

Tabelle 4. Energieinhalt und Arbeitsleistung verschiedener Sprengstoffe.

Sprengstoff	Zusammensetzung	Kubische Dichte Δ	Explosionswärme Cal.	Explosions-temperatur °C	Gasvolumen l	Spezifische Energie f kg/l	Detonations-geschwindigkeit V m/sec	Brisanzwert f. Δ . 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 ₇ O ₂ (NO ₃) ₃] _n	1,30	1025	3100°	765	9765	6300	79800
Trinitrotoluol	C ₆ H ₂ CH ₃ (NO ₂) ₃	1,59	950	2820°	690	8080	6700	86100
Tetranitromethylanilin	C ₆ H ₃ 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] ₅	1,62	1528	4300°	780	13500	8400	183670

¹⁾ Explosion.

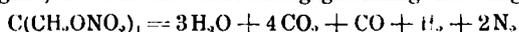
Die näheren Angaben finden sich in den vorstehenden Tabellen, und zwar sind in den ersten drei Tabellen die bei der Messung der Detonationsgeschwindigkeit erhaltenen Zahlen, in der letzten eine Zusammenstellung der charakteristischen Werte für die obengenannten im Vergleich zu einigen anderen vielgebrauchten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

Zur Berechnung dieser Werte war es nötig, die noch unbekanntes 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, inwieweit 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.

²³⁾ Compt. rend. 93, 269 [1881].

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

¹⁾ Ber. Chem. Ges. 47, 704 [1914].¹⁾

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 diazotierten, 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)3,5-Dinitrotoluidin vom Schmelzpt. 208°, andererseits durch Schmelzpunkt und Acetonreaktion, welche mit denen des nach dem Körner und Contardi'schen 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 Acetonfarbreaktion und als identisch erkannt mit dem von Körner und Contardi durch Diazotierung der Basen (s. oben) und unabhängig davon von uns nach dem gleichen Verfahren hergestellten 1,2,3,6-Trinitrotoluol.

Die Angaben Molinari's 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 Molinari'schen 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)₆-Dinitrotoluidin) schmilzt bei 132,5° und bei der Oxydation mit nachfolgender Kohlensäureabspaltung 1,2,4-Trinitrobenzol liefert, da dieses Trinitrobenzol 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 Zersetzlichkeit 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

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.

des Bleioxyds, indem die Verbindungen 1,2,4,6 und 1,2,3,6 geringere Neigung zur Dinitrokresolbildung zeigen als ihre Isomeren.

Beim Erhitzen mit Soda im Verpuffungsröhrchen wurden ebenfalls bemerkenswerte Unterschiede festgestellt. Hierbei verhielten sich (β)-1,2,3,4 und (γ)-1,3,4,6 Trinitrotoluol wenig widerstandsfähig, (α)-1,2,4,6-Trinitrotoluol günstiger, am besten die Trinitrotoluole 1,3,4,5 (δ), 1,2,3,6 (ϵ), 1,2,3,5 (ζ). Das angegebene Verhalten der 1,2,3,4- und 1,3,4,6-Verbindungen ist deshalb von Interesse, weil gerade diese beiden, leichter mit Alkali reagierenden Isomeren als Nebenprodukte der Nitrierung in den Abfallprodukten der Trinitrotoluolfabrikation in größeren Mengen aufgefunden wurden.

Zu einer Meinungsäußerung darüber, ob das Auftreten isomerer Trinitrotoluole irgendwie für vorgekommene Unglücksfälle im Trinitrotoluolbetriebe verantwortlich gemacht werden könne, erscheint das vorliegende experimentelle Material nicht ausreichend.

Verhalten der isomeren Trinitrotoluole.

