

Über das Verhalten verschiedener Kieselsäuren.

Von E. BERL und W. URBAN.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektro-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

(Eingeg. 11./11. 1922.)

Aus einer größeren Untersuchung über hydraulische Bindemittel, über welche später berichtet werden soll, werden im nachfolgenden einige Messungen und Beobachtungen wiedergegeben, welche die verschiedenen Modifikationen von Kieselsäuren betreffen¹⁾.

Wir haben Kieselsäure verschiedener Herstellung, ähnlich, wie es die genannten Autoren taten, auf ihre Aufnahmefähigkeit von Wasserdampf aus Luft, die mit verschiedenen Gehalten an Wasserdampf beladen war, genauer untersucht und im Vergleich zu aktiver Kohle ein recht bemerkenswertes Verhalten konstatiert.

Ähnlich wie Patrick²⁾ beschrieben, wurde Natriumsilikatlösung mit Salzsäure ausgeflockt, und das entstandene Kieselsäuregel bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorionreaktion mit Wasser gewaschen, jedoch nicht durch Osmose besonders gereinigt. Ein Teil des so gewonnenen Gels wurde im Vakuum bei 25° über Phosphorpentoxyd bis zu einem Wassergehalt von 4,9% getrocknet (Präparat I), ein anderer Teil bei 300° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt (Präparat II), ein dritter bei etwa 1000° 10 Minuten lang geglüht (Präparat III) und ein vierter Teil auf dem Wasserbade mehrmals mit Salzsäure abgeraucht und geglüht (Präparat IV). Geglühtes, zuvor mit Säure ausgekochtes Quarzpulver (Präparat V) wurde, wie die vorstehenden Präparate, in gleicher Weise der Bewässerung und Entwässerung unterworfen.

Hierfür wurde nicht die statische, sondern eine dynamische Methode angewandt, ähnlich wie in den Untersuchungen von Berl und Andress³⁾. Ein getrockneter, von Kohlendioxyd befreiter Luftstrom (Fig. 1) wurde langsam durch zwei hintereinandergeschaltete Greiner-Friedrichs-Spiralwaschfläschchen geleitet, die mit Schwefelsäure verschiedener Gehalte beschickt waren. Dem Luftstrom wurde beim Durchleiten durch die Schwefelsäure ein aus den Untersuchungen verschiedener

Forscher⁴⁾ festgestellter Wasserdampfgehalt einverleibt. Die Säure des ersten Fläschchens verringerte durch Abgabe von Wasser an die trockene Luft ihren Wassergehalt um 0,3—0,5%, die des zweiten um 0,1—0,15%. Diese geringe Konzentrationsänderung hat auf die Wasserdampftension der Schwefelsäure keinen berücksichtigungswerten Einfluß. Der mit genau definierter Wassermenge beladene Luftstrom wurde über die mit möglichst großer Oberfläche und geringer Schichtdicke in einer Glaslinse ausgebreiteten Kieselsäurepräparate geleitet und deren Wasserzunahme oder Abnahme auf der Mikrowage bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 und in der Figurentafel 2 graphisch wiedergegeben. Die Kurven der Figur 2 ergeben im großen und ganzen den gleichen Verlauf wie ihn van Bemmelen und Bachmann (l. c.) konstatierten. Die Hysteresis in den Entwässerungskurven für die Prä-

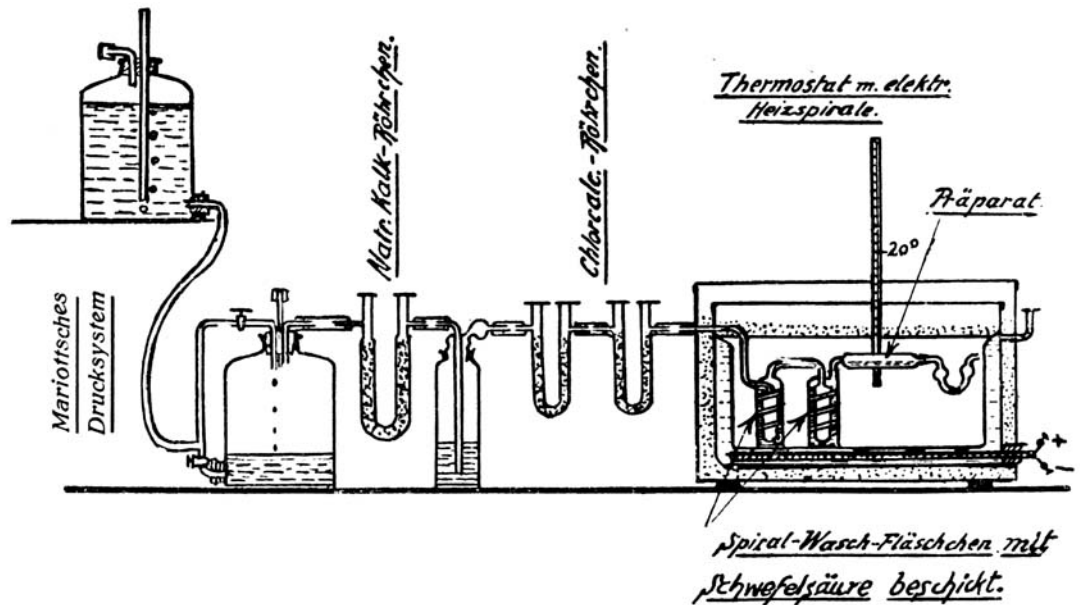


Fig 1.

