

Wo diese Verhältnisse vorlagen, mußte eine Umstellung erfolgen, die Hüttenwerke waren gezwungen, trotz aller damit verbundenen Schwierigkeit und Kosten den Martinprozeß für die Stahlerzeugung in Anwendung zu bringen. Zum Teil waren diese Martinwerke schon vorhanden, sie waren die Qualitätserzeuger gewesen.

Die neuen Verhältnisse verlangten eine Umstellung des Martinbetriebes, er mußte die Roheisenerzeugung aufnehmen, welche für den Thomasbetrieb ungeeignet war, und wurde der Massenerzeuger.

Diese Veränderung ist namentlich bei den Hüttenwerken des Westens vor sich gegangen; Oberschlesien, welches seit langer Zeit auf einer mannigfaltigen Erzgrundlage stand, war schon vor dem Kriege auf die Herstellung des Stahles im Martinofen vollständig eingestellt, war daher auch nach dem Kriege anpassungsfähiger.

Es ist also deutlich wahrnehmbar, daß die Entwicklung der Großeisenindustrie in Deutschland durch die Folgen des Krieges nicht geradlinig weitergelaufen ist, vielmehr ist ein Entwicklungsknick festzustellen, verursacht durch die veränderte Rohstoffgrundlage und durch die wirtschaftlichen Lasten. Die Abweichung von der früheren Entwicklungsrichtung zeigt sich einmal auf wirtschaftlichem Gebiet, durch die starke Erzeugungsverminderung in Deutschland und ferner auf technischem Gebiet durch die Abkehr vom Thomasprozeß. Das starke Absinken der jährlichen Erzeugung kann bei den bestehenden politischen Verhältnissen leider nicht als vorübergehende Erscheinung gedeutet werden, weil die Rohstoffgrundlage viel zu knapp bemessen ist, die finanzielle Belastung der Industrie auf lange Zeit wohl keine Milderung erhoffen läßt, und weil inzwischen andere eisenzeugende Länder sich mit reichsten Mitteln auf größte Massenerzeugung einrichten konnten. Soll Deutschland in der Lage sein, eine Großeisenindustrie fortzuführen, so müssen seine wirtschaftlichen Verluste durch erhöhte Leistungen und technische Fortschritte ausgeglichen werden.

[A. 207.]

## Über die sprengtechnischen Eigenschaften der wichtigsten Initialsprengstoffe.

Aus der Chemisch-technischen Reichsanstalt Berlin,  
Abteilung für Sprengstoffe.

Von H. KAST und A. HAID.

(Eingeg. 12./9. 1924.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> ist von dem einen von uns darauf hingewiesen worden, daß es bisher noch nicht gelungen ist, den praktischen Beweis dafür zu erbringen, daß die Brauchbarkeit der Initialsprengstoffe durch die Größe ihrer maximalen Arbeitsleistung (Brisanz) bedingt ist. Die technische Entwicklung der Zündmittel hat zwar dieser Ansicht bereits insofern recht gegeben, als in den als Initialzündungen dienenden Sprengkapseln die Hauptmenge des eigentlichen Initialsprengstoffs durch hochbrisantere Sprengstoffe nach Art des Trinitrotoluols ersetzt worden ist; es sind aber alle Bemühungen, das Wesen der Initialsprengstoffe durch Versuche vollständig aufzuklären, fehlgeschlagen.

Es erübrigt sich, hier die verschiedenen Theorien aufzuzählen, die für die Wirkungsweise der Initialsprengstoffe aufgestellt worden sind, da dies bereits von anderer Seite<sup>2)</sup> in ausführlicher Weise geschehen ist, es soll aber

besonders darauf hingewiesen werden, daß außer der Brisanz noch eine andere wichtige Eigenschaft für die Anwendung der Initialsprengstoffe in Frage kommt, die große Einleitungsgeschwindigkeit<sup>3)</sup>. Sie ist die Vorbedingung für die Verwendbarkeit eines Sprengstoffs als Knallsatz und bildet das Merkmal, durch das sich die Initialsprengstoffe von den übrigen brisanten Sprengmitteln unterscheiden. Obgleich es sich hierbei um einen mehr quantitativen als qualitativen Unterschied handelt, wird doch von mancher Seite die Einleitungsgeschwindigkeit als diejenige Eigenschaft angesprochen, die einen Sprengstoff erst zum Initialsprengstoff befähigt. Im folgenden soll jedoch gezeigt werden, daß die wesentliche Eigenschaft der Initialsprengstoffe ihre große maximale Arbeitsleistung (Brisanz) ist, daß also derjenige Initialsprengstoff stets den Vorzug verdient, der bei sonst gleichen Eigenschaften die größere Brisanz besitzt. Trotzdem verliert die Einleitungsgeschwindigkeit nichts an ihrer Bedeutung für die Technik der Initialsprengstoffe, da sie das Hauptmittel zur Verminderung der Menge des Knallsatzes in den (kombinierten) Sprengkapseln bildet. Es steht dies in Beziehung mit einer dritten nicht unwichtigen Eigenschaft der Zündmittel, die darin besteht, daß auch sie, wie jeder Sprengstoff, eine gewisse Handhabungssicherheit besitzen müssen, die aber naturgemäß wesentlich geringer sein kann als diejenige der Sprengmittel und um so geringer, je kleiner die zur Erreichung der maximalen Leistung des Sprengstoffs erforderliche Menge ist, je schneller also wiederum die volle Detonation eingeleitet wird. Andererseits wird die Handhabungssicherheit, d. h. die Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen, im allgemeinen um so geringer sein, je größer der Energieinhalt des Sprengstoffs ist. Da sich aber der Energiewert durch eine große kubische Dichte ausgleichen läßt, ist es zweckmäßig, als Zündmittel für Sprengkapseln solche Stoffe anzuwenden, die ein hohes spezifisches Gewicht besitzen.

Bis vor kurzer Zeit war das Knallquecksilber der einzige Sprengstoff, der diese Bedingungen erfüllte. Allerdings war schon anfangs der neunziger Jahre durch die Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure von Curtius die Aufmerksamkeit auf die Schwermetallsalze dieser Säure hingelenkt worden<sup>4)</sup>. Die Versuche, die bereits im Jahre 1892 von Will und Lenze<sup>5)</sup> aufgenommen worden waren und zu sprengtechnisch wichtigen Ergebnissen geführt hatten, wurden aber unterbrochen, weil die Empfindlichkeit der kristallisierten Salze so groß war, daß mehrere Unglücksfälle bei ihrer Herstellung und Verarbeitung vorkamen.

Die von Lenze ausgeführten Versuche hatten unter anderem gezeigt, daß in der etwas handhabungssichereren feinkörnigen gefällten Form das unter den Aziden als besonders brauchbar erkannte reine Bleiazid als Füllung für die Sprengkapseln nicht geeignet war. Erst als man gelernt hatte, den obengenannten Kunstgriff der kombinierten Ladung mit Nitrokörpern anzuwenden, erkannte man auch, daß das Bleiazid gewisse Vorzüge vor dem Knallquecksilber besitzt. Man kam mit einer wesentlich geringeren Menge an Initialsprengstoff aus, auch zeigte es sich, daß die damit hergestellten Kapseln weniger feuchtigkeitsempfindlich waren als die bis dahin üblichen

<sup>3)</sup> Vgl. darüber Wöhler, Z. ang. Ch. 24, 2089 [1911]; Wöhler u. Martin, Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 12, 20 [1917].

<sup>4)</sup> Vgl. Kast, Spreng- u. Zündstoffe, Braunschweig 1921, S. 425.

<sup>5)</sup> Jahr.-Ber. d. Militär-Vers.-Amts, 1, 6 [1894] u. Kast, Spreng- u. Zündstoffe, Braunschweig 1921, S. 425.

<sup>1)</sup> Kast, Z. ang. Ch. 37, 73 [1924].

<sup>2)</sup> Storm u. Cope, Bur. of Mines, Techn. paper 125, Washington 1916; Taylor u. Cope, Bur. of Mines, Techn. paper 162, Washington 1917; Förg, Mitt. Art. Gen.-Wes. 47, 331 [1916].

Knallquecksilberkapseln, und daß schließlich das Bleiazid eine stärkere Zusammenpressung vertrug als das Knallquecksilber, ohne in gleicher Weise wie dieses an Einleitungsgeschwindigkeit Einbuße zu erleiden. Man glaubte damit dem Knallquecksilber den Todesstoß als Zündmittel versetzt zu haben, doch stellte sich bald heraus, daß auch das Bleiazid Nachteile hat, die vor allem in der Zersetzlichkeit durch feuchtes Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff und in der dadurch verursachten Bildung gefährlicher Salze an der freien Innenwandung der Kupferkapseln und außerdem in der schweren Entzündbarkeit bestehen.

Der Krieg und die dadurch veränderten Verhältnisse in der Rohstofffrage, insbesondere die Knappheit an Quecksilber und an Kupfer (für die Kapselhülsen), begünstigten aber die Einführung des Bleiazids. Es konnte das Quecksilber durch das im Inland leicht erhältliche Blei, das Kupfer durch das Aluminium ersetzt werden, dessen Verwendung bei technischem Knallquecksilber wegen seiner geringen Widerstandsfähigkeit gegen die als Verunreinigung vorhandenen Quecksilbersalze, insbesondere Chlorür und Oxalat, in geringerem Grade auch gegen das Knallquecksilber selbst — wenigstens in feuchtem Zustand — (s. S. 45 l.) Schwierigkeiten bereitete. Aber auch hier änderte sich das Bild wiederum, als die ungünstigen wirtschaftlichen Verhältnisse nach dem Kriege es nicht mehr gestatteten, die für die Fabrikation des Bleiazids nötigen teuren Nickelapparate zu beschaffen.

