

säure nach Bedarf regeln konnte, besonders, seit das sogenannte Kontaktverfahren eine technisch brauchbare Ausgestaltung gewonnen hatte; denn es war nunmehr nicht nur möglich, annähernd wasserfreie Schwefelsäure selbst in der Hand hatte und die Stärke der Schwefel-im-Stande war, erhebliche Mengen von Wasser zu binden, wobei es auf annähernd 100%iges Monohydrat zurückging. Dieser Umstand erleichterte natürlich die Verwendung von wasserhaltiger Salpetersäure und war deshalb wichtig, weil damals die technische Erzeugung annähernd wasserfreier Salpetersäure noch nicht wirtschaftlich möglich war.

Durch den Weltkrieg und seine Folgen ist nun aber ein Umschwung in allen diesen Verhältnissen eingetreten; denn heute ist es nicht mehr möglich, wenigstens in Deutschland nicht, Salpetersäure aus Chilesalpeter herzustellen, weil der Preis des Chilesalpeters kaum erschwingbar sein würde. Ein weiteres Hindernis besteht darin, daß in Deutschland nicht nur ein starker Mangel an Schwefelsäure vorhanden ist, sondern auch das Verhältnis des Preises der Schwefelsäure zu dem Preis des Produktes hat sich sehr stark verschoben, so daß es nicht mehr angängig ist, Schwefelsäure in die minderwertige Form des Bisulfates zu verwandeln. Die Fortschritte der anorganischen Technik haben es zuwege gebracht, daß jetzt Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft, sei es durch ihre direkte Verbrennung im elektrischen Flammenbogen, sei es auf dem Umwege über Ammoniak, in bedeutenden Mengen und infolge der technischen Vervollkommenung der Konzentrationsverfahren auch in einer früher nicht bekannten Stärke hergestellt werden kann. Für die Sprengstoffindustrie ergibt sich hieraus wieder die gleiche Situation wie zu Beginn ihrer Entwicklung, nämlich Bezug von Schwefelsäure und Bezug von Salpetersäure, vielleicht mit der Ausnahme, daß unter besonderen günstigen Frachtabhängigkeiten der Bezug von Schwefelerzen und damit die Selbstherstellung von Schwefelsäure noch lohnend ist. Die unverhältnismäßig hohe Steigerung der Frachten macht aber einen Verkauf der dünnen Abfallsäure praktisch unmöglich oder sehr unwirtschaftlich, so daß, gestützt auf die schon erwähnten Fortschritte in der Säuretechnik, die Sprengstofffabriken dazu übergehen, sowohl Schwefelsäure als auch die Salpetersäure im eigenen Betriebe zu konzentrieren. Die Schwefelsäure vollführt in dem Betriebe nunmehr einen beständigen Kreislauf, und die Abfallsalpetersäure wird in solcher Stärke zurückgewonnen, daß sie dem Nitrierprozeß wieder zugeführt werden kann. Mithin verläßt kein Abfallprodukt die Fabrik, und der Bezug an beiden Säuren entspricht für Salpetersäure der in das Endprodukt tatsächlich eintretenden Menge zuzüglich eines gewissen kleinen Regenerationsverlustes, für Schwefelsäure nur dem Verlust, der bei der Konzentrierung entsteht und bei den modernen Verfahren sehr gering ist.

Die vorstehend geschilderte Entwicklung, die nur ein Beispiel für viele ist, beweist, daß die deutsche chemische Industrie nicht willens ist, sich unter irgendein fremdes Joch zu beugen, und daß sie stets kraft ihrer hohen Entwicklung und des deutschen Erfindergeistes Mittel und Wege finden wird, um allen noch so ungünstigen Verhältnissen ihren energischen Willen entgegenzusetzen und die Führung unter den wetteifernden Nationen zu behalten. [A. 23.]

Die Entwicklung der Frage über die Bewertung der Sprengstoffe nach ihrer maximalen Arbeitsleistung in den letzten 50 Jahren.

Von H. KAST, Berlin.

Mitteilung aus der Abteilung für Sprengstoffe der Chemisch-technischen Reichsanstalt.

Das Bedürfnis für einen Vergleichsmaßstab zur theoretischen Bewertung der Sprengstoffe nach ihrer maximalen Arbeitsleistung ist so alt wie die Sprengstoffchemie. Es ist zuerst aufgetreten, als mit der Erfindung des Dynamits durch Alfred Nobel im Jahre 1866 dem Schwarzpulver ein stärkerer Nebenbuhler erwachsen war. Dieser Zeitpunkt fällt fast genau mit dem Geburtsjahr der Entwicklung der modernen Sprengtechnik, die gleichfalls durch eine Erfindung Nobels, die Sprengkapsel, eingeleitet worden war, und mit der Aufnahme der technischen Herstellung der Schießbaumwolle zusammen. Zuerst suchte man den Vergleich auf praktischer Grundlage durch Sprengversuche zu gewinnen, doch war dieses Verfahren zu umständlich und kostspielig und gab nur bei sehr großer Erfahrung in der Sprengarbeit einigermaßen brauchbare, aber nur sehr schwer zahlenmäßig ausdrückbare Werte. Es sind daher für die Herstellung und Begutachtung eines neuen Sprengstoffes theoretische Berechnungen

über die Leistungsfähigkeit, deren Ergebnisse durch geeignete Methoden nachzuprüfen sind, unentbehrlich.

