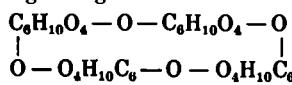


Er nimmt als Baustein der Cellulose polymere Ringzuckergebilde (also Cellobioseanhydrid) an, die dann assoziiert die Cellulose bilden.

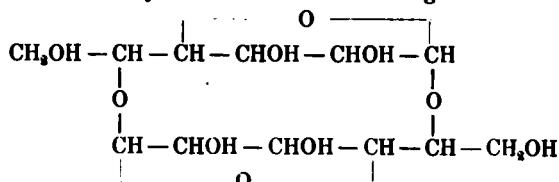
Weitaus zielbewußter äußert sich Karrer<sup>23)</sup>, den wir wertvolle Arbeiten über die Konstitution der Anhydrozucker verdanken.

Er wies zunächst nach, daß trotz der geringen Ausbeute an Cellobiose bei der Acetylyse der Cellulose (37—43%) mindestens gegen 50% Cellobiose in der Cellulose vorgebildet sein muß. Zu dem gleichen Resultat gelangte Freudenberg<sup>24)</sup> (50—60%). Er bestätigt also Karrers Überlegung. Karrer stellt nun die Cellulose in weitgehende Analogie zur Stärke, die er ja aus Tetraamylosen aufgebaut annimmt. Die Cellulose faßt er aus Dicellobioseanhydrid aufgebaut auf. Eine Stütze glaubt er für diese Annahme in den Verbrennungswärmern zu haben, da diese gleichgroß sind wie bei der Stärke. Das eigentliche Cellulosemolekül ist also nach Karrer im Gegensatz zu den anderen Annahmen sehr klein:  $(C_{12}H_{20}O_10)_n$ . Diese Dicellobioseanhydride nimmt er nun durch Kristallvalenzen symmetrisch miteinander verbunden an. Der hohe Polymerisationsgrad der Cellulose sei nur dadurch vorgetäuscht, daß die Kristallvalenzkräfte so groß sind, daß sie den Polymerisationsvalenzen und den Valenzen innerhalb des Cellobioseanhydrides nahezu gleichkommen. Er schreibt: „Deshalb wird es schwierig sein, Reagenzien zu finden, die eine Kristallzertrümmerung bewirken, ohne daß das Cellulosemolekül und die Cellobioseanhydridkomplexe zerstört werden“. Die Cellobioseanhydridkomplexe seien in den Gitterpunkten eines Kristallsystems angeordnet.

Diese Auffassung findet eine weitgehende Bestätigung durch die röntgenspektographischen Untersuchungen von Herzog und Janke<sup>25)</sup> nach der Methode von Debye und Scherrer. Sie stellten fest, daß die Cellulose kryptokristallin ist, und zwar kristallographisch nicht niedriger als monoklin, wahrscheinlich rhombisch. Sie halten es für möglich, daß die Pflanze entsprechend ihres Wachstums die einzelnen „Bausteine“ der Cellulose geordnet ablagert. Herzog und Polany haben diese röntgenspektographischen Ergebnisse für die Konstitutionsbestimmung der Cellulose ausgewertet. Vier Glucosereste wiederholen sich regelmäßig und sind als Gitterpunkte aufzufassen. Ihre Überlegungen führen sie zu dem Ergebnis, daß im Fundamentalbereich eines Kristalles die Cellobiose zugrunde liegt. Die Cellulose sei entweder aus einer Kette, in der je vier Glucosereste zusammengefaßt sind, oder ringförmig



oder aus inneren Anhydriden der Cellulose aufgebaut:



Diese letzte Annahme steht allerdings in weitgehendem Einklang mit den Resultaten von Karrer.

So ist die Cellulose nach dem heutigen Stand der Celluloseforschung als ein Alkohol komplizierter Art aufzufassen. Sie baut sich wahrscheinlich aus Cellobioseanhydriden auf. Durch diese Konstitutionsannahme findet jedoch die Bildung der Isosaccharinsäure aus Oxycellulose nach Tollens und die der Cellobiosiose nach Ost noch keine Erklärung. Wir sind sicher noch ein gutes Stück davon entfernt, den Aufbau der Cellulose restlos zu erklären, insbesondere da noch keine Mitteilungen über synthetischen Aufbau vorliegen. Aber wir stehen durch die wertvollen Arbeiten der hier angeführten Forscher an der Schwelle zu der Erkenntnis der Konstitution und damit des oft so merkwürdigen Verhaltens der Cellulose. [A. 85.]