parate I, II und III ist deutlich zu sehen. Bei den Präparaten IV und V (kolloidale Kieselsäure mit Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht und geglüht und Quarzkieselsäure) ist dieser Hysteresisbefund nicht mehr feststellbar. Beide Präparate nehmen, auch bei vollständiger Sättigung der Luft mit Wasserdampf, verhältnismäßig wenig Wasser auf.

Sehr bemerkenswert ist der andersartige Verlauf der Bewässerungs- und Entwässerungskurven bei den Kieselsäuren verschiedener Behandlung (Präp. I—III). Die Erhitzung auf 300° und auf 1000° bewirkt eine wesentliche Schrumpfung des Gelgerüsts unter Verminderung

¹⁾ Vgl. van Bemmelen, Ztschr. f. anorg. Chem. 13, 233 [1897]; 18, 14, 98 [1898] und 30, 265 [1902]; Zsigmondy, Ztschr. f. anorg. Chem. 71, 356 [1911]; Physik. Ztschr. 14, 1098 [1913]; Bachmann, Ztschr. f. anorg. Chem. 73, 125 [1911] und Anderson, Ztschr. f. physik. Chem. 88, 191 [1914].
²⁾ Jnaug. Diss. Göttingen 1914, vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie 1920, S. 210, s. auch Mac Gavaack und Patrick, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 946 [1920].
³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 34, 371 [1921].
⁴⁾ Regnault, Ann. chim. phys. 15, 179 [1845]; Sorel, Ztschr. f. angew. Chem. 2, 272 [1889]; Helmholtz, Wied. Ann. 27, 532 [1888]; Brönstedt, Ztschr. f. phys. Chem. 68, 693 [1909] und Wilson, Ind. and Engin. Chem. 13, 326 [1921].

Tabelle 1.

Gelkieselsäure																Quarz- kieselsäure	
Schwefel- säurevorlage Prozentgehalt an H ₂ SO ₄	Wasserdampf- tension mm Quecksilber bei 20° C	Präparat I getrocknet bei 25°				Präparat II erhitzt bei 300°				Präparat III gegüht bei 1000°				Präparat IV mit HCl abgeraucht, bei 1000° gegüht		Präparat V mit HCl aus- gekocht	
		Bewässerung		Entwässerung		Bewässerung		Entwässerung		Bewässerung		Entwässerung		Bewässerung		Bewässerung	
		Gew.- prozente	Mol.- prozente	Gew.- prozente	Mol.- prozente	Gew.- prozente	Mol.- prozente	Gew.- prozente	Mol.- prozente	Gew.- prozente	Mol.- prozente	Gew.- prozente	Mol.- prozente	Gew.- prozente	Mol.- prozente	Gew.- prozente	Mol.- prozente
96,0	0,05	4,91	0,12	—	—	0,0	0,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
71,74	1,1	9,6	0,32	—	—	5,4	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65,77	1,8	14,9	0,50	—	—	7,2	0,24	7,3	0,24	—	—	—	—	—	—	—	—
62,07	2,6	18,8	0,63	18,8	0,63	9,0	0,30	10,4	0,35	—	—	—	—	—	—	—	—
58,06	3,7	28,1	0,94	28,5	0,96	13,1	0,44	17,3	0,58	6,6	0,22	7,1	0,23	—	—	—	—
49,60	6,8	46,6	1,56	57,5	1,92	24,2	0,81	30,2	1,01	14,1	0,47	15,6	0,52	—	—	—	—
40,00	10,2	61,8	2,06	61,9	2,06	35,0	1,17	35,6	1,19	20,6	0,69	24,4	0,82	0,0	0,0	0,0	0,0
27,23	13,8	68,8	2,30	78,7	2,30	42,2	1,41	42,0	1,40	26,9	0,90	26,4	0,89	0,6	0,02	0,02	0,0
10,76	16,6	78,1	2,61	—	—	51,8	1,73	—	—	31,6	1,05	31,4	1,05	2,2	0,07	0,75	0,03
Wasser	17,5	83,0	2,78	—	—	55,6	1,86	—	—	35,0	1,17	—	—	8,7	0,29	2,60	0,09

der inneren Oberfläche derart, daß die bei gleicher Wasserdampftension der Luft und bei gleicher Temperatur aufgenommenen Wassermengen von Präparat zu Präparat ganz wesentlich verschieden sind.