Konstitution	Schmp. °C	Kristallform (aus Methylalkohol)	Verhalten gegen		Verpuffungs- temperatur ¹⁾	
			Na ₂ CO ₃ in siedendem Alkohol	PbO in siedendem Alkohol	für sich allein °C	in Mischg. mit Soda ²⁾ °C
α -Trinitrotoluol 1,2,4,6	80,5	Nadeln	Färbt sich dunkelrot braun, ohne in Dinitrokresol überzugehen; wird bei längerem Kochen in andere dunkle Salze übergeführt.	Bleibt unverändert	281 } 290 } 290 300 }	233 } 230 } 231
β -Trinitrotoluol 1,2,3,4	112	Nadeln	Gibt Dinitrokresolnatrium; die Reaktion geht leicht vonstatten.	Gibt leicht verpuffendes Dinitrokresolblei.	301 } 303 } 302 301 }	215 } 208 } 211
γ -Trinitrotoluol 1,3,4,6	104	Körner	desgl.	desgl.	288 } 293 } 291 292 }	198 } 191 } 194 193 }
δ -Trinitrotoluol 1,3,4,5	137,5 (134)	Körner	desgl.	desgl.	305 } 316 } 313 318 }	252 } 252 } 252 252 }
ϵ -Trinitrotoluol 1,2,3,6	111	Nadeln	Gibt etwas Dinitrokresolnatrium; die Reaktion geht sehr langsam vor sich.	Bleibt fast unverändert.	334 } 327 } 332 335 }	250 } 249 } 249
ζ -Trinitrotoluol 1,2,3,5	97	Körner	Gibt Dinitrokresolnatrium; die Reaktion geht leicht vonstatten.	Gibt leicht verpuffendes Dinitrokresolblei.	335 } 333 } 335 337 }	268 } 271 } 269

¹⁾ Der Versuch wurde mit 0,2 g Substanz angestellt.

²⁾ Auf 0,25 g Trinitrotoluol kamen 0,05 g Soda.

[A. 4.]

Über Hochfrequenz-Schlierenkinematographie und ihre Verwendung zur Untersuchung von Explosionserscheinungen und anderen sehr rasch verlaufenden Vorgängen.

Von C. CRANZ und E. BAMES, Charlottenburg.

Mitteilung aus dem Institut f. techn. Physik der Techn. Hochschule Berlin.

Unter einer Schliere, die sich in einem durchsichtigen, festen oder flüssigen oder gasförmigen Medium befindet, versteht man eine Stelle, an der die Homogenität des Mediums irgendwie gestört, und folglich das Lichtbrechungsvermögen abgeändert ist gegenüber demjenigen der Umgebung der Stelle; dies kann z. B. in Glas eine Stelle von höherem Bleigehalt oder von anormaler Spannung sein, oder in einem Gas eine Stelle, an der die betreffende Gasmasse eine Änderung der Temperatur oder des Drucks oder von beiden aufweist oder aber eine Stelle, an der die Gasmasse mit einem anderen Gas von abweichender Dichte durchsetzt

ist. Im vorliegenden Fall möge es sich um Schlieren handeln, die in sehr kurzer Zeit eine Umänderung erfahren, z. B. sehr rasch entstehen oder sehr rasch verschwinden, und die ohne besondere Vorrichtungen mit dem bloßen Auge nicht oder kaum wahrzunehmen seien.

Die Sichtbarmachung und folglich auch die photographische Aufnahme von Schlieren erfolgt entweder nach dem Schattenschlierenverfahren von Dvořák oder nach dem Objektiv-Abblendungsverfahren von Töpler. Bei dem ersteren Verfahren erzeugt man ein Schattenbild der Schliere auf der photographischen Platte; man erhält also die Abbildung der Schliere in der wahren Größe derselben oder etwas vergrößert, je nachdem man parallele Lichtstrahlen oder das Licht einer mehrere Meter von der Schliere entfernten punktförmigen Lichtquelle auf die Schliere fallen läßt. Bei der Töplerschen Methode wird eine angehöert punktförmige Lichtquelle f (Fig. 1) mittels eines Hohlspiegels S oder statt dessen mittels einer Sammellinse auf der Mitte des Objektivs O einer photographischen Kamera abgebildet, deren Mattscheibe auf den Ort A der Schliere eingestellt ist. Auf der Mattscheibe kommt alsdann die Schliere A als einseitig dunkles Schattenbild a auf hellem Grund zum Vorschein, wenn man vor dem Objektiv O eine scharfkantige Blende so weit vorschiebt, daß die durch die Schliere erzeugten irregulären Lichtstrahlen abgeblendet sind. Werden dagegen lediglich die regulären Lichtstrahlen abgeblendet, d. h. wird nur das ohne Vorhandensein der Schliere A auf dem Objektiv O entworfene helle Bild der Lichtquelle f abgeblendet, so sieht man auf der Mattscheibe die Schliere hell auf dunklem Grund. Die Größe des Schlierenbildes ist natürlich bedingt durch die Brennweite des Objektivs O.

