

bis 11 (bei Nr. 12 reichte der Boulengé-Zeitmesser nicht mehr aus) war das folgende: Identifiziert man die augenblickliche Schlierenhöhe mit der augenblicklichen Flammenhöhe, so ist, von dem Moment der Zündung ab gerechnet, nach 0,0041 0,0158 0,0315 0,0545 0,0925 0,1264 0,1587 Sek. die Flammenhöhe 4,0 9,3 12,4 15,6 19,0 22,0 24,4 cm

Diese (nicht ausgeglichenen) Messungen sind in dem Diagramm Nr. 3 graphisch dargestellt. Es ist danach z. B. die Flammenhöhe 15,0 cm geworden, d. h. es ist die um 15 cm über der Brennermündung angegebene achte Eisenschiene von der Flamme erreicht nach 0,050 Sek. vom Augenblick der Zündung ab.

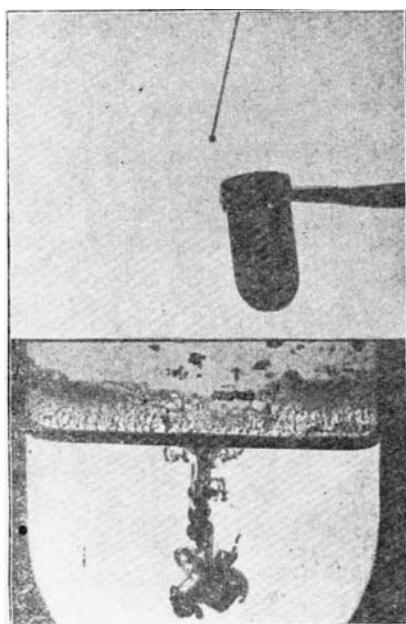


Fig. 17.

Die Theorie der Bunsenflamme ist von F. Haber⁶) und besonders eingehend von H. Mache⁷) behandelt worden. Haber untersucht die Temperaturverhältnisse in den verschiedenen Teilen der Flamme, dem „Innenkegel“ und dem „Außenkegel“, und die chemische Beschaffenheit der dort vorhandenen Gasmengen. H. Mache erörtert das Verhältnis der Verbrennungsgeschwindigkeit c und der Strömungsgeschwindigkeit u , wie es aus dem halben Öffnungswinkel α des Innenkegels mittels

$$c = u \cdot \sin$$

zu erhalten sei, ferner die Entstehung des aufrechten und des umgekehrten Verbrennungskegels, die Theorie der Brennfläche, das Durchschlagen der Flamme, den Gouyschen Satz usf. und bespricht die Arbeiten von Ubbelohde, Kölleker, Dommer, Knudsen, Wood, Michelson, Bunte, Lenard, Becker, Gold und Andrade über den Bunsenbrenner. Alle näheren Einzelheiten möge der Leser bei H. Mache nachsehen. Für uns war, wie eingangs erwähnt, der Hauptzweck die Demonstration der angewendeten experimentellen Methode, und wir überlassen es den Herren Explosionschemikern, zu entscheiden, ob diese Hochfrequenz-Schlieren-Kinematographie für ihre Untersuchungszwecke eine Verwendung finden kann.

[A. 16.]

suchsbedingungen, ob man größere oder kleinere Pulvermengen in der Versuchsbombe verschiebt, einen wechselnden Gehalt an Methan und Kohlensäure sowie verschiedene Verbrennungswärmen. Diese Tatsachen sind durch die während des Abkühlungsprozesses verlaufenden Reaktionen veranlaßt. Die bei der maximalen Temperatur, der Verbrennungstemperatur, entstehenden Gase kühlen sich je nach der Menge des verschossenen Pulvers mit verschiedener Geschwindigkeit ab, wobei sich einerseits das Wasserglas-Gleichgewicht verschiebt und anderseits je nach dem Druck und der Abkühlungsgeschwindigkeit sich mehr oder weniger Methan bildet. Die Methanmengen schwanken beim Nitrocellulosepulver zwischen $\frac{1}{2}\%$ und 15%, die der Kohlensäure zwischen 15 und 30%, je nach der Pulverart. Die beiden angedeuteten Reaktionen verlaufen aber unter positiver Wärmetönung; so kommt es, daß man bei verlangsamter Abkühlungsgeschwindigkeit, bei der die gebildeten gasförmigen Produkte in starkem Umfang weiter reagieren können, neben veränderter Gaszusammensetzung steigende Verbrennungswärme findet. Die Differenz kann bis über 150 Calorien ausmachen. Ein Beispiel mag diese Anführungen beweisen:

Ein Infanteriepulver unter verschiedenen Bedingungen, einmal mit der Ladedichte 0,1, das andere Mal mit der Ladedichte 0,5 verschossen, ergab für Q die Werte 802,4 und 977,7 Cal. Die Gaszusammensetzung änderte sich von 14,85% Kohlensäure und 34,8% Kohlenoxyd zu 30,56% Kohlensäure und 20,71% Kohlenoxyd, während das Methan von 0,29% auf etwa 9% stieg.

Die frühere Annahme, daß das Pulver sich je nach der Ladedichte in verschiedener Weise zersetzt, steht mit den Gesetzen der Thermodynamik nicht im Einklang und ist nicht mehr haltbar. Den Beweis kann man sehr einfach liefern. Das Methan ist bei den Temperaturen der Verbrennung des Pulvers gar nicht beständig. Erhitzt man Versuchsgemische mit starkem Methangehalt und sorgt für schnelle Abkühlung der erhitzten Produkte, so ändert sich die Gaszusammensetzung, das Methan verschwindet, und ebenso nimmt die Menge der Kohlensäure ab, während das Kohlenoxyd sich vermehrt. Schießt man in einer Methanatmosphäre, so zersetzt sich dieses, und die bei schneller Abkühlung entstehenden Zersetzungprodukte stellen sich vollkommen nach den Bedingungen des Wassergleichgewichts ein, nur ganz geringe Methanmengen, die nicht 1% erreichen, kann man noch finden. Diese Menge entspricht der nach der Nernstschen Näherungsformel errechneten Beständigkeit des Methans. Bei einer Temperatur von 2000 Grad ist die Gleichgewichtskonstante $k = 10^8$; auch bei Partialdrucken von rund 2000 at für Kohlenoxyd und 700 at für Wasserstoff und Wasser sind danach nur etwa 0,04% Methan beständig.

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{2000 (700)^8}{700 \cdot 10^8} = 1 \text{ at.}$$

Ein weiterer praktischer Beweis für die Unbeständigkeit des Methans bei der Zersetzungstemperatur des Pulvers ist von Muraour¹⁾ erbracht worden, der die primären Verbrennungsprodukte des verschossenen Pulvers bei hohem Druck durch enge Düsen, die sich erst bei bestimmten Drucken öffnen, in ein zweites evakuiertes Gefäß abströmen ließ, wobei durch die Abkühlung in den engen Kanälen das Gleichgewicht der Gase nahe bei der Explosionstemperatur erstarnte, und so die sekundären Reaktionen verringert waren. In der eigentlichen Bombe ohne Kanäle war ein Gasgemisch enthalten, in dem sich reichliche Mengen von Methan wegen der langsamen Abkühlung vordanden, 4,04%, wurden die Gase aber beim Durchtritt durch die Kanäle und die Entspannung gekühlt, so konnte nur 0,78% Methan nachgewiesen werden.

Will man sich also beim Pulver freimachen von zufällig durch die wechselnde Abkühlungsgeschwindigkeit herbeigeführten sekundären Reaktionen, so muß man letztere, wenn man sie nicht ausschalten kann, doch rechnerisch rückgängig machen und erhält so die wirkliche oder wahre Gaszusammensetzung und Verbrennungswärme, die der üblichen Zersetzung des Pulvers in der Waffe entspricht und konstant ist.

