initiierung seines Nitroglycerins verwandte und damit bewußt der Sprengtechnik ganz neue Wege wies. Man kann sich heute nicht mehr vorstellen, daß bis vor 60 Jahren nur Schießpulver und seine Ersatzmittel jede Sprengwirkung im Krieg und Frieden bestritten. Schon drei Jahre später benutzten Abel und Brown das Knallquecksilber zur Detonation der Schießbaumwolle, die zuvor nur durch eine Zündschnur wie Schießpulver zu entflammen und zu benutzen war. Durch Anwendung der Initialzündung war es nunmehr auch ermöglicht, viel stärkere, aber gegen Stoß und Schlag zugleich unempfindliche Sprengstoffe anzuwenden, die Nitrokörper, war vor allem den sehr unempfindlichen Ammonsalpeter-Sprengstoffen der Weg in die Kohlengruben freigemacht zu schlagwettersichem Sprengmaterial.

Nun war die Explosivstoffindustrie intensiv beschäftigt, die so gewonnenen Möglichkeiten zu erschöpfen. Die Wirkung der Initialzündung auf die mannigfaltigsten Stoffe war aber so fesselnd, daß an eine Änderung der Sprengkapsel selbst mit dem Knallquecksilberinhalt gar nicht gedacht wurde; vielleicht auch, weil die so empfindliche Substanz die Erfinder in mehr oder minder respektvoller Entfernung hielt. Gibt es doch keinen Industriezweig der Chemie, welcher so viele Betriebsunfälle aufzuweisen hatte als der der Knallquecksilbererzeugung und -Verarbeitung. Erst das letzte Drittel des vergangenen Jahrhunderts aber mußte noch vergehen, um auch diesem Zweige der Explosivstoffindustrie den neuen Anstoß zu geben, der nunmehr zu grundlegenden Verbesserungen führte.

Durch Anwendung des Prinzips der Initialzündung auf die Initialzünder selbst, auf die Sprengkapseln, wurde genau ein Jahrhundert nach seiner Entdeckung der größte Teil des Knallquecksilbers in ihnen wieder überflüssig. Die Wirkung der Initialzündung wurde gewaltig erhöht oder die Menge des Kapselinhals beträchtlich vermindert dadurch, daß weit sprengkräftigere Stoffe als Knallquecksilber, und doch zugleich weit handhabungssicherere, weil unempfindlichere nur sehr den Hauptinhalt der Initiale bildeten, der seinerseits durch ei.

kleine Menge Knallquecksilber erst initiiert wurde. In Erinnerung an Haeubermanns²⁾ Empfehlung des Trinitrotoluols als Sprengstoff im Jahre 1891 benutzte ich³⁾ nämlich diese Substanz 1899 als Sprengkapselfüllung in der bekannten Form, wie sie schon unmittelbar nachher und heute noch die Technik größtenteils verwendete. Damit wurde auch erstmals das Trinitrotoluol in der Explosivstoffchemie technisch benutzt, das dann erst 1902 als Heeressprengstoff Eingang fand und im Weltkrieg die überragende Bedeutung gewann. Bei dem bekannten Uneschick der Erfinder versteht es sich, daß weder der verstorbenen Kollege Haeubermann noch ich selbst aus der großen technischen Bedeutung dieser Vorschläge irgendwelchen Nutzen zogen. Interessant ist aber, daß noch im Jahre 1899 die Chemische Fabrik Griesheim für den von mir angeregten Zweck das Trinitrotoluol als unerwünschtes Nebenprodukt zu 80 Pf. pro kg anbot. — Tempora mutantur —.

Nun kam Leben auch in das Gebiet der Initialzündung. Ich hatte damals zugleich festgestellt, daß man außer dem Trinitrotoluol mit mehr oder minder Erfolg in den Sprengkapseln auch alle möglichen anderenbrisanten Sprengstoffe benutzen kann, die dann jeweils durch einen kleinen Knallquecksilberaufsatz erst initiiert werden. Durch die Rhein.-Westf. Sprengstoff-A.-G. in Troisdorf wurde dann praktisch neben Trinitrotoluol das von Lenze als Sprengstoff empfohlene Tetranitromethylanilin, gen. Tetryl, in den Sprengkapseln benutzt — nach dem Vorschlag der Neu-Babelsberger Zentralstelle —, und nun legte ich mir die Frage vor, ob das teure und in mehr als einer Richtung gefährliche Knallquecksilber, das nur noch zu $\frac{1}{4}$ oder gar $\frac{1}{10}$ in den Sprengkapseln Verwendung fand, nicht ganz und gar entbehrlich werden könnte. Das geschah dann durch die Einführung des Bleiazids, das wesentlich billiger und weit wirksamer ist, soweit sich das in der anzuwendenden Menge ausprägt, dessen Herstellung und Verwendung auch weniger Handgriffe erfordert als Knallquecksilber und daher ungefährlicher ist. Auch ist es nicht gesundheitsschädlich wie Quecksilberverbindungen, verbraucht keinen Alkohol zur Darstellung, ist weniger empfindlich gegen Schlag und Erwärmung, verträgt vor allem anders als Knallquecksilber hohe Drucke, d. h. hohe Ladendichte, die mit hoher Brisanz verknüpft ist, ohne „totgepreßt“ zu werden, und ist so gut wie unbeeinflußbar durch Feuchtigkeit, die in den Gruben häufig die ebenso lästigen als gefährlichen Versager veranlaßte. — Soweit hatte ich aber schon in Stettin darüber berichtet.

Wo Höhen sind, gibt es Tiefen, und so hatte auch das Bleiazid allmählich seine Mängel offenbart. Zwar konnte ich das Märchen schon widerlegen von den Nachteilen der Lichtempfindlichkeit, die natürlich für seine Verwendung gar nicht in Betracht kommt, da es ja gegen Licht geschützt ist in den Sprengkapseln, und überdies die oberflächliche Veränderung substanzlich kaum merkbar und jedenfalls ohne Einfluß auf seine explosiven Eigenschaften ist. Wohl aber entstand in den Kupferkapseln unter der Einwirkung feuchter Grubenluft und Kohlensäure aus dem Bleiazid sehr empfindliches Kupferazid, das durch seine nicht genügende Handhabungssicherheit in zwei Fällen eine Explosion herbeiführte. Freilich ließ sich das in der Folge leicht vermeiden durch Anwendung von Aluminiumkapseln. Solche unvermeidliche Unfälle, welche mit der Anwendung neuer Explosivsubstanzen stets verknüpft sind, besonders von der Brisanz und Empfindlichkeit der Initialstoffe, waren der Einführung des Azids nicht günstig. Man bedachte nicht, daß auch die Industrie des Knallquecksilbers dauernd Opfer fordert, daß es sogar die Substanz ist, welche bisher die meisten Opfer an Leib und Leben gefordert hat, daß andere Eigenschaften eines neuen Explosivstoffes auch neue Gefahren in sich bergen, die erst durch Erfahrung bekannt und vermieden werden können. Anfangs schon wurde die Gefahr der Bildung selbstexplosiver großer Kristalle bei der Herstellung beseitigt durch meine Beobachtung, daß die Anwendung des bekannten Bockischen Prinzips der Kristallisation in Bewegung, die Ausfällung aus bewegter Flüssigkeit, nur gleichmäßig runde Kristalle erzeugt, die zudem noch einen weiteren Vorteil haben.