In Amerika wurde vorgeschlagen⁵⁾, gerade mit Rücksicht auf die verhältnismäßig starke Beladungsfähigkeit von Kieselsäuregelen mit Wasserdampf, solches Kieselsäuregel zum Trocknen von Gasmenen, z. B. von Luft für Hochofenzwecke zu benutzen. Es ist bekannt, daß durch die Trocknung der Hochofenluft nach dem Vorschlage von Gaylay infolge wesentlicher Verminderung des Wasserdampfgehaltes (z. B. von 17,5 g pro Kubikmeter bei 20° auf 4,5 g pro Kubikmeter bei 0° bei völliger Sättigung) eine wesentliche Brennstoffersparnis auf die Tonne erzeugten Roheisens erzielt werden kann, dadurch, daß die Reoxydation bereits gebildeten Eisens durch den mit der Gebläseluft eingebrachten Wasserdampf fast vollständig wegfällt.

15 Gewichtsprozenten angenommen, dann müßten bei 24stündigem Betrieb 130000 kg Kieselsäure in den Dienst gestellt werden, während von aktiver Kohle bei einer Beladung von 2,5 % 800000 kg für den gleichen Zweck erforderlich wären.

Das unterschiedliche Verhalten von Kieselsäuregel und aktiver Kohle in betreff der Wasserdampfaufnahme dürfte durch die verhältnismäßig leichte Benetzbarkeit des Kieselsäuregels durch Wasser und die schwerere Benetzbarkeit fast aller im Handel vorkommenden aktiven Kohlen, die auf Teerreste zurückzuführen sind, ihre Erklärung finden. Außerdem liegt anscheinend in gewissem Umfange die Bildung von Kieselsäurehydraten vor, welche die Verminderung der Wasserdampftension zur Folge hat.

Die verschiedenen Kieselsäurepräparate unterscheiden sich nicht nur allein im Hinblick auf ihre Wasseraufnahmefähigkeit, sondern

Wasserdampftension bei 20°C in mm Hg.