Das Rückgängigmachen der sekundären während der Abkühlungsperiode verlaufenden Reaktionen kann praktisch weiter von Vorteil sein, wenn es sich darum handelt, die Frage zu lösen, ob zwei an verschiedenen Stellen durchgeführte Untersuchungen sich auf das gleiche Pulver beziehen. Es sei z. B. an einem Orte bei der Untersuchung eines bestimmten Pulvers die unter I angeführte Gaszusammensetzung gefunden worden, während an anderer Stelle die unter II ermittelt wurde.

| | I. | II. |
|---|------------------------------|-----|
| $\text{CO}_2 = 19,99\%$ | 30,56% | |
| $\text{CO} = 30,50\%$ | 20,71% | |
| $\text{H}_2 = 18,23\%$ | 9,94% | |
| $\text{CH}_4 = 2,86\%$ | 8,96% | |
| $\text{N} = 12,43\%$ | 13,36% | |
| $\text{H}_2\text{O} = 15,99\%$ | 16,49% | |
| $\text{Vo}(\text{H}_2\text{O}) = 919,5 \text{ ccm}$ | 810 ccm | |
| $(\text{Dampf})\text{Q} = 974,7 \text{ cal}$ | 1132,5 cal (Wassergasförmig) | |

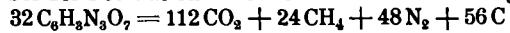
¹⁾ Comptes rendus t. 168 p. 995.

Über die Zersetzung von Explosivstoffen.

Von Prof. Dr. OTTO POPPENBERG.

Aus dem Sprengstoff-Laboratorium der Techn. Hochschule Charlottenburg.

Während des Weltkrieges haben die Sprengstoffe eine ungeahnte Produktionssteigerung und Verwendung gehabt; die zur Detonation gebrachten Mengen sind gewaltig, und doch kennt man bisher den Detonationsvorgang und die bei der Detonation entstehenden Produkte nur sehr unvollkommen. Die bisherigen Untersuchungen haben alle kein richtiges Bild ergeben, weil unter den Versuchsbedingungen in der Bombe das entstehende Gasgemisch während der Abkühlungsperiode noch weiter reagieren konnte, und so eine willkürliche Gaszusammensetzung ergab, die durch die zufälligen Versuchsbedingungen bestimmt wurde. So sind in der Literatur die mannigfaltigsten Angaben über die Zersetzung der Pikrinsäure enthalten. Nach Sarrau soll sie sich bei der Detonation unter starkem Druck wie folgt zersetzen:



Bei geringerem Druck:

$32 \text{ C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7 = 50 \text{ CO}_2 + 122 \text{ CO} + 19 \text{ CH}_4 + 48 \text{ N}_2 + 32 \text{ H}_2\text{O} + 8 \text{ H}_2 + \text{C}$

Das Experiment, ohne Benutzung der modernen Thermodynamik, kann auf diesem Gebiete keine Klarheit geben. Diese Tatsache ist bereits in der Zeitschrift für Schieß- und Sprengstoffwesen, Jahrg. 1910, erörtert. Bei Pulvern ist gezeigt worden, daß die Zersetzung durch das Wassergas-Gleichgewicht eindeutig bestimmt wird, und daß sich die Gaszusammensetzung der Explosionsprodukte nach diesem aus der elementaren Zusammensetzung unter Benutzung der angegebenen Formeln leicht ermitteln läßt. Beim praktischen Versuch findet man je nach den Ver-

⁶⁾ F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, 1905, S. 282 ff.

⁷⁾ H. Mache, Die Physik der Verbrennungserscheinungen, Leipzig, bei Veit, 1918, S. 25—54.

Aus diesen Versuchsergebnissen würde niemand den Schluß ziehen können, daß in beiden Fällen das gleiche Pulver vorlag, weil der analytische Befund zu stark durch die bei der Abkühlung verlaufenen Reaktionen gestört ist. Macht man aber die sekundären Reaktionen rückgängig, indem man das Methan nach der Gleichung $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}_2$ mit seiner Wärmetönung sich wieder zersetzen läßt, und das Wassergasgleichgewicht ebenfalls mit seiner Wärmetönung sich entsprechend der Verbrennungstemperatur, für die die Gleichgewichtskonstante ungefähr = 6 ist, rückgängig verschieben läßt, so erhalten die beiden verschiedenen Untersuchungsbefunde das gleiche Aussehen.

Gaszusammensetzung unter Ausschaltung des Methans für $k = 6,6$ in Tausenden von Grammolekülen:

| I. | II. |
|-------------------------------------|--------|
| $\text{CO}_2 = 4,094$ | 4,045 |
| $\text{CO} = 17,329$ | 17,715 |
| $\text{H}_2 = 6,415$ | 6,285 |
| $\text{H}_2\text{O} = 9,63$ | 9,73 |
| $Q(\text{H}_2\text{O Dampf}) = 873$ | 899 |

Diese Zahlen beweisen, daß das gleiche Pulver vorlag.

Erwähnt sei, daß unter geringeren Drucken, wie sie kurz nach dem Moment der Zündung herrschen, die Pulver sich unter reichlicher Bildung von Stickoxyden zersetzen. Das gleiche gilt, wenn die Form der Pulverelemente nicht zur Waffe paßt oder unverbrannte Teile des Pulvers die Mündung verlassen, auch dann verbrennen diese bei dem verminderten Druck unter Bildung größerer Mengen Stickoxyd; es sind bis zu 8% unter diesen Bedingungen gefunden worden.

Für die normale Verbrennung eines Pulvers unter gesteigertem Druck kann man sehr einfach, sofern es sich vollkommen in Gase überführen läßt, die Gaszusammensetzung, das Gasvolumen und die Verbrennungswärme berechnen, Voraussetzung ist jedoch, daß man die elementare Zusammensetzung des Pulvers kennt oder ermittelt hat. Die Gase müssen x Moleküle Kohlensäure, y Moleküle Wasserstoff u Wasser und z Kohlenoxyd enthalten. Diese vier Unbekannten sind durch folgende Gleichung miteinander verknüpft:

$$1. \frac{u \cdot z}{x \cdot y} = k = 6, \quad 2. x + z = C, \quad 3. x + u = P, \quad 4. y + u = N$$

C ist die Zahl der vorhandenen Kohlenstoffatome, B ist die Differenz zwischen der Anzahl der Sauerstoffatome und Kohlenstoffatome, N ist die Hälfte der Wasserstoffatome. Für x ergibt sich die Formel:

$$\frac{(C-x) \cdot (P-x)}{x(x-(P-N))} = K$$

Auf die geringen Methanmengen, die bei der Zersetzung entstehen braucht man keine Rücksicht zu nehmen.

Besonders hervorzuheben ist jedoch, daß diese errechnete Zersetzung nur für die übliche Zündung des Pulvers in der Waffe mittels Zündhütchens oder in der Bombe mittels glühenden Platindrahtes gilt sowie auch in der Waffe bei dem üblichen Druck. Bei der Detonation eines Pulvers jedoch, die mittels Sprengkapsel eingeleitet wird, liegen die Verhältnisse wesentlich anders, wie später gezeigt werden soll. Unter diesen Bedingungen tritt eine ganz andere Gaszusammensetzung auf.

Für Sprengstoffe, die in ihren Molekülen genügend Sauerstoff für die vollständige Vergasung enthalten, bilden sich in der gleichen Weise wie beim Pulver nach dem Wassergasgleichgewicht die einzelnen Komponenten, auch dann, wenn die Detonation durch eine Sprengkapsel eingeleitet wird. Bewiesen soll diese Behauptung werden durch die Untersuchung der Zersetzung des Tetranitroanilins. Bei der Gasanalyse der Zersetzungsergebnisse wurden die Komponenten in nachstehender Menge gefunden:

| Gasanalyse | |
|-------------------------|----------|
| berechnet | gefunden |
| $\text{CO}_2 = 15,15\%$ | 15,1% |
| $\text{CO} = 51,6\%$ | 50,0% |
| $\text{H}_2 = 4,98\%$ | 5,82% |
| $\text{CH}_4 =$ | 0,24% |

Die Rechnung ist unter Berücksichtigung der Tatsache durchgeführt, daß eine geringe Menge Ammoniak, Blausäure und Methan entstehen. Erfahrungsgemäß werden bei Sprengstoffen dieses Sauerstoffgehaltes etwa 0,3 Mol Wasserstoff und 0,1 Mol Kohlenstoff für die Nebenreaktionen verbraucht, es sind also in die Rechnung $C = 5,9$, $O = 8$, $\frac{H}{2} = 1,2$ eingesetzt.