In den üblichen Füllapparaten für die Sprengkapseln läßt sich ausgefäßtes Knallquecksilber nicht ohne weiteres verwenden. Dies wird erst möglich durch vorgängiges Antigen desselben mit Gummilösung und Durchreiben des Teiges durch ein Haarsieb, um gleichmäßig rollende Körner zu erhalten. Diese Operationen von Hand erhöhen natürlich ungewöhnlich die Gefahr des fabrikatorischen Umgangs mit Knallquecksilber. Das aus bewegter, warmer Flüssigkeit gefallte Bleiazid rollt dagegen bereits an sich ohne Schwierigkeit durch den Füllapparat.

Die Unempfindlichkeit des Bleiazids gegen Temperaturerhöhung — es ist das unempfindlichste aller untersuchten Azide — bringt es ferner mit sich, daß der Feuerstrahl der Zündschnur unter ungünstigen Umständen nicht anspricht. Dem wurde abgeholfen durch Aufpressen

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 4, 661 [1891].

³⁾ D. R. P. A. v. 28. 3. 1899, Patentbl. v. 6. 3. 1901, Sch. 15 034 IV, 786. Engl. Pat. 21065 [1900].

einer kleinen Schicht von Pikrat⁴) oder Bleirhodanat und Chlorat⁵) oder neuerdings trinitroresorcinsauren Bleies⁶), das leicht zündlich ist und sich bewährt hat.

Da kam der Weltkrieg. Die Explosivstoffindustrie stieg zu den gewaltigsten Höhen und beherrschte mit ihren Heeresforderungen fast die gesamte chemische Industrie. Große Werke wurden auf das Zehnfache, das Fünfzehnfache ihrer früheren Ausdehnung gebracht, und neue dem Boden entstampft. Die Rohstoffe wurden knapp, das Quecksilber heischte Ersatz, nun konnte das Bleiazid seine Vorzüge zeigen, als auch der konservative Widerstand des Heeres endlich überwunden war. Betriebsunfälle wurden bisher nicht mehr beobachtet. Es hat sich nach sieben Jahren geringer Beachtung in weiteren acht Jahren der Verwendung nach jeder Richtung glänzend bewährt. Die Herstellung geschah aus Natriumazid, das aus R a s c h i g s Hydrazin nach Stollé gewonnen wurde.

Der Weltkrieg endigte. Vom hohen Kothurn beherrschender Stellung wurde die Explosivstoffindustrie durch das Diktat von Versailles hinabgestürzt in das Elend von Beschränkung und Abhängigkeit. Auch auf dem Gebiete der Initialzündung hatten, wie in der Regel, nur wenige Erfindungen aus aufgeregter Kriegsnot praktische Erfolge von Dauer gezeitigt. Von der Wirkung des Initialzünders hängt die des Sprengstoffs recht wesentlich ab. Die Fabrikationszahl der Sprengkapseln aber überstieg in Deutschland vor dem Kriege schon 50 Millionen. Wissenschaftliche und technische Förderung des hochinteressanten Gebietes sind daher reizvoll genug.

Tauglich als Initialzündstoff ist nur ein Explosiv, wenn es, wie ich früher gezeigt habe, in der Zeiteinheit genügende Stoßarbeit leistet, demnach genügende Arbeitsfähigkeit in der Volumeneinheit, also Arbeitsdichte eines Zeitdifferentials besitzt⁷), d. h. große Effektdichte. Durch diesen Ausdruck ist zugleich das definiert, was man bisher mehr gefühlsmäßig als Brisanz bezeichnete. Kast⁸) hat dann die Brisanz formuliert als $A \cdot \Delta \cdot v$, d. h. als Arbeitsinhalt \times Ladedichte \times Detonationsgeschwindigkeit, also Arbeitsdichte: Detonationszeit, identisch also mit „Effektdichte“. Dazu kommt noch die direkte Zündbarkeit durch eine Flamme, genügende Handhabungssicherheit und große Anfangsgeschwindigkeit, um nicht erst größere Mengen zu verbrauchen, bis die eigentliche Endgeschwindigkeit und damit die volle Wirkung erreicht ist.

Von diesen Größen sind nun seit langem leicht der Bestimmung zugänglich die Detonationswärme und die Gasentwicklung, deren Produkt einst Berthelot als charakteristisch galt für einen Sprengstoff, ebenso die Dichte und damit auch die Arbeitsdichte, nicht aber die Geschwindigkeit der Detonation, welche erst die Effektdichte ergibt, und im allgemeinen den wahren Charakter des Sprengstoffs erst offenbart. Ihre direkte Bestimmung unterliegt aber bei Initialstoffen noch immer großen Schwierigkeiten durch die Notwendigkeit, größere Mengen dieser recht empfindlichen und hochbrisanten Substanzen herzustellen, mit ihnen hantieren zu müssen. So habe ich⁹) den Gedanken experimentell zu prüfen begonnen, gemeinsam mit F. Martin, umgekehrt die Initialwirkung zu bestimmen gegen eine Reihe von Sprengstoffen, und bei Kenntnis ihrer Arbeitsdichte auf die relative Detonationsgeschwindigkeit zu schließen. Von einer anderen Seite versuchten wir ferner an das Problem in der Weise heranzukommen, daß der Knall als Maß der Effektdichte oder Brisanz benutzt werden sollte, anstatt der Initialwirkung, und daher erst objektiv analysiert und mit der Initialwirkung verglichen wurde. Die photographische Aufnahme der Beeinflussung, welche eine Flamme durch die Knallwelle bei gemessener Entfernung des Explosionsherdes erfährt, ergibt bei bekannter Geschwindigkeit des rollenden Films die zugehörige Zeit. Daraus errechnet sich die Verdichtung der angrenzenden Luftschicht an der Oberfläche der verschiedenen Explosivstoffe, welche eine Funktion des Drucks ist, den die Explosion hervorruft, und der sich deshalb daraus ergibt, ebenso wie die Geschwindigkeit der Teilchen in der Welle, die an dieser Grenzstelle gleich der Detonationsgeschwindigkeit der Explosivstoffe gesetzt werden kann.

Bei beiden Methoden sind aber gewisse Voraussetzungen und Annahmen zu machen, welche das Ergebnis unsicher gestalten, vor allem ist es das Covolumen, das Eigenvolumen der Moleküle, welches mit dem allgemeinen S a r r a u s c h e n Bauschwert von $1/100$ Vo. eingesetzt worden ist, der sicher nicht so allgemein zutrifft. Immerhin ist von meinem Mitarbeiter Professor Martin, der diese Knallanalyse ausgeführt hat, gefunden, daß bei Anwendung von Initialstoffmengen gleicher Initialwirkung sich in sehr guter Übereinstimmung die gleiche Maximalverdichtung der Luft, also die gleiche Knallstärke ergibt. Bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen berechnen sich daraus Geschwindigkeiten von 5–8000 m/Sek., die, ebenso wie die aus der Luftverdichtung errechneten Drucke, mindestens der erwarteten Größenordnung entsprechen. Daraus folgt dann weiter, daß gleiche Initialwirkung gleiche Druckwirkung voraussetzt, so daß ihre Aufgabe die Erzeugung einer Druckwelle ungewöhnlich raschen Anstiegs von Druck und Dichte ist. Ihre adiabatische Umwandlung in Wärme in der Grenzschicht des

⁴) D. R. P. 284 400.