Der erste, der den Versuch machte, einen Vergleich zwischen verschiedenen Sprengstoffen auf theoretischer Grundlage zu ziehen, war Berthelot¹⁾, der nach der Begründung der Thermochemie während der Belagerung von Paris im Jahre 1871 die bei der Sprengstoffzersetzung entwickelten Wärmemengen für die Bewertung zugrundelegte. Er berechnete aus der mutmaßlichen Zersetzungsgleichung der damals bekannten Sprengstoffe die Wärme- und Gasmenge und schlug vor, das Produkt aus diesen beiden Werten als charakteristisch für einen Sprengstoff anzusehen, wobei er annahm, daß das Produkt aus Wärmemenge und mechanischem Wärmeequivalent der vom Sprengstoff gelieferten Maximalarbeit proportional sei.

Wenn auch die so angestellten Berechnungen bei gleichartigen Stoffen brauchbare Vergleichswerte ergaben, so versagten sie doch in vielen Fällen. Es mußten also außer dem Gasdruck und der Energie, die in roher Weise in dem „charakteristischen Produkt“ $Q \cdot V$ und in der vielfach auch „Potential“ genannten „Maximalarbeit“ zum Ausdruck kommen, noch andere Faktoren für die Beurteilung der Stärke der Sprengstoffe maßgebend sein. Es war nun zwar bekannt, daß der Unterschied zwischen der Wirkung des Schwarzpulvers und der des Dynamits auf der viel schnelleren Zersetzung des letzteren beruhte und man unterschied nach der äußeren Erscheinung zwischen langsam wirkenden (treibenden) undbrisanten (zerbrechenden) Sprengstoffen, wußte also, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit ein wichtiges Merkmal zwischen verschiedenen Sprengstoffen bildet, doch legte Berthelot dieser Tatsache keine besondere Bedeutung bei, vermutlich deshalb, weil die energiereichen Sprengstoffe unter sonst gleichen Bedingungen auch die brisanteren sind.

Auf diesen Mangel wies 1873 der österreichische Ingenieuroffizier Heß²⁾ hin, der eine Begriffsdefinition für die Brisanz aufstellte und eine Reihe von Methoden beschrieb, mit denen die Größe der Brisanz ermittelt werden kann.

Heß schlug vor, als Brisanz die von der Gewichtseinheit des Sprengstoffs in der Zeiteinheit geleistete Arbeit und als Zahlenwert dafür den Quotienten aus dem Berthelotschen Produkt und der Zeitdauer der Explosion anzusehen, und war der Meinung, daß man diese Zeitdauer aus der experimentell bestimmten Explosionsgeschwindigkeit ermitteln könne, doch führte auch dieser Vorschlag zu keiner ganz befriedigenden Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch, weil die Begriffsbestimmung nicht ausreichte und daher auch eine kritische Prüfung der Meßmethoden nicht möglich war.

Noch viel weniger war diese Übereinstimmung mit der von Bichel³⁾ aufgestellten Formel zu erzielen. Bichel nahm an, daß die Brisanz durch die lebendige Kraft der bei der Explosion in Bewegung gesetzten Explosionsprodukte ausgedrückt werden könne. Wenn auch dieser Gedanke nicht von der Hand zu weisen ist, so ist doch die von Bichel aufgestellte Formel völlig unzureichend, da er die kinetische Energie der Explosionsprodukte unmittelbar von der mechanischen Formel $\frac{MV^2}{2}$ ableitete und M gleich der Masse des Sprengstoffs in Kilogramm, V gleich der Detonationsgeschwindigkeit setzte. Nach dieser Formel müßte die Brisanz proportional dem Quadrat der Detonationsgeschwindigkeit sein, was im Gegensatz zu dem Berthelotschen Ausdruck eine einseitige Bevorzugung des Zeitfaktors bedeutet.

Denselben Gedanken haben später Rüdenberg⁴⁾ und R. Becker verfolgt. Besonders hat sich der letztere mit der Frage der Detonation in mehreren Abhandlungen⁵⁾ beschäftigt. Er kommt, wenn ich seine Ausführungen richtig beurteile, zu einem Ergebnis, das mit dem unten vorgetragenen seinem Betrag nach weitgehende Ähnlichkeit zeigt, und will im Detonationsdruck, den er als Produkt aus Zerfall- und Schwadengeschwindigkeit sowie der Dichte der Explosionsprodukte definiert, ein wesentliches Merkmal der Brisanz erblicken.

Als ich mich selbst etwa im Jahre 1902 kurz nach Übernahme der Bearbeitung des Sprengstoffgebiets im ehemaligen Militärvorversuchamt mit dem Problem befaßte, schien mir die Verfolgung des Vorschlags von Heß vom praktischen Standpunkt aus am aussichtsreichsten zu sein. Es war mir dabei von vornherein klar, daß es

¹⁾ Ann. chim. phys. (4) 23, 223 [1871] u. Berthelot, „Sur la force de la poudre et des matières explosives“, Paris 1871.