Wesentlich komplizierter gestalten sich jedoch die Verhältnisse bei Explosivstoffen, die einen geringeren Überschuß an Sauerstoff für die vollständige Vergasung enthalten. In ähnlicher Weise verhalten sich die Pulverarten bei der Detonation durch die Initialzündung. Über die Art dieser Detonationszersetzung wird eine später anzugebende Rechnung Klarheit verschaffen.

Während die Verbrennung der Pulverarten und auch der Sprengstoffe vom Typus des Tetranitroanilins nur allein durch das ausschließlich von der Temperatur abhängende Wassergasgleichgewicht bestimmt wird, treten bei der Detonation und den hierbei entstehenden gewaltigen Drucken noch andere Reaktionen auf. Nach Sarrou sollte z. B. die Pikrinsäure bei der Detonationszersetzung wieder eine große Menge von Methan geben. Auch die Zersetzungsgleichungen der Schießbaumwolle nach A. Nobel²⁾ enthalten bedeutende Methankonzentrationen. Nach unseren Kenntnissen über das Methangleichgewicht kann man schon die Behauptung aufstellen, daß diese Gleichungen nicht richtig sein können, denn wenn auch die Rechnung nur Näherungswerte ergibt, so beweist sie doch immerhin, daß selbst bei Drucken von über 50000 Atm. und den vorliegenden Wasserstoffkonzentrationen sich nur Mengen bilden können, die unter 1% liegen.

Doch andere Nebenreaktionen findet man regelmäßig.

Acetylen kann sich bei hohen Temperaturen und besonders bei hohen Drucken bilden. Je nach der Wasserstoffkonzentration könnten aus ihm Kohlenwasserstoffe entstehen. Für die Acetylenbildung gilt die Näherungsgleichung: $\log \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}} = - \frac{8750}{T} + 1,6$. Bei T etwa 3000, der Detonationstemperatur der Trinitrokörper ist $K = 0,04$ (bei 3300 $K = 0,09$). Die maximale Wasserstoffkonzentration ist pro Mol Nitroverbindung bei der Detonationszersetzung etwa 0,6 Mol, bei Pikrinsäure nur 0,2 (entnommen den folgenden Rechnungen und Versuchen), so daß maximal 0,054 Mole C_2H_2 , $K = 0,09 = \frac{0,054}{0,6}$ entstehen könnten, meistens jedoch wesentlich weniger, was den Beweis liefert, daß auch die gebildete Acetylenmenge bei den herrschenden Konzentrationsverhältnissen nur gering sein kann. Dementsprechend kann das Acetylen auch nur zur Bildung kleiner Mengen Kohlenwasserstoffe Anlaß bieten.

Bei der Detonation tritt ferner regelmäßig Blausäure auf. Für die Bildung der Blausäure, $2\text{HCN} = \text{H}_2 + \text{N}_2 + 2\text{C}$, gilt die Näherungsgleichung, $\log \frac{p^2\text{HCN}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{N}_2}} = - \frac{13060}{T} + 4,0$, bei $T = 3000$ wird $\log K = 0,700 - 1$, bei 3300 wird $K = 1$, was bei der Detonation der Pikrinsäure und des Trinitrotoluols mit dem praktischen Befunde im Einklang steht. Aus 229 g Pikrinsäure wurden bei der Detonation 0,12—0,15 Mole HCN gefunden, bei der Wasserstoffkonzentration von 0,2 Molen und der des Stickstoffes von 1,45 ist demnach $K = \frac{0,15}{0,2 \cdot 1,45} = 0,5$.

Des weiteren findet man in den Detonationsprodukten Ammoniak, von 229 g Pikrinsäure wurden etwa 0,045—0,06 Mole, bei Trinitrotoluol 0,13—0,23 ermittelt. Nach der Gleichung (Pollitzer, S. 87, Berechnung chemischer Affinitäten)

$$\log K = - \frac{21980}{4,571 \cdot T} + 3,5 \cdot \log T + \frac{0,00331}{4,571} \cdot T - \frac{0,81}{4,571} \cdot 10^3 T^3 + 0,81$$

entspricht die Menge in der Größenordnung etwa der Forderung der Gleichung, falls der Druck mit 50000 Atm. angenommen wird. Für $T = 3300$ ist $\log K = 7,47$, bei Pikrinsäure

$$\frac{\text{H}_2^3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{P}^2}{\text{NH}_3 \cdot 2 \text{Mole}^3} = \frac{0,01 \cdot 1,5 \cdot 25 \cdot 10^8}{0,06 \cdot 50} = 1,2 \cdot 10^7.$$

Bestimmend jedoch ist bei den nicht vollkommen vergasenden Sprengstoffen noch ein weiteres Gasgleichgewicht, das zwischen Kohlenstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. War das Wassergasgleichgewicht vom Druck unabhängig und die Gaszusammensetzung nur eine Funktion der Temperatur oder der Abkühlungsgeschwindigkeit des Gasgemisches, so wird im Gegenteil hierzu, wie schon beim Methan- und Ammoniakgleichgewicht auseinandergesetzt, das Kohlensäure-, Kohlenstoff-, Kohlenoxydgleichgewicht nicht nur von der Temperatur, sondern im wesentlichen durch den Druck beeinflußt. Da der Druck bei der Explosion im allgemeinen als eine Funktion der Ladedichte betrachtet wird, so könnte die Umsetzung dieser Sprengstoffe sich, wie man wohl glauben sollte, mit der Ladedichte ändern. Dem ist jedoch nicht so. Bei der außerordentlich schnellen Detonationsumsetzung spielt die Ladedichte oder der Einschluß keine Rolle. Die Detonationsgeschwindigkeit ist nach Kast³⁾ bei einem bestimmten Durchmesser der Patronen (Pikrinsäure etwa 10 mm) unabhängig von dem Einschluß. So fand Kast beispielsweise für Trinitrotoluol frei eine Detonationsgeschwindigkeit (Dichte 1,6) von $6665 \text{ m} \pm 130 \text{ m}$, während der Sprengstoff, in einer Eisenröhre eingeschlossen, $6760 \pm 10 \text{ m}$ er-¹⁵ gab. Die Gase entstehen so plötzlich, daß es für den Druck, unter dem die Detonation erfolgt und verläuft, fast gleichgültig ist, ob der betreffende Sprengstoff von Luft oder starkwandigem Eisenmaterial umgeben ist. Auch die Luft ist träge genug um den im Moment der

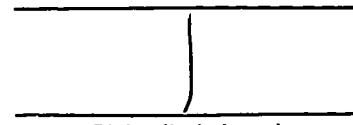
²⁾ Phil. Trans. 205, 201 [1905].

³⁾ Ztschr. f. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1913, S. 135 ff.

Detonation auftretenden Druck zur Geltung kommen zu lassen. Im Augenblick der Detonation sind die Gase also durch die Luft oder durch Metall fast gleich fest eingeschlossen. Daraus ergibt sich, daß bei momentaner Umsetzung durch die Sprengkapsel die Zersetzung dieser Gruppe von Sprengstoffen durch die Ladedichte nicht beeinflußt werden kann und die Zersetzung unabhängig von den äußeren Bedingungen ist. Bei genügender Initialzündung muß sie gleichmäßig verlaufen. Nach dem Zeitpunkt der Detonation jedoch können die Gase, sofern sie nicht durch besondere Mittel plötzlich abgekühlt werden, weiter reagieren. In dieser Abkühlungsperiode entsteht die große Menge von Methan, außerdem reagiert das entstandene Wasser mit dem zur Abscheidung gekommenen Kohlenstoff nach dem Wasser-gleichgewicht. Die Bedingungen dieser späteren Reaktionen sind abhängig vom Druck und der Abkühlungsgeschwindigkeit der Gase. So kann es kommen, daß bei Sprengungen in der calorimetrischen Bombe mit großem Volumen fast der gesamte primär gebildete Kohlenstoff wieder verschwindet, und so die Gaszusammensetzung scheinbar von der Ladedichte abhängig ist. Den Verlauf der im Abkühlungsprozeß nach der Detonation einsetzenden Reaktionen kann man an dem Druckdiagramm, wie Muraour¹⁾ gezeigt hat, deutlich erkennen. Bei der Sprengung des Trinitrometakresols zeigt die Registrierung nebenstehendes Bild des Druckverlaufes. Der zweite Anstieg des Druckes ist durch die sekundäre Wassergasbildung, bei der ein Teil des abgeschiedenen Kohlenstoffes mit dem Wasser reagiert, bedingt. Bewiesen ist diese Behauptung dadurch, daß bei Sprengstoffen, die kein oder nur sehr wenig Wasser bilden, wie Dinitrochlorbenzol, das Bild der Druckentwicklung ein wesentlich anderes ist und keine Steigerung des Druckes eintritt.