Literatur: Schwalbe, Die Chemie der Cellulose; Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie; Chemisches Zentralblatt; Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft; Zeitschrift für angewandte Chemie; Zeitschrift für physiologische Chemie; Cellulosechemie; Kolloid. chem. Beihefe; Kolloidehem. Zeitschrift; Helv. chim. acta.

## Verpuffungs- und Detonationstemperatur.

Von H. KAST, Berlin, Chemisch-Technische Reichsanstalt.

(Eingeg. 15.5. 1923.)

In Nr. 10 dieser Zeitschrift bespricht Dr. Stettbacher die Unsicherheiten, die bei der Bestimmung der „Verpuffungs- und Explosions- oder Detonationstemperatur“ auftreten. Er führt die in-

<sup>23)</sup> Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 35, 90 [1922].

<sup>24)</sup> B. 54, 767 [1921].

<sup>25)</sup> B. 53, 2162 [1920].

folge dieser Unsicherheiten von verschiedenen Seiten gemachten sich mehr oder weniger widersprechenden Angaben darauf zurück, daß „die Sprengstoffchemie noch keine scharfe Festlegung und Abgrenzung der genannten Begriffe kenne“, und er sagt ferner, es müsse die genaue und eindeutige Bestimmung dieser Zahl nachdrücklicher strebt werden, da die Verpuffungs- oder Detonationstemperatur ein wichtiges Kennzeichen für jeden Sprengstoff bilde. Dr. Stettbacher erwähnt auch einige von mir gemachte Angaben, es sei mir daher gestattet, auf den Gegenstand etwas näher einzugehen.

Was zunächst die Begriffsbildung betrifft, so ist es in der Sprengstoffchemie allgemein üblich, zwischen Entzündungs- oder Verpuffungstemperatur auf der einen und Explosions- oder Detonationstemperatur auf der anderen Seite zu unterscheiden, ebenso wie dies bei Brennstoffen zwischen Entzündungs- und Verbrennungstemperatur geschieht:

„Entzündungs- (Entflammungs-) Temperatur“ ist diejenige Temperatur, bei der die in Frage kommende Reaktion (Zersetzung des Sprengstoffs oder Verbindung des Sauerstoffs mit dem verbrennlichen Bestandteil) unter Flammenscheinung vor sich geht. Erfolgt die Entzündung mit schwachem Geräusch, so spricht man auch von einer „Verpuffungstemperatur“, es ist jedoch zu bemerken, daß das bei der Entzündung auftretende Geräusch nebensächlicher Natur ist, da es von der beim Entzündungspunkt einsetzenden Explosionsgeschwindigkeit, von der angewandten Substanzmenge und von dem entstandenen Druck und damit von der Umgebung abhängig ist. Dies kommt z. B. zum Ausdruck, wenn man die Substanz entweder in einem gewöhnlichen Reagenzglas oder in einem Schmelzpunktströhren erhitzt. Im letzteren Fall wird häufig ein scharfer Knall beobachtet, während im Reagenzglas nur ein Auspuffen stattfindet.

„Verbrennungs-, Explosions- und Detonationstemperatur“ ist dagegen diejenige Temperatur, die als Folge der Reaktion entsteht. Es handelt sich also in beiden Fällen um ganz verschiedene Begriffe, was daraus hervorgeht, daß z. B. die Entzündungs- (Verpuffungs)-Temperatur des Knallgases etwa 500°, die Verbrennungs- (Explosions)-Temperatur etwa 2100°, oder die Verpuffungstemperatur des Schwarzpulvers etwa 300°, die Explosionstemperatur etwa 2380° ist.

Diese Begriffe sind Allgemeingut der Wissenschaft geworden, seit Bunsen<sup>1)</sup> sich mit ihnen beschäftigt und sie genauer definiert hat.