²⁾ Mitt. Art. u. Gen. Wes. 4, 95 [1873].

³⁾ Glückauf 41, 465 [1905].

⁴⁾ Artill. Monatsh. Jan.—Juni, 239 [1916].

⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. 23, 40, 304 [1917]; Ztschr. f. Physik 8, 321 [1922]; Ztschr. f. techn. Physik 23, 152 [1922].

nötig sei, sich von dem Explosionsvorgang ein richtiges Bild zu machen und durch kritische Prüfung der in Frage kommenden Meßmethoden die experimentellen Unterlagen für die Beweisführung zu schaffen.

Die bisherigen Mißerfolge waren in der Hauptsache darauf zurückzuführen, daß den Bearbeitern des fraglichen Gegenstandes der Unterschied zwischen einer Explosion und einer Verbrennung nicht bewußt geworden war. Dieser Unterschied⁹⁾ besteht darin, daß sich der Verbrennungsprozeß bei konstantem Druck, die Explosion bei konstantem Volumen vollzieht, daß somit bei der Explosion die in der Raumeinheit vorhandene Energie, nicht die Energie der Gewichtseinheit berücksichtigt werden muß, daß also neben der Energie und der Explosionszeit die kubische Dichte des Sprengstoffs als dritter wesentlicher Faktor zu beachten ist. Es war nach meiner Ansicht die Brisanz nicht als Arbeitsleistung pro Gewichtseinheit, sondern als Arbeitsleistung pro Volumeneinheit zu definieren.

So naheliegend dieser Gedanke auch war, so scheute ich mich doch, mit ihm an die Öffentlichkeit zu treten, weil für die experimentelle Beweisführung zunächst eine auch nur einigermaßen genaue Grundlage fehlte. Weder war es möglich, den Energiewert mit genügender Genauigkeit festzulegen, noch gab es eine Methode zur Bestimmung der Explosionszeit. Ich mußte mich daher mit dem nach dem Boyle-Mariotte-schen Gesetz — unter Außerachtlassung der Volumkorrektion (des sog. Covolumens) von Clausius — berechneten Wert begnügen¹⁰⁾ und nahm als Ersatz für den Zeitwert den Vorschlag von Heß, dafür die Detonationsgeschwindigkeit zu setzen, an, obgleich ich mir bewußt war, daß dies ein praktisches Aushilfsmittel nur solange sein kann, als der Explosionsvorgang selbst einer genauen mathematischen Berechnung nicht zugänglich ist.

Um aber wenigstens die vermeidbaren Fehler auszuschalten, suchte ich zunächst die Detonationsgeschwindigkeit möglichst genau zu ermitteln. Schon im Jahre 1874 hatte der Chemiker im englischen Kriegsdepartement Abel¹¹⁾ an verschiedenen festen und flüssigen Sprengstoffen mit Hilfe des Nobelschen Choroskops eine Messung der Geschwindigkeit der Detonationsübertragung vorgenommen. Diese Versuche waren von Berthelot¹²⁾ sowie später von Bichel¹³⁾ und gleichzeitig mit mir von Bautrich¹⁴⁾ fortgesetzt worden, hatten aber einige Unstimmigkeiten ergeben, deren Aufklärung erforderlich war.

Die Ergebnisse der in dieser Richtung von mir angestellten Versuche führten mich dazu, die Begriffe der „Explosion“ und der „Detonation“ genau festzulegen und besonders darauf hinzuweisen, daß als Detonation nur der Zustand verstanden werden kann, der durch die mit gleichbleibender Geschwindigkeit fortschreitende chemisch-physikalische Druckwelle gekennzeichnet ist, während die Explosion einen Übergangszustand mit veränderlicher Geschwindigkeit darstellt.

Gleichzeitig mit den Versuchen über Messung der Detonationsgeschwindigkeit suchte ich die Bedingungen für eine vergleichende Brisanzmeßmethode zu ermitteln. Ich erkannte¹⁵⁾ bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen, daß die Trauzlsche Bleizylinderprobe, bei der ein durch die Explosion im Innern eines Bleiblocks entstandener Hohlraum gemessen wird, keine richtigen Werte liefert, da dieses Verfahren bei der üblichen Ausführungsart nur die Gewichtsenergie, nicht die Volumenenergie anzeigt, und daß auch die österreichische Stauchprobe, bei der ein kleiner Bleizylinder durch unmittelbare Einwirkung der Explosion eines Sprengstoffs gestaucht wird nicht einwandfrei ist. Man konnte zwar bei der Trauzlschen Methode durch Multiplikation der in Kubikzentimeter gemessenen Bleiblockaufbauchungen mit dem kubischen Gewicht Zahlen erhalten, die innerhalb gewisser Grenzen und bei gleichartigen Sprengstoffen das Brisanzverhältnis annähernd angaben¹⁶⁾, doch waren diese Werte nur innerhalb enger Grenzen und allzusehr von der physikalischen Beschaffenheit des Metalls der Bleizylinder abhängig. Dagegen war die deutsche Stauchprobe für die Brisanzmessung gut brauchbar, wenn man nur die Versuchsanordnung richtig wählte¹⁷⁾. Diese Probe beruht darauf, daß einem schweren Stempel durch den detonierenden Sprengstoff eine kinetische Energie erteilt

⁹⁾ Vgl. Genaueres in Montan. Rundschau 6, 602 [1914] oder in Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, Braunschweig 1921, S. 34.