Trinitroresol



Dinitrochlorbenzol

Trägt man jedoch dafür Sorge, daß die Gase sich möglichst schnell und energisch abkühlen, so friert das Gleichgewicht ein und die Gaszusammensetzung bleibt erhalten, wie sie etwa bei der Detonation gewesen ist.

Beweisen kann man diese Anschauungen dadurch, daß man Pikrinsäure oder andere Nitrokörper unter Bedingungen zur Detonation bringt, bei denen die im Moment der Detonation stattgehabte Umsetzung nach Möglichkeit erhalten bleibt. Unter diesen Versuchsbedingungen kann das Einschlußmaterial verschieden und auch damit der Druck wechselnd sein. So wurden Pikrinsäure und Trinitrooluol (spez. Gew. 1,53) in einer starkwandigen Eisenbombe (3–4 cm) bei höchster Ladedichte gesprengt. Die Eisenbombe befand sich in einer großen evakuierten Bombe. Desgleichen wurden Sprengungen in gewöhnlichem Bleiblock nach Trauzl vorgenommen, der sich ebenfalls unter einer evakuierten Kupferglocke befand. Durch die Arbeitsleistung bei Zertrümmerung der kleinen Bombe oder bei der Volumenaufbauchung im Bleiblock wurden die Gase abgekühlt und spätere Umsetzungen möglichst vermieden. Wurde die Wandstärke der den Sprengstoff aufnehmenden Eisenbombe durch Abdrehen verringert, so änderte sich bei einer bestimmten Stärke (0,5 cm) die Gaszusammensetzung bedeutend. Die Arbeitsleistung genügte zum schnellen Abkühlen der Gase nicht mehr, und die Gase reagierten noch nach. Wurde aber die Bombe in feuchtes Kieselgur oder in Asbestschlamm gestellt, so wurde die Abkühlung der Gase wieder beschleunigt und eine Gaszusammensetzung annähernd wie in der starkwandigen Bombe erhalten. Sprengungen in kleinen Blei- oder Porzellangefäßen, die ebenfalls in einer großen Bombe untergebracht waren, ergaben bei der Untersuchung der Zersetzungsprodukte das gleiche Resultat, wofür die Arbeitsleistung der zur Explosion koninenden Sprengstoffmenge für die Kühlung genügend war. Wurde die Sprengstoffmenge erhöht, so genügte die Arbeitsleistung nicht, um durch die Abkühlung der Gase das Nachreagieren derselben auszuschließen. In diesem Falle wurde wieder mehr Methan und weniger Kohlenstoff in elementarer Form gefunden. Auch Sprengungen von Pikrinsäure und Trinitrooluol in doppelwandigen, mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Blech- oder Glasgefäßen, deren inneres Volumen gerade so groß war, um den Sprengstoff aufzunehmen, ergaben Zersetzungsprodukte, die wieder mit denen in der Eisen- oder Bleibombe gleich waren. In der äußeren Hülle dieser Gefäße war das zur Kühlung befindliche Wasser oder Quecksilber untergebracht. Der Druck, der zur Zertrümmerung des Einschlusses der dünnwandigen, mit Wasser gefüllten Gefäße benötigt wird, ist äußerst gering, aber die Gase werden durch das bei der Detonation des Sprengstoffes in der großen Bombe herumspritzende Wasser oder Quecksilber stark gekühlt und

bleiben in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung erhalten. Beim Ersatz des Wassers durch Quecksilber ergaben sich nur ganz geringe Änderungen in der Gaszusammensetzung, doch scheint es, als ob man durch Kühlung mit Quecksilber noch näher dem Grenzzustande bei der Detonation kommt.

Die Versuchsergebnisse kann man nur so deuten, daß die Art der Zersetzung bei der Detonation der brisanten Sprengstoffe unabhängig vom Einschluß und dem durch den Einschluß bedingten Druck ist. Bei der schnellen Umsetzung der brisanten Sprengstoffe stellt jedes Material eine genügende Verdämmung dar, um den Druck im Gaskern auf gleichmäßige Höhe zu bringen.

Zündet man dagegen die Sprengstoffe mit einem Zündhütchen oder mit einigen Blättchen Nitroglycerinpulver, so ist die Gaszusammensetzung sehr wohl von der Druckentwicklung abhängig und man erhält für jede Ladedichte einen bestimmten Endzustand. In diesem Falle ist also die Gaszusammensetzung sowie die Verbrennungswärme abhängig von der Ladedichte. Bei langsamer Abkühlung reagieren die Gase weiter. Um den Endzustand der Gaszusammensetzung, die frei von späteren Reaktionen ist, zu ermitteln, ist wieder schnelle Abkühlung nötig. Man verschiebt zu diesem Zweck die Sprengstoffe, wie Pikrinsäure oder Trinitrotoluol, in Gefäßen wechselnden Volumens und wechselnder Wandstärke, die in einem Wasser- oder Quecksilberbehälter stehen, der sich wieder in einer großen evakuierten Bombe befindet. Durch den Druck wird das Explosionsgefäß zertrümmert und die Gase durch die Arbeitsleistung und das Wasser oder das Quecksilber schnell abgekühlt. Die Wandung des Explosionsgefäßes muß so in der Stärke bemessen sein, daß es bei dem gewünschten Druck zerrissen wird. Unter diesen Bedingungen erhält man je nach dem herrschenden Druck verschiedene Gaszusammensetzungen, die von 4–18% Kohlensäure schwanken, jedoch nur einen ganz geringen Methangehalt, bis 0,3%, zeigten. Jeder Ladedichte und dem dadurch bedingten Druck entspricht eine Zersetzungs-gleichung, die sich, wie gezeigt werden soll, leicht aufstellen läßt.

Bei der Detonation durch die Sprengkapsel gibt es im Gegensatz dazu nur eine Zersetzungsart; um diese zu ermitteln soll das praktische Sprengergebnis bei der Detonation mit den verschiedenen, für bestimmte Ladedichten gefundenen und errechneten Werten verglichen und so geprüft werden, welcher Gaszusammensetzung das praktische Resultat bei der Detonation am nächsten kommt. Zu diesem Zweck ist es nötig, die Methode der Berechnung zu klären.

Rechnerisch kann man die Gaszusammensetzung für die verschiedenen Zersetzungsverhältnisse ermitteln, indem man sowohl das Wasser-gleichgewicht wie das Kohlenstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd-Gleichgewicht berücksichtigt. Bei vollkommen vergasenden Explosivstoffen waren für die vier Unbekannten x, y, z, u, vier Gleichungen vorhanden. Bei den nicht vollkommen vergasenden Explosivstoffen tritt noch eine fünfte Unbekannte, v, der elementar sich abscheidende Kohlenstoff hinzu. Die fünfte notwendige Gleichung liefert das Kohlenstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd-Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante dieses Gleichgewichts ist in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch folgende Gleichung gegeben: (Pollitzer, S. 129)

$$\log K = \log \frac{p^2 \text{CO}}{p \text{CO}_2} = - \frac{8200}{T} + 1,75 \cdot \log T - 0,00091 T + 3,8$$

(Das Glied 0,0006 · T bei Pollitzer ist durch 0,00091 ersetzt wegen der höheren Temperaturen in der Explosivstoffchemie und der größeren spezifischen Wärme des Kohlenstoffes bei diesen Temperaturen.) In dieser Gleichung ist $p^2 \text{CO}$ und $p \text{CO}_2$ das Quadrat des Partialdruckes des Kohlenoxyds oder der Partialdruck der Kohlensäure. Der Partialdruck ist gleich der Anzahl der Moleküle des betreffenden Gases dividiert durch die Gesamtsumme aller vorhandenen Grammoleküle und multipliziert mit dem Druck, so daß für $\frac{p^2 \text{CO}}{p \text{CO}_2}$ zu setzen ist, wenn z wieder Mole Kohlenoxyd und x die Mole Kohlensäure ausdrücken: P ist der Druck

$$\frac{p^2 \text{CO}}{p \text{CO}_2} = \frac{\sum \text{Mole}^2}{x^2} = \frac{z^2 P^2}{x^2 \sum \text{Mole}^2} = \frac{z^2 P}{x \sum \text{Mole}} = K_{(\text{CO}_2, \text{CO})}$$