⁵) Friedrich, D. R. P. 308539.

⁶) von Herz, D. R. P. 285902, 289017, 309210.

⁷) Wöhler, Ztschr. f. angew. Chem. 24, 2093 [1911].

⁸) Ztschr. Schieß und Sprengw 8, 67 [1913]; 11, 138 [1916].

⁹) ebenda 12, 1 [1917].

Sekundärexplosivs erzeugt dann die notwendige hohe Temperatur, die zur detonativen Zerfallsgeschwindigkeit des Sprengstoffs erforderlich ist. Es ist verständlich, daß diese Druckwirkung bei verschiedenen Initialstoffen von verschiedenen Mengen erzeugt werden muß und abhängt von der mehr oder minder großen Unempfindlichkeit des Sekundärstoffes. Es ist auch wohl keine Meinungsverschiedenheit darüber, daß dieser primäre Detonationsdruck als Erzeuger der Knallwelle und ihrer fortschreitenden Initiierung — als Folge hoher Temperatur adiabatischer Erhitzung durch Luftverdichtung — auch die sogenannten *Initialwirkungen* bedingt, d. h. Initialwirkungen in der nahen Ferne. Man hat im Kriege mehrfach bei der Detonation von Munitionslagern solche Mitdetonationen nahe anderer Lager beobachtet. Die zweite Oppauer Explosion allerdings, die erst vier Sekunden später als die erste einsetzte, ist aus naheliegenden Gründen natürlich nicht auf Influenz zurückzuführen, wie man hier und da vermutet. Ihre Entstehung ist zurzeit rätselhafter denn je.

Um die vielen Variablen zu vermindern, wurden unter sonst gleichen Verhältnissen des Preßdruckes und Einschlusses nur reine homogene Sekundärsprenngstoffe angewandt, die charakteristisch verschieden sind in ihrer Empfindlichkeit: Tetryl, Pikrinsäure, Troyl, Trinitroanisol, Trinitroxylo, um sie mit abnehmender Empfindlichkeit zu nennen. Um Unsicherheiten und den Einfluß der verschiedenen Annahmen wenigstens für den Vergleich auszuschalten, wurden dann die Verhältnisse der Initiierung denkbar ähnlich gestaltet, indem nur Azide und die ihnen sehr ähnlichen Fulminate als Initialstoffe benutzt wurden, die nach ähnlicher Zersetzungsgleichung bei gleichem Molekulargewicht gleich viel Gas und Metallmoleküle entstehen lassen wie die entsprechenden Azide.

Dazu mußte nun freilich erst die Detonationswärme festgestellt werden, um die Explosionstemperatur und die Arbeitsfähigkeit berechnen zu können, ferner die Ladedichte zur Berechnung der Arbeitsdichte. Die Initiierfähigkeit gegen diese Sprengstoffe war zu ergründen, auch etwaige ungenügende Anfangsgeschwindigkeit, schließlich noch die Empfindlichkeit gegen Schlag und Erwärmung, und das alles von Stoffen, welche zum großen Teil noch nicht einmal bekannt, die selbst erst aufgefunden werden mußten. So wurde das Cuprofulminat, das Cadmiumfulminat und Thalliumfulminat, das Mangan- und Zinkfulminat und verschiedenes anderes neu gewonnen. Sogar das Fulminat des Kaliums war unbekannt, während ich das wasserfreie Natriumfulminat früher schon gewonnen und zur Molekulargewichtsbestimmung der Knallsäure benutzt hatte. Nur das Silberfulminat war neben dem Knallquecksilber von einfachen knallsäuren Salzen bekannt. Mit Hilfe der Amalgame in geeigneter Flüssigkeit wurden sie gewonnen, nur die ersten drei, die des Kupferoxyduls, Thalliumoxyduls und Cadmiums erwiesen sich unter den neuen als initialwirksame Stoffe.

Von den Aziden waren durch Curtius und seine Mitarbeiter die allermeisten schon bekannt geworden. Nur das Cuproazid und die einfachen wasserfreien Azide der Schwefelammoniumgruppe kannte man noch nicht. Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Zinkazid, Chromi- und Ferriazid nicht ganz rein, wurden neu gewonnen. Als Initiatoren brauchbar wurden befunden neben den Aziden des Bleies und Silbers besonders das des Cadmiums, dann aber auch das neue des Kupferoxyduls, während die des Quecksilber- und Thalliumoxyduls zu den weniger wirksamen zählen. Recht initialwirksam sind zwar auch das Nickelazid und das Kobaltazid, aber sie sind so ungewöhnlich reibungsempfindlich, besonders das Kobaltazid, daß systematische Versuche damit gar zu aufreibend sind.

Was nun das Ergebnis anlangt, so zeigt sich, daß die Empfindlichkeit der benutzten Sprengstoffe, geordnet nach dem Verbrauch an Initialstoff zur Detonation, gegenüber allen Initiatoren stets die gleiche ist: Tetryl, Pikrinsäure, Trinitrokresol, Trinitroresorcin, Trinitrobenzösäure, Trinitrobenzol, Trinitrotoluol, Trinitroanisol und Trinitroxylo. Eine spezifische Initialwirkung liegt daher keinesfalls vor. Zum Vergleich wurden nur, wie erwähnt, die beiden ersten und die drei letzten benutzt. Ferner zeigte sich, daß die Reihenfolge der Initialwirkung, an der Grenzladung der verbrauchten Menge gemessen, die folgende ist.

Der bestirkende Initialzünder ist das Cadmiumazid, wohl fast ebenso wirksam ist das Cadmiumfulminat, nun folgen Silberazid und Silberfulminat, dann Bleiazid, dessen analoges Fulminat nicht bekannt ist, nun das Cuproazid, dann Cuprofulminat, das Mercuroazid — das analoge Fulminat ist nicht bekannt —. Das Mercuroazid ist, wie das Nickelazid und das Kobaltazid, zu empfindlich, um systematisch untersucht werden zu können¹⁰), das Mercurofulminat oder Knallquecksilber nimmt eine Sonderstellung ein. Den Beschluß macht das Thalliazid, und weit hinter ihm noch das Thallofulminat, so daß dies ebenfalls eine Sonderstellung hat, auf die noch näher einzugehen ist.

Die Tatsache aber, daß Azid und Fulminat des gleichen Metalls annähernd gleiche Wirksamkeit zeigen, setzt bei gleichem Molekulargewicht und gleicher Gasentwicklung voraus, daß die Wärmeentwicklung, Ladedichte und Detonationsgeschwindigkeit beider annähernd gleich sind oder sich doch zum gleichen Wert ergänzen. Die Wärmen liegen zwischen 50 und 100 Cal. und sind tatsächlich für Fulminat und Azid sehr ähnlich, wie beim Silber und Thallium. Beim Kupferoxydul und Cadmium wird der um etwa 15 % größere Wert des Azids ausgeglichen durch eine etwas größere Ladedichte des Fulminats, die bei

¹⁰) Ber. 46, 2065 [1913].