Während sich nun die Verbrennungstemperatur — wenigstens bei nicht zu schnell verlaufenden Vorgängen — einigermaßen genau bestimmen und aus der bei der stattfindenden Reaktion entwickelten Wärmemenge und der spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte auch ziemlich genau berechnen läßt, ist sowohl die Bestimmung wie die Berechnung der Entzündungstemperatur mit Schwierigkeiten verknüpft<sup>2)</sup>, und zwar aus dem Grunde, weil die Entzündung eines brennbaren Systems in weitgehendem Maße nicht nur von seinen inneren thermischen Eigenschaften, sondern auch von den äußeren Umständen abhängig ist<sup>3)</sup>. Das führt van't Hoff dazu, die Entzündungstemperatur ganz allgemein als diejenige Temperatur zu bezeichnen, bei welcher der Wärmeverlust, den die fortschreitende Wärmewelle durch Leitung, Strahlung usw. erleidet, gerade durch die Wärmeentwicklung der gleichzeitig vor sich gehenden Reaktion gedeckt wird. Man darf daher auch die „Entzündungstemperatur“ nicht mit der „Reaktionstemperatur“ verwechseln, denn die Reaktion geht viel früher als die Entzündung vor sich, sie erfolgt aber unterhalb der Entzündungstemperatur verhältnismäßig langsam und kann die Wärmeverluste nicht decken. Nur durch Wärmezuführung von außen her kann man erreichen, daß die Temperatur erhöht, die Reaktionsgeschwindigkeit je nach der Beschaffenheit des Systems mehr oder weniger beschleunigt und der Wärmeverlust ausgeglichen wird, bis schließlich das System an den Punkt kommt, wo eine stürmische Reaktion und damit eine Selbsterhitzung in kürzester Zeit eintritt. Diese Tatsache ist offenbar Bunsen<sup>4)</sup> zu einer Zeit, wo man den Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht genau kannte, und später auch L. Meyer<sup>5)</sup> entgangen: Bunsen bezeichnetet als Entzündungstemperatur eines Gasgemisches diejenige Temperatur, bei der sich die Flamme nicht mehr fortpflanzt, während L. Meyer den folgenden Satz aufstellt: „Die niedrigste Temperatur, bei welcher eine bestimmte Umsetzung noch eintritt, bei brennbaren Stoffen als Entzündungstemperatur bezeichnet, könnte man allgemein die Ein-

<sup>1)</sup> Bunsen, „Gasometrische Methoden“, Braunschweig 1877, S. 309 u. 336.

<sup>2)</sup> van't Hoff, „Chemische Dynamik“, Braunschweig 1901, S. 243.

<sup>3)</sup> Vgl. unter anderem Wöhler und Martin, Ztschr. f. angew. Chem. 30, 33 [1917].

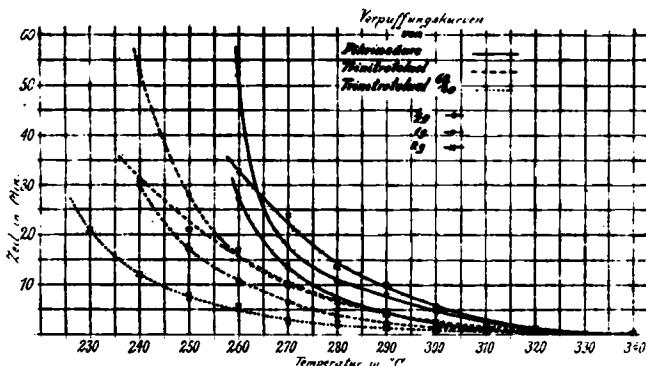
<sup>4)</sup> a. a. O. S. 245 und vorher „Dynamique chimique“, Amsterdam 1884, S. 123; vgl. auch Wöhler und Martin, Ztschr. f. angew. Chem. 30, 33 [1917].

<sup>5)</sup> L. Meyer, „Dynamik der Atome“, 1883, S. 407.

wirkungstemperatur nennen". Erst van 't Hoff hat, wie erwähnt, den richtigen Ausdruck dafür gefunden.

