

bilisatorlösung auf das Endergebnis ausübt. Über den Einfluß der Sensibilisierung auf die Allgemeinempfindlichkeit könnte durch Angabe von einigen Zahlen mit weniger Worten (s. auch Nachtrag) mehr gesagt werden. Wegen Sensibilisierung für Ultraviolett und für Röntgenstrahlen hätte wohl auf Teil 1 des selben Bandes verwiesen werden können. Überhaupt macht die große Zahl der Mitarbeiter dieser neuen Auflage ein häufiges Zitieren anderer Stellen desselben Werkes erforderlich und erschwert so eine zusammenfassende systematische Darstellung. Unter diesem Umstand leiden offenbar die Abschnitte 3 und 4 von M. Biltz: Farbensensitometrie und Lichtfilter. Auch sachlich bin ich mit einigen Ausführungen des Verfassers nicht einverstanden, doch verbietet der Raum, darauf näher einzugehen. Im 3. Abschnitt ist Leimbach, im 4. Hübl nicht zitiert. — Im letzten Abschnitt berichtet Lüppocra iner über eine Reihe neuer, sehr interessanter Arbeiten aus dem Gebiete der Desensibilisierung. Diese Referate sind m. E. zu ausführlich für ein Handbuch, um so mehr, als die Arbeiten z. T. schon in Abschnitt 1 desselben Bandes besprochen sind. Ebenfalls gehören wohl nicht in ein Handbuch die sehr temperamentvollen, für den Verfasser charakteristischen Ausführungen über den Wert von Arbeitshypothesen (S. 289) und über die Berechtigung von nichtquantitativen Untersuchungen. Jedem Chemiker ist ja der Name des genialen, aber durch und durch „qualitativen“ Chemikers Schönbein geläufig.

Diese kleinen Ausstellungen verringern natürlich nicht den großen Wert des Buches, das all den zahlreichen Fachgenossen, die irgendwie mit farbenempfindlichen Schichten zu tun haben, ein unentbehrlicher Ratgeber sein wird. R. Luther. [BB. 201.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Oberrhein, Ortsgruppe Darmstadt. Sitzung am 13. Januar 1933 im Großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Darmstadt. Etwa 90 Teilnehmer.

Prof. Dr. L. Wöhler, Darmstadt: „Eine neue Laboratoriumsmethode zur Brisanzbestimmung von Explosivstoffen.“

Brisanz ist die zermalmende Wirkung durch die Wellenfront einer Detonation im Raumdifferential während eines Zeitdifferentials, also eines Impulses, über eine gegebene Fläche in gegebener linearer Richtung. Das Ausmaß der Wellenfront wird aber durch den Einschluß stark beeinflußt. Genügende Initiierung und Sprengstoffmenge sind Voraussetzung, um die konstante Endbrisanz zu erreichen.

Die Brisanz eines Stoffes ist eine Funktion seiner Arbeitsdichte ($A \cdot \Delta$) mit besonderem Einfluß seiner Detonationsgeschwindigkeit V (Wöhler) oder — bei vereinfachter Annahme — gleich seiner Effektdichte $A \Delta V$ (Kast). Die vergleichsweise Berechnung von Brisanzen nach dieser oder anderen Formulierungen wird daher nur sinnvoll bei Sprengstoffen völlig ähnlichen Charakters, weil weder das Gleichgewicht an sich bei 4000 bis 5000° und einem Druck von 10 000 bis 100 000 kg/cm² bekannt, noch seine Einstellung in 10⁻⁸ s/cm anzunehmen ist, auch die Temperatur- und Covolumenberechnung und die des nicht flüchtigen Rückstands durchaus unsicher sind.

Gegen die praktische Brisanzmessung durch Stauchung von Blei- (Heß) oder Cu-Zylindern (Noble-Sarrenu-Kast) ist einzurüsten, daß gerade die brisant wirksame Wellenfront durch die zum Schutz der Messung notwendigen zwischenzuschaltenden Stahl- bzw. Bleiplatten abgebremst wird, die Messungen daher trotz Anwendung großer Menge nicht sehr differenzierbar sind. Vor allem aber wird, wenn die geprüften Stoffe nicht wieder sehr ähnlichen Charakters sind, die Reihenfolge ihrer Wirkung vom Material der Vorgabe abhängen, die Verschiedenheit einer Blei-, Kupfer-, Sand- oder Granaten-, Granit- oder Kohlenbrisanz aber den Brisanzbegriff als physikalische Konstante erschüttern.