¹⁰⁾ Vgl. Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, S. 38.

¹¹⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. 164, 387 [1874].

¹²⁾ Ann. chim. phys. (6) 6, 556 [1885]; 28, 485 [1891].

¹³⁾ Glückauf 40, 1043 [1904]; 41, 1195 [1905].

¹⁴⁾ Compt. rend. 143, 643 [1906].

¹⁵⁾ Jahresber. d. Militärversuchsamts 13, 35 [1908]; Ztschr. Schieß- und Sprengstoffe 15, 172 [1920].

¹⁶⁾ Jahresber. d. Militärversuchsamts 13, 42 [1908].

¹⁷⁾ Jahresber. d. Militärversuchsamts 9, 46 [1903]; Ztschr. Schieß- und Sprengstoffw. 8, 88 [1913]; Montan. Rundschau 6, 605 [1914].

wird¹⁸⁾), die an dem Grad der Stauchung eines unter dem Stempel gesetzten kleinen Kupferzylinders gemessen wird.

Die Ergebnisse der mit dieser Methode ausgeführten Versuche stimmten ziemlich genau mit den Ergebnissen der Berechnung nach der von mir aufgestellten Annäherungsformel $B = f \cdot d \cdot V^{19)}$ (f = Energie, d = Dichte, V = Detonationsgeschwindigkeit) überein, so daß der praktische Wert dieser Formel erwiesen ist.

Aus ähnlichen Überlegungen heraus ist Wöhler, der sich um die wissenschaftliche Erforschung der Initialsprengstoffe hervorragende Verdienste erworben hat, schließlich²⁰⁾ zu demselben theoretischen Ergebnis gelangt, ohne jedoch den praktischen Beweis für die Richtigkeit der Theorie erbringen zu können, da die Prüfung dieser Sprengstoffe in Vergleich zu den übrigen wegen ihrer großen Empfindlichkeit mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist. Ich bin gegenwärtig gemeinsam mit Dr. Haider beschäftigt, eine solche Vergleichsprüfung vorzunehmen. Wir werden an anderer Stelle über die Versuchsergebnisse berichten. Für die Initialsprengstoffe ist neben einer großen Einleitungsgeschwindigkeit, d. h. einem möglichst raschen Ansteigen der Zersetzungsgeschwindigkeit von einer einfachen Flammezündung bis zur konstanten maximalen Detonationsgeschwindigkeit, eine große Brisanz von ausschlaggebender Bedeutung, da die sichere Übertragung der Detonation von der Sprengkapsel auf den Sprengstoff allein von dieser Eigenschaft abhängt.

Dagegen stellt die Brisanz bei den gewöhnlichen Sprengmitteln nur die maximale²¹⁾ Arbeitsleistung dar, es ist aber damit nicht gesagt, daß diese überall bei der Verwendung erwünscht ist, man wird vielmehr bei den verschiedenen Anwendungsarten der Sprengmittel besonderen Wert auf die Größe der einzelnen für die Brisanz maßgebenden Faktoren legen müssen. So wird bei den militärischen Sprengmitteln hohe Detonationsgeschwindigkeit und Dichte, bei den gewerblichen große Energie und nur mit wenigen Ausnahmen (z. B. bei Dynamiten für harte Gesteine) auch große Geschwindigkeit bei hoher kubischer Dichte verlangt. Die Art der Energieentwicklung ist dabei noch von besonderem Einfluß, wie es z. B. die Verwendung der aluminhaltigen Sprengstoffe erkennen läßt, bei denen durch das nachträglich verbrennende Aluminium ein langsamer Druckabfall und dadurch eine längere Druckdauer erreicht wird. Die Dichte wird bei den gewerblichen Sprengstoffen möglichst niedrig gehalten, um eine sichere Detonation durch die Sprengkapsel zu gewährleisten. Bei den militärischen Sprengmitteln, die in größeren (gehäuften) Mengen und unter starkem Einschluß zur Anwendung kommen, ist dagegen eine sichere Detonation auch in stark verdichtetem Zustand immer erreichbar, weil man hier in der Lage ist, eine leicht detonierbare „Zündladung“ zwischen Sprengkapsel und Sprengstoff als Detonationsüberträger einzuschalten.

Ich habe bereits früher²²⁾ bei einer größeren Anzahl der verschiedensten Sprengstoffe den Brisanzwert bestimmt und nach dieser Formel berechnet, und bin dabei, wie bereits erwähnt, zu gut übereinstimmenden Ergebnissen gelangt. Diese Versuche habe ich neuerdings gemeinsam mit Dr. Haider fortgesetzt und dabei besonders sehr hochbrisante Sprengstoffe zur Prüfung herangezogen. Außerdem soll hier über Versuche berichtet werden, die schon vor mehr als einem Jahr mit den sehr wenig brisanten explosiven Stoffen Ammonsalpeter und Ammonperchlorat von uns ausgeführt wurden. Diese Salze wurden damals einer Nachprüfung unterzogen, weil einige Unstimmigkeiten bei den früheren Untersuchungen aufgeklärt werden sollten. Leider ist es gerade bei dem neuerdings in den Vordergrund des Interesses getretenen Ammonsalpeter nicht gelungen, die Unstimmigkeiten ganz aufzuklären, doch läßt der Vergleich mit dem in der sprengtechnischen Beschaffenheit ähnlichen Ammonperchlorat einige wertvolle Schlüsse folgerungen zu.