Man kann diese Verhältnisse nicht besser ausdrücken als dies Nernst<sup>6)</sup> in seinem „Lehrbuch der theoretischen Chemie“ getan hat: „Die Temperatur, bis zu welcher ein Punkt des Systems erhitzt werden muß, um die Verpuffung einzuleiten, nennt man „Entzündungstemperatur“; ihr Wert ist durch eine große Anzahl Faktoren bedingt, wie Reaktionswärme, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen der Gase, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, und außerdem wird sie sich mit der Temperatur der Umgebung und dem Drucke des Systems ändern. Die Entzündungstemperatur ist somit ziemlich sekundärer Natur; keineswegs aber darf man sie als die Temperatur ansprechen, wo die gegenseitige Einwirkung beginnt, dies wäre etwa ebenso verkehrt, wie wenn man die Siedetemperatur als den Punkt ansprechen wollte, wo die Verdampfung ihren Anfang nimmt.“

Betrachtet man das Problem der Ermittlung der Entzündungstemperatur für sich unter Ausschaltung der äußeren Einflüsse, so müßte man annehmen, daß als Entzündungspunkt derjenige Punkt anzusprechen ist, an dem Entzündungs- und Verbrennungs-(Explosions-)Temperatur zusammenfallen und müßte dann, wenn man von dem einfachsten Fall, den homogenen Gasgemischen, ausgeht, durch Zusatz von indifferenten Gasen und Berechnung der Verbrennungstemperatur bei dem Gemisch, in dem keine Übertragung der Flamme mehr stattfindet, also keine Energie mehr frei wird, zu dem Entzündungspunkt kommen. Es ist dies diejenige Methode, die Bunsen angewendet hat. Er hat unter Berücksichtigung der damaligen Kenntnis der spezifischen Wärme für Wasserstoffknallgas



eine Temperatur von  $748,6 (\pm 38,5)^\circ$  ermittelt, die aber erheblich von der später gefundenen (etwa  $500^\circ$ ) abweicht. Mit den jetzt genau bekannten spezifischen Wärmen gelangt man auf diesem Wege zu einer Temperatur von  $645^\circ$ , die gleichfalls zu hoch liegt. Auch auf dem direkten Weg ist es noch nicht gelungen, die Entzündungstemperatur von Knallgas ganz genau festzulegen<sup>7)</sup>.

Wenn also solche Schwierigkeiten schon bei einem homogenen, leicht entzündlichen Gasgemisch auftreten, so ist das noch viel mehr der Fall bei heterogenen Systemen, zu denen die Sprengstoffe, und zwar auch die einheitlichen, gehören. Es ist bekannt, daß viele solcher Stoffe auch in reinem Zustand, trotzdem ihre Explosions temperatur weit über  $1000^\circ$  liegt, durch Erhitzen überhaupt nicht zur Entzündung oder Verpuffung zu bringen sind, weil sie wegen ihrer Schmelz- und Verdampfbarkeit und wegen ihrer Zersetzungsfähigkeit physikalische und chemische Veränderungen erleiden. Es erklären sich daraus zum größten Teil die von Prof. Staudegger beobachteten Erscheinungen bei der Bestimmung der Entzündungstemperatur.

Beim Nitroglycerin liegen nun die Verhältnisse derart, daß die Siedetemperatur unterhalb des Entzündungspunkts, und zwar nach den Untersuchungen von Snelling und Storm<sup>8)</sup>, bei etwa  $145^\circ$  liegt und daß die chemische Zersetzung schon bei  $50-60^\circ$  einsetzt. Diese Zersetzung geht aber bei Temperaturen unter  $160^\circ$  noch verhältnismäßig langsam vor sich. Sie wird durch die Verdampfung verzögert, die sehr viel Wärme verbraucht, was zur Folge hat, daß die Zuführung äußerer Wärme zunächst nur wenig beschleunigend einwirkt. Unter den gegebenen Verhältnissen, d. h. bei den kleinen Mengen ( $0,05-0,1$  g), wie sie gewöhnlich angewendet werden, bei  $180-190^\circ$  wird sie so groß, daß sie ohne äußere Wärme vor sich geht und erst, wenn

die Temperatur im Nitroglycerin auf über  $200^\circ$  gestiegen ist, zur Explosion führt. In diesem Sinne ist meine von Dr. Stettbacher zitierte Bemerkung aufzufassen. Es ist klar, daß die bei der Zersetzung der kleinen Menge Nitroglycerin entstehende Wärme gegenüber der Wärmemenge des Heizbades nur wenig zur Geltung kommen kann, daß aber der große Wärmeinhalt des Heizbades sich um so mehr bemerkbar machen muß, je höher dessen Temperatur ist. Da aber nicht nur das Nitroglycerin, sondern auch das schlecht leitende Probeglas und die darin enthaltene Luft erhitzt werden müssen, so wird bei schnellem Erhitzen der Unterschied zwischen der Temperatur des Heizbades und der Temperatur des Nitroglycerins größer sein, und es wird die Verpuffungstemperatur, an der Temperatur des Heizbades gemessen, niedriger erscheinen als bei langsamem Erhitzen und somit in der Tat die allgemein bekannte und auch von van Duin beobachtete Erscheinung eintreten.