Cadmium so sehr überwiegt, daß seine Arbeitsdichte die weitaus größte ist, gemäß seiner besten Initialwirkung. Diese physikalische Konstante gibt deshalb tatsächlich schon ein recht gutes Bild der Initialwirksamkeit, so daß hieraus erheilt, daß Fulminat und Azid des gleichen Metalls auch etwa die gleiche Detonationsgeschwindigkeit haben, die bei den einzelnen Metallen proportional der Arbeitsdichte sich vermindert, wie allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit *ceteris paribus* proportional der freien Energie sich ändert. Kleine Unterschiede, die das Verhältnis zwischen Azid und Fulminat ein wenig verschieben, mögen zum Teil in der Anfangsgeschwindigkeit liegen, die zu mehr oder minder großem Verbrauch führt, bis die eigentliche Detonationsgeschwindigkeit erreicht ist. Die Reihenfolge ihrer Wirksamkeit ist danach: Cd, Ag, Pb, Cu^I, Hg^I, Tl^I, wobei wiederum Knallquecksilber zunächst unberücksichtigt bleibe, eine Reihe, welche auch die Knallanalyse bezüglich der Luftverdichtung bestätigt hat.

Um diese Anfangsgeschwindigkeit auszuschalten, die das Bild der Wirksamkeit nach dem Grenzverbrauch zur Initiierung eines bestimmten Sprengstoffs völlig entstellen kann, wurde folgendermaßen verfahren. Als Abszisse eines Koordinatensystems wurde die zur Initiierung der fünf Sprengstoffe benötigte Menge des empfindlichsten Initiators, des Cadmiumfulminats, aufgetragen, als Ordinate die Grenzladung der übrigen Initialstoffe für dieselbe Reihe der Sekundärsprengstoffe. Die so erhaltenen Kurven zeigen alsdann die Abhängigkeit der initiierenden Grenzladungen von der Unempfindlichkeit der Sprengstoffe. Sie wachsen anscheinend logarithmisch, um so stärker, je geringer die Initialwirkung ist, so daß es für die besten Initialzünder allerdings gerade Linien sind, die aufzuwendende Menge Initialstoff bei ihnen proportional der Unempfindlichkeit der Sprengstoffe wächst. Der Schnittpunkt der Kurven mit der Ordinate aber kennzeichnet dann die Menge Initialstoff zur Detonation eines Idealsprengstoffs, besonders großer Empfindlichkeit, es ist also die zur Überwindung seiner eigenen geringen Anfangsgeschwindigkeit notwendige Menge. Sie ist bei den meisten Aziden nur klein, bei Mercurio- und Thalloazid ein wenig größer. Auch beim Cupro- und Silberfulminat ist sie nur klein, um so größer beim Thallofulminat und Knallquecksilber, von denen fast 30 cg aufzuwenden sind, um zur vollen Wirkung zu gelangen. Erst nach deren Abzug bleibt die Menge, welche der eigentlichen vollen Initialwirkung entspricht. Bei Knallquecksilber ist diese dann nur noch sehr klein und beträgt, wie zu erwarten, noch weniger als beim Cadmiumfulminat, so daß Knallquecksilber trotz seiner quantitativ viel größeren Grenzladung, als andere Initialzünder sie benötigen, dennoch der initialwirksamste der untersuchten Stoffe ist. Das Mercuriazid wird nach dem Vorberichteten ein noch besserer Initiator sein, neigt aber sowohl bei der Darstellung in Kristallen aus wässriger Lösung als auch bei der Anwendung durch seine Reibungsempfindlichkeit zu leicht zur Selbstdetonation, um genügend bequem damit hantieren zu können.

Fügt man aber demgemäß nur 1 cg Bleiazid dem Knallquecksilber hinzu zwecks Überwindung seiner geringen Anfangsgeschwindigkeit, so vermögen nun in der Tat schon 3 cg Knallquecksilber das Trotyl zu detonieren, während ohnedem 36 cg dazu notwendig sind, d. h. die zwölffache Menge, von Bleiazid allein aber immerhin 9 eg. Wie schon früher bemerkt, ist von Knallquecksilber in besonders feiner Verteilung, z. B. aus Cyankaliumlösung kalt gefällt, nur der dritte Teil des gewöhnlichen grobkristallisierten zur Initiierung notwendig.

Knallquecksilber mit einem Körnchen Bleiazid wirkt auch ungleich besser gegen die Bleiplatte als in gleicher Menge ohne dasselbe, im verdämmten Bleiblock aber zeigen beide die gleiche Ausbauchung, weil hier in sehr festem Einschluß die geringe Anfangsgeschwindigkeit ohne Einfluß ist. Überhaupt ist der Einschluß natürlich bei allen Explosivstoffen von Einfluß auf die Brisanz, indem er den Verbrauch zur Überwindung der Anfangsgeschwindigkeit vermindert. Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Beurteilung von Versuchen über die Empfindlichkeit von Sprengstoffen im Bleiblock. So zeigt sich, daß 50%iges Ammonnitrat-Ammoniumsulfatgemisch und ähnlich das Doppelsalz beider, wie es in Oppau explodiert ist, im Bleiblock durch den in Oppau benutzten Sprengstoff „Perastralit“ zur Detonation kommt, ebenso in gut verdämmten eisernen Röhren, nicht aber bei vielen Tausenden von Versuchen im Oppauer und den anderen Lagern dieses Doppelsalzes. Die Initiierung im gutverdämmten Bleiblock wird voll wirksam, in der wenig festen Salzmasse betätigt das Doppelsalz dagegen seine geringe Anfangsgeschwindigkeit, seine Unempfindlichkeit, es spricht nicht an. Man darf sich dabei nicht täuschen lassen durch das augenscheinliche „Steinhartwerden“ der Salzmasse beim Lagern. Diese Härte ist natürlich noch geringer selbst als die des Steinsalzes von der Härte 2, und vor allem ist seine Festigkeit nur sehr gering im Gegensatz zu der des Bleiblocks.

So gering nun im allgemeinen auch dieser Verbrauch zur Überwindung des inneren Anfangswiderstandes ist, d. h. so groß auch die Anfangsgeschwindigkeit bei den Initialstoffen, sie darf nicht vernachlässigt werden, wie dies in letzter Zeit mehrfach geschah, beim Vergleich ihrer Brisanz mit derjenigen gewöhnlicher Sprengstoffe unter Zündung nur der letzteren mit einer Sprengkapsel, welche deren wenn auch viel geringere Anfangsgeschwindigkeit zeitlos überwindet. Die Zündung beider muß beim gleichen Einschluß in analoger Weise durch die gleiche Sprengkapselart erfolgen.

Nur der Charakter der Initialkurve, d. h. die Initialstoff-Grenzladung — unter Berücksichtigung geringer Anfangsgeschwindigkeit — in Abhängigkeit von der Unempfindlichkeit der Sekundärsprengstoffe gibt also ein richtiges Bild von der Wirkung des Initialstoffes.