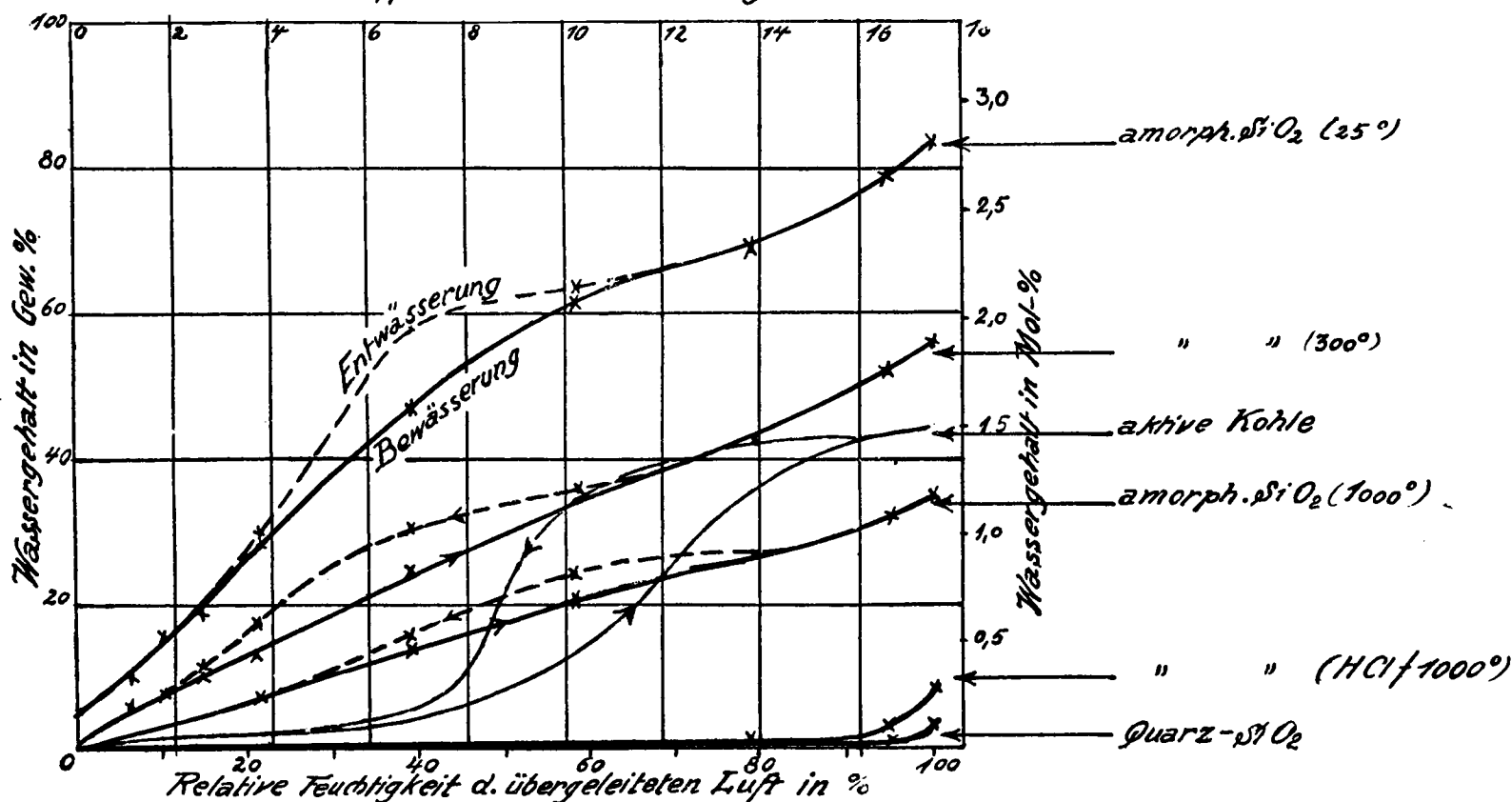


Fig. 2.

Schon in einer früheren Arbeit⁶⁾ wurde darauf hingewiesen, daß aktive Kohle für derartige Trocknung größerer Gasmenen, die in der Technik in verschiedenen Industriezweigen häufig vorgenommen wird, sich durchaus nicht bewährt.

In Fig. 2 sind auch die Ergebnisse von Berl und Andress für aktive Kohle eingezeichnet. Man sieht, daß besonders bei verhältnismäßig niederengehalten der Luft an Wasserdampf die Aufnahmefähigkeit der aktiven Kohle durchaus viel geringer ist als jene der Kieselsäuregele der Präparate I—III. Während bei einer Wasserdampftension von 4,5 mm Quecksilbersäule, entsprechend 4,74 g pro Kubikmeter, welche der Tension des Wasserdampfes bei 0° entspricht, das Kieselsäurepräparat I eine Beladung mit ungefähr 33 Gewichtsprozenten Wasser, das Präparat II mit ungefähr 15 Gewichtsprozenten und das Präparat III noch mit 8 Gewichtsprozenten erfährt, nimmt die aktive Kohle bei gleichen Bedingungen nur ungefähr 2 1/2 Gewichtsprozent auf. Rechnet man z. B. für den Betrieb eines Hochofens von 400 Tages-tonnen Roheisenerzeugung minutlich 1000 cbm Luft bei völliger Sättigung mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 18 g pro Kubikmeter bei 20°, und will man den Gebläsewind auf 4,5 g Wasserrückhalt pro Kubikmeter entsprechend der Wasserdampftension bei 0° trocknen, dann müssen bei 24stündigem Betrieb entfernt werden

$$1000 (18 - 4,5) 60 \times 24 = 19440000 \text{ g,}$$

also rund 20000 kg Wasserdampf.

Wird die dauernde Wirkungsweise der kolloidalen Kieselsäure (die infolge längerer Indienststellung altert und weniger aufnahmefähig wird) entsprechend der Aufnahmefähigkeit des Präparates II mit

auch in bezug auf ihr scheinbares spezifisches Gewicht. Zu dessen Bestimmung wurde nicht, wie van Bemmelen es tat, Wasser als Bestimmungsflüssigkeit verwendet, sondern Äther, aus der Erwägung heraus, daß dem wesentlich viskoserem Wasser viele feine Hohlräume verschlossen bleiben, die vom Äther noch gefüllt werden. Aus diesem Grunde sind die in nachfolgender Tabelle angeführten Werte für das spezifische Gewicht nicht unbeträchtlich höher als jene, die van Bemmelen⁷⁾ angibt, der je nach der Alterung Werte von 2,04–2,3 fand. (Die Ermittlung des spezifischen Gewichtes mittels des nicht benetzenden, sehr viskosen Quecksilbers gibt noch viel geringere Werte, und zwar zwischen 0,35 und 1,1.) Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgte im Mikropyknometer und ergab die in Tabelle 2 in abnehmender Reihenfolge des spezifischen Gewichtes wiedergegebenen Resultate.

Tabelle 2.