Die Unklarheiten beim Ammonsalpeter zeigten sich vor allem darin, daß bei seiner Explosion stets eine sehr stark braunrot gefärbte Rauchwolke zu beobachten war. Diese durch Stickoxyde hervorgerufene Färbung entspricht aber nicht derjenigen chemischen Zersetzung des Ammonsalpeters, die die maximale Wirkung liefert, da hierbei hauptsächlich freier Stickstoff, Stickoxyd aber nur in ganz geringen Mengen auftreten kann. Auch die gemessene Explosionsgeschwindigkeit erreichte nicht den zu erwartenden Wert, sie blieb erheblich hinter derjenigen des Ammonperchlorats zurück, wofür nach dem Energieinhalt der beiden Stoffe kein Grund vorhanden ist. Wenn man nämlich als Detonationstemperatur des Ammonsalpeters

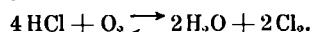
¹⁸⁾ Jahresber. d. Militärversuchsamts 9, 16 [1908].

¹⁹⁾ Ztschr. Schieß- und Sprengstoffe 15, 171 ff. [1920].

²⁰⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 24, 2093 [1911].

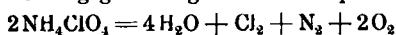
²¹⁾ Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, S. 70/71; Ztschr. Schieß- und Sprengstoffwesen 15, 171 [1920].

1230 ° C¹⁹⁾), als spezifisches Gasvolumen 890 l annimmt, so errechnet sich als spezifische Energie 5575 kg/l, ein Wert, der höher ist, als derjenige des Ammonperchlorats. Für dieses habe ich die spezifische Energie früher zu 4710 kg/l berechnet, doch ist dieser Wert etwas zu niedrig, und zwar deshalb, weil man bei der Zersetzung des Ammonperchlorats nicht Chlorwasserstoff, sondern Chlorbildung anzunehmen hat. Man findet zwar in der Bombe nach der Explosion des Ammonperchlorats nur Chlorwasserstoff neben freiem Sauerstoff, doch sind diese beiden Gase durch das Gasgleichgewicht des Deaconprozesses miteinander verbunden:

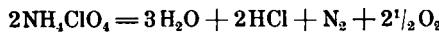


Berechnet man aber die Gleichgewichtskonstante bei der Explosions temperatur des Ammonperchlorats von etwa 1700 ° (abs.), so findet man, daß die linke Seite der Gleichung vollständig verschwunden und daß nur Wasserdampf und Chlor in den Gasen vorhanden sind, zumal der Druck im Sinne von links nach rechts wirkt. Bei der Abkühlung der Gase nach der Explosion verschiebt sich dann das Gleichgewicht, und zwar schließlich vollständig nach der anderen Seite, der Chlorwasserstoffbildung, hin.

Nach der Zersetzungsgleichung von Ammonperchlorat

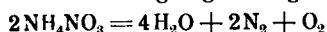


statt



errechnet sich eine Wärmemenge von 312 Cal., ein Gasvolumen von 763 l und eine Explosionstemperatur von 1410 ° C und damit eine spezifische Energie von 4860 kg/l. Da diese aber für die Detonations geschwindigkeit maßgebend und niedriger als diejenige des Ammonsalpeters ist, so kann auch die eigentliche Detonationsgeschwindigkeit des Ammonsalpeters nicht niedriger als die des Ammonperchlorats sein, die bei etwas höherer kubischer Dichte (1,1 : 2500 m/sec gefunden wurde).

Es ist daraus der Schluß zu ziehen, daß bei den von uns angestellten Versuchen, die konstante Detonationsgeschwindigkeit nicht erreicht wurde, daß also der Ammonsalpeter nicht im Sinne der oben angegebenen Definition detoniert ist und daß eine andere chemische Zersetzung als die der Berechnung zugrunde gelegt:



stattgefunden hat, so daß das obenerwähnte Auftreten von Stickoxyd in den Explosionsgasen seine Erklärung findet. Es ist offenbar sehr schwierig, eine Zersetzung des Ammonsalpeters nach dieser Gleichung zu erreichen, was auch aus Untersuchungen von Saunders²⁰⁾ hervorgeht, der angibt, daß sich bei der „Detonation“ des Ammonsalpeters Stickstoffdioxyd, Stickstoffoxyd und Stickstoff im angrenzenden Raumverhältnis von 2 : 4 : 5 bilde.

Es zeigt sich also, daß der Ammonsalpeter durch starke Initial zündung zwar zu einem explosiven Zerfall, aber nicht zur Detonation gebracht werden kann, daß er also als Sprengstoff praktisch nicht verwendbar ist und daher auch bei der technischen Handhabung einen hohen Grad von Sicherheit bietet, da das Verhalten gegen Initial zündung einen Rückschluß auf das Verhalten gegen mechanische Beanspruchung zuläßt.