Diese fünfte Gleichung enthält aber zwei neue Unbekannte P und $\sum \text{Mole}$. P läßt sich durch die Ladedichte und die für die Explosivstoffe konstante Größe f, dem spezifischen Druck ausdrücken, und zwar gilt die Beziehung $P = f \cdot \frac{1}{1 - \alpha f}$ in der für α der betreffende Wert der Ladedichte und für α , das sogenannte Covolumen, ein Näherungswert, etwa 0,7, einzusetzen ist. Die konstante f läßt sich durch $f = \frac{V \cdot T}{273}$ ausdrücken, worin V das Volumen bei 0° von 1 g Sprengstoff

¹⁾ Mitteilung von Muraour, noch nicht veröffentlicht.

durch

$$22410 \cdot \Sigma \text{ Mole}$$

Molekulargew. d. Sprengstoffs

zu ersetzen ist. 22410 ccm ist dasjenige Volumen, das von jedem Grammolekül irgendeines Gases bei 0° und dem Atmosphärendruck eingenommen wird.

So erhält man schließlich für P den Wert

$$P = \frac{22410 \cdot \Sigma \text{ Mole} \cdot T}{273 \cdot (\text{Molekulargew. d. Sprengstoffs}) \cdot 1 - \alpha \cdot \frac{J}{J}}$$

oder eingesetzt ergibt sich

$$\frac{z^2}{x} \cdot \frac{22410 \cdot T}{273 \cdot (\text{Molekulargew. d. Sprengstoffs}) \cdot 1 - \alpha \cdot \frac{J}{J}} = K_{(\text{CO,CO}_2)}$$

Die Unbekannte $\Sigma \text{ Mole}$ ist durch Kürzung weggefallen. Es sei $\frac{z^2}{x} = A$

gesetzt, es ist dann $A = \frac{K_{(\text{CO,CO}_2)}}{T \cdot 22410} \cdot \frac{273 \cdot \text{Molekulargew. d. Sprengstoffs}}{1 - \alpha \cdot \frac{J}{J}}$

Berechnet man für die verschiedenen Ladedichten die Werte für A, indem man für T einen Näherungswert etwa 3000° und für $\alpha = 0,7$ und K für die entsprechende Temperatur der Gleichung entnimmt, so erhält man für $\frac{z^2}{x}$ die fünfte notwendige Gleichung. Für die verschiedenen Temperaturen hat K den Wert

| T | K |
|-------|--------|
| 2000° | 4 476 |
| 2500° | 15 488 |
| 2800 | 22 387 |
| 3000° | 26 303 |
| 3500° | 30 200 |

Für die Ermittlung der Unbekannten x, y, z, u, v sind fünf Gleichungen vorhanden:

$$1. \frac{z}{x} \cdot \frac{u}{y} = K(\text{Wassergas}) \sim 6,2, \quad 2. \frac{z^2}{x} = A, \quad 3. 2x + z + u = 0,$$

$$4. u + y = \frac{H}{2}, \quad 5. x + z + v = C,$$

worin O die Anzahl der Sauerstoffatome, C die der Kohlenstoffatome und $\frac{H}{2}$ die Hälfte der Wasserstoffatome bedeutet, x ist die Zahl der Kohlensäure Mole, z die Anzahl der Kohlenoxydmole, u und y die von Wasser und Wasserstoff, sowie v die der sich abscheidenden Kohlenstoffatome.

Substituiert man die Unbekannten durch y, so ergibt sich für die Berechnung von y:

$$\left(\frac{H}{2}\right)^2 = -\frac{(K_w - 4)}{2} \cdot \frac{H}{2} \cdot y + \frac{K_w}{2A} y^2 \left[K_w \left(O - \frac{H}{2} \right) + A \left(\frac{K_w - 2}{K_w} \right) \right]$$

$$+ \frac{K_w \cdot y}{2A}$$

K_w ist die Gleichgewichtskonstante für das Wassergasgleichgewicht und hat bei den in Frage kommenden Temperaturen einen Wert von 6–6,6; x, z und v lassen sich nach Berechnung von y aus den übrigen Gleichungen leicht ermitteln.

Bemerkt muß werden, daß bei dieser Berechnung auf die geringen Mengen von Methan, Kohlenwasserstoffen, Ammoniak und Blausäure, die bei jeder Detonation entstehen, der Einfachheit halber keine Rücksicht genommen ist. Es lassen sich auch diese Gaskomponenten in die Rechnung einführen, sie verliert aber dann an Einfachheit. Für jede dieser Unbekannten läßt sich aus dem betreffenden Gleichgewichtsverhältnis eine neue Gleichung aufstellen. Einige Berechnungen für Pikrinsäure seien nachstehend angeführt:

Pikrinsäure

| J | Gaszusammensetzung in Molen | | | | | Σ -Mole | A | $\frac{J}{1 - \alpha \cdot \frac{J}{J}}$ | t |
|------|-----------------------------|--------|----------------------|--------------|--------|----------------|------|--|------|
| | CO_2 | CO | H_2O | H_2 | C | | | | |
| 0,58 | 0,8266 | 4,5625 | 0,784 | 0,716 | 0,6109 | 8,3891 | 25 | 1 | — |
| 1,0 | 1,3587 | 3,2036 | 1,079 | 0,421 | 1,4377 | 7,5624 | 7,5 | 3,33 | 2872 |
| 1,2 | 1,74 | 2,32 | 1,21 | 0,29 | 1,94 | 7,06 | 3,33 | 7,5 | 2850 |

von $A = \sim 60$ tritt Abscheidung von C auf. $N_2 = 1,5$. Als Näherungswert ist für $T \sim 3000^\circ$ angenommen, K wird dann ~ 27000

$$\frac{22410 \cdot T}{273 \cdot 229} = \sim 1080 \quad A = 27000$$

$$1080 \cdot \frac{J}{1 - \alpha \cdot \frac{J}{J}}$$

* Da α nur ein Näherungswert ist, so braucht die Gaszusammensetzung nicht unbedingt der in der Tabelle und den späteren Rechnungen angeführten Ladedichten entsprechen, sondern kann sich verschieben.

Die erwähnten Nebenreaktionen, die Blausäure-, Ammoniak-, Kohlenwasserstoff- und Methanbildung beeinflussen jedoch das Wassergas und Kohlenoxydkohlenstoffgleichgewicht. Soll daher das Ergebnis der Rechnung mit dem praktischen Versuch im Einklang stehen, so muß man die Nebenreaktionen in Rücksicht ziehen. Es geschieht dies in der Weise, daß man die für die Bildung der Nebenprodukte wie Cyanwasserstoff, Ammoniak, Methan und Kohlenwasserstoffe (für diese ist als Durchschnittszusammensetzung C_2H_5 oder C_2H_6 angenommen) notwendige Menge von Atomen von den für das Wasser- und Kohlenoxydgleichgewicht zur Verfügung stehenden in Abzug bringt. Ferner ist die Elementarzusammensetzung der benutzten Initialzündmittel zu der Zusammensetzung des Sprengstoffs zu addieren.

Versuchsergebnisse

Ia) Sprengversuche: Pikrinsäure.