Präparat V	Quarzkieselsäure	: 2,685
„ IV	Gelkieselsäure mit HCl abgeraucht und geglüht	: 2,627
„ I	Gelkieselsäure getrocknet bei 25°	: 2,465
„ II	Gelkieselsäure erhitzt bei 300°	: 2,390
„ III	Gelkieselsäure geglüht bei 1000°	: 2,271

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich, daß die kristallinen Modifikationen, das sind die Quarzkieselsäure (Präparat V) und die mit Salzsäure abgerauchte Gelkieselsäure (Präparat IV), die dichtesten Modifikationen sind. Durch Erhitzen der amorphen Kieselsäure bis 300° und durch Glühen bei 1000° ergibt sich eine Verminderung des spezifischen Gewichtes, ebenso wie für ein in die Tabelle nicht auf-

⁵⁾ Vgl. Miller, Chem. Met. Eng. 23, 1155, 1219, 1251 [1920].

⁶⁾ Vgl. Berl u. Andress, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 371 [1921].

⁷⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 30, 273 [1902].

genommenes Präparat, das durch Abrauchen mit Salzsäure bei 100° und Trocknen bei dieser Temperatur erhalten wird. Das bei 25° im Vakuum getrocknete Gel gestattet infolge der geöffneten Kapillaren dem Äther fast überall Zutritt. Das Erhitzen auf 300—1000° bedingt ein wachsendes Verschließen der Kapillareingänge, so daß das Porenvolumen nicht in allen Fällen von dem Äther ausgefüllt wird, was eine scheinbare Verringerung des spezifischen Gewichtes zur Folge hat.

Von wesentlichem Interesse war es, die verschiedenen Kieselsäurepräparate im polarisierten Licht und zwischen gekreuzten Nicols zu untersuchen. Die Ergebnisse sind durch die nachfolgend reproduzierten Mikrophotographien (Fig. 3—7) wiedergegeben. Die Kieselsäuregele, die bei 25° und 300° getrocknet oder erhitzt wurden, löschen sämtlich zwischen gekreuzten Nicols aus. Die Kieselsäure liegt in ihnen demnach nur in amorphem Zustande vor und ein Übergang in die kristalline Form kann bei Temperaturbehandlung bis 300° nicht beobachtet werden. Die oben geschilderte, verminderte Wasseraufnahmefähigkeit der erhitzten Präparate ist demnach nicht etwa auf die Änderung des amorphen Zustandes in den kristallinen, sondern auf Verminderung der inneren Oberfläche durch Verengung und Verschluß der Kapillarräume zurückzuführen, ein Befund, der mit der Änderung des spezifischen Gewichtes parallel geht. Die Gekieselsäure, die bei 1000° gegläht wurde, zeigt zwischen gekreuzten Nicols neben vielen aufleuchtenden Teilen auch noch nennenswerte Mengen auslöschender Stellen⁶⁾. Hieraus ist abzuleiten, daß ein wesentlicher Teil der amorphen Kieselsäure durch das Glühen in die kristalline Modifikation übergegangen ist, die infolge starker Verringerung der inneren Oberfläche wesentlich geringere Beladungsfähigkeit mit Wasserdampf (vgl. Fig. 2) aufweist.

Das Präparat IV, das aus Kieselsäuregel durch mehrfaches Abrauchen mit Salzsäure erzeugt und dann gegläht wurde, wie es bei der quantitativen Abscheidung der Kieselsäure üblich ist, zeigt infolge Doppelbrechung zwischen gekreuzten Nicols für fast alle Anteile starke Aufhellung. Die amorphe Kieselsäure des Gels ist durch die Behandlung fast vollständig in den kristallinen Zustand übergeführt worden. Die Wasseraufnahmefähigkeit ist infolge des kristallinen Zustandes und der sehr starken Verminderung der inneren Oberfläche fast vollständig geschwunden und nähert sich jenem der Quarzkieselsäure, die vollkommen im kristallinen Zustande vorliegt und zwischen gekreuzten Nicols die gleiche, noch stärkere Aufhellung zeigt wie das Präparat IV.

Die einzelnen Modifikationen der Kieselsäure unterscheiden sich auch im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Schwimmaufbereitung⁷⁾. Die amorphe Kieselsäure wird man als wesentlich stärker hydrophil (vom Wasser leichter benetzbar) anzusprechen haben als die kristallinen Modifikationen. Dieser Unterschied in der Benetzungsfähigkeit läßt sich recht gut an dem System: Benzol-Wasser beobachten. Quarzkieselsäure (< 0,07 mm Korngröße) sinkt nach kräftigem Schütteln mit Benzol-Wasser ziemlich rasch zu Boden, während die amorphe Kieselsäure wesentlich länger in Suspension bleibt, dann aber ebenfalls zu Boden geht. Gibt man je, doch zu dem System: Benzol-Wasser wenige Tropfen einer Lösung eines basischen Farbstoffs, wie Kristallviolett, Meldolasblau, Methylenblau usw. hinzu und schüttelt man im Reagensglas etwas eingetragene Kieselsäure mit der angefärbten Benzolwassermischung, so wandern die kristallinen Modifikationen der Kieselsäure sofort in die Grenzschicht von Benzol und Wasser, während die amorphen Modifikationen, indem sie sich stark anfärben, in der wässrigen Farbstofflösung zu Boden sinken. Hierbei verhalten sich die Quarzkieselsäure (Präparat V) und die mit Salzsäure abgerauchte und geglähte, ursprünglich amorphe Kieselsäure (Präparat IV) bei diesem Versuch gleichartig, indem sie bei der beschriebenen Behandlung nach oben steigen, während andererseits die amorphen Kieselsäuren der Präparate I und II, unter sich ebenfalls identisch, zu Boden sinken. Werden die zwei letztgenannten Präparate im Platintiegel intensiv gegläht (Präparat III), so verhält sich der