Die Ladedichte hat den erwähnten großen Einfluß auf die Brisanz, wie er in dem Faktor der Arbeitsdichte zum Ausdruck kommt, und man muß daher auch folgerichtig gleiche Volumina, nicht wie bisher Gewichtsmengen Explosivstoff im Bleiblock vergleichen, um ein Bild seiner Brisanz zu erhalten. So ergibt Gurdynamit die gleiche Arbeitsdichte wie Knallquecksilber, und gleiche Volumina beider ergeben im Bleiblock daher auch die gleiche Ausbauchung, die gleiche Brisanz. Diese Ladedichte wird aber auch bei gleichem Preßdruck noch von der Körngröße abhängig, die nicht willkürlich einzustellen ist. Von der Arbeitsdichte neben dem Einschluß und seinem Durchmesser hängt jedoch die Detonationsgeschwindigkeit sehr wesentlich ab. So wird die Effektdichte oder Brisanz als Maß der Initialwirkung auch nicht völlig konstant sein können, und der Charakter der Kurve eines Initialstoffs nicht völlig eindeutig. Da aber bei hochbrisanten Stoffen, wie sie allein zur Initialwirkung befähigt sind, die eigentliche Detonationsgeschwindigkeit nicht sehr schwankt, zwischen 6000 bis 8000 m/Sek., so kann doch die Arbeitsdichte wenigstens ein ungefähres Bild der Initialwirkung bieten, und noch mehr die Knallanalyse. Praktisch wird man aber natürlich den umgekehrten Weg gehen, nämlich in einfach zu bewirkendem Versuch die charakteristische Kurve des Initiators mit steigender Unempfindlichkeit des Sprengstoffs feststellen, um dadurch das schwierig zu gewinnende Bild der Effektdichte, und wenn die Arbeitsdichte bekannt ist, wenigstens einen Anhalt für die noch ungleich unbequemer zu bestimmende eigentliche Detonationsgeschwindigkeit zu erhalten, und das ist ein weiterer Erfolg unserer Versuche und Überlegungen.

Große Anfangsgeschwindigkeit, d. h. große Empfindlichkeit der Explosive bei genügender Handhabungssicherheit ist jedoch das Hauptfordernis für den Initiator, der durch Zündschnur oder elektrische Zündung ohne zuviel Substanzerbrauch zur vollen Wirkung gelangen soll. Deshalb bedarf es zahlenmäßiger Bestimmungen der Empfindlichkeit gegen Schlag, der sogenannten Schlagarbeit sowohl, um die Handhabungssicherheit zu kennzeichnen, und gegen Temperaturerhöhung, um seine Zündfähigkeit zu charakterisieren. Hatte ich doch schon die Wichtigkeit auch dieser letzten Konstante gerade für die Anwendungsfähigkeit des Bleiazids hervorgehoben. Zu diesen Bestimmungen ist nun einiges zu bemerken. Die Verpuffungstemperatur geschieht für diesen Zweck, wie ich früher dargetan¹¹), zweckmäßig und vergleichsweise so, daß je 2 cg fünf Sekunden erhitzt werden, wobei die konstante Temperatur der Verpuffung eingegabt wird. Bei gleicher Menge liegt die Verpuffungstemperatur nun naturgemäß um so niedriger, je länger die Zeit bis zur Verpuffung begrenzt wird. Wird die Zeit aber zu lang gewählt, so ist die Substanz in langsamer Reaktion zersetzt, ehe die Explosion eintritt, die aber wohl bei gleicher Temperatur und erhöhter Substanzmenge einsetzt. Bei Temperaturerniedrigung tritt sie erst nach längerer Zeit ein, bis bei einer Grenztemperatur trotz noch weiter erhöhter Menge auch nach 5–10 Minuten sich keine Explosion mehr zeigt. Bei den allermeisten Initiatoren der Azide geschieht dies schon bei 1 cg, ein Zeichen ihrer großen Anfangsgeschwindigkeit, die nur geringe Substanzmenge verbraucht bis zur Detonation. Bei Knallquecksilber aber wird die Grenztemperatur mit steigender Menge nicht so rasch konstant, und seine Temperaturempfindlichkeitskurve in Abhängigkeit von der Menge hat nur schwache Neigung in Übereinstimmung mit seiner schon charakterisierten geringen Anfangsgeschwindigkeit. Jedenfalls bedarf es stets dieser vollen Kurve zur Erkennung des Empfindlichkeitscharakters eines Explosivstoffes. Die Temperatur aber, bei welcher selbst nach 5–10 Minuten und bei größeren Mengen keine Verpuffung mehr eintritt, d. h. die von der Menge in der relativ langen Versuchszeit unabhängige Temperatur, soll daher hier, und sollte allgemein künftig als Maß der Beständigkeit eines Explosivstoffes dienen, während als Maß ihrer vergleichsweisen Zündfähigkeit durch die Lunte die konstante Temperatur gelten sollte, bei der nach vorstehender Methode 2 cg nach fünf Sekunden detonieren.

Die Reihenfolge der Verpuffungsgrenztemperaturen der Azide ist danach: Kobaltazid (147°), Barium-, Calcium-, Strontium-, Cupro-, Nickelazid (200°), Mangan-, Mercurio-, Zink-, Cadmium-, Silberazid und zu allererst bei 327° das Bleiazid. Es fehlt daher, wie man sieht, fast jeder Zusammenhang mit der Brisanz oder doch mit der Arbeitsdichte oder auch mit der Detonationswärme.

Die Schlagarbeit, welche zur Detonation nötig ist, ist noch weit weniger eindeutiges Charakteristikum. Auch hier bedarf es daher der ganzen Kurve der erforderlichen Schlagarbeit, und zwar in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Wir haben die Merkwürdigkeit festgestellt, daß sie — und das ist die Regel — einmal wachsen kann mit steigender Schichtdicke, wie bei Cuproazid, dem empfindlichsten, Mangan-, Zink-, Thallium- und Cadmiumazid, dem unempfindlichsten, ein andermal aber abnimmt, wie sehr deutlich bei Silberazid, ein drittes Mal gar zu einem auffallenden Minimum führt, wie bei Kobalt-, Nickel-, Barium-, Calciumazid, so daß hier eine charakteristische Schichthöhe besteht mit großer Empfindlichkeit. Wie auffallend aber, daß das wenigstens initialkräftige Thalliumfulminat mit der geringsten Wärmeentwicklung der gegen Schlag und Temperatur empfindlichste

¹¹) Ber. 46, 2049 [1913]; Ztschr. f. angew. Chem. 30, 33 [1917].

Initiator ist, und daß andererseits fast der allerbrisanteste und daher beste Initialstoff Cadmiumazid die größte Schlagarbeit erfordert zur Detonation, und jedenfalls eine hohe Entzündungstemperatur zeigt, wie denn trotz allem eine gewisse Parallelität besteht zwischen beiden, wenn auch keineswegs deutlich oder gar vollkommen. Kristalline Struktur führt bei allen Stoffen zu höherer Empfindlichkeit.