Es kam hinzu, daß die bereits erwähnten besonderen chemischen Eigenschaften und die gleichfalls erwähnte verhältnismäßig schwere Entzündlichkeit des Bleiazids es nötig machten, eine Aufladung, d. h. eine Schicht eines leichter entzündlichen Stoffs in den Kapseln anzubringen; nach vielen mehr oder weniger erfolgreichen Versuchen wurde schließlich im Bleitrinitroresorcinat<sup>9)</sup> der geeignete Stoff gefunden.

Es braucht nicht erwähnt zu werden, daß im Laufe der Zeit neben den genannten drei Salzen andere explosive Substanzen in großer Anzahl von verschiedenen Seiten auf ihre Geeignetheit als Initialsprengstoffe geprüft und als solche vorgeschlagen worden sind, ohne daß es gelang, irgendeinem dieser Stoffe größere Bedeutung zu verschaffen. Dagegen war dies der Fall bei einem von Finger<sup>7)</sup> zuerst hergestellten organischen Körper, dem Cyanurtriazid. Dieses Salz wurde von Ott<sup>8)</sup>, der eine bequeme Darstellungsmethode gefunden hatte, als Initialsprengstoff empfohlen. Später haben Wöhler<sup>9)</sup> und in neuester Zeit Taylor und Rinkenbach<sup>10)</sup> die praktische Brauchbarkeit des Cyanurtriazids als Initialsprengstoff nachgeprüft. Wöhler bezeichnet das Salz als eine gelungene Kombination der Knallsäure mit dem Stickstoffwasserstoff und kommt zu dem Schluß, daß es dem Bleiazid in sprengtechnischer Hinsicht überlegen ist, aber diesem gegenüber manche Nachteile (geringe Ladefähigkeit, Sublimierbarkeit, große Empfindlichkeit gegen mechanische Beanspruchung) zeigt.

#### Experimentelles.

Die zum Teil widersprechenden Ansichten über die Brauchbarkeit des Cyanurtriazids, insbesondere die bei seiner Prüfung auch von anderen Seiten hinsichtlich seiner

sprengtechnischen Eigenschaften und seiner Handhabungs- und Fabrikationssicherheit ausgesprochenen Zweifel gaben uns Veranlassung, im Anschluß an bereits von uns ausgeführte Versuche mit Knallquecksilber, Bleiazid und Bleitrinitroresorcinat auch solche mit dem Cyanurtriazid vorzunehmen, und wir begrüßten daher die nach derselben Richtung gegebene Anregung der Sprengstoffwerke Dr. R. Nahnsen in Hamburg, die nicht nur das notwendige Untersuchungsmaterial, sondern auch die von dem Betriebsleiter ihrer Fabrik in Dömitz Dr. Wallasch erhaltenen Versuchsergebnisse mit Cyanurtriazidsprengkapseln bereitwilligst zur Verfügung stellten.

Die Lösung der damit gestellten Aufgabe erschien um so mehr angezeigt, als das Cyanurtriazid wegen seiner chemischen Zusammensetzung als Sprengstoff von allgemeinem Interesse ist, und es im besonderen geeignet erschien, die oben auseinandergesetzte Theorie der Initialzündung nachzuprüfen. Das Cyanurtriazid unterscheidet sich dadurch wesentlich von den bisher praktisch allein benützten Initialsprengstoffen, Knallquecksilber und Bleiazid, daß es kein Schwermetallsalz ist und somit ein wesentlich geringeres spezifisches Gewicht als diese besitzt. Es war daher von vornherein anzunehmen, daß ihm, wenn es als Initialsprengstoff brauchbar sein sollte, als Ausgleich für das niedrige spezifische Gewicht ein großer Energieinhalt und eine verhältnismäßig große Detonationsgeschwindigkeit zu eigen sein müsse.

Zur Feststellung, ob diese theoretischen Annahmen der Wirklichkeit entsprechen, war es vor allem nötig, einige physikalische und sprengtechnische Konstanten des Cyanurtriazids experimentell zu bestimmen, um mit Hilfe der so ermittelten Werte die nötigen Berechnungen anstellen zu können. Daneben wurden dann eine Reihe praktischer Versuche ausgeführt, um über die chemische und physikalische Beständigkeit und die sonstigen für die Beurteilung des Zündungsvermögens wichtigen Eigenschaften Aufschluß zu erhalten.

Um aber den Vergleich mit den bekannten Initialsprengstoffen:

Knallquecksilber,  
Knallsatz aus Knallquecksilber und Kaliumchlorat,  
Bleiazid,

durchführen zu können, mußten auch die physikalischen und sprengtechnischen Eigenschaften dieser Stoffe nachgeprüft werden, da in dieser Hinsicht die Literatur keine eindeutigen Angaben liefert.

Gleichzeitig wurde das Bleitrinitroresorcinat als der hervorragendste Vertreter der Schwermetallsalze der aromatischen Nitroverbindungen in gleicher Weise geprüft, trotzdem es wegen seiner geringen Einleitungsgeschwindigkeit als primärer Knallsatz nicht für sich allein, sondern nur in Verbindung mit Bleiazid in Frage kommt.

Das bei den Versuchen verwendete Knallquecksilber und Bleitrinitroresorcinat stammte aus Beständen der Chemisch-technischen Reichsanstalt, Knallquecksilber-Chloratsatz wurde fertigen Sprengkapseln entnommen, während das Cyanurtriazid und das Bleiazid von den Sprengstoffwerken Dr. R. Nahnsen & Co., Sprengkapselfabrik Dömitz geliefert wurden.

#### 1. Chemische Eigenschaften der Initialsprengstoffe.

Von den chemischen Eigenschaften der Initialsprengstoffe wurden nur diejenigen einer näheren Prüfung unterzogen, die auf die Lagerbeständigkeit und Handhabungssicherheit von Einfluß sind. Die allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften sind durch die Literatur

<sup>9)</sup> Ritter v. Herz, D. R. P. 285 902 (1914) u. 289 017 (1913); Rhein.-Westf. Sprengst.-A.-G. D. R. P. 309 210 (1918).

<sup>7)</sup> J. prakt. Ch. (2) 75, 103 u. 104 [1907].

<sup>8)</sup> B. 54, 179 [1921]; ferner D. R. P. 343 794 (1919) u. 350 564 (1919).

<sup>9)</sup> Z. ang. Ch. 35, 548 [1922].

<sup>10)</sup> Journ. Frankl. Inst. 196, 551 [1923].

hinreichend bekannt. Über die chemischen Eigenschaften des Cyanurtriazids, insbesondere die Bildungsmöglichkeit von gefährlichen Salzen in Berührung mit Metallen und über das Verhalten beim Schmelzen und im geschmolzenen Zustand haben bereits Ott und Wöhler nähere Angaben gemacht. In chemischer Hinsicht wurde das Knallquecksilber und das Bleiazid bezüglich ihrer Einwirkung auf Aluminium, das Knallquecksilber auch bezüglich seiner Einwirkung auf Kupfer nachgeprüft<sup>11)</sup>, weil hier immer noch gewisse Zweifel bestanden. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß die Salze in ständig angefeuchtetem Zustand in Berührung mit entfetteten Aluminium- und Kupferblechen längere Zeit unter der Glasglocke gelagert wurden, und daß dann das Salz, sowie ein etwa entstandener Beschlag chemisch untersucht wurden. Daneben wurden dieselben Versuche auch in kohlendioxidhaltiger feuchter Luft ausgeführt. Das Ergebnis war folgendes:

1. Reines feuchtes Bleiazid wirkt auf Aluminium nicht merklich, feuchtes Knallquecksilber nur ganz allmählich ein. Es bildet sich bei letzterem eine schwach explosive Kruste unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Viel stärker ist die Einwirkung anderer Quecksilbersalze, wie Sublimat, Kalomel und Quecksilberoxalat, von denen die beiden letzteren im Knallquecksilber häufig enthalten sind. Es tritt bei diesen Salzen sehr schnell starke Krustenbildung und Schwärzung des Aluminiums ein.
2. Knallquecksilber bildet in Berührung mit Kupfer in feuchtem Zustand grüne Krusten, die offenbar aus Kupferfulminat bestehen und in der Flamme etwas weniger explosiv als Knallquecksilber sind.
3. Die bekannte Tatsache, daß feuchtes Kohlendioxid Bleiazid nach kurzer Zeit vollständig unter Hinterlassung von Bleicarbonat zersetzt, wird bestätigt. Eine nennenswerte Einwirkung auf Aluminium findet auch unter diesen Umständen nicht statt. Knallquecksilber und die andern Quecksilbersalze verhalten sich in kohlendioxidhaltiger Luft ebenso wie unter 1. beschrieben.

Im übrigen erstreckte sich die Untersuchung auf die Feststellung der Hygroskopizität, der Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen, der Empfindlichkeit gegen Wärme (Flüchtigkeit und Verpuffungstemperatur), der Bildungs- und Explosionswärme und auf die Feststellung der sprengtechnischen Eigenschaften (Detonationsgeschwindigkeit, Energieinhalt, maximale Arbeitsleistung [Brisanz]).