Die Temperatur wird aber nicht nur niedriger erscheinen, sondern auch in Wirklichkeit niedriger sein, da bei langsamem Erhitzen die Zersetzung und Verdampfung weiter fortschreiten kann, so daß ein energieärmeres System entsteht, das eine höhere Entzündungstemperatur hat. Es wird dies um so mehr der Fall sein, je kleiner die angewandte Versuchsmenge ist<sup>9)</sup>. Das Verhalten des Nitroglycerins unter diesen Verhältnissen ist übrigens von Snelling und Storm genau untersucht worden. Es wurde von ihnen gefunden, daß bei einer Temperatursteigerung von  $24^\circ$  in der Minute und einer Badtemperatur von  $80^\circ$  die Temperatur von

a 2 ccm Nitroglycerin 49° (Diff.: - 31),
bei $120^\circ$ $87^\circ$ (Diff.: - 33),
„ $150^\circ$ $120^\circ$ (Diff.: - 30),
„ $170^\circ$ $143^\circ$ (Diff.: - 27),
„ $186^\circ$ $165^\circ$ (Diff.: - 21),
„ $190^\circ$ $175^\circ$ (Diff.: - 15),
„ $196^\circ$ $190^\circ$ (Diff.: - 6),
„ $196^\circ$ $195^\circ$ (Diff.: - 1),
„ $198^\circ$ $205^\circ$ (Diff.: + 7),
„ $201,5^\circ$ $215^\circ$ (Diff.: + 13,5),

beträgt und daß bei der letztgenannten Temperatur Verpuffung eintritt. Man sieht, daß unter diesen Versuchsbedingungen bereits bei  $165^\circ$  eine Zersetzungsbeschleunigung im Nitroglycerin bemerkbar wird, da die vorher konstante Differenz von  $30-33^\circ$  zwischen Bad- und Nitroglycerintemperatur von dieser Temperatur an kleiner und schließlich bei  $196^\circ$  0 wird, und daß bei weiterer Temperaturerhöhung die Temperatur des Nitroglycerins über die des Heizbades hinaus steigt. Man müßte also annehmen, daß bei dauerndem Erhitzen des Nitroglycerins auf  $165^\circ$  die zur Explosion führende Selbstzerstörung einsetzt. Wenn Snelling und Storm bei mehr als einständigem Erhitzen auf diese Temperatur eine Explosion nicht beobachtet haben, so liegt dies an den oben erwähnten Ursachen, d. h. daran, daß ein großer Teil der Energie durch Zersetzung und Verdampfung verbraucht wurde, und auch das Heizbad eine abkühlende Wirkung ausübte, so daß der kritische Punkt, bei dem eine stürmische Reaktion eintreten konnte, sehr bald überschritten wurde. In der Tat beobachteten Snelling und Storm beim Erhitzen auf eine konstante Temperatur von  $164^\circ$  zuerst ein Ansteigen der Temperatur des Nitroglycerins bis auf  $180^\circ$  und dann wieder eine Abnahme derselben auf die Höhe der Badtemperatur. Es ist also auch die Verpuffungstemperatur von  $215-220^\circ$  wohl nicht genau die des reinen, sondern die eines bereits zum Teil zersetzen Nitroglycerins.

Auch die weitere auf den ersten Blick auffallende, von Prof. Staudegger erwähnte und auch von anderer Seite gemachte Beobachtung, daß das Nitroglycerin eine Erhitzung auf eine Temperatur aushält, die weit über dem Explosionspunkt liegt, ist eine Folge der Verdampfbarkeit, sie ist auf nichts anderes als das Leidenfrost-Phänomen zurückzuführen, indem die um das Nitroglycerintröpfchen sich bildende Dampfschicht die Übertragung der Wärme auf das Tröpfchen verhindert. In diesem Fall erreicht also das Nitroglycerin die vom Thermometer angezeigte Temperatur gar nicht. Übt man aber einen Druck auf das Tröpfchen aus, so beseitigt man die Dampfschicht, und es wird die Wärmeübertragung und damit die Explosion erleichtert.

Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt, die die Beseitigung der Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Entzündungstemperatur zum Zweck hatten. So hat man die schlecht leitenden Reagenzgläser durch metallene Röhren, das Erhitzungsbad durch Metallstäbe<sup>10)</sup> und -platten ersetzt und hat schließlich die Erhitzung derart vorgenommen, daß man den Sprengstoff nicht bei steigender, sondern gleichbleibender

<sup>6)</sup> Nernst, „Theoretische Chemie“, Stuttgart 1921, S. 756.

<sup>7)</sup> Vgl. Falk, Journ. amer. chem. soc. 28, 1517 [1906]; Cassel, Ann. d. Phys. [4] 51, 685 [1916] und die gleichzeitigen Arbeiten von Dixon und seinen Mitarbeitern, Journ. chem. soc. 105, 2027, 2036 [1914].

<sup>8)</sup> Techn. Paper, Bureau of Mines 12, 1 [1912]; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8, 1 [1913].

<sup>9)</sup> Vgl. auch Wöhler und Martin a. a. O.

<sup>10)</sup> Leygue und Champion, Compt. rend. 73, 1478 [1871]; Hess, Mitt. Art. Gen. Wes. 6, Notizen S. 89 [1875].

Temperatur erhielt und dies nach Erhöhung der Temperatur solange wiederholte, bis die Entzündung sofort, d. h. in wenigen Sekunden eintrat<sup>11)</sup>. Da aber die Schwierigkeiten nicht nur im verwendeten Apparat, sondern, wie erwähnt, im Sprengstoff selbst liegen, so hat man auch mit diesen Änderungen keine ganz befriedigenden Ergebnisse erzielt und hat sich daher allgemein auf die einfachste Methode geeinigt, die bei der behördlichen Untersuchung z. B. bei der Prüfung der Sprengstoffe für die Zulassung zum Eisenbahnverkehr vorgeschrieben ist. Sie besteht darin, daß man die Erhitzung in einem vorgeschriebenen Apparat von bestimmten Abmessungen unter genau denselben Bedingungen bei gleichmäßig steigender Temperatur vornimmt, und gleichzeitig einen Vergleichssprengstoff mitprüft. Man erhält dabei also keine absoluten, sondern nur relative Werte. In Wirklichkeit lassen sich auch keine absoluten, sondern nur Annäherungswerte an die gesuchte Temperatur erzielen, da die Verpuffungs-temperatur in erster Linie von der Reaktionsgeschwindigkeit und damit von der Zeitdauer der Erhitzung abhängt. In welchem Grade dies der Fall ist, geht aus dem nachstehenden Diagramm hervor, in dem die Verpuffungskurven von drei einander ähnlichen Sprengstoffen, nämlich von Pikrinsäure, Trinitrotoluol und Trinitrotoluol 60/40, d. h. einer Mischung aus 60 Teilen Trinitrotoluol und 40 Teilen Ammonsalpeter, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und der Erhitzungszeit eingetragen sind. Diese Versuche wurden im Jahre 1915 zur Beurteilung des damals neu eingeführten Sprengstoffs Trinitrotoluol 60/40 von mir angestellt. Später hat auch Wöhler<sup>12)</sup> auf diese Art der Beurteilung des Empfindlichkeitscharakters eines Sprengstoffs hingewiesen.

Man sieht, daß die Kurven der drei Sprengstoffe, wenn man die Temperaturen in Celsiusgraden auf der Abszissenachse, die Zeitdauer in Minuten auf der Ordinatenachse eines Koordinatensystems einträgt, bei wechselnden Mengen verschieden verlaufen, und daß sie sich der Abszissenachse asymptotisch nähern. Man kann somit nur angeben, daß bei Anwendung einer Sprengstoffmenge von 2 g und bei einer

	20	10	7	5	3	2	1	0,5 Min.
die Verpuffungs-temperatur								
von Pikrinsäure	272°	282°	295°	302°	310°	315°	325°	330°
" Trinitrotoluol	252°	270°	275°	285°	287°	310°	320°	330°
" " 60/40	231°	241°	250°	260°	270°	290°	300°	310°

ist. Es ist daher wiederum auch nur ein Kompromiß, d. h. eine Annäherung an die praktischen Verhältnisse, wenn Wöhler und Martin in negativer Ausdrucksweise die Entzündungstemperatur als „diejenige Temperatur bezeichnen, unterhalb welcher eine genügende Menge Explosivstoff nach experimentell möglicher Zeit keine Verpuffung mehr zeigt“.