Für die Beurteilung dieses Salzes auf Explosionsfähigkeit und Handhabungssicherheit kommt aber weiter noch hinzu, daß es auch gegen Wärmeeinwirkungen sehr sicher ist, weil die Zersetzung bei niederen Temperaturen (unterhalb von 300 °) unter Wärme verbrauch vor sich geht, so daß es der Zuführung großer äußerer Wärmemengen bedarf, um die explosive sich selbst beschleunigende Reaktion einzuleiten.

Man könnte nun die Detonationsgeschwindigkeit von Ammonsalpeter, wenn man diejenige von Ammonperchlorat (2500 m/sec) für sicher hält, bei etwa 1,0 kubischer Dichte zu etwa 2800 m/sec annehmen, was dann für die praktisch noch in Frage kommende kubische Dichte von 1,3 — eine ausreichende Initialzündung voraus gesetzt — einen Wert von etwa 4000 m/sec erwarten ließe²¹⁾.

Auch bei der Prüfung im Bleizylinder zeigt Ammonsalpeter eine schwächere Wirkung als Ammonperchlorat. Wir haben für jenen 205 ccm, für dieses 220 ccm erhalten. Bei der Gleichartigkeit der beiden Salze müßten diese Werte der spezifischen Energie proportional sein; da dies aber nicht der Fall ist, bestätigen sie, daß die Zahlen für Ammonsalpeter unsicher sind.

Als Brisanzzahl erhält man bei Ammonsalpeter den (gleichfalls unsicheren) Zahlenwert von 10 704, bei Ammonperchlorat einen solchen

¹⁹⁾ Der früher von mir angegebene Wert von 1500 ° C ist zu hoch.

²⁰⁾ Journ. chem. soc. 121, 698 [1922] nach einem Referat im Chem. Centralblatt III, 1282 [1922].

²¹⁾ Früher („Spreng- und Zündstoffe“, S. 70) habe ich schätzungsweise einen Wert von 5000 m angenommen.

von 14 216. Die beiden Salze stehen damit an niedrigster Stelle der bis jetzt genauer geprüften explosionsfähigen Stoffe.

An höchster Stelle stehen dagegen die von uns neuerdings untersuchten höheren Alkohole, Mannithexanitrat und Pentaerythritetrinitrat²²⁾, sowie das durch Behandeln von Hexamethylentetramin mit Salpeterschwefelsäure erhaltene Nitrierungsprodukt („Hexogen“). Wir erhielten bei diesen Stoffen die höchsten bisher mit Sicherheit gemessenen Detonationsgeschwindigkeiten von etwa 8400 m/sec. Da außerdem die Dichte und Energie dieser Stoffe ziemlich hoch ist, erhält man Brisanzwerte, die diejenigen der als kräftigster Sprengstoff bekannten Sprenggelatine noch übertreffen.

Tabelle 1. Detonationsgeschwindigkeit von Ammonsalpeter¹⁾.

Nr.	Durchmesser des schmiedeeisernen Rohres	Initialimpuls	Kubische Dichte	Detonationsgeschwindigkeit ²⁾ m/sec
1	2,5 cm	50 g gepr. Tetryl	0,83	1460
2	2,5 "	50 g " "	0,84	1310
3	2,6 "	60 g " "	0,83	1470
4	5 "	100 g gepr. Pikrins.	0,69	1230
5	5 "	100 g " "	0,65	1250
6	8 "	100 g " "	0,68	1490
7	8 "	300 g " "	0,66	1500
8	8 "	100 g " "	0,79	1530
9	8 "	100 g " "	0,88	1550
10	8 "	250 g gepr. Tetryl	0,98	2700*
11	10 "	100 g gepr. Pikrins.	0,64	1920
12	10 "	200 g gepr. Tetryl	0,84	1830**

¹⁾ Die Schwaden waren braun gefärbt und rochen stark nach Stickoxyd.

²⁾ Die Messung wurde mit den Siemenschronographen, bei den mit * bezeichneten Werten nach Dautriche mit detonierender Zündschnur vorgenommen.

Tabelle 2. Detonationsgeschwindigkeit von Ammonperchlorat.

Nr.	Durchmesser des schmiedeeisernen Rohres	Initialimpuls	Kubische Dichte	Detonationsgeschwindigkeit ¹⁾ m/sec
1	3,5 cm	110 g gepreßtes Tetryl	1,17	2570
2	3,5 "	Tetryl	1,17	2470
3	3,8 "	25 g gepreßte Pikrinsäure	1,0	2475*

¹⁾ S. Anm. 2, zu Tab. 1. Vermerk: Die Schwaden zeigten schwachen Chlorgeruch.

Tabelle 3. Detonationsgeschwindigkeit von nitriertem Hexamethylenetetramin, Mannit und Pentaerythrit.