## 2. Hygroskopizität.

Von den geprüften Stoffen (s. Tabelle 1) besaß das Cyanurtriazid die größte Hygroskopizität. In mit Feuchtigkeit gesättigter Luft (unter einer Glasglocke über Wasser gelagert) wurde bei zwei Proben von etwa 1 g Gewicht

nach 8 Tagen eine Gewichtszunahme von 2,3 und 3,7 %  
 „ 12 Tagen „ „ „ 2,4 und 4,7 %  
 „ 29 Tagen „ „ „ 4,0 und 6,3 %  
 festgestellt. Die stärkere Gewichtszunahme bei der zweiten Probe rührt vermutlich von einer feineren Verteilung der Substanz her, die dadurch zustande gekommen war, daß die Probe vorher mehrere Monate in einem etwas hohen Wägegläschen warm gelagert hatte, so daß sich an der inneren Wandung des Gläschens ein feines Sublimat in höherem Maße bilden konnte als bei der anderen Probe.

<sup>11)</sup> Über frühere Untersuchungen vgl. die Broschüre der Rhein.-Westf. Sprengstoff-A.-G., Köln, über „Bleiazid“.

Tabelle 1.  
Gewichtszunahme in feuchter Luft  
in Prozenten.

Anzahl der Tage	Cyanurtriazid		Knallquecksilber		Bleiazid		Bleitrinitroresorcinat	
8	2,3	3,7	—	—	—	—	—	—
10	—	—	1,37	1,64	0,88	0,42	0,02	—
12	2,4	4,7	—	—	—	—	—	—
20	—	—	1,95	2,70	1,58	1,40	0,36	0,60
29	4,0	6,3	—	—	—	—	—	—
30	—	—	2,57	3,00	1,90	1,56	0,46	0,60
40	—	—	2,73	3,10	1,90	1,60	0,46	0,60

Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß eine weitere Zunahme des Gewichts bei der Lagerung von 8 auf 12 Tage nicht eintrat und daß sie auch weiterhin nicht in demselben Grade wie anfangs fortschritt. Es läßt sich dies vielleicht dadurch erklären, daß die Hygroskopizität nicht dem Cyanurtriazid selbst, sondern einer geringen Verunreinigung (s. unten) zukommt. Von irgendwelcher praktischer Bedeutung scheint die geringe auf diese Weise festgestellte Gewichtszunahme nicht zu sein. Es wurde daher auch unterlassen, eine genaue Feststellung der hygroskopischen Eigenschaften vorzunehmen.

Viel weniger als das technische Cyanurtriazid besitzen Knallquecksilber, Bleiazid und Bleitrinitroresorcinat in lossem Zustand eine ausgeprägte Hygroskopizität.

Immerhin ist die Hygroskopizität des Knallquecksilbers etwas größer als die des Bleiazids und noch mehr als die des Bleitrinitroresorcinats, sie ist aber keineswegs so groß, daß die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Knallquecksilberkapseln im Gegensatz zu den Bleiazid- und Cyanurtriazidkapseln daraus erklärbar wäre, sie muß also auf andere Ursachen, die weiter unten erörtert werden sollen, zurückzuführen sein.

## 3. Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen.

Die Prüfung auf Schlagempfindlichkeit (s. Tabelle 2) wurde derart ausgeführt, daß die Substanz in Messinghütchen eingepreßt in dem aus Fig. 1 ersicht-

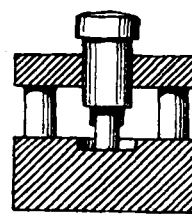


Fig. 1 Apparat zur Prüfung der Schlagempfindlichkeit.  
(Ambosfläche  $\frac{1}{6}$  qcm).

lichen Apparat je sechsmal dem Schlag eines 5-Kilogramm Gewichts unter dem Fallhammer ausgesetzt wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß das Cyanurtriazid merklich empfindlicher ist als Knallquecksilber und Bleiazid, was auch von Wöhler gefunden wurde.

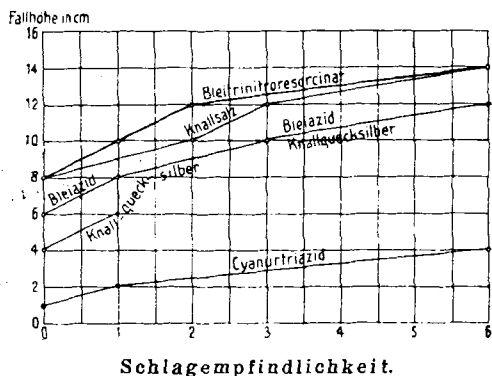
Bei den früher von Lenz ausgeführten Versuchen zeigte Bleiazid ungefähr dieselbe Empfindlichkeit wie Knallquecksilber.

Charakteristischer als in der Tabelle zeigen sich die Unterschiede in dem Diagramm 1. Es geht daraus insbesondere hervor, daß der Knallquecksilber-Kaliumchloratsatz etwas unempfindlicher als das reine Knallquecksilber ist, und daß sich Knallquecksilber und Bleiazid nur bei den niederen Fallhöhen etwas voneinander unterscheiden.

Tabelle 2.  
Empfindlichkeit gegen Schlag und Reibung.  
(Siehe auch das Diagramm 1.)

Sprengstoff	Art der Einwirkung	Schlagempfindlichkeit unter einem Fallhammer																Reibungsempfindlichkeit im Porzellanmörser
		von 5 kg Gewicht								von 1 kg Gewicht								
		bei einer Fallhöhe von cm																
		2	4	6	8	10	12	14	16	2	3	4	10	20	30	40	60	
Cyanurtriazid	Keine Einwirkung Detonation	5× 1×	6×	6×						5× 1×	5× 1×	5× 1×						Bei verhältnismäßig leichtem Druck mit dem Pistill heftige Detonationen
Bleiazid	Keine Einwirkung Detonation			6×	5× 1×	3× 3×	6×									5× 1×		Bei etwas stärkerem Druck wie vorher
Knallquecksilber	Keine Einwirkung Detonation		6×	5× 1×	5× 1×	3× 3×	6×	6×						5× 1×	5× 1×			Bei etwas stärkerem Druck weniger heftig explodierend z. T. verpuffend z. T. knisternd
Knallsatz (Knallquecksilber mit 15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Kaliumchlorat)	Keine Einwirkung Detonation				6×	4× 2×	3× 3×	6×	6×									Wie vorher
Bleitritnitroresorcinat	Keine Einwirkung Detonation		6×	6×	5× 1×	4× 2×	6×	6×										Bei schwacher Reibung detonierend (zwischen Bleiazid und Knallqueck- silber sich verhaltend)

Bei der Prüfung auf Reibung im Porzellanmörser (s. gleichfalls Tabelle 2) verschiebt sich das Verhältnis zwischen den einzelnen Stoffen etwas. Allerdings ist auch Diagramm 1.



hier wieder das Cyanurtriazid am empfindlichsten, dann folgt das Bleiazid, das sich durch eine schneller und vollständiger eintretende Detonation von dem sich etwa gleich verhaltenden Knallquecksilber ohne und mit Kaliumchlorat unterscheidet, während das Bleitritnitroresorcinat etwa zwischen Bleiazid und Knallquecksilber liegt. Was den absoluten Grad der Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen betrifft, so ist er beim Cyanurtriazid am größten, er scheint aber nach diesen Versuchen nicht so groß zu sein, daß er praktische Schwierigkeiten bei der Verarbeitung bereiten könnte.

#### 4. Empfindlichkeit gegen Wärme.

Die Prüfung auf Empfindlichkeit gegen Wärme-einwirkung erstreckte sich nach zwei Richtungen: auf Flüchtigkeit (Sublimierbarkeit) und auf chemische Beständigkeit bei höheren Temperaturen. Die Prüfung auf Flüchtigkeit ist zugleich eine Prüfung auf physikalische Beständigkeit, es besteht aber auch die Möglichkeit, daß bei dieser Prüfung infolge der höheren Temperatur eine chemische Veränderung vor sich geht, daß also gleichzeitig die chemische Beständigkeit beeinträchtigt wird. Das Knallquecksilber wurde bereits früher im Militärversuchsammt<sup>12)</sup> nach dieser Richtung geprüft. Dabei wurde festgestellt, daß es eine dauernde (mehrmonatige) Lagertemperatur über 50° nicht verträgt, sondern im

Laufe der Zeit unbrauchbar wird. Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die Beobachtung, daß die Knallquecksilberzündhütchen der im afrikanischen Schutzgebiet verwendeten Gewehrmunition unbrauchbar geworden waren, und daß Sprengkapseln, die sich an Bord von Kriegsschiffen befanden, nach zwei Jahren beim Gebrauch versagt hatten<sup>13)</sup>. Auf Bleitritnitroresorcinat wurde diese Prüfung nicht ausgedehnt, dagegen wurde das Cyanurtriazid, das bereits als flüchtig bekannt war, und das Bleiazid geprüft. Sämtliche Stoffe wurden aber der Verpuffungsprobe unterzogen, die gleichfalls einen Maßstab für die chemische Beständigkeit bildet und außerdem noch die mehr oder weniger leichte Entzündlichkeit anzeigt.