Es wäre nun aber ein verfehlter Standpunkt, wenn man die bei den kleinen Mengen beobachteten Erscheinungen auf große Mengen, wie sie bei der Fabrikation vorkommen, übertragen und annehmen wollte, daß bei Temperaturen unterhalb von 160° eine Explosion von Nitroglycerin oder allgemein ausgedrückt: unterhalb des experimentell ermittelten Verpuffungspunkts die Explosion eines Sprengstoffs nicht eintreten kann. Im Gegenteil zeigen die Erfahrungen, daß, wenn die Zersetzung einmal eingesetzt hat, auch sehr schnell eine Explosion erfolgt, und es ist daher auch vorgeschrieben, daß bei der Nitroglycerinfabrikation die Temperatur im Nitrierapparat 30° nicht überschreiten darf. Aus dem gleichen Grunde hat man die zulässigen Trockentemperaturen von Sprengstoffen weit unterhalb der experimentell nachweisbaren kritischen Temperatur festgelegt. Es spielen bei den großen Mengen geringe Temperaturerhöhungen wegen des kleineren Wärmeverlusts nach außen und die durch die entwickelten Gase stattfindende Drucksteigerung eine beträchtliche Rolle.

Auf der anderen Seite ist es auffallend, daß selbst sehr große Mengen von Sprengstoffen abbrennen können, ohne zur Explosion zu führen, es findet aber dieser Umstand seine Erklärung darin, daß die meisten Sprengstoffe schlechte Wärmeleiter sind, und daß die an der Oberfläche beim Abbrennen entstehende Wärme nicht übertragen wird, namentlich wenn dabei durch Schmelzen Wärme verbraucht werden muß. Solange ein solches Schmelzen möglich ist, kann auch eine Überhitzung nicht eintreten, man gebraucht daher, wo dies irgend angängig ist, die Vorsichtsmaßnahme, daß man bei der Verarbeitung der Sprengstoffe, z. B. von Pikrinsäure durch Schmelzen, dafür sorgt, daß der geschmolzene Teil beständig abfließen kann und im Schmelzkessel stets fester Sprengstoff vorhanden ist.

[A. 117.]

## Synthetisches Ammoniak nach dem Claudeverfahren.

(Eingeg. 15./4. 1923.)

Die amerikanische Zeitschrift „Chemical and Metallurgical Engineering“ bringt in ihrer Ausgabe vom 14. März d. J. einen von J. S. Négru und S. D. Kirkpatrick aus Veröffentlichungen in den „Mémoires et Comptes Rendus de la Société des Ingénieurs Civils de France“ zusammengestellten Aufsatz, dem wir folgende Angaben über das Claudeverfahren entnehmen:

„Stähle und Legierungen sind jetzt erhältlich, aus denen sich Rohre herstellen lassen, die einem Druck von 1000 Atm. bei 600° C widerstehen, ja selbst von über 5000 Atm. für Kontaktrohre. Die Sicherheit wird daher mehr durch die Konstruktion als durch das Material bedingt.“

Die von Claude benutzten Rohre sind aus einer als „B.T.G. von Impy“ bekannten Legierung hergestellt, die nicht nur der Temperatur und dem Druck, sondern auch der Einwirkung der Gase vollkommen widersteht. Nach Léon Guillet besteht diese Legierung aus 0,44% C, 60,10% Ni, 8,70% Cr, 2,52% W, 1,80% Mn und 24,73% Fe.

Das Hauptfordernis ist, daß die Verbindungen dicht sind. Dies hängt mehr von ihrer Größe als von dem Druck, dem sie zu widerstehen haben, ab, und eine dichte Verbindungsstelle für 1000 Atm. ist bei derselben Gasmenge kleiner als eine solche für 100 Atm.

Die Erzeugung von Überdruck ist nicht besonders schwierig. Aus einem gewöhnlichen 5stufigen Kompressor für 300 Atm., dessen Zylinder-Volumen im Verhältnis von 300:100:30:10:3 stehen, wird durch das Hinzufügen eines sechsten Zylinders von der relativen Größe 1 ein Überkompressor, der einen Druck von 900 Atm. gibt. In der Anlage in Grande Paroisse für eine tägliche Erzeugung von 5 Tonnen Ammoniakgas komprimiert ein 8stufiger 300 Ps-Kompressor 700 cbm Gas stündlich auf 900 Atm.