Da man als Reibungsempfindlichkeit die Schlagempfindlichkeit dünner Schichten anzusehen hat, so ergibt sich diese zugleich aus der vollkommenen Schlagempfindlichkeitskurve. Die Wirkung des Dupré'schen „gleitenden Schlags“ mit einem spitzen, eisenbeschlagenen Stock, der jeden Sprengstoff zur Explosion bringen soll, ist nichts anderes als der Erfolg dieser besonderen Empfindlichkeit dünner Schichten einerseits, des hohen spezifischen Drucks durch die Stockspitze andererseits. So ist m. E. auch unschwer die ebenso rätselhafte als furchtbare Explosion zu Stolberg zu erklären, durch welche 20 Leute getötet, die große Stolberger Düngersfabrik hinweggefegt, die umliegenden Werke schwer beschädigt worden sind — man spricht von einem Schaden von mehr als 30 Millionen. Zwei Waggons eines Ammonium-Kalisalz-Sandgemisches kamen beim Einschaufeln in die Eisenbahnwaggons zur Explosion. Bei sorgloser Delaborierung der Ammonium-Granatenfüllung an anderer Stelle war der rote Phosphor, der Rauchentwickler, teilweise beim Ammonium geblieben, wie ich fand, und ich nehme nach diesbezüglichen Versuchen an, daß der gleitende Schlag der benutzten Arbeiterspitzhacke das phosphorhaltige Aluminium-Tri-nitrotoluol-Ammoniaksalpetergemenge als Initiator zur Detonation brachte.

Interessant für diesen Kreis ist vielleicht auch die mit der Empfindlichkeit dünner Schichten zusammenhängende Tatsache, daß Quecksilberoxycyanid, das bekannte Antiseptikum, vor einiger Zeit in der Saccharinfabrik von Fahrburg, Liszt & Co. mit bedauerlichem Unfall, neuerdings auch bei E. Merck in Darmstadt zur explosiven Verpuffung kam. Bei näherer Untersuchung beider Unfälle habe ich dann das Oxycyanid als schießpulverähnlichen Sprengstoff erkannt von höchster Schlagempfindlichkeit, größer als die des empfindlichsten Azids. Er zeigt ebenfalls eine Empfindlichkeitskurve mit ausgesprochenem Maximum der Empfindlichkeit, wie Kobalt- und Nickelazid. Die Explosion erfolgte beim Verreiben im Mörser mit Gummi und Zucker zum Zweck der Pastillenpressung, und diese Manipulation ist ja gerade auch die Prüfungsmethode auf Reibungsempfindlichkeit eines Explosivstoffes, indem im Mörser dünne Schicht und hoher spezifischer Druck zur Explosion führen. Aber nicht immer verpufft das Oxycyanid im Mörser, es muß die Schicht des Maximums der Empfindlichkeit vom gleitenden heftigen Schlag der Pistill *kannte* getroffen werden. Da das fertige Gemenge sehr unempfindlich gegen Schlag ist, wird man das Mischen so ausführen, daß man das Cyanid in die Gummi-Zuckerlösung gibt, nicht umgekehrt.

Die ganz besonders große Empfindlichkeit des Cuproazids in dünner Schicht mag auch den erwähnten Fall einer verringerten Handhabungssicherheit des Bleiazids in Kupferkapseln verschuldet haben. Die Gefährlichkeit flüssigen Nitroglycerins zwischen gefrorenen Kristallen beim Auftauen von Dynamit wird vermutlich ebenfalls seiner großen Empfindlichkeit in dünner Schicht zuzuschreiben sein. So erklären sich eine ganze Anzahl von Erscheinungen und rätselhaften Unfällen durch diese bei manchen Stoffen stark wachsende Empfindlichkeit bei verminderter Schichtdicke.

Soweit das wissenschaftlich-theoretische Ergebnis auf dem Gebiete der Initialzündung und seine Nutzanwendung, die noch mannigfach erweitert werden könnte! Die praktische Förderung der Initialzündung durch neue Initialstoffe ist aber bisher nicht gerade sehr bedeutsam, bis vielleicht auf eine Ausnahme. Es versteht sich, daß das neue Cadmium- oder das Cuprofulminat das Bleiazid nicht zu verdrängen vermögen, sie sind beide nicht beständig genug, abgesehen davon, daß sie keine technisch-wirtschaftliche Gewinnung bisher erlauben. Aber auch das Cadmiumazid ist trotz seiner guten Handhabungssicherheit und ganz hervorragenden Initialwirkung als lösliche Substanz einfacher technischer Darstellung nicht leicht zugänglich. So hat man naturgemäß an andere Azide als die Metallazide gedacht, und zwar bei der Ähnlichkeit der Azoimidgruppe mit dem Chlor an die Azid-Analogen gewisser Haloide der organischen Chemie, wie der Säurechloride, also an gewisse Säureazide, z. B. das Pikrylazid von Rathsburg (D. R. P. 341 961). Weit interessanter ist das Cyanurazid von Finger, das erst von Ott¹²⁾ in reiner Form gewonnen und zur Initialzündung vorgeschlagen wurde. Es ist der Zusammensetzung nach das polymere Säureazid der Knallsäure, so daß es formal wenigstens die Grundlage beider Initialstoffarten begreift.

Es kommt nach seiner Wirkung dem Bleiazid, ja sogar dem Cadmiumazid gleich, da es wie dieses das unempfindliche Trinitroanisol in einer Messingkapsel schon mit 10 cg zu initiieren vermag, wozu unter gleichen Bedingungen vom Bleiazid 15 cg gehören. Interessant ist, daß die weit weniger als halb so große Ladedichte des Cyanurazids vom spezifischen Gewicht 1,58 (Bleiazid hat die dreifache Dichte 4,8) dabei mehr als ausgeglichen wird durch die fast dreifache Gasentwicklung für die Gewichtseinheit im Vergleich zum Bleiazid. Die Anfangsgeschwindigkeit ist, wie man an den sehr kleinen Grenzmengen für die empfindlichen Sekundärsprengstoffe sieht, sehr groß, die Detona-

tionsgeschwindigkeit, nach dem Knall zu urteilen, der der Metallazide nahestehend. Es hat den Vorzug vor Bleiazid, schmelzbar zu sein (94°). Durch das Schmelzen verliert es aber naturgemäß an Anfangsgeschwindigkeit, so daß die zur Initiierung notwendigen Mengen etwas wachsen, und dann die von Bleiazid erreichen. Es verflüchtigt sich noch nicht bei Zimmertemperatur, erst beim Erhitzen. Bei längerer Schmelzzeit sublimiert es sichtbar, bei wenig höherer Temperatur stark. Seine Anwendung in geschmolzenem Zustand verbietet sich durch seine weitere Fähigkeit, die Nitrosprengstoffe aufzulösen, und dadurch die initierende Wirkung auch im Verhältnis 1:1 selbst bei Tetryl einzubüßen. Die Anwendung in festem Zustand erfordert, wie das Bleiazid, eine füllbare Kristallform, die noch gefunden werden muß. Es nimmt Feuchtigkeit nicht auf, wird aber in seiner Wirkung mit der Zeit ungünstig beeinflußt. Seine zunächst noch recht kostspielige Darstellung aus Natriumazid und Cyanurchlorid, das aus wasserfreier Blausäure und Chlor mit 50 % Ausbeute gewonnen wird, scheint mir nicht das größte Hindernis zur technischen Anwendung, so wenig wie die Eigenschaft, sich am Licht unter Bräunung oberflächlich zu zersetzen, die Bleiazid, wenn auch schwächer, mit ihm teilt.