##### a) Flüchtigkeit.

Die in Tabelle 3 eingetragenen Versuchsergebnisse zeigen, daß beim Bleiazid eine Verflüchtigung während längerer Lagerung nicht eintritt, daß dagegen das Cyanurtriazid schon nach wenigen Tagen einen deutlichen Ge-

Tabelle 3.  
Gewichtsverlust von kristallinischem Cyanurtriazid im Vergleich zu Bleiazid im Thermostaten bei 50°.

Lagerzeit in Tagen (zu 24 Stund.)	Gewichtsabnahme in Prozenten in offenen Wägegläsern von 20 mm Durchmesser					
	Cyanurtriazid			Bleiazid		
	I (1,1344 g)	II (1,1747 g)	Schmelzp.	I (1,1056 g)	II (1,0445 g)	
2	—	—	89—91°	0,1	0,1	
4	1,41	1,49	—	0,1	0,1	
16	2,42	2,34	—	0,1	0,1	
30	2,83	2,81	—	0,1	0,1	
60	5,82	4,76	—	Also gewichtsbeständig		
90	8,29	6,56	—			
110	10,00	8,09	—			
130	10,70	9,00	91—92°			

wichtsverlust erkennen läßt, der in 60 Tagen auf etwa 5 %, in 110—130 Tagen auf etwa 10 % anstieg. Die Unterschiede zwischen den beiden eingelagerten Proben rühren von der verschiedenen Größe der Schichtoberfläche, bedingt durch den etwas verschiedenen Durchmesser der Wägegläser, und durch die verschiedenen

<sup>12)</sup> Jahresber. d. Militärversuchsamts 17, 67 [1913].

<sup>13)</sup> Jahresber. d. Militärversuchsamts 14, 53 [1910], 15, 47 [1911] u. 17, 68 [1913].

leichte Wegführung der Dämpfe, bedingt durch die verschiedene Höhe der Wägegäschchen, her. Da nämlich die Sublimation auf einer Diffusion der am festen Körper sich befindenden Dampfhülle in die Umgebung beruht, so wird sie um so schneller eintreten, je größer die Oberfläche des festen Körpers ist und je schneller die Dampfhülle weggeführt wird.

Reg.-Rat Dr. Kempf hatte die Freundlichkeit, die Sublimierbarkeit des Cyanurtriazids genauer zu prüfen. Es wurden zu diesem Zweck kleine Mengen in dem von ihm konstruierten Mikrosublimationsapparat<sup>14)</sup> er-

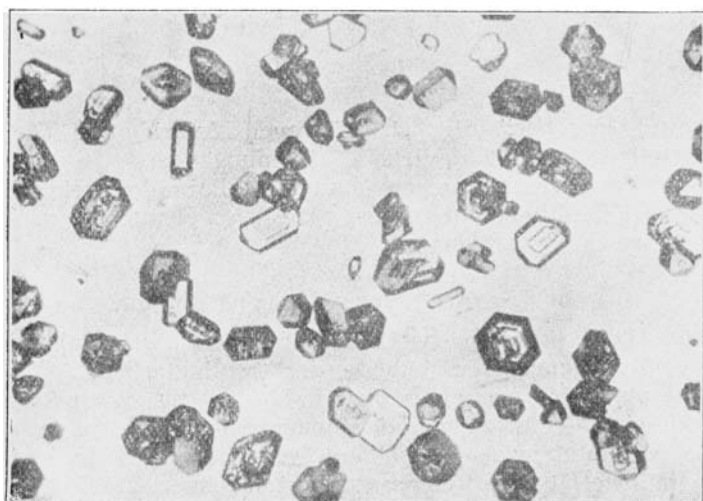


Fig. 2.

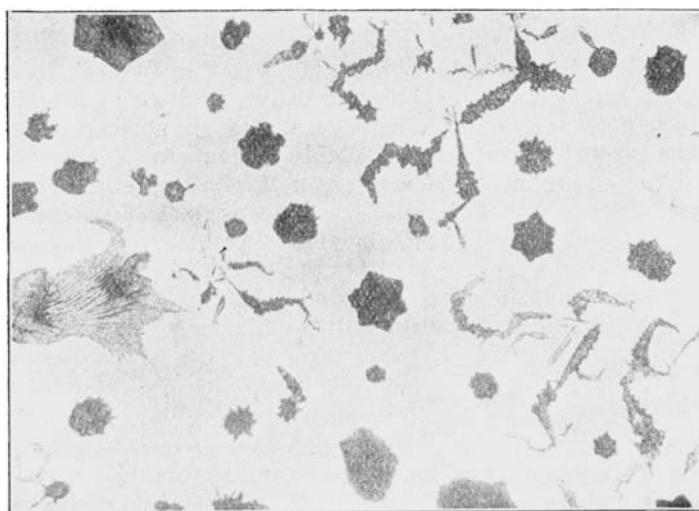


Fig. 3.

Mikrophotographien von sublimiertem Cyanurtriazid (54fache Vergrößerung).

hitzt; dabei zeigte sich, daß bei 38° in 24 Stunden schon ein großer Anteil sublimiert war, und daß sich auch schon bei 29–30° bei einer viermal 24 stündigen Erhitzung ein deutlich sichtbarer kristallinischer Anflug am Deckglas gebildet hatte. Die Sublimation tritt also auch schon bei Zimmertemperatur, wenn auch in erheblich langsamerem Grade als bei 50° ein.

Zwei Mikrophotographien von auf dem Wege der Sublimation abgeschiedenen Cyanurtriazidkristallen sind vorstehend abgebildet. Fig. 2 zeigt Kristalle, wie sie sich bei der Sublimation unmittelbar angesetzt haben, Fig. 3 solche, welche sich nachträglich aus unterkühlten

Schmelztröpfchen gebildet hatten. Die Schmelztröpfchen hatten sich aus der Gasphase am Deckgläschen abgeschieden, trotzdem die Sublimationstemperatur (80°) weit unterhalb des Schmelzpunktes des Triazids (91–92°) lag. Die Winkelmessungen ergaben, daß das Salz vermutlich in hexagonaler Form kristallisiert.

Die Sublimierbarkeit bei niederen Temperaturen, die auch Wöhler als Nachteil anführt, ist eine Erscheinung, durch die sich das Cyanurtriazid in seinen Eigenschaften vom Bleiazid und Knallquecksilber unterscheidet. Es ist daher eine wichtige Frage, inwieweit sie die Brauchbarkeit beeinträchtigt, und auf welchem Wege sie sich ihrer Gefährlichkeit entkleiden läßt. Um diese Frage beantworten zu können, ist es nötig, zu wissen, bei welchen Gelegenheiten sich die Sublimierbarkeit ungünstig bemerkbar machen kann. Es ist dies einmal beim Trockenprozeß während der Fabrikation und dann beim Lagern der fertigen Sprengkapseln der Fall. Hier wie dort kann eine Gefahr dadurch eintreten, daß sich das sublimierte Azid an Stellen festsetzt, an denen es gelegentlich durch Reibung zur Entzündung kommen kann. Dort wird die Sublimation durch die größeren Mengen, die geringe Schichthöhe und die Höhe der Temperatur, hier durch die Länge der Zeit begünstigt. Da man aber im ersteren Fall die Oberfläche zur Beschleunigung der Trocknung möglich groß halten muß, also nicht willkürlich verkleinern kann, kann man die Gefahr nur dadurch einschränken, daß man die Trockentemperatur möglichst niedrig hält. Man kann dies durch Anwendung des Vakuums erreichen, das noch den Vorteil hat, daß der Prozeß in geschlossenen Behältern, die sich leicht reinigen lassen, vorgenommen wird. Im letzteren Fall, d. h. während der Verwendung und Lagerung der Sprengkapseln, besteht das Hilfsmittel darin, daß man den Knallsatz an seiner Berührungsfläche mit der Luft etwa durch Aufsetzen eines dünnen Plättchens aus Celluloid oder ähnlichem Stoff, das in der Mitte ein kleines Zündloch besitzt, verkleinert. Es ist anzunehmen, daß bei guter Ausnützung dieser Möglichkeiten die Gefahren, die aus der Sublimierbarkeit des Cyanurtriazids für seine Verwendung entstehen, so eingeschränkt werden können, daß sie praktisch kaum in die Erscheinung treten oder wenigstens stets offen vor Augen liegen. Wenn es gelungen ist, die Gefahr der verhältnismäßig leichten Umsetzung des Bleiazids zu überbrücken und den Nachteil seiner schweren Entzündlichkeit zu beseitigen, so scheint diejenige der leichteren Sublimierbarkeit des Cyanurtriazids auch keinen unüberwindlichen Schwierigkeiten zu begegnen. Daß das Cyanurtriazid das 130-stündige Erhitzen auf 50° ohne die geringste chemische Veränderung vertragen hat, zeigt der Umstand, daß der Schmelzpunkt, der beim ursprünglichen Produkt 89 bis 91° betrug, während des Lagerns sich nicht erniedrigte, sondern, wohl infolge des Feuchtigkeitsverlustes, schärfer (91–92°) wurde.

Nach dem Schmelzpunkt des reinen Azids zu urteilen, der nach Ott bei 94° liegt, ist somit das angelieferte Produkt nicht ganz rein gewesen, was auch an einem bei der Sublimation verbliebenen geringen Rückstand von etwa 2%, der aus Cyanurchlorid zu bestehen schien, zu erkennen war.