Sprengstoff	Durchm. d. frei gesprengten Prätkörper mm	Meßstrecke cm	Kubische Dichte	Detonationsgeschwindigkeit ¹⁾ m/sec	im Mittel
Nitriertes Hexamethylenetetramin (Hexogen)	13,6	75	1,70	8430 8380 8290	8370
	20,8	75	1,67	8580 8480 8310	8460
	21	43	1,64	8510 8250 8170	8310
Pentaerythrit tetranitrat	12,8	33	1,62	8070 ³⁾ 8070 8070	8070
	12,8	32,5	1,62	8720 ²⁾ 8720 8720	8400
	12,8	34,4	1,73	8480 8370 8180	8260

¹⁾ S. Anm. 2 zu Tab. 1.

²⁾ Der Unterschied zwischen den Werten der beiden Versuchsreihen bedarf noch der Aufklärung, für den vorliegenden Fall ist er belanglos.

³⁾ Die beiden Stoffe wurden uns in gepreßtem Zustand von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-Aktiengesellschaft durch Herrn Friederich in Troisdorf in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4. Energieinhalt und Arbeitsleistung verschiedener Sprengstoffe.

Sprengstoff	Zusammensetzung	Kubische Dichte Δ	Explosionswärme Cal.	Explosions-temperatur °C	Gasvolumen l	Spezifische Energie f kg/l	Detonationsgeschwindigkeit V m/sec	Brisanzwert f. A. V.
Schwarzpulver	75 % KNO ₃ 10 % S 15 % Kohle	1,2	665	2380 °	280	2810	400 ¹⁾	1350
Ammonsalpeter	NH ₄ NO ₃	1,0	347	1230 °	980	5575	1920?	10704
Ammonperchlorat	NH ₄ ClO ₄	1,17	312	1410 °	763	4860	2500	14216
Dinitrobenzol	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	1,50	870	2500 °	670	7035	6100	64400
Schießbaumwolle	[C ₆ H ₅ O ₂ (NO ₃) ₃] _n	1,30	1025	3100 °	765	9765	6300	79800
Trinitrotoluol	C ₆ H ₃ CH ₃ (NO ₂) ₃	1,59	950	2820 °	690	8080	6700	86100
Tetranitromethylanilin	C ₆ H ₅ CH ₃ (NO ₂) ₃ NNO ₂	1,63	1090	3370 °	710	9790	7200	114900
Nitroglycerin	C ₃ H ₅ (NO ₃) ₃	1,60	1455	4250 °	715	12240	7450	145900
Sprenggelatine	92 Nitroglycerin 8 Nitrocellulose	1,63	1540	4300 °	710	12285	7800	156300
Mannithexanitrat	C ₆ H ₈ (NO ₃) ₆	1,73	1454	4370 °	694	12190	8260	174230
Hexogen	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	1,70	1365	3400 °	908	12619	8380	179790
Pentaerythrittetranitrat	C[CH ₂ NO ₃] ₄	1,62	1528	4300 °	780	13500	8400	183670

¹⁾ Explosion.

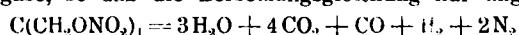
Die näheren Angaben finden sich in den vorstehenden Tabellen, und zwar sind in den ersten drei Tabellen die bei der Messung der Detonationsgeschwindigkeit erhaltenen Zahlen, in der letzten eine Zusammenstellung der charakteristischen Werte für die obengenannten im Vergleich zu einigen anderen vielgebrauchten Sprengstoffen eingetragen.

Zur Berechnung dieser Werte war es nötig, die noch unbekannte Bildungswärme vom nitrierten Hexamethylentetramin zu bestimmen, sie wurde aus der im Calorimeter gemessenen Explosionswärme unter Zugrundelegung der durch Analyse der Explosionsgase ermittelten Zersetzungsgleichung:



zu 135 cal pro kg errechnet.

Die Explosionswärme des Mannithexanitrats war durch die Untersuchungen von Sarrau und Vieille²³⁾ bekannt, während diejenige des Pentaerythrittetranitrats von Lenze²⁴⁾ zu 1527,6 Cal. pro Gramm bestimmt wurde. Es fehlen jedoch im letzteren Falle Angaben über die Explosionsgase, so daß die Zersetzungsgleichung nur angenähert zu



angenommen werden kann und man eine Bildungswärme von etwa 350 Cal. erhält. Durch Berechnung aus der Bildungswärme für Salpetersäureester, wobei die für die Nitrierung einer Hydroxylgruppe verbrauchte Wärmemenge berücksichtigt wurde, erhielt man einen Wert von 364 Cal., der mit dem obengenannten Wert genügende Übereinstimmung zeigt.

Praktisch sind als Sprengstoffe nur das nitrierte Hexamethylentetramin und das Pentaerythrittetranitrat verwendbar — das Mannithexanitrat ist zu wenig stabil —, es sind aber diejenigen Stoffe, die mit ihrer Arbeitsleistung an der Spitze der bisher bekannten und untersuchten Sprengstoffe stehen.

An den experimentellen Untersuchungen hat sich Herr Dr. K. F. Meyer mit großem Eifer in dankenswerter Weise beteiligt.

[A. 22.]

Beitrag zur Kenntnis der isomeren Trinitrotoluole.

Von Prof. Dr. H. BRUNSWIG.

Aus den Arbeiten der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg.