Der Umgang mit dem Cyanurtriazid ruft an den betreffenden Körperstellen flechtnartige Rötung hervor, die stark brennt und mehrere Tage anhält. Ob dàzu Idiosynkrasie erforderlich ist, und ob diese unangenehme Eigenschaft etwa nur dem Cyanurchlorid zukommt, ist noch nicht geklärt. Sein größter Fehler ist aber der, daß seine Kristalle mit wachsender Größe und Dicke sehr viel empfindlicher werden, so daß die gewöhnliche Schlagempfindlichkeit, an sich schon wesentlich größer als die des Bleiazids, sich aber noch ungewöhnlich vergrößern kann, und schon bei einem Druck auf 1000 Atm/qcm häufig Explosion der Kristalle hervorruft. Beim Auskristallisieren aus kaltem Alkohol schon ist es mir ohne jeden Anlaß nachts freiwillig mit ungeheurer Brisanz explodiert, obwohl es nur wenig löslich darin ist. Ein andermal sind größere Kristalle beim ruhigen Abgießen des Alkohols allein durch einfache gegenseitige Berührung zur vollen Detonation gelangt. Mercuriazid tut das nur bei Kristallisation¹³⁾ aus heißer wässriger Lösung. Es muß sich zeigen, ob bei der Gewinnung der erwähnten notwendigen besonderen Form sich dies mit Sicherheit vermeiden läßt.

Einer besonderen Art von Initialzündungen sei zum Schluß gedacht, der für Sprengluftpatronen, deren niedere Temperatur Knallquecksilber untauglich macht durch Kondensation von Feuchtigkeit, und dadurch noch weitere Verminderung seiner Anfangsgeschwindigkeit. Außerdem führt seine Anwendung zur Beseitigung des Hauptvorteils der Sprengluftstoffe, die Versager gefahrlos ausräumen zu können. Man hat daher als genügend initialkräftigen Stoff für die leicht ansprechenden Sprengluftpatronen Gemenge von festen Kohlenwasserstoffen und anderem mit wenig Bleiazid in durchlöcherten Metallkapseln angewandt, die an sich durchaus unempfindlich sind, weil phlegmatisiert, und erst durch Tauchen in flüssigen Sauerstoff zum wirksamen Initialzünder werden.

Eine andere unangenehme Initialwirkung unfreiwilliger Art auf dem Gebiete der Sprengluft hatte ich schon auf der Casseler Hauptversammlung berichtet. Es war die Sauerstoffübertragende Wirkung des Eisenoxyds in der durch chemischen Prozeß gewonnenen Holzkohle, die bei der Aufbewahrung flüssigen Sauerstoffs in den doppelwandigen Blechgefäßen dient, und beim Bruch der Innenwand mehrfach zur verhängnisvollen Detonation der Gefäße führte. Ich habe damals diese Initialwirkung verglichen mit derjenigen der Gasselbstzünder. Die gasabsorbierende aktive Kohle übernimmt hier die Rolle des Platinschwamms, das in den Poren befindliche Eisenoxyd aber die der feinen Platindrähtchen der Selbstzünder, an denen sich erst das Gasluftgemisch — hier das Kohle-Sauerstoffgemenge — katalytisch entzündet, nachdem sie durch die Erwärmung seitens des Schwamms zur katalytischen Wirkung angeregt wurden. Ich erwähne diese Untersuchung hier nochmals, weil die aktive Kohle heute eine sehr große Rolle spielt, ihre hohe Absorptionsfähigkeit für organische Dämpfe mit Recht schon viel Verwendung findet und noch viel mehr finden könnte, und rätselhafte Brände mehrfach dabei beobachtet wurden — schon während des Krieges. Ob sie nach meinen Untersuchungen ebenfalls ihre einfache Erklärung finden können durch den Nachweis von Sauerstoffüberträgern, z. B. Eisenoxyd, in den Holzkohleporen, wie sie beispielsweise nach dem Aussiger Verfahren dem zur Gewinnung angewandten Chlorzink entstammen, muß die Feststellung der jeweiligen Verhältnisse ergeben.

Die Explosivstoffindustrie war vor dem Kriege in Deutschland hoch entwickelt, ihrer wissenschaftlichen Pflege aber wurde wenig Aufmerksamkeit zuteil im Gegensatz zu England, Belgien, und insbesondere Frankreich. Man verließ sich bei uns wie in anderem auf die Behörden, hier auf die militärischen, und mangels chemischer Sachkenntnis bei diesen war es damit mäßig bestellt. Die Tatsache genügt, daß man bei Kriegsausbruch nur für wenige Monate Salpeter besaß, und auch das nur zufällig. Offiziere hatten die Leitung der Pulverfabriken, ohne sachverständig zu sein, der Chemiker in denselben war ohne Einfluß. Wie anders war's in Frankreich, England, war's in Russland, wo z. B. Ipatiew, der ausgezeichnete Professor der Chemie, als General die Leitung der Explosivstofffragen hatte, und seine Offizierchemiker, wie den Oberst und Professor Solonina, bekannt geworden durch gute Arbeiten über Knallquecksilber, an unsere Hochschule

¹²⁾ D. R. P. 343 794 Kl. 12 o, 35 0479 Kl. 78 e, 35 0564.

¹³⁾ Ber. 46, 2055 [1913].

sandte, um sich über wichtige Explosivstofffragen zu unterrichten. Auch die japanische Regierung hatte einen Artilleriemajor-Chemiker noch kurz vor Kriegsbeginn als Studierenden nach Darmstadt gesandt. In allen diesen Ländern wurde auf dem Explosivstoffgebiete lebendig gearbeitet, und auch viel veröffentlicht. Bei uns wurde das, was geschah, geheimgehalten, so daß es nicht befriedigend wirken konnte, und auch das, was in der Zentralstelle Neu-Babelsberg gefunden wurde, liegt fast ausschließlich, wie leicht einzusehen, in den Geheimakten der beauftragten Werke vergraben.

Zur Förderung und Unterstützung unserer schwierigenden Sprengstoffindustrie sollte nun künftig von wissenschaftlicher, von akademischer Seite mehr geschehen als dies bisher der Fall war. Der Pflege der im Kriege aus Privatmitteln begründeten Kaiser-Wilhelm-Stiftung für kriegstechnische Wissenschaften das Wort zu reden, liegt mir natürlich heute fern, wohl aber sollte sich allgemein den explosiv-chemischen Fragen unsere Aufmerksamkeit um so mehr zuwenden, als nur wichtige Neuerungen auf diesem Gebiet, die der heimischen Sprengstoffindustrie zunächst natürlich zugute kommen werden, die Anregung im Ausland bilden können, ihr wieder die Wege zur Ausfuhr zu öffnen, die ihr jetzt künstlich verschlossen sind. Erhöhte wissenschaftliche Qualitätsarbeit zur Unterstützung der technischen muß uns auch diesen Auslandsmarkt wieder öffnen helfen, den das Ansehen unseres Heeres einst errang, und unsere Industrie so ehrenvoll behauptete. [A. 178.]

Über Radioelemente als Indikatoren bei chemischen Untersuchungen.