Eine zufällige Überhitzung beim Trocknen, die beim Knallquecksilber schädlich und gefährlich wirken kann, wird also nach dem ganzen Verhalten des Triazids ohne Einfluß bleiben, zumal die Schmelzbarkeit und der beim Schmelzen eintretende Wärmeverbrauch an und für sich schon einen großen Sicherheitsfaktor darstellen.

Bezüglich der chemischen Zersetzung ergibt sich aus dem Vorstehenden, daß das Knallquecksilber bereits bei Temperaturen, die über 50° liegen, nicht mehr dau-

<sup>14)</sup> Z. analyt. Ch. 62, 284 [1923].

Tabelle 4.

## Verpuffungstemperaturen.

(Siehe auch das Diagramm 2.)

Stoff	Verpuffungstemperatur von 0,05 g		Bemerkungen
	bei kontinuierlicher Steigerung der Temperatur um 20° pro Minute im Glasrohr	bei Erhitzung auf konstante stufenweise erhöhte Temperatur im Eisenrohr	
Cyanurtriazid	206° 208° (weißer Beschlag bei 150°)	205° 207° Keine Verpuffung: bei 180° nach 10 Min. — Sek. " 190° " 10 " — " Verpuffung: bei 200° nach — Min. 40 Sek. " 205° " — " 2 " " 205° " — " 0 "	Gläser vollständig zertrümmert
Bleiazid	338° 340°	337° 340° Keine Verpuffung: bei 330° nach 10 Min. — Sek. Verpuffung: bei 335° nach — Min. 12 Sek. " 340° " — " 9 " " 340° " — " 5 " " 345° " — " 7 " " 345° " — " 7 " " 350° " — " 6 " " 350° " — " 4 " " 355° " — " 5 " " 355° " — " 0 " " 360° " — " 0 "	Gläser zertrümmert
Knallquecksilber	175° 170°	166° 168° Verpuffung: bei 145° nach 8 Min. — Sek. " 150° " 5 " 31 " " 150° " 4 " 35 " " 155° " 4 " 15 " " 155° " 2 " 15 " " 160° " 2 " 45 " " 160° " 1 " 4 " " 170° " 1 " 25 " " 170° " — " 40 " " 180° " — " 35 " " 180° " — " 15 " " 190° " — " 13 " " 190° " — " 10 " " 195° " — " 8 " " 195° " — " 8 " " 200° " — " 7 " " 200° " — " 7 " " 205° " — " 8 " " 205° " — " 5 " " 210° " — " 5 " " 210° " — " 1 " " 215° " — " 3 " " 215° " — " 0 "	Gläser nicht zertrümmert
Knallsatz 85 : 15	168° 171°	169° 170° Verpuffung: bei 145° nach 6 Min. 10 Sek. " 150° " 6 " 5 " " 150° " 3 " 40 " " 155° " 3 " 45 " " 155° " 2 " 35 " " 160° " 2 " 25 " " 160° " 2 " 5 " " 170° " 1 " 14 " " 170° " — " 45 " " 180° " — " 50 " " 180° " — " 23 " " 190° " — " 22 " " 190° " — " 8 " " 195° " — " 8 " " 195° " — " 7 " " 200° " — " 7 " " 200° " — " 7 " " 205° " — " 8 " " 205° " — " 7 " " 210° " — " 6 " " 210° " — " 4 " " 215° " — " 3 " " 215° " — " 0 "	Gläser nicht zertrümmert

Stoff	Verpuffungstemperatur von 0,05 g		Bemerkungen
	bei kontinuierlicher Steigerung der Temperatur um 20° pro Minute im Glasrohr	bei Erhitzung auf konstante stufenweise erhöhte Temperatur im Eisenrohr	
Bleitrinitroresorcinat	276° 277°	275° 276° 275° Keine Verpuffung: bei 255° nach 3 Min. — Sek. " 3 " — " Verpuffung: bei 260° nach 1 Min. 30 Sek. " 1 " 25 " " 265° " 1 " 5 " " — " 45 " " 270° " — " 0 "	Gläser zertrümmert

erd lagerbeständig ist, während Bleiazid und Bleitrinitroresorcinat ähnliche Erscheinungen erst bei höheren Temperaturen zeigen (s. unten). Beim Cyanurtriazid bildet die Flüchtigkeit einen wirksamen Schutz gegen die chemische Zersetzung.

## b) Verpuffungstemperatur.

Die Verpuffungsprobe wurden nach zwei Methoden vorgenommen, der Methode der kontinuierlichen Temperatursteigerung eines und desselben Musters und der Methode der Erhitzung verschiedener Muster bei verschiedenen stufenweise erhöhten Temperaturen. Die erste Methode läßt den Temperaturgrad erkennen, bei dem die durch allmähliche Erhitzung hervorgerufene Zersetzung unter den gegebenen Umständen sich selbst beschleunigt und in Explosion übergeht, die zweite den Temperaturgrad, den die Substanz auch bei kürzester Erhitzung nicht mehr verträgt.

Um den Einfluß festzustellen, den der Werkstoff des Erhitzungsgefäßes ausübt, wurde die Erhitzung im ersten Fall sowohl in einem Glasrohr, als auch in einem Eisenrohr vorgenommen. Beide hatten eine Länge von 120 mm, einen Durchmesser von 16 mm und eine Wandstärke von 0,8—1 mm. Die daraus sich ergebenden Unterschiede sind aber belanglos. Diese Feststellung war deshalb erforderlich, weil für die exakte Ausführung der zweiten Methode eine gute und schnelle Wärmeübertragung vom Erhitzungsbad auf das Muster wünschenswert erschien.

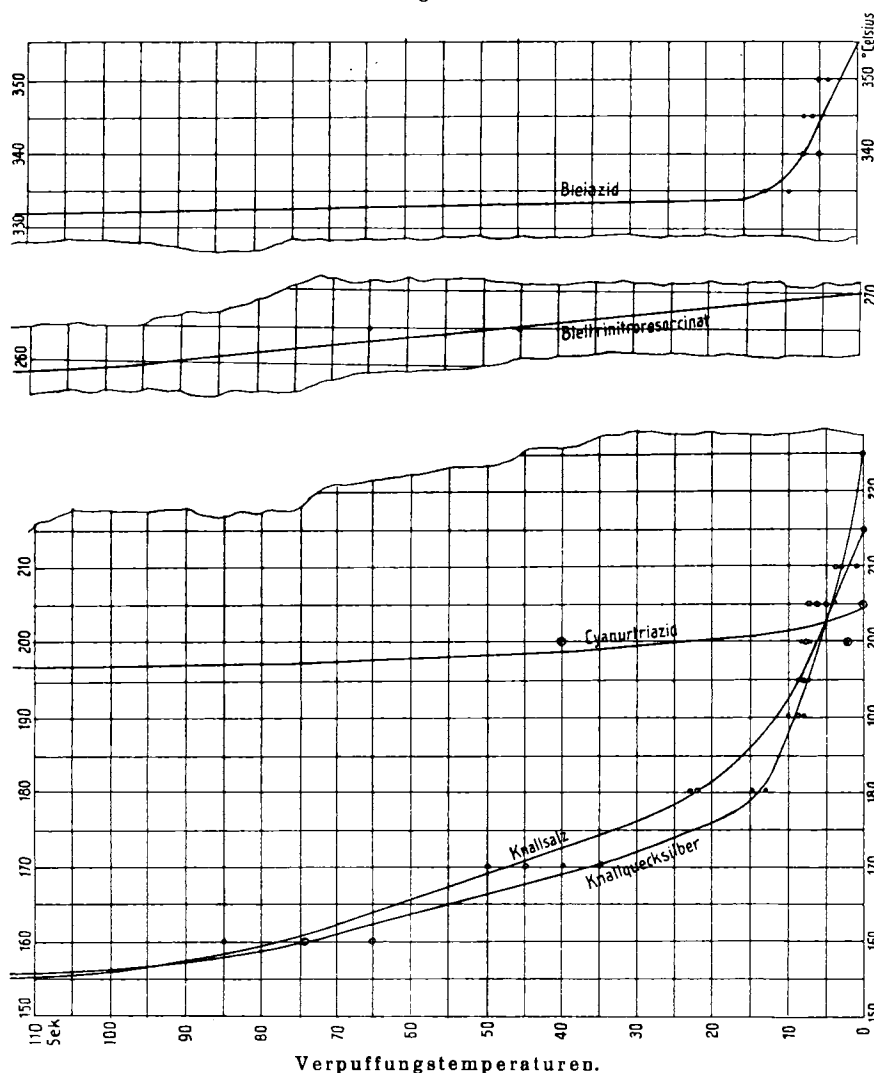
Die Ergebnisse der Verpuffungsversuche sind nicht nur in Tabelle 4, sondern auch in dem Diagramm 2 im einzelnen dargestellt. Vor allem bringt das Diagramm, in dem die Verpuffungstemperatur in Abhängigkeit von der Erhitzungszeit dargestellt ist, die charakteristischen Unterschiede zwischen den einzelnen Stoffen deutlich zum Ausdruck. Es zeigt sich, daß das Bleiazid und das Bleitrinitroresorcinat erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen anfangen, sich explosiv zu zersetzen, daß dagegen das Knallquecksilber und der Knallquecksilber-Kaliumchloratsatz schon bei 155—160° eine stark beschleunigte Zersetzung erkennen lassen, die bei 175—180° rapid verläuft, trotzdem die eigentliche Verpuffung des Knallquecksilbers erst bei etwa 215°, die des Cyanurtriazids schon bei 205° erfolgt. Beim Bleiazid tritt eine rapide Zersetzung erst bei etwa 335° ein, Bleitrinitroresorcinat läßt dagegen einen Punkt rapider Zersetzung nicht erkennen, die Zersetzung ist bei diesem Salz annähernd proportional der Erhitzungszeit. Das gleiche ist beim Cyanurtriazid der Fall, dessen Zersetzungscurve in der Mitte zwischen der des Knallquecksilbers und des Bleitrinitroresorcinats verläuft. Zwischen Knallquecksilber und Knallquecksilber-Kaliumchlorat ist kein wesentlicher



Unterschied zu bemerken, die Zersetzungskurve ist in beiden Fällen diejenige des Knallquecksilbers, eine Reaktion zwischen diesem und Kaliumchlorat findet bis zu 220° offenbar nicht statt.