Die in der Zentralstelle Neubabelsberg bearbeitete Frage, inwie weit den β - und γ -Isomeren des Trinitrotoluols ein Anteil an den bei der Nitrierung von Toluol auftretenden Gefahren¹⁾ beizumessen sei, erweckte besonderes Interesse für die übrigen theoretisch möglichen Isomeren des dreifach nitrierten Toluols. Es schien nicht ausgeschlossen, daß das eine oder andere derselben bei der Nitrierung im großen ebenfalls als Nebenprodukt entstehen und sich vielleicht durch ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit auszeichnen könnte. Dieser Zweifel gab den Anlaß zu genauerer Erforschung jener noch wenig untersuchten Substanzen.

Teils durch frühere Arbeiten der Zentralstelle Neubabelsberg²⁾, teils aus Veröffentlichungen in der italienischen Literatur sind die sechs theoretisch möglichen Trinitrotoluole nunmehr alle bekannt. Sie sind sämtlich in der Zentralstelle Neubabelsberg hergestellt worden, und zwar haben wir diese Arbeit unabhängig von den Untersuchungen der Italiener in den Jahren 1914 und 1915 durchgeführt.

Während Körner und Contardi³⁾ so verfahren, daß sie die entsprechenden Dinitrotoluidine diazierten, haben wir das 1,3,5-Dinitrotoluol nitriert und dabei das Trinitrotoluol-1,2,3,5 als Hauptprodukt und als Nebenprodukt das Trinitrotoluol-1,3,4,5 gewonnen. Identifiziert wurden beide Trinitrotoluole einerseits durch Umwandlung in das bereits bekannte 1,2-(NH₂)₃5-Dinitrotoluidin vom Schmelzp. 208°, anderseits durch Schmelzpunkt und Acetonreaktion, welche mit denen des nach dem Körner und Contardischen Verfahren hergestellten Trinitrotoluols übereinstimmten. Die Tatsache, daß nur diese beiden Trinitrotoluole durch Nitrierung aus 1,3,5-Dinitrotoluol entstehen, stützt unsere Annahme der Konstitution.

Schließlich haben wir das Trinitrotoluol-1,2,3,6 aus den Mutterlaugen der Nitrierung des m-Nitrotoluols durch fraktionierte Kristallisation mit Chloroform isolieren können. Es wurde identifiziert durch Mischschmelzpunkt (111°) sowie Acetonreaktion und als identisch erkannt mit dem von Körner und Contardi durch Diazierung der Basen (s. oben) und unabhängig davon von uns nach dem gleichen Verfahren hergestellten 1,2,3,6-Trinitrotoluol.

Die Angaben Molinaris in den Rendiconti d. R. Inst. di Scienze e Lettere, Sitzung am 22. 1. 1913, Bd. 46, Heft 11, welche auf die Existenz eines bei 79° schmelzenden siebenten Trinitrotoluols schließen lassen würden, haben wir nachgeprüft, jedoch nicht bestätigt. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, daß der charakteristische Bestandteil des Molinarischen Produkts das bei 111° schmelzende 1,2,3,6-Trinitrotoluol ist, welches wir aus einem durch Nitrieren von reinem m-Nitrotoluol erhaltenen Nitroprodukt neben β - und γ -Trinitrotoluol isolieren konnten. Mit dieser Annahme deckt sich die von Molinari festgestellte Tatsache, daß sein Trinitrotoluol (79° Schmelzpunkt) mit alkoholischem Ammoniak ein bei 132° schmelzendes Dinitrotoluidin (1,2,3-(NH₂)₂6-Dinitrotoluidin schmilzt bei 132,5°) und bei der Oxydation mit nachfolgender Kohlensäureabspaltung 1,2,4-Trinitrotobenzol liefert, da dieses Trinitrotobenzol nach den heutigen Erfahrungen über die Beeinflussung der Abspaltbarkeit von Substituenten des Benzolkerns nur aus 1,2,3,6-Trinitrotoluol leicht entstehen kann.

Unsere Arbeit bewegte sich, wie eingangs erwähnt, in der Richtung, etwaige Unterschiede in der Beständigkeit der isomeren Trinitrotoluole gegen höhere Temperatur oder in der Zersetzungslöslichkeit durch chemische Agentien nachzuweisen. In dieser Hinsicht liegt eine Reihe, infolge anderweiter Inanspruchnahme leider nicht abgeschlossener Versuche vor.

Vorbehaltlich weiterer Feststellungen ergibt sich aus anliegender Übersicht über das Verhalten der isomeren Trinitrotoluole bezüglich ihrer Wärmebeständigkeit, daß die Verpuffungstemperaturen aller sechs isomeren Trinitrotoluole nahe beieinander, etwa in der Höhe von 300°, also recht hoch, liegen.

Unterschiede bestehen gegenüber dem Angriffe des Alkalis und

²³⁾ Compt. rend. 93, 269 [1881].

²⁴⁾ Jahresber. d. Militärversuchsamts 3, 13 [1896].

¹⁾ Ber. Chem. Ges. 47, 704 [1914].

²⁾ a. a. O.

³⁾ Rendiconti della R. Acad. d. Lincei Roma 23, 467—471; Atti R. Acad. d. Lincei Roma (5) 24, 888—896; (5) 25, II 339—348.