Auch die zusätzlichen Kosten für die Erzeugung des Überdruckes sind verhältnismäßig gering, da die Arbeit hierfür nur mit dem logarithmischen Druckes steigt, so daß die Kosten für die Erzeugung eines Druckes von 1000 und von 200 Atm. im Verhältnis von 3:2,3 stehen.

Nach Claude sind die Vorteile, die sein Überdruckverfahren gegenüber dem Haberverfahren besitzt, die folgenden:

Die Reaktion zwischen Sticksstoff und Wasserstoff wird unter Überdruck viel intensiver, so daß größere Mengen Ammoniak in kleinerem Volumen gebildet werden. Während bei dem Haberverfahren bei jedem Durchgang durch den Katalysator nur 6% Ammoniak gebildet werden, beträgt die Umsetzung bei dem Claudeverfahren bis zu 25%. Für Leistungen von 10 cbm Gas pro Stunde und für je ein Liter Kontaktsubstanz erzeugt Claude über 5 kg Ammoniak für je ein kg Katalysator stündlich gegenüber 0,5 kg beim Haberverfahren.

Der Hauptvorteil liegt jedoch in den geringeren Bau- und Betriebskosten. Bei einem Druck von 1000 Atm. beträgt der Dampfdruck des erzeugten Ammoniaks 250 Atm. Da der höchste Dampfdruck von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nur 7 Atm. ist, ist es für die Kondensation des beim Claudeverfahren gebildeten Ammoniaks nur erforderlich, die Reaktionsgase durch eine wassergekühlte Kühlslange zu leiten, um theoretisch (250-7):250 = 97,2% des erzeugten Ammoniaks zu verflüssigen. Andererseits stehen die nach dem Haberverfahren gebildeten 6% Ammoniak unter einem Dampfdruck von nur 12 Atm., gegenüber 250 Atm. beim Claudeverfahren und weniger als 50% des gebildeten Ammoniaks werden in einer wassergekühlten Schlange verflüssigt. Es ist beim Haberverfahren daher nötig, das Ammoniak durch Einspritzen von Wasser unter 200 Atm. Druck zu entfernen. Die wässrige Lösung muß zur Gewinnung des Ammoniaks destilliert werden. Die Bau- und Betriebskosten hierfür werden beim Claudeverfahren gespart, das sofort flüssiges Ammoniak liefert.

Ein anderer fundamentaler Unterschied zwischen den beiden Verfahren besteht darin, daß beim Haberverfahren die Gase wiederholt durch die Kontaktrohre geleitet werden müssen, wofür teure Pumpen und Zirkulationsrohre erforderlich sind. Beim Claudeverfahren gehen die Gase nur durch 3 oder 4 hintereinandergeschaltete und durch Wasserkübler verbundene Kontaktrohre hindurch. Das Verfahren erfordert daher nicht die teure Wärmeaustauschapparatur des Haberverfahrens.

Ein weiterer sehr wichtiger Vorteil des Claudeverfahrens liegt darin, daß für das Haberverfahren eine sehr weitgehende Reinigung der Gase, die eine sehr teure Apparatur erfordert, nötig ist, während beim Claudeverfahren Gase mit 4% Kohlenoxyd mit Sicherheit benutzt werden können. Zur Erzielung dieses Reinheitsgrades ist es ausreichend, die hochkomprimierten Gase bei 300-400° C durch ein einfaches Rohr zu drücken, das reduziertes Eisen enthält. In dem Rohr entsteht aus dem Sauerstoff Wasser und aus CO Wasser und

<sup>11)</sup> Vgl. Schönbein und Böttger, Dingl. polyt. J. 103, 217 [1847]; Hess, Mitt. Art. Gen. Wes. 6, Notizen S. 87 [1875]; 7, 101 [1876] und Dingl. polyt. J. 218, 227 [1875]; 221, 555 [1876]; Wöhler und Martin a. a. O., und Wöhler, Ztschr. f. angew. Chem. 35, 547 [1922].

<sup>12)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 35, 547 [1922].