Von FRITZ PANETH, Berlin.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung zu Hamburg am 10. Juni 1922 in der zweiten allgemeinen Sitzung.

(Eingeg. am 8.7. 1922.)

Im September vorigen Jahres hat die Deutsche Atomgewichtskommission in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft zwei Atomgewichtstabellen publiziert¹⁾. Die erste, „Praktische Atomgewichte“ überschrieben, enthält wie in früheren Jahren die bekannten 83 chemischen Elemente mit ihren nur wenig oder gar nicht geänderten Verbindungsgewichten; die zweite, „Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten“ genannt, bringt als etwas völlig Neues bei vielen Elementen die „Einzelatomgewichte“.

Hier wurde gewissermaßen zum ersten Male offiziell von der Chemie der Standpunkt anerkannt, der in der Radiochemie schon seit einigen Jahren vertreten worden war, daß ein chemisches Element aus mehr als einer Atomart bestehen kann. Als Dalton die chemische Atomistik begründete, nahm er an, daß jedes Element aus völlig gleichartigen Atomen zusammengesetzt sei; heute wissen wir, daß dies nur bei den sogenannten „Reinelementen“ zutrifft, wie z. B. Wasserstoff und Stickstoff es sind, daß aber das „Mischelement“ Chlor z. B. aus Atomen vom Gewicht 35 und 37 besteht. Die Trennung solcher „isotoper“ Atome gehört zu den schwersten experimentellen Aufgaben und ist bisher nur in sehr beschränktem Maße gelungen; wir können sicher sein, daß sie unter den gewöhnlichen Laboratoriumsbedingungen niemals von selber in merkbarem Maße eintreten wird. Die verschiedenen Atomarten der gewöhnlichen chemischen Elemente haben darum für den Chemiker zwar großes theoretisches, aber kein praktisches Interesse.

Anders steht es im Gebiet der letzten zwei Horizontalreihen des periodischen Systems, bei den radioaktiven Elementen. Denn erstens unterscheiden sich hier die Isotope nicht nur durch ihre Atomgewichte, sondern auch durch ihre radioaktiven Eigenschaften, und zweitens

¹⁾ Berichte d. D. Chem. Ges. 54, A, 181 [1921].

kommen sie nicht wie die der gewöhnlichen Elemente in der Natur stets gleichmäßig miteinander gemischt vor, sondern sind uns einzeln zugänglich. Sie führen darum auch eigene Namen, wie man aus folgender Tabelle ersehen kann, die die verschiedenen Arten der chemischen Elemente von der Ordnungszahl 81 bis 92 wiedergibt.

Manche von diesen radioaktiven Atomarten liegen stets nur in außerordentlich geringer Menge vor, aber dafür sind sie — nach einem Grundsatz der Radioaktivitätslehre — um so stärker aktiv, so daß sie auch in unwägbaren Quantitäten (Millionstel Milligramme und weniger) ebenso leicht und sicher nachgewiesen werden können wie die in größeren Mengen vorhandenen Radioelemente oder die gewöhnlichen Elemente, bei denen man auf die normalen analytischen Methoden angewiesen ist.

Davon kann man nun Gebrauch machen, wenn man das Verhalten irgendeines chemischen Elementes, von dem eine radioaktive Atomart bekannt ist, in sehr geringer Konzentration untersuchen will. Die Radioaktivität ist dabei nicht Objekt, sondern Hilfsmittel der Forschung, sie dient nur zum Erkennen der Art und Menge eines Stoffes, den man wegen seiner Geringfügigkeit weder sehen noch wägen kann; genau genommen wird ja auch gar nicht das Verhalten der radioaktiv zerfallenden und Strahlen aussendenden Atome untersucht, sondern das ihrer stabilen, nicht zerfallenden Artgenossen. Man spricht in solchen Fällen davon, daß die Radioelemente als „Indikatoren“ dienen. Die hierfür nötige Ausrüstung ist ziemlich einfach; es genügt meist ein Elektroskop mit Ionisierungskammer und etwas radioaktives Material. Auch dies ist aber nicht so kostspielig, wie man zunächst vielleicht glauben könnte, da fast immer die kurzebigen Zerfallsprodukte verwendet werden, und die wertvolle Muttersubstanz dabei ganz unverändert erhalten bleibt. Besonders geeignet sind jene radioaktiven Substanzen, die mit gewöhnlichen Elementen, wie z. B. Wismut oder Blei, isotop sind, weil man dann durch geeignete Mischung der radioaktiven und der gewöhnlichen Elementart den ganzen Bereich von nur elektroskopisch nachweisbaren Mengen bis zu den wägbaren und sichtbaren überbrücken kann.

Von den bisher vorliegenden Untersuchungen sollen Beispiele aus recht verschiedenen Gebieten gebracht werden, um eine Vorstellung von den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten zu geben.

1. Radioaktive Indikatoren in der analytischen Chemie.

Zuerst möge ein Beispiel besprochen werden, welches auch historisch eine der ersten Verwendungen von Radioelementen als Indikatoren darstellt, nämlich die Bestimmung der Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze. Die Untersuchung wurde beim Bleichromat und Bleisulfid ausgeführt; wir wollen bloß das erste besprechen, da es uns hier ja nur auf das Prinzip der Methode ankommt.

In der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung ist zu wenig Bleichromat enthalten, als daß man auch nur mit einiger Genauigkeit eine Wägung vornehmen könnte; bekanntlich kann man sich in solchen Fällen oft der Leitfähigkeitsbestimmungen bedienen, auch aus der Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten läßt sich das Löslichkeitsprodukt berechnen, das sind aber, wo es sich um so geringe Konzentrationen handelt, Untersuchungen, die große Anforderungen an die Zeit und Geschicklichkeit der betreffenden Forscher stellen. Mit Hilfe eines radioaktiven Indikators läßt sich die Löslichkeit des Bleichromats aber genau so einfach wie etwa mittels einer Wägung finden.

Zu einer bestimmten Menge eines löslichen Bleisalzes wird eine bestimmte Menge Thorium B, gemessen in willkürlichen Einheiten (etwa Skalenteile pro Minute in dem gerade zur Verfügung stehenden Elektroskop), gegeben; wenn beispielsweise zu 10 mg Blei 10 000 Einheiten Thorium B hinzugefügt und gründlich damit vermischt worden sind, dann können wir behaupten, daß immer eine Einheit Thorium B die Anwesenheit von $1/1000$ mg Blei beweist, denn eine Trennung

Isotopen-tabelle der Radioelemente.

Gruppe	0	I	II	III	IV	V	VI
6. Periode		79 Gold	80 Quecksilber	81 Thallium Radium C'' Thorium C'' Actinium C''	82 Blei Radium B " D " G Thorium B " D Actinium B " D	83 Wismut Radium C " E Thorium C Actinium C	84 Polonium Radium A " C Thorium A " C Actinium A " C
7. Periode	86 Radium-Emanation Thorium-Emanation Actinium-Emanation	87	88 Radium Mesothorium 1 Thorium X Actinium X	89 Actinium Mesothorium 2	90 Thorium Ionium Radiothor Radioactinium Uran X ₁ Uran Y	91 Protactinium Uran X ₂	92 Uran I Uran II