größte Teil des nunmehr erhaltenen Produktes wie kristalline Kieselsäure und geht beim Schütteln mit dem mit basischem Farbstoff gefärbten System: Benzol-Wasser in die Grenzschicht.



Fig. 3.
Präparat I (amorphe Kieselsäure getrocknet bei 25°) im polarisierten Licht.

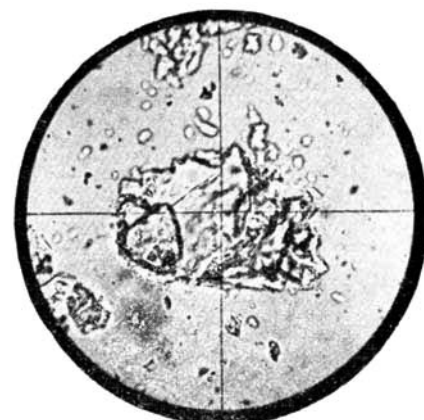


Fig. 4.
Präparat II (amorphe Kieselsäure erhitzt auf 300°) im polarisierten Licht.

Beide Präparate löschen zwischen gekreuzten Nicols vollständig aus.

In nachfolgender Tabelle 3 ist das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Kieselsäuremodifikationen nochmals zusammengestellt.



Fig. 5a.
Präparat III (amorphe Kieselsäure gegläht) im polarisierten Licht.

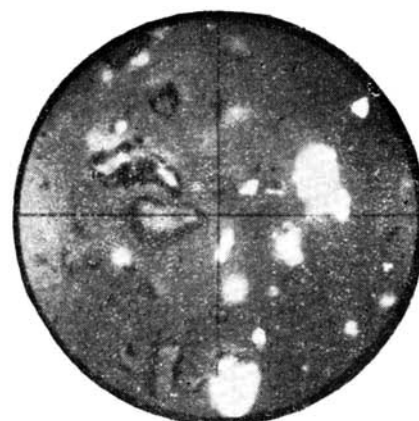


Fig. 5b.
Präparat III (amorphe Kieselsäure gegläht) zwischen gekreuzten Nicols.

Zusammenfassung:

Je nach der Vorbehandlung des Kieselsäuregels durch künstliche Alterung infolge Erhitzens oder Behandlung mit Salzsäure und Erhitzen



Fig. 6a.
Präparat IV (amorphe Kieselsäure mit Salzsäure behandelt und gegläht) im polarisierten Licht.



Fig. 6b.
Präparat IV (amorphe Kieselsäure mit Salzsäure behandelt und gegläht) zwischen gekreuzten Nicols.

ergibt sich eine verschieden starke Aufnahmefähigkeit gegenüber Wasserdampf aus wasserdampfhaltiger Luft mit gleichen Wasserdampfpartialdrücken und bei gleicher Temperatur. Die Aufnahmefähigkeit wird um so geringer, je mehr sich die einzelnen Kapillarräume verengen oder schließen und je mehr die amorphe Kieselsäure in den kristallinen Zustand übergeht. Die Wasseraufnahmefähigkeit solcher

⁶⁾ Über das Verhalten besonders gereinigter Kieselsäure beim Glühen soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

⁷⁾ Über diesen Gegenstand wird in einer Arbeit später ausführlicher berichtet werden.

Tabelle 3.

	Wasseraufnahme aus einem Luft- Wasserdampfge- misch mit 100% relativer Sättigung	spez. Gew.	optisches Ver- halten	Flotationsver- halten nach dem Anfärben mit ba- sischem Farbstoff
Präparat I	83,0 Gew.-%	2,465	löscht zwischen ge- kreuzten Nicols aus	flotiert nicht
Präparat II	55,6 Gew.-%	2,390	löscht zwischen ge- kreuzten Nicols aus	flotiert nicht
Präparat III	35,0 Gew.-%	2,271	teilweise Aufhellung	flotiert teilweise
Präparat IV	8,7 Gew.-%	2,627	ziemlich starke Aufhellung	flotiert ¹ vollständig
Präparat V	2,6 Gew.-%	2,685	vollständige scharfe Aufhellung	flotiert vollständig

kristalliner Kieselsäure ist außerordentlich gering. Aktive Kohle nimmt unter gleichen Bedingungen wesentlich weniger Wasser auf als amorphe Kieselsäure, was mit der schlechteren Benetzbarkeit der Kohle und