Es war schon von Lenz<sup>e</sup> festgestellt worden, daß das Bleiazid im Reagensglas nach der zuerst beschriebenen Methode erhitzt gegen Temperaturen von 80–100° beständig ist. Auch trat meist keine Explosion ein, wenn

Diagramm 2.



das Salz bis auf 360° erwärmt wurde. Nur bei einem Versuche detonierte das Bleiazid schon bei 315°. Es wurde aber beobachtet, daß eine Probe, die längere Zeit auf über 300° erwärmt worden war, in der Flamme nicht mehr oder bedeutend schwächer detonierte, als nicht oder nur bis 100° erhitztes Salz. Ohne Zweifel war auch beim Erhitzen auf 360° bereits unterhalb dieser Temperatur eine chemische Zersetzung eingetreten. Das geht auch aus Versuchen von Wöhler<sup>15)</sup> hervor, der beim 24 stündigen Erhitzen auf 170° einen merklichen Gewichtsverlust festgestellt hat. Ferner beobachtete Hitch<sup>16)</sup> das Eintreten vollständiger Zersetzung bei 245–250°.

Man kann also sagen, daß Knallquecksilber eine rasche Erhitzung auf 160°, Cyanurtriazid auf 190°, Bleitrinitroresorcinat auf 260°, Bleiazid auf 335° nicht mehr verträgt, ohne in Detonation überzugehen. Am ungünstigsten verhält sich nach dieser Richtung das Knallqueck-

silber, da es schon bei 160° eine Beschleunigung zeigt, die größer ist als die des Triazids bei 200°, die des Bleitrinitroresorcinats bei 265° und die des Bleiazids bei 335°.

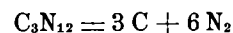
Bei längerem Erhitzen gehen die knallquecksilberhaltigen Sätze noch bei 145° in Detonation über.

Um auch das Verhalten des Bleiazids und Bleitrinitroresorcinats bei den Temperaturen unterhalb des Verpuffungspunkts nachzuprüfen, wurden diese Salze einer Dauererhitzung bei 150 und 200° unterworfen. Dabei wurden die in Tabelle 5 eingetragenen und im Diagramm 3 veranschaulichten Werte gefunden (s. Tabelle nächste Seite). Es geht daraus hervor, daß das Bleiazid bereits bei 150° einen merklichen Gewichtsverlust zeigt, was die Angaben von Wöhler bestätigt, daß aber der Gewichtsverlust bei 200° wesentlich größer ist. Dabei ist die auffallende Erscheinung zu erkennen, daß eine Zersetzung offenbar nur an der Oberfläche der erhitzten Schicht eintritt, indem hier eine deutlich nachweisbare Verminderung der Explosivität des Salzes beim Erhitzen in der Flamme nachzuweisen war, während die Mitte der Schicht ihre explosiven Eigenschaften behalten hatte. Die Zersetzung findet somit nur an der Oberfläche statt und es tritt also eine Erscheinung wie bei der Sublimation oder Verdunstung ein, mit dem Unterschied, daß offenbar vorher eine Dissoziation in Blei und Stickstoffwasserstoff erfolgt. Das Bleitrinitroresorcinat zeigte dagegen ein unregelmäßiges Verhalten, was sich an dem ungleichen verhältnismäßig großen Gewichtsverlust bei kurzem Erhitzen zeigte, der bei 150° nicht weiter zunahm. Bei 200° explodierte das Salz nach 25 stündigem Erhitzen, nachdem vorher ein fortschreitender Gewichtsverlust und eine Zunahme der Explosivität eingetreten war.

Das Bleitrinitroresorcinat verhält sich also jedenfalls nicht wesentlich ungünstiger als Bleiazid, was wegen seiner Verwendung in Verbindung mit diesem von Wichtigkeit ist.

##### 5. Bildungswärmen<sup>17)</sup>.

Zur Ermittlung der sprengtechnischen Konstanten war es vor allem nötig, auf experimentellem Wege die physikalischen Grundlagen zu ermitteln. Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen ergab sich die Explosionswärme des Cyanurtriazids unter Zugrundelegung der analytisch festgestellten Zersetzungsgleichung:



zu 1140 Cal/kg, woraus sich als Bildungswärme pro Mol – 232,5 Cal errechnen. Aus dieser großen negativen Bildungswärme kann man ohne weiteres auf einen schnellen Zerfall und damit auf eine große Einleitungsgeschwindigkeit der Detonation schließen.

Außer der Bestimmung der Bildungswärme des Cyanurtriazids wurde auch eine Nachprüfung des für Knallquecksilber in der Literatur angegebenen Wertes

<sup>15)</sup> Vgl. Herzog, Chemische Technologie der organischen Verbindungen, Heidelberg 1912, S. 511.

<sup>16)</sup> Journ. amer. chem. soc. 40, 1195 [1918].

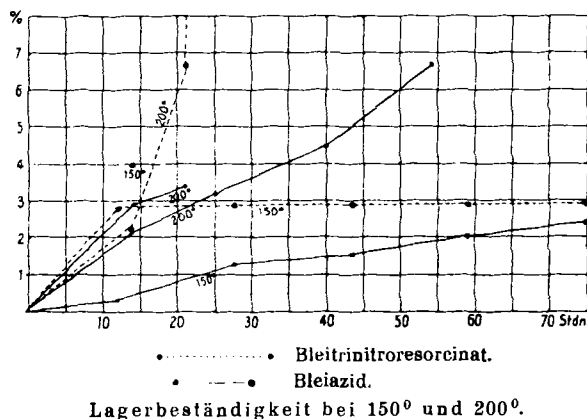
<sup>17)</sup> Die nachstehenden Berechnungen sind als vorläufige anzusehen. Es wird darauf an anderer Stelle noch eingegangen werden.

Tabelle 5.  
Lagerbeständigkeit von Bleiazid und Bleitrinitroresorcinat  
bei 150° und 200°.

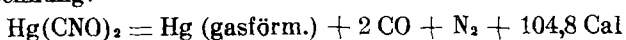
Erhitzungszeit in Stunden	Äußere Veränderung und Gewichtsverlust in Prozenten					
	Bleiazid			Bleitrinitroresorcinat		
	150°	200°		150°		200°
		1. Probe	2. Probe	1. Probe	2. Probe	
7	—	—	—	—	—	Braun- färbung Schwache Rot- färbung 2,20 6,73 Farbe dunkel- braun. In der Flamme leichter u. heftiger verpuffend Explodiert
12	0,31	—	—	2,78	—	
14	—	2,90	2,10	—	3,96	
21	—	3,40	—	—	—	
		An der Oberfläche zersetzt (in der Flamme nur noch schwach explosiv)				
25	—	—	3,20	—	—	
			Verhalten wie vorher			
27 1/2	1,25	—	—	2,89	—	—
40	—	—	4,54	—	—	—
			Verhalten wie oben	2,89	—	
43 1/2	1,52	—	—	Also kein weiterer Verlust	—	—
54	—	—	6,70	—	—	—
			Verhalten wie oben			
59	2,05	—	—	2,89	—	—
			Wie oben			
75	2,41	—	—	2,89	—	—
			Wie vor- her			

(— 62,9 Cal/Mol = — 221,1 Cal/kg nach Berthelot und Vieille, — 59,7 nach Martin) für nötig gehalten. Schon vor mehreren Jahren (1899) war von dem einen von uns eine kleine Abweichung von diesen Werten festgestellt

Diagramm 3.

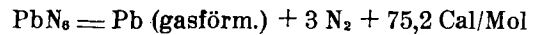


worden, und es ergab eine wiederholte Nachprüfung (1919 und 1923), daß diese Abweichung den Tatsachen entsprach. Es wurde im Mittel aus 9 Versuchen als Explosionswärme (Hg flüssig) 431 Cal/kg und daraus als Bildungswärme — 234 Cal/kg oder — 66,6 Cal/Mol ermittelt. Als Zersetzungsgleichung wurde bei der Berechnung:



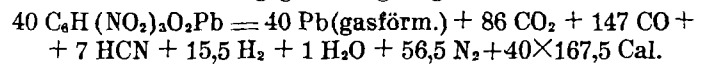
zugrunde gelegt. Daraus ergibt sich als Explosionswärme (Hg gasförm.) 368,2 Cal/kg.