Wenn die Schliere sich rasch verändert, so wird man entweder, nämlich bei der Verwendung einer kontinuierlichen Lichtquelle f, einen Momentverschluß anbringen, oder aber, wenn die Änderung der Schliere so schnell vor sich geht, daß hierfür der mechanische Momentverschluß nicht ausreicht, wird man in f elektrisches Funkenlicht benutzen, von dessen Belichtungsdauer weiter unten die Rede sein soll.

Eigentliche kinematographische Aufnahmen eines und desselben rasch verlaufenden Schlierenvorgangs hat, soviel uns bekannt geworden ist, zuerst A. Miethe ausgeführt; Miethe hat den Ausbruch von Sonnenprotuberanzen kinematographiert, und zwar mit der in der gewöhnlichen Kinematographie üblichen Bilderfolge von 17–20 Teilbildern in der Sekunde. Eine größere Frequenz von Schlierenbildern, nämlich eine solche von mehr als 1000 Teilbildern in der Sekunde, scheint in der Schlierenkinematographie bisher nicht erzielt worden zu sein.

Der Zweck des vorliegenden Aufsatzes ist, an einem durchgeführten Beispiel die von uns angewendete Methode zu erläutern, die es ermöglicht, auch solche hochfrequenten Schlierenkinematographien zu erzeugen. Das Beispiel bezieht sich auf die Explosion eines Leuchtgas-Luftgemisches bei der Zündung durch den elektrischen Funken: Aus einem Bunsenbrenner strömt das Gasgemisch aus; läßt man hart über der Mündung des Brenners einen elektrischen Induktionsfunken überspringen, so hört man einen leichten Explosionsknall; scheinbar momentan entzündet sich die Flamme; es werde gefragt, welche Zeit vergeht, bis die Bunsenflamme eine bestimmte Höhe erreicht hat.

Zur kinematographischen Aufnahme wurde der Cranzsche ballistische Kinematograph benutzt¹⁾, der von 1909 ab bis zur Auflösung der militär-technischen Akademie (Oktober 1919) zu mancherlei ballistischen Untersuchungen Verwendung gefunden hatte²⁾ und der normal 5000 Teilbilder in der Sekunde liefert. (Je nach der Stärke der Erregung und der Windungszahl des gewählten Induktors können auch 2500 Bilder in der Sekunde gewonnen werden; diese letztere Frequenz reichte im vorliegenden Falle völlig aus.) Der Hauptteil davon ist eine von der Firma H. Boas in vorzüglicher Weise konstruierte Wechselstrommaschine W (vgl. die schematische Fig. 1). Die Wechselströme werden durch die Primärwicklung p eines Boasschen Resonanzinduktors geleitet. Im Sekundärkreis befindet sich die Sekundärwicklung s und ein Drehkondensator C mit der dazu parallel geschalteten Beleuchtungsfunkentrecke f. Die Funkentrecke f wird dauernd mit Druckluft angeblasen, wodurch die ionisierte Luft immer wieder durch frische Luft ersetzt

¹⁾ Beschrieben in der Deutschen Mechanikerzeitung, Jahrgang 1909, Heft 18, S. 173; ferner in der Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, herausgeg. von Dr. Escapes, München, 4, 321 [1909]; und besonders eingehend in der Broschüre von B. Glatzel, „Elektrische Methoden der Momentphotographie“, Verlag von Vieweg, Braunschweig 1915, S. 85 ff. Die andere, im Jahr 1912 zusammen mit B. Glatzel konstruierte Kinematographeneinrichtung, die eine Bilderfolge von rund 100 000 Teilbildern in der Sekunde ergeben hatte, konnte bei unseren jetzigen Versuchen keine Verwendung finden, da bei den damals benutzten Dimensionen der Einrichtung die Lichtstärke der Beleuchtungsfunkentrecke nicht ausgereicht hätte. Über diese letztere Einrichtung vgl. die Verbandsd. (Deutsch.) Physik. Gesellsch.: „Die Verwendung von Gleichstrom-Löschfunkentrecken zur kinematographischen Aufnahme von ballist. u. physik. Vorgängen“ 14, Nr. 10, 525 ff. [1912].

²⁾ Vgl. das Lehrbuch der Ballistik, Verlag von B. G. Teubner in Leipzig, Band IV (Tabellen, Diagramme und Photographien), 2. Aufl. 1918.