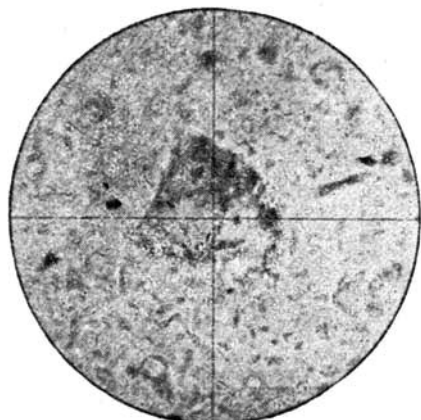


Fig. 7a.

Präparat V (Quarzkieselsäure)
im polarisierten Licht.

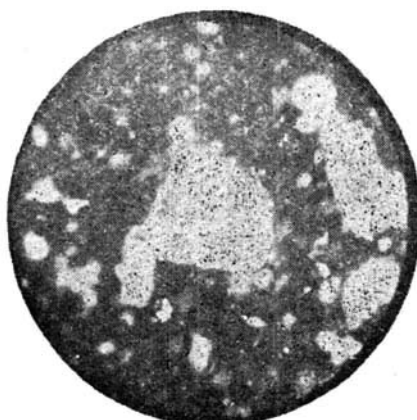


Fig. 7b.

zwischen gekreuzten Nicols.

mit der Tendenz zur Bildung von Kieselsäurehydraten erklärt werden kann.

Die in Äther bestimmten spezifischen Gewichte der verschiedenen Modifikationen von Kieselsäure sind recht verschieden. Auch zeigen die einzelnen Modifikationen ein andersartiges optisches Verhalten, ebenso eine Verschiedenheit in bezug auf die Schwimmfähigkeit in einem mit basischen Farbstoffen versetzten Wasser Benzolgemisch. [A. 265.]

Zur Verpuffungs- und Detonationstemperatur des Nitroglycerins.

Von Dr. ALFRED STETTBACHER, Schwamendingen b. Zürich.

(Eingeg. 5./12. 1922.)

In seinem inhaltsreichen Beitrage: Erfahrungen über einige Explosionen macht Herr Prof. Dr. Staudinger¹⁾ verschiedene Angaben über den Detonationspunkt des Nitroglycerins, den er zwischen 220–255° gefunden hat. Dabei erwähnt er anmerkungswürdig meine Zahlen²⁾, die den Verpuffungspunkt des Nitroglycerins zu 184° angeben, und hebt hervor, daß diese Temperatur ebenso wie die von Escales³⁾ in seinem Buche angeführte von 183,7° sicher zu niedrig sei. Neben dieser meiner Angabe S. 123 hat Prof. Staudinger aber wohl übersehen, daß auf der vorhergehenden Seite 122 unter den Eigenschaften des (chemisch rein verstandenen) Nitroglycerins eine Verpuffungsgrenze von 215–222° genannt, und der Explosionspunkt — nach Snelling und Storm — bestimmt zu 218° angegeben wird. Da diese Doppelspurigkeit meiner Temperaturzahlen für den Verpuffungspunkt des Nitroglycerins einen Widerspruch enthält, welcher auch sonst in der Sprengstoffliteratur zutage tritt, sei es mir gestattet, über das immer noch unsichere Thema der Verpuffungs- und Detonationstemperaturen einige Ergänzungen folgen zu lassen.

Verpuffungs- und Explosions- oder Detonationstemperaturen sind nicht allgemein identische Begriffe; die Sprengstoffchemie

kennt noch keine scharfe Festlegung und Abgrenzung derselben. Ein Explosivkörper kann bei einer bestimmten Temperatur verpuffen oder auch unter oder über diesem Punkte detonieren, — alles, je nach der Art der Erhitzung. Nach deutscher Übereinkunft ist die Verpuffungstemperatur diejenige Temperatur, bei welcher 0,05 g der betr. Substanz in einem Reagensglas bestimmter Masse verpuffen, wenn das Ganze in ein auf 100° angewärmtes Ölbad gesetzt und die Temperatur von Minute zu Minute um 5° gesteigert wird. Anderswo jedoch erhitzt man minutlich um 20°, oder benutzt 0,5 g Sprengstoff, oder stellt die Badtemperatur auf 10° über oder unter den vorbestimmten Verpuffungspunkt ein und beobachtet jeweils den Zeitpunkt der eintretenden (?) Zersetzung. Diese Zersetzung ist meistens aber ein schwer zu begrenzender Vorgang, und kommt es an einem Punkte zu einer bestimmten Reaktion, so mangelt immer noch der scharfe Begriff der Verpuffung. Kast in seinem neuesten Werke⁴⁾ spricht von einem Entzündungs- oder Verpuffungspunkt; ob dabei langsame Verbrennung oder gewaltsame Explosion (Detonation) gemeint sei, wird nicht näher auseinandergehalten. Trinitrotoluol z. B. besitzt einen knalllosen Entflammungspunkt von 321 oder 304°, je nachdem die Erhitzung um 20 oder 5° minutlich erfolgt (van Duin), Bleiacid dagegen nur einen scharfen Detonationspunkt. Andere Explosivkörper wieder — z. B.