Bei den praktischen Sprengungen wurden nachstehende Resultate erhalten: 10 g Pikrinsäure mit 1,5 g Sprengkapsel und 0,208 Knallquecksilberzündung gesprengt, ergaben folgende Gaszusammensetzung:

| I. In Stahlbombe | II. In Bleibombe | III. In Kupfergefäß (doppelwandig) mit 100 ccm bzw. 325 ccm Wasser gefüllt | | IV. Glasgefäß (doppelwandig) mit Wasser 200 ccm |
|-----------------------------|------------------|--|---------|---|
| | | 100 ccm | 325 ccm | |
| $\text{CO}_2 \%$ = 29,37 | 29,05 | 26,45 | 27,8 | 24,79 |
| | | 27,3 | | |
| $\text{CO} \%$ = 44,53 | 44,65 | 46,8 | 45,2 | 47,77 |
| | | 45,1 | | |
| $\text{CH}_4 \%$ = 0,5 | 0,2 | 0,61 | 0,5 | 0,66 |
| | | 0,6 | | |
| $\text{H}_2 \%$ = 2,17 | 2,25 | 4,2 | 3,1 | 4,1 |
| | | 3,9 | | |
| Kohlenwasserstoffe = Spuren | 0,2 | Spuren | 0,4 | 0,45 |
| | | 0,4 | | |

Kohlenstoff gefunden = 0,70 g von 10 g Pikrinsäure = 1,3 g Atome auf 229 g Pikrinsäure.

An Ammoniak und Blausäure wurden auf das Mol Pikrinsäure gefunden:

$$\text{NH}_3 = 0,062 \quad \text{CH}_4 = 0,03524$$

$$\text{HCN} = 0,151 \text{ u. } 0,1514 \quad \text{Kohlenwasserstoffe} = 0,02349 \quad V_0 = 510 - 522$$

Ammoniak und Blausäure wurden im Rückstand nach Auswaschen der abgeschiedenen Kohle mit Wasser ermittelt. Das Ammoniak wird wahrscheinlich mit dem bei der Detonation entstandenen Wasser und der Kohlensäure Ammoniumbicarbonat bilden. Diese Kohlensäuremenge wird durch die Gasanalyse nicht gefunden und ist daher bei der theoretischen Berechnung für den Vergleich mit dem praktischen Versuch von dem ermittelten Werte in Abzug zu bringen.

b) Berechnung:

10 g Pikrinsäure sind mit einer Sprengkapsel, die 1,5 g Knallsatz enthielt, zur Detonation gebracht worden. Der Knallsatz bestand aus etwa 85% Knallquecksilber und 15% Kaliumchlorat. Auf das Molekulargewicht der Pikrinsäure in Gramm (229) beträgt also die Menge der Initialzündung 34,35 g, diese enthält nach der Analyse 28,89 g Knallquecksilber und 5,55 g Kaliumchlorat oder im Knallquecksilber sind 0,2 Grammatome Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, im Kaliumchlorat 0,14 Grammatome Sauerstoff enthalten, die zu der Anzahl der in der Pikrinsäure enthaltenen Grammatome zu addieren sind. Zur Berücksichtigung der Nebenreaktionen ist die Anzahl der Grammatome von Blausäure usw. in Abzug gebracht.

| Es sind enthalten: | Anzahl der Grammatome | | | |
|---|-----------------------|------|------------------------|------------------------|
| | C | O | H | N |
| In 229 g Pikrinsäure | 6 | 7 | 3 | 3 |
| " 28,8 g Knallquecksilber | 0,2 | 0,2 | — | 0,2 |
| " 5,55 g Kaliumchlorat | | 0,14 | | |
| Gesamtgrammatome | 6,2 | 7,34 | 3 | 3,2 |
| Davon sind in Abzug zu bringen für 0,062 Mole NH_3 | | | 0,186 | 0,062 |
| " 0,1514 " HCN | 0,1514 | | 0,1514 | 0,1514 |
| " 0,0352 " CH_4 | 0,0352 | | 0,1408 | |
| " 0,0249 " C_2H_5 | 0,0470 | | 0,1170 | |
| In die Rechnung sind einzusetzen: 5,9664 7,34 2,4024 2,9866 | | | | |
| | | | $\frac{H}{2} = 1,2024$ | $\frac{N}{2} = 1,4933$ |

Für y erhält man bei der Ladedichte 1,2 ($A = 3,33$) und $K = 6,6$ die Gleichung:

$$1,202^2 = -y \cdot 1,202 \cdot 1,3 + y^2 \cdot 42,3 + y^3 \cdot 6,534$$

und für y den Wert:

$$y = 0,1961. \text{ Es wird dann } u = 1,0059, z = \frac{A \cdot u}{6,6 \cdot y} = 2,593, x = 1,8706,$$

$N_2 = 1,4933$, Kohlenstoff = 1,49 Grammatome, $V_0 = 518,6 \text{ ccm}$. Σ Mole (einschl. CH_4 und C_2H_4) = 7,2176. Summe der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Grammole unter der Annahme, daß das Ammoniak sich mit der Kohlensäure zu Ammoniumbicarbonat verbindet. 7,2176 — 1,0059 (H_2O) — 0,062 = 6,1497, demnach errechnet sich die Gaszusammensetzung:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 29,41\% \\ CO &= 42,17\% \\ H_2 &= 3,19\% \\ N_2 &= 24,28\% \end{aligned}$$

Kohlenwasserstoffe u. $CH_4 = 0,95\%$

Das Methan- und Ammoniakgleichgewicht deuten auf einen Druck von etwa 50000 Atm. bei der Detonation der Pikrinsäure, während sich aus $\frac{z^2 \cdot P}{x \cdot \Sigma \text{ Mole}} = K$ nur 40000 Atm. errechnen. Es mag daher,

wofern man die Richtigkeit der Gleichungen annimmt, doch noch eine geringere Reaktion unter den Gasen stattgefunden haben und der Grenzzustand noch nicht ganz erreicht sein. Aber immerhin stimmt die Rechnung recht gut mit den Ergebnissen des praktischen Versuches überein, so daß man zu der Annahme berechtigt ist, die Pikrinsäure zersetzt sich bei der Detonation in der Weise etwa, wie sie sich für die Ladedichte 1,2 errechnet.

II. Trinitrotoluol.

a) Sprengversuche.

Bei der praktischen Sprengung von 10 g Trinitrotoluol, mit 1,5 g Knallquecksilber gezündet, wurden nachstehende Resultate erhalten:

Gaszusammensetzung bei der Sprengung

| I. In Stahlbombe | II. Im Bleiblock | III. Im Glasgefäß mit 200 g verdämmt H_2O | | | |
|--|------------------|---|-------|------------------|------------------|
| | | CO ₂ % | CO % | H ₂ % | N ₂ % |
| CO ₂ % = 23,1 | 23,2 | 23,25 | 21,44 | 22,4 | |
| CO % = 45,56 | 45,23 | 46,39 | 46,0 | 43,0 | |
| CH ₄ % = 1,2 im Mittel + 0,2 — 0,3 | 1,6 | 1,82 | 1,62 | 1,7 | |
| H ₂ % = 6,6 | 7,0 | 6,6 | 6,65 | 6,8 | |
| K.W. % = 1,08 | 0,6 | 1,0 | 1,6 | 1,6 | |
| N ₂ % = 22,02 | 22,4 | 20,9 | 22,3 | — | |

An Ammoniak und Blausäure wurde auf das Molekül Trinitrotoluol berechnet, gefunden: $NH_3 = 0,25$ Mole

$$HCN = 0,156$$

$$CH_4 = 0,12$$

$$K.W. C_2H_4 = 0,112$$

b) Berechnung.

In die Gleichung sind daher nachstehende Werte einzusetzen:

$$\begin{array}{cccc} C & O & H & N \\ 6,700 & 6,34 & 2 & 2 \\ & & 1,527 & 1,4 \end{array}$$

Für y erhält man bei der Ladedichte 1,2 die Gleichung:

$$2,3315 = - y \cdot 1,527 + y^2 \cdot 30,878 + 6 y^3$$

und die Gaszusammensetzung: $CO_2 = 23,45$

$$CO = 34,9$$

$$H_2 = 5,42$$

$$N_2 = 26,0$$

Die theoretische Berechnung für die Ladedichte 1,2 stimmt auch hier zur Geltung mit dem praktischen Befunde überein, doch ist eine geringe Differenz am Kohlenoxydgehalt zu beobachten. Diese kommt wahrscheinlich daher, daß die Wasserstoffkonzentration für die Berechnung noch zu groß ist und weiter erniedrigt werden muß. Dieses wird durch den praktischen Versuch bestätigt, denn bei der Zersetzung des Trinitrotoluols unter Arbeitsleistung in der Bombe entstehen noch Kohlenwasserstoffe, über deren Natur wir noch keine Kenntnis haben, wenn auch deren Menge äußerst gering ist, so beeinflußt sie doch die Wasserstoffkonzentration und damit das Ergebnis der Rechnung. Trotz vieler Versuche ist es noch nicht möglich gewesen, diese durch den Geruch in der Kohle deutlich wahrnehmbaren Kohlenwasserstoffe in solcher Menge zu isolieren, daß ihre Identifizierung möglich war. Anzunehmen ist, daß es sich um aromatische Verbindungen handelt.