Ferner wurde auch die Bildungswärme von Bleiazid, die von Martin zu — 364 Cal/kg angegeben wird, neu bestimmt. Sie ergab — 385,6 Cal/kg als Mittel aus zwei Versuchen. Daraus wurde die Explosionswärme (Pb gasförm.) nach



zu 260,2 Cal/kg berechnet.

Die Bildungswärme des Bleitrinitroresorcinats wurde aus der Analogie mit anderen Nitroverbindungen zu + 87,1 Cal geschätzt. Die experimentelle Bestimmung ergab 92,3 Cal/Mol oder 205 Cal/kg. Für die Berechnung wurde als Zersetzungsgleichung angenommen:



Dieser Wert ist aber wegen der schwer feststellbaren Zersetzungsgleichung mit Unsicherheiten behaftet.

### 6. Detonationsgeschwindigkeit.

Als zweiter wichtiger, einer exakten Messung zugänglicher Faktor wurde die Detonationsgeschwindigkeit der verschiedenen Stoffe mit Hilfe des Siemensschen Chronographen<sup>18)</sup> bestimmt. Wir konnten uns dabei der Unterstützung von Herrn Dr. Friederich von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G., Sprengkapselfabrik Troisdorf erfreuen, der die für die Messung nötigen, mit den Sprengstoffen (Knallquecksilber, Knallquecksilber-Chlorat, Bleiazid, Bleinitroresorcinat) geladenen Hülsen geliefert hat, während die Hülsen mit Cyanurtriazid von der Sprengkapselfabrik Dömitz (Sprengstoffwerke Dr. R. Nahsen & Co., A.-G.) zur Verfügung gestellt wurden.

Es sei jedoch schon hier bemerkt, daß diese Versuche namentlich hinsichtlich des Einflusses der Dichte und auch wegen gewisser anderer Beobachtungen einer Ergänzung bedürfen, über die später zu berichten sein wird. Im vorliegenden Fall kam es in erster Linie darauf an, die Detonationsgeschwindigkeit bei derjenigen Dichte zu ermitteln, die für die Sprengkapselladung als äußerste Grenze in Betracht kommt. Bei Verwendung von Hülsen mit 7,7 mm innerem Durchmesser, die mit Sprengstoff in der üblichen Dichte geladen waren, wurden folgende Werte erhalten:

- für Cyanurtriazid bei der kub. Dichte 1,15 eine Det.-G. von . . . . . 5545 m/sec.
- für Bleiazid bei der kub. Dichte 3,8 eine Det.-G. von . . . . . 4500 „
- für Knallquecksilber bei der kub. Dichte 3,3 eine Det.-G. von . . . . . 4490 „
- für Knallquecksilber - Kaliumchlorat bei der kub. Dichte 3,1 eine Det.-G. von . . . . . 4550 „
- für Bleitrinitroresorcinat bei der kub. Dichte 2,6 eine Det.-G. von . . . . . 4900 „

Die Detonationsgeschwindigkeit des Cyanurtriazids von 5545 m/sec. stellt für die sehr niedrige Dichte von 1,15 einen ziemlich hohen Wert dar. Leider war es vorläufig noch nicht möglich, die Geschwindigkeit bei der Höchstdichte von 1,54 zu bestimmen, doch kann man aus der Analogie mit Sprengstoffen von ähnlicher spezifischer Energie annehmen, daß sie über 7000 m/sec. betragen wird.

Wenn man auf ähnliche Weise unter Zuhilfenahme der bei niederen Dichten erhaltenen Werte (s. Tabelle 7) die Detonationsgeschwindigkeit für die vermutliche Höchstdichte extrapoliert, so kommt man vergleichsweise zu folgenden Werten:

<sup>18)</sup> Über die Versuchsanordnung vgl. Kast, Z. Schieß- u. Sprengst. 8, 89 [1913] u. Muspratts Chemie, Ergänzungsband I, 2, 952 [1921].

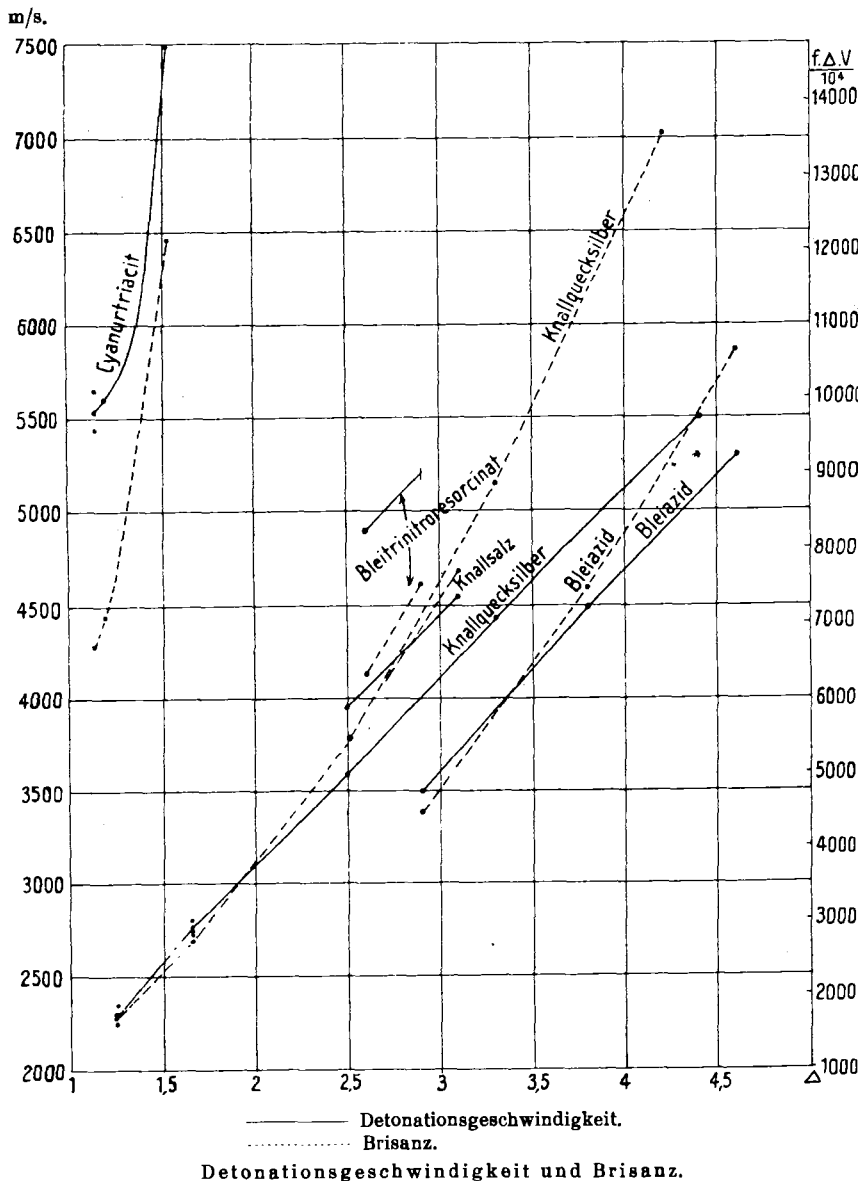


Tabelle 6.  
Maximale Detonationsgeschwindigkeit.

Sprengstoff	Kubische Höchstichte	Detonations- geschwindig- keit
Cyanurtriazid . . . . .	1,54	7500 m/sec.
Bleiazid . . . . .	4,60	5300 "
Knallquecksilber . . . . .	4,20	5400 "
Bleitrinitroresorcinat . . . . .	2,90	5200 "

Der Wert für Knallquecksilber erreicht nicht denjenigen der von dem einen von uns früher als Höchstwert geschätzt wurde, 6500 m/sec., er ist aber auch auffallend niedrig, wenn man den Umstand in Betracht zieht, daß die österreichische gesponnene Knallquecksilberzündschnur, die eine Mischung aus 80 % Knallquecksilber und 20 % Paraffin enthält, und einen inneren Durchmesser von nur 2 mm besitzt, eine Detonationsgeschwindigkeit von 5200 m/sec. hat. Es ist dieser Wert das Mittel aus

Diagramm 4.



zwei zu ganz verschiedenen Zeiten (1914 und 1919) mit verschiedenen Lieferungen der Zündschnur erhaltenen Werten (5150 und 5230 m/sec.). Diese hohe Geschwindigkeit beruht offenbar auf physikalischen Ursachen, zu deren Aufklärung bereits Versuche eingeleitet sind.

Eine Zusammenstellung der sprengtechnischen und

physikalisch-chemischen Konstanten der verschiedenen Stoffe findet sich in Tabelle 7 und im Diagramm 4.