neutral oder sauer gefälltes Acetylsilber — explodieren nur nach raschem Erhitzen; bei langsamer Temperatursteigerung findet höchstens schwaches Versprühen, oft gar stille Zersetzung statt.

Besonders bemerkenswert ist nun der Fall beim Nitroglycerin. Nobel, der 1865 erstmals diesen Sprengstoff untersuchte, fand, daß Sprengöl mit scharfem Knall beim raschen Erhitzen auf 180° detoniert. Kast⁵⁾ dagegen erhielt nach der deutschen Methode eine Verpuffungstemperatur von 200–205° und erklärt: „... der Unterschied rührt von der Zersetzungswärme des Nitroglycerins her. Man muß somit aus vorstehenden Angaben den Schluß ziehen, daß unter den gegebenen Bedingungen schon bei 180° die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitroglycerins so groß ist, daß Selbsterhitzung und Verpuffung eintritt“.

Man könnte nach Kast demnach annehmen, daß bei rascher Erhitzung eines Sprengstoffs auch dessen Zersetzungswärme schneller zur Geltung kommen und sich zu der äußeren Badwärme addieren würde, während bei langsamer Temperatursteigerung diese innere Zersetzungswärme sich mit der Außenwärme größtenteils auszugleichen vermöchte, ohne eine schnelle, progressiv zur Verpuffung führende Erhöhung zu bewirken. Dem aber steht, meiner Auffassung nach, die Erfahrung entgegen; unter den von van Duin⁶⁾ sorgfältig untersuchten 18 Nitrokörpern verpufften oder explodierten sämtliche 10–15° höher, wenn die Wärme, statt um 5, um 20° in der Minute gesteigert wurde⁷⁾. Eher wäre an einen Einfluß durch verunreinigende, unbeständige Verbindungen zu denken, welche oft recht schwierig zu entfernen sind und den technischen Sprengstoffen immer mehr oder weniger anhaften. Gerade das Nitroglycerin ist ein solches Beispiel, und Nobel, der seinerzeit die niedrige Verpuffungstemperatur von 180° gefunden hat, mochte nichts weniger als reines Glyceryltrinitrat in den Händen gehabt haben. Staudinger hebt deshalb mit Recht hervor, Verunreinigungen würden bewirken, daß die Zersetzung schon unterhalb der Detonationstemperatur begünstigt wird, so daß in der Regel der Punkt, bei dem die Detonation am günstigsten verläuft, gar nicht erreicht wird, weil die Substanz schon vorher völlig verbraucht ist.

Die Verpuffungs- oder Detonationstemperatur ist ein so wichtiges Kennzeichen für jeden Sprengstoff, daß die genaue, eindeutige Bestimmung dieser Zahl nachdrücklicher erstrebt werden sollte, als es bis jetzt geschah. Derartigen Angaben sollte immer beigefügt werden, ob die Verpuffungsprobe mit chemisch reinem oder nur technischem Produkt erfolgte, mit welchem minutlichen Intervall die Temperatur gesteigert wurde, und welche Erscheinungen dabei statt hatten (Grad des Entflammens, Versprühens, Verpuffens, schwacher oder scharfer Knall, Rußabscheidung).

¹⁾ Spreng- und Zündstoffe, 1921, S. 18.

²⁾ Ebenda, S. 164.

³⁾ Vgl. Die Schieß- und Sprengstoffe, S. 278.

⁴⁾ Vielleicht sind die Verpuffungstemperaturen nur scheinbar um 10–15° höher, und in Wirklichkeit findet die Zersetzung in beiden Fällen um dieselbe Temperatur herum statt, weil im zweiten Falle möglicherweise nur die Differenz der minutlichen Wärmezunahme (20–5°) gemessen wird, welche sich dem anzeigenden Badthermometer viel schneller als der Sprengstoffprobe im Reagenzglaszylinder mitteilt. Es wäre deshalb einmal zu untersuchen, ob von zwei Thermometern, von denen eins in die Heizflüssigkeit taucht, das andre bis auf die Sprengstofffarbe hinabreicht, beide vor dem Augenblick der Explosion denselben Stand zeigen.

¹⁾ Diese Ztschr. 35, 657 [1922].

²⁾ Die Schieß- und Sprengstoffe, S. 123.

³⁾ Nitroglycerin und Dynamit, S. 61.