III. Trinitrobenzol.

a) Sprengversuche.

Bei der praktischen Sprengung von 10 g Trinitrobenzol, mit 1,5 g Sprengkapsel gezündet, wurden nachstehende Ergebnisse erhalten:

Gaszusammensetzung.

| I. In Stahlbombe | II. Im Bleiblock | III. Mit Wasser verdämmt mit 250 g in doppelwandigem Gefäß | | |
|--|------------------|--|-------|-------|
| CO ₂ % = 20,6 | 21,3 | 21,6 | 20,00 | 20,00 |
| CO % = 46,1 | 45,7 | 46,1 | 47,1 | 47,46 |
| CH ₄ % = 1,4 | 1,2 | 1,4 | 1,05 | 1,05 |
| H ₂ % = 5,0 | 5,2 | 4,7 | 5,87 | 5,91 |
| C ₂ H ₄ % = 0,25 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| N ₂ % = 26,6 | 26,3 | 27,0 | 25,08 | 25,27 |

Kohlenstoff 1,90 Grammatome, auf das Molekulargewicht 213 g berechnet. Das Gasvolumen von 1 g Sprengstoff betrug 540—565 ccm. An Ammoniak und Blausäure wurden bei der Sprengung, auf das Molekulargewicht berechnet, gefunden:

$$NH_3 = 0,10492 \text{ Mole}$$

$$HCN = 0,0598$$

K.W. Stoffe = 0,0135 " } berechnet aus dem Befunde der Gas-
CH₄ = 0,0511 " } analyse und dem Gasvolumen.

b) Berechnung.

Unter Berücksichtigung der Zündung, bei deren gesonderter Untersuchung 0,7042 g Quecksilber, 0,0845 g Kohlenstoff, 0,0966 g Stickstoff und 0,1631 g Sauerstoff ermittelt wurden, sowie der bei der Detonation entstehenden Nebenprodukte ergeben sich für die Rechnung folgende Zahlen:

| Es sind enthalten: | Anzahl der Atome | | | |
|--|------------------|--------|---------|--------|
| | C | O | H | N |
| In 213 g Trinitrobenzol | 6 | | | 3 |
| In der Initialzündung (gesprengt wurden 9,6530 g Trinitrobenzol mit 1,1287 g Initialzünd.) | 0,1555 | 0,2260 | — | 0,1555 |
| Gesamtatomzahl | 6,1555 | 6,2260 | 3 | 3,1555 |
| Davon sind für die Rechnung in Abzug zu bringen: | | | | |
| Für 1,0492 Mole NH ₃ = | — | — | 0,31476 | 0,1049 |
| 0,0598 " HCN = | 0,0598 | — | 0,0598 | 0,0598 |
| 0,0511 " CH ₄ = | 0,0511 | — | 0,2044 | — |
| 0,0135 " C ₂ H ₄ = | 0,0270 | — | 0,0540 | — |
| In die Rechnung sind einzusetzen: | 6,0176 | 6,2260 | 2,36704 | 2,9903 |
| | | | H 2 | N 2 |
| | — | — | 1,1835 | 1,4951 |

Für y erhält man bei der Ladedichte 1,1 ($A = 5$) die Gleichung: $1,1835^2 = - y \cdot 1,1835 + y^2 \cdot 20,1583 + y^3 \cdot 3,6$, und für y den Wert:

$$y = 0,2865, \text{ es wird dann } u = 0,8970, z = \frac{A \cdot u}{6 \cdot y} = 2,609, x = 1,36, N_2 = 1,4951$$

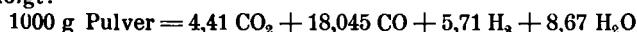
Σ Mole (einschließlich CH₄ und C₂H₄) = 6,7117. Σ der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Moleküle unter der Annahme, daß das Ammoniak sich mit der Kohlensäure zu Ammoniumbicarbonat verbindet, 6,7117 — 0,8970 (H_2O) — 0,1049 (NH₃) = 5,7098; demnach errechnet sich die Gaszusammensetzung der gasförmigen Produkte:

$$\begin{array}{ll} CO_2 = 21,98\% & N_2 = 26,18\% \\ CO = 45,70\% & CH_4 = 1,05\% \\ H_2 = 5,01\% & C_2H_4 = 0,29\% \end{array}$$

Ein Vergleich dieser errechneten Gaszusammensetzung mit der experimentell ermittelten zeigt eine gute Übereinstimmung. Die angeführten praktischen Versuche und Rechnungen beweisen, daß man auf diesem Wege die Vorgänge bei der Detonation klären kann, und daß die Gaszusammensetzung im Moment der Detonation ungefähr so ist, wie man sie bei der Ladedichte 1,2 errechnet.

Es war schon darauf hingewiesen worden, daß eine scharfe Trennung zwischen Explosivstoffen, die vergasen oder bei denen sich Kohlenstoff abscheidet, nicht möglich ist. Die Unterscheidung entspricht vielmehr nur der üblichen Zersetzung, wobei es jedoch nicht ausgeschlossen sein soll, daß unter geänderten Versuchsbedingungen, z. B. bei anderer Zündung oder bei wesentlich höherem Drucke und dadurch veranlaßter Detonation, die Umsetzung eines Pulvers oder Sprengstoffs so erfolgen kann, daß sich Kohlenstoff wie bei den Nitrokörpern in elementarer Form abscheidet. Umgekehrt kann sich ein Sprengstoff wie Pikrinsäure bei nicht zu hohem Druck vollkommen in Gase wie ein Pulver umsetzen. Ein Kriterium dafür, in welcher Weise ein Explosivstoff

zerfällt, bildet die Rechnung. Läßt man die Umsetzung rechnerisch allein nach dem Wassergasprozeß verlaufen, so findet man für z und x Werte, woraus man $\frac{z^2}{x} = A$ ermitteln kann. Dieser Wert für A stellt den Grenzwert dar, bis zu dem der betreffende Stoff bei der zu A gehörenden Ladedichte vollkommen vergasen kann. Wird durch Erhöhung des Druckes A kleiner, so wird der Explosivstoff sich unter Kohlenstoffabscheidung umsetzen müssen. Auf Grund dieser Rechnung wurde Nitrocellulose bei der Ladedichte 1,0 mit der Sprengkapsel zur Explosion gebracht. Das Pulver zersetzte sich bei Flammenzündung wie folgt:



Hieraus ergibt sich, $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2} = 70$, das heißt wird A kleiner als 70, so muß sich demnach Kohlenstoff abscheiden. In der Tat wurde bei der Detonation des Pulvers unter Arbeitsleistung und Bedingungen, die ein schnelles Abkühlen der Explosionsprodukte herbeiführten, eine reichliche Kohlenstoffabscheidung beobachtet. Beim Schuß in der Waffe ist die Bildung elementaren Kohlenstoffes äußerst gering und betrug bei der Verbrennung von 10 g kaum wägbare Mengen, bei der Detonation jedoch konnten 0,29 g Kohlenstoff isoliert werden. Für die Ladedichte 1 ergibt die Rechnung das folgende Ergebnis:

| Atome | C | O | H | N |
|---|---------------|--------------|---------------|---------------|
| 1000 g Pulver enthielten . . . | 22,455 | 35,5 | 28,696 | 9,230 |
| 150 g Knallsatz = 127,5 . . . | 0,9 | 0,9 | — | 0,9 |
| Knallquecksilber und 22,5 Kaliumchlorat | — | 0,55 | — | — |
| Gesamtatomzahl: | 23,355 | 36,95 | 28,696 | 10,130 |
| Davon sind in Abzug zu bringen: | | | | |
| für 0,40 Mole NH ₃ | — | — | 1,2 | 0,4 |
| „ 0,50 „ HCN | 0,5 | — | 0,5 | 0,5 |
| „ 0,135 „ GH ₄ usw. | 0,135 | — | 0,54 | — |
| In die Rechnung sind einzusetzen: | 22,720 | 36,95 | 26,456 | 9,23 |
| | | | H | N |
| | | | 2 | 2 |
| | | | 13,228 | 4,615 |