### 7. Energie (Sprengwirkung im Bleizylinder).

In Tabelle 7 sind auch die aus den Konstanten errechneten Werte der spezifischen Energie eingetragen. Diese beträgt für

Cyanurtriazid . . . . .	10 530 kg/l
Bleitrinitroresorcinat . . . . .	5 000 "
Knallquecksilber . . . . .	5 640 "
Knallquecksilber-Kaliumchlorat 90 : 10 . . . . .	5 250 "
Bleiazid . . . . .	4 380 "

Zur Kontrolle darüber, ob diese Werte den Tatsachen entsprechen, sind mit den unvermischten Stoffen Sprengungen in kleinen Bleizylindern (für Sprengkapseln) vorgenommen worden. Es wurden zu diesem Zweck je 2 g der Stoffe in Sprengkapselhülsen eingepreßt und nach Einführen in den Bleizylinder gesprengt. Die Ergebnisse dieser Versuche (s. Tabelle 8) entsprechen im großen und ganzen den berechneten Werten der spezifischen Energie, die gefundenen Zahlen gehen aber nicht ganz parallel mit den berechneten. Es rührt dies daher, daß die Berechnung wegen der Unkenntnis des Kovolumens unsicher, und zwar um so unsicherer ist, je höher die Dichte des fraglichen Sprengstoffs ist. Beim Knallquecksilber-Chloratsatz kommt hinzu, daß die spezifische Wärme für Chlorkalium wegen dessen unbekannten Verdampfungsgrades nicht genau anzugeben ist. Die spezifische Energie müßte in Wirklichkeit auch höher sein, als die des reinen Knallquecksilbers. Zweifellos würden sich bei Berücksichtigung des Kovolumens auch für Knallquecksilber und Bleiazid höhere Werte der spezifischen Energie ergeben. Auf der andern Seite ist der gemessene Wert von 131 cem beim Cyanurtriazid zu hoch, und zwar deshalb, weil hier der Bleizylinder stark überladen war, so daß der Boden abgesprengt und die Mündung des Bleizylinderbohrlochs stark erweitert wurde. Aus Stoffmangel war es zunächst nicht möglich, die Versuche mit kleineren Mengen zu wiederholen.

### 8. Maximale Arbeitsleistung (Brisanz).

Mit den gefundenen Werten der Detonationsgeschwindigkeit und spezifischen Energie errechnen sich (s. Tabelle 7) unter Zuhilfenahme der kubischen Dichte als Maßstab für die Initialwirkung Brisanzzahlen, die bei den für die Sprengkapselfüllung in Frage kommenden kubischen Dichten zeigen, daß das Cyanurtriazid das Knallquecksilber und das Bleiazid nicht unerheblich übertrifft. Allerdings ist infolge der großen für diese beiden Sprengstoffe möglichen Maximaldichten der theoretische Brisanzhöchstwert der drei Stoffe

nicht allzusehr verschieden, und sogar beim Knallquecksilber am größten, doch kommen die Höchstwerte wegen der schwierigen Zündbarkeit bei den hohen kubischen Dichten praktisch nicht in Betracht.

Als Ergebnis dieser Berechnung läßt sich somit feststellen, daß das Cyanurtriazid bei der praktisch zulässigen

Tabelle 7.

Detonationsgeschwindigkeit, Brisanzwert und physikalische Konstanten.

Sprengstoff	Detonationsgeschwindigkeit		Berechnet. Brisanzwert f. $\Delta$ V 10 <sup>4</sup>	Der Berechnung zugrunde gelegte Konstanten
	Kubische Dichte	V in m/sec.		
1. Cyanurtriazid	1,15	5650 5440	6715	Explosionswärme Q = 1140 Cal
		5545		Gasvolumen v <sub>0</sub> = 660 l
	1,20	(5600)*	7075**	Explosionstemperatur t = 3950°
	1,54	ca. (7500)	12165	Spez. Energie f = 10530 kg/l
2. Bleiazid	2,9	(3500)	4450	Q = 260 Cal
	3,8	4500 4500	7490	v <sub>0</sub> = 310 l
	4,6***	(5300)	10680	t = 3450° f = 4380 kg/l
3. Knallquecksilber	1,25	2250† 2350	1620	Q = 368 Cal
		2300		v <sub>0</sub> = 315 l
	1,66	2730 2750 2800	2585	t = 4450° f = 5640 kg/l
	2,5	(3600)	5075	
	3,3	4530 4430	8355	
	4,2††	(5400)	12790	
4. Knallsatz (10% Kaliumchlorat)	2,5	(3950)	5185	Q = 404 Cal
	3,1	4550	7405	v <sub>0</sub> = 300 l t = 4350° f = 5250 kg/l
5. Bleitritroresorcinat	2,6	4900	6370	Q = 370 Cal†††
	2,9	(5200)	7540	v <sub>0</sub> = 440 l t = 2730° f = 5000 kg/l

\*) Die in Klammern gesetzten Werte sind durch Kurvenextrapolation erhalten.

\*\*) Die für die Sprengkapselfüllung in Frage kommenden Werte sind fett gedruckt.

\*\*\*) Aus dem spezifischen Gewicht (4,8) abgeleitet, das bei Pressen feinkörniger Stoffe erfahrungsgemäß nicht erreicht wird.

†) Von Kling u. Florentin (Mém. poudr. salp. 17, 154 [1913/14]) angegebener Wert.

††) Aus dem spezifischen Gewicht (4,4) abgeleitet.

†††) Ritter v. Herz (D. R. P. 285 902 [1914]) gibt als Explosionswärme 411 Cal/kg, als Gasvolumen 429 l an, dabei ist Blei offenbar in festem Zustand angenommen.

Ladedichte des Knallquecksilber und noch viel mehr das Bleiazid an Wirksamkeit übertrifft.

### Zusammenfassung.

Vergleicht man die für die gebräuchlichen Initialsprengstoffe erhaltenen oder berechneten Höchstwerte der Brisanz mit denen anderer Sprengstoffe, so zeigt es sich, daß sie im Einklang mit der in der Einleitung gegebenen Theorie stehen. Man erhält nämlich bei der Höchstdichte folgende Reihenfolge:

Knallquecksilber-Kaliumchlora . . . . .	7 405	bei $\Delta$ = 2,9
Bleitritroresorcinat . . . . .	7 540	„ „ = 3,1
Trinitrotoluol . . . . .	8 610	„ „ = 1,59
Gelatinedynamit . . . . .	9 595	„ „ = 1,66
Bleiazid . . . . .	10 680	„ „ = 4,6
Pikrinsäure . . . . .	10 740	„ „ = 1,69
Tetranitromethylanilin . . . . .	11 490	„ „ = 1,63
Cyanurtriazid . . . . .	12 165	„ „ = 1,54
Knallquecksilber . . . . .	12 790	„ „ = 4,2
Nitroglycerin . . . . .	14 590	„ „ = 1,60

Tabelle 8.

Energieinhalt und Sprengwirkung von 2 g der in Kupferhülsen eingepreßten Stoffe (in Bleizylindern von 100 mm Höhe, 80 mm Durchmesser und 7 mm Bohrlochweite).

Sprengstoff	Kubische Dichte	Bohrloch-tiefe	Durchmesser der Bohrloch-mündung nach dem Sprengen	Gemessene Nettoauf-bauchung	Berechnete spezifische Energie	Bemer-kungen
	etwa	mm	mm	ccm	kg/l.	
1. Cyanurtriazid	1,2	43	21,3	131,3	10 530	Boden des Bleizylinders abgerissen
2. Bleiazid	2,0	26	9,5	25,6	4 380	
3. Knallquecksilber	1,7	31	10,0 10,0 10,5	38,1 28,7 32,0	5 640	
4. Knallsatz aus Sprengkapseln	1,8	30	9,5 10,5	40,0 37,8	5 250	
5. Bleitritroresorcinat	1,8	30	14,5 14,0	29,1 29,0	5000	

Damit ist der Nachweis erbracht, daß Knallquecksilber, Bleiazid und Cyanurtriazid zu den brisantesten Sprengstoffen gehören und somit ihre Wirkung als Initialsprengstoffe auf ihrer großen Arbeitsleistung beruht.

[A. 206.]

## Die notwendige Reform in der Patent- und Gebrauchsmuster-Rechtspflege.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz vorgetragen

von Patentanwalt Dr. PAUL LEWINO, Hamburg.

(Eingeg. 23./8. 1924.)

Bei der Wahl meines Themas war ich mir wohl bewußt, daß ich kaum etwas Neues zu bringen vermag. Wenn ich es trotzdem unternehme, über die Reform in der Patent- und Gebrauchsmusterrechtspflege zu sprechen, so geschieht dies ausschließlich aus dem Grunde, weil es sich hierbei um eine Frage von so außerordentlich großer Bedeutung handelt, daß keine Gelegenheit versäumt werden sollte, gerade diese nach Ansicht der meisten Techniker so wichtige und berechtigte Forderung öffentlich zur Erörterung zu bringen, damit die Aufmerksamkeit immer wieder darauf gelenkt wird, die sich bietenden Widerstände endlich überwunden werden, und das seit Jahrzehnten erkämpfte Ziel schließlich erreicht wird.

Jeder, der in die Lage kommt, sich mit Patent- oder Gebrauchsmusterprozessen vor Gericht zu befassen, muß immer wieder die Beobachtung machen, wie schwer es den Richtern fällt, den Streitstoff in technischer Beziehung richtig zu erfassen und den Tatbestand zu ermitteln. Hierin ist selbstverständlich das Reichsgericht nicht eingeschlossen. Bei der Patentkammer des Landgerichts I in Berlin und dem Patentsenat des Kammergerichts liegen die Verhältnisse freilich wesentlich günstiger, weil diese über langjährige und vielseitige Erfahrungen auf dem Spezialgebiet verfügen und dasselbe mit Lust und Liebe zur Sache pflegen. Diese Gerichte stehen aber in ihrer Art einzig im Reiche da. Selbst wenn Patentsachen den zuständigen Gerichten in Industriezentren und in großen Städten besonderen Kammern oder Senaten zugewiesen sind, so haben diese doch mit derartigen