Für y erhält man bei der Ladedichte 0,1 $A = \sim 21$ die Gleichung $174,98 = -y \cdot 13,228 + y^2 22,333 + y^3 \cdot 0,8591$ und für y den Wert: $y = 2,931$. Es wird dann $u = 10,297$, $z = 12,30$, $x = 7,177$, $N_2 = 4,615$. Die Summe der gasförmigen Moleküle unter der Annahme, daß Ammoniak einen Teil der Kohlensäure gebunden hat, beträgt

$$26,758 = 37,32 - 10,297 (\text{H}_2\text{O}) - 0,4 \text{ NH}_3.$$

A ist nach der Formel $A = \frac{K(\text{co.co}_2)273 \cdot \text{Gew.}}{T \cdot 22410}$ berechnet, in der für $1 - \alpha \alpha$

$T = 2730^\circ$, für $K = \sim 22000$ und für $\alpha = 0,78$ eingesetzt ist. Die Menge des sich abscheidenden Kohlenstoffes soll nach der Rechnung betragen: $22,72 - 12,3 (\text{C in Kohlenoxyd}) - 7,18 (\text{C in Kohlensäure}) = 3,24$ Grammatome oder von 10 g = $\sim 0,38$ g. Bei der Annahme nicht so hoher Explosionstemperatur errechnet sich weniger Kohlenstoff. Gefunden wurde 0,29 g Kohlenstoff, was bei der Schwierigkeit der Sammlung des abgeschiedenen Kohlenstoffes eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis bedeutet. Bemerkt sei noch, daß das Ergebnis der Gasanalyse mit dem der Rechnung vollkommen im Einklang stand.

[A. 19.]

Miszellen aus meiner explosivchemischen Tätigkeit der letzten Jahre.

Von LOTHAR WÖHLER, Technische Hochschule Darmstadt.

1. Die Stolberger Ammonalexploration.

Am 12. April 1920 explodierten in der bekannten Düngerfabrik von Schippa & Co., Nachbar der großen Aachener „Rhenania“, Fabrik chemischer Produkte, zwei Waggons eines „Kunstdüngers“. Die gesamte Düngerfabrik wurde vernichtet, der Stolberger Bahnhof, die Gebäude der „Rhenania“, die ebenfalls benachbarte Spiegelglasmanufaktur und andere Fabriken wurden stark beschädigt; beispielsweise wurde eine starke Maschinenstahlwelle um 180° zusammengebogen und Hunderte von Meter weit geschleudert. Vor allem wurden aber 26 Menschen getötet und viele verletzt. Ein Trichter von 30 m Durchmesser und 6 m Tiefe bezeichnete den Herd der Explosion, die Lagerstätte des sogenannten „Kunstdüngers“.

Der Sachverhalt war folgender: 200 Tonnen Ammonalsprengkörper für 15-cm-Geschosse waren im besetzten Gebiet den Amerikanern in die Hände gefallen, und eine größere Handelsfirma, die von Sprengstoffen nichts versteht, hatte die Verarbeitung des Sprengstoffinhaltes auf Kunstdünger zum Gegenstand geschäftlicher Unternehmungen gemacht. Dazu wurde die Zerlegung der Ammonalsprengkörper so vorgenommen, daß der zum Anfeuern dienende Kopf der Sprengkörper, bestehend aus Trinitrotoluol, der sogenannte „Trikopf“, ebenso die der Granatenfüllung in besonderen Hülsen einverleibten Rauchentwickler, bestehend aus rotem Phosphor, entfernt wurden, zum Teil aber auch — insbesondere die gefährlichen hart gewordenen Phosphorkörper — darin blieben, das eigentliche Ammonal aber mit Hämern in faustgroße Stücke zerbrochen, und Sand und „Kainit“ mit Schaufeln zugegeben wurden. Das im Kriege zur Granatenfüllung benutzte Ammonal wechselt in seiner Zusammensetzung und besteht in ziemlich weiten Grenzen aus:

35—75 % Ammoniaksalpeter,
25—10 % Aluminiumgrieß,
40—12 % Trinitrotoluol,
0—3 % Kohle.

Der „Kainit“ bestand zur Hälfte aus Steinsalz, zu je ein Viertel aus Gips und Chlorkalium, wie ich feststellte.

Ohne jede Prüfung, ob das so gewonnene „Düngemittel“ noch Sprengstoffeigenschaften zeigte, wurde dasselbe alsdann in 20 Waggons als „Kunstdünger“ verfrachtet. Mit Hilfe eines belgischen Offiziers, der außerdienstlich sich in umfangreichen Schiebungen von Düngemitteln über die belgische Grenze betätigte, wurde versucht, die beiden später zur Explosion gekommenen Waggons über die Grenze zu bringen; die Wucherabwehrstelle in Aachen beschlagnahmte sie aber und stellte sie dem Aachener Lebensmittelamt zur Verfügung. Dieses bat die Schippansche Düngerfabrik um die Gefälligkeit, den grobstückigen „Kunstdünger“ zur sachgemäßen Verwendung zu zerkleinern. Der Chemiker der Fabrik ließ ihn dazu in Unkenntnis seiner Gefährlichkeit, nachdem er einige Kisten voll „Phosphorhülsen“ noch herausgelesen hatte, andere aber darin geblieben waren, durch eine Kreuzschlagmühle gehen und nach zweiwöchiger Lagerung auf Weisung der Stadt wieder in die Waggons verladen, um sie den von der Stadt bestimmten Konsumenten zuführen zu lassen. Eine Anzahl Schubkarren der Substanz — 20 Zentner — waren mit Spitzhaken und Schaufel von dem verkrusteten Haufen in die Eisenbahnwagen befördert worden, und der Chemiker hatte sich kaum zehn Minuten entfernt, um in einem nahen Geschäft Zigarren zu kaufen, als durch eine ungeheure Explosion die Fabrik vernichtet wurde. Die 20 Zentner in dem Wagen blieben erhalten.

Es ist zwar in dieser Fabrik wie allgemein üblich, das durch Gipsabbindung beim Lagern steinhart gewordene Superphosphat im Speicher durch Sprengschüsse zu lockern, eine naturgemäß ungefährliche Methode. Es ist aber schwer anzunehmen, daß die Arbeiter in der kaum zehn Minuten währenden Abwesenheit des Chemikers und ohne seine Erlaubnis einen Sprengschuß angesetzt haben sollten in dem ohnehin nur infolge 60 % igen Sand- und Salzgehaltes verkrusteten, keineswegs aber harten Ammonalhaufen, dessen begonnener Transport diese Sprengung bis dahin auch gar nicht erforderlich gemacht hatte. So bleibt nur, daß die Nächstbeteiligten, wie in der Regel in solchen Unglücksfällen nicht mehr leben, zur Deutung der Zündung eine Annahme übrig, die sich auf die Zusammensetzung des „Kunstdüngers“ gründet.

Die in üblicher Weise vor der Abbeförderung in Stolberg durch den amtlichen Probenehmer entnommene Probe des zerkleinerten Gemenges zeigt folgende Zusammensetzung, wie ich feststellte:

26,6 % Ammonalsalpeter,
7,6 % metallisches Aluminium,
5 % Trinitrotoluol (Fp 81°) mit Äther extrahiert,
0,6 % Torfkohle,
0,08 % roter Phosphor,
10,4 % Calciumsulfat,
25 % Kochsalz,
10 % Chlorkalium,
7,8 % Sand,
5,2 % Wasser, durch Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxid bestimmt.

Es versteht sich, daß die Analyse mit der zuvor sorgfältigst gemischten Probe — 300 g — ausgeführt wurde. Die ursprüngliche körnige Substanz ließ trotz des Durchgangs durch die Kreuzschlagmühle die Einzelbestandteile, das Ammonal, die Klümpchen roten Phosphors und Trinitrotoluols deutlich erkennen.

Hiernach bestand der explodierte Haufen neben dem beigemengten Phosphor aus etwa