Da Initialwirkung die der Brisanz ist (Wöhler), wird die Bestimmung beider gleichartig erfolgen können nach Art etwa der chemischen Analyse, Säure durch Base bis zur Indikatorwirkung abzusättigen, daß man der Initialbrisanz als brisanzhemmenden Widerstand bis zur Indikatorwirkung in Anlehnung

an die Praxis in gleichbleibender Höhe, aber veränderlichen Verhältnisses, ein Gemenge von Trinitroxylo (Trixyl) und Kochsalz entgegenschaltet, dessen Salzgehalt der Brisanz entspricht. Diese gleichsam chemische Abbremsung strebt wie die mechanische Stauchung mit steigender Menge asymptotisch einer Grenzwirkung der Endbrisanz zu (y_1). Die Entwicklung der Kurve dieser Anfangsbrisanz ist zu allermeist quadratisch, seltener auch logarithmisch (Guanidinchlorat) oder parabolisch (Kollodiumwolle), und ist charakteristisch für die Initialempfindlichkeit oder Handhabungssicherheit des Stoffes. Als Indikatorwirkung dient der zylindrische brisante Durchschlag einer definierten Bleiplatte, welche gleichbleibende Restwirkung — außer bei sehr schwacher Brisanz — auf das Ergebnis ohne Einfluß ist. Diese zunehmende Verdünnung des Trixyls bedingt sowohl steigende Verminderung seiner Arbeitsdichte, als auch seiner Detonationsgeschwindigkeit, diesen zwei einzigen Faktoren der Brisanz.

Bei einer zweiten analogen Methode zur Bestimmung einer besonderen Initialwirkung von Sprengkapseln, die durch Gegenschaltung eines mit wenig Paraffinöl äußerlich phlegmatisierten Trotyls oder Trixyls, wird im Gegensatz zur Verdünnungsmethode die Arbeitsdichte naturgemäß nur wenig, die Geschwindigkeit gar nicht vermindert, also auch nicht die Brisanz, und daher auch nur die Sprengkapselwirkung auf die Initialempfindlichkeit von Chedditen, Chloraten und ähnlichen nur äußerlich phlegmatisierten Gemischen, also nur eine Sonderwirkung der Sprengkapsel geniessen.

Bei der allgemeinen Bestimmung der Brisanz wird jedoch nicht wie bei der Initialprüfung die Sprengkapsel der Praxis gemäß in das Verdünnungsgemisch eines 15/17-mm-Cu-Rohres eingefügt, sondern zur Messung der Frontwirkung des Sprengstoffs im 7/9-Cu-Rohr auf das Trixyl-NaCl-Gemisch — stets 0,6 g — direkt mit 100 kg/cm² aufgepreßt, bei höheren Drucken aber in einer 8er Cu-Sprengkapselhülse ohne Boden mit dem Initiator eingepreßt und in das 7/9-Rohr eingesetzt, das Ganze aber auf einer 4-mm-Bleiplatte zur Detonation gebracht. Die Korngröße beider geschmolzenen Komponenten ist die zwischen den DINormsieben 13 und 20 Maschen/cm² = 13/20. Zwischen Flüssigkeiten — Nitroglycerin oder Nitroglycol — und dem Trixylgemisch wurde eine Bleifolie von 0,2 mm aufgebracht, der Initiator in der Flüssigkeit in einer Cu-Hülse mit konischen Boden fixiert zur Vermeidung einer Luftblase. Zur Prüfung ihrer Initialempfindlichkeit, d. h. der Menge benötigten Initialstoffs, wurde das Cu-Rohr für die Flüssigkeit direkt auf die Bleiplatte aufgelötet. Die Messung gibt für Brisanzen gemäß 1% NaCl noch deutlichen Unterschied zwischen etwa 30% und 90% NaCl, außerhalb dieser Grenzen werden die Brisanzunterschiede in % NaCl zu groß bzw. zu gering gemessen. Durch Varierung der Indikatorplatte und des Einschlusses aber wird die Angleichung sehr starker und geringer Brisanzen ermöglicht. Flüssigkeiten verlangen stärkeren Einschluß, um nicht elastisch auszuweichen, oder nur treibend statt brisant zu wirken, wie bei ungenügender Initiierung.

Mit 1 bis 2 g Sprengstoff wurden so alle bekannten Initialstoffe (Knallquecksilber, Bleiazid, Cyanurazid, Schwefelstickstoff) und brisanteren Sprengstoffe (Trotyl, Trixyl, Pikrinsäure, Kollodiumwolle, Niperyth, Dipentaerythrit, Nitroglycerin, Sprenggelatine und andere Gemische wie Chloratsprengstoffe) geprüft, der Einfluß von Aggregatzustand und Modifikation (Nitroglycerine) untersucht, von Alterung und Korngröße. Hierzu wurde gefunden, daß die auffällig schwere Initiierbarkeit (Phlegmatisierung) geschmolzen gewesenen Trotyls nur das langsam erkaltete betrifft, nicht das rasch erstarrte, also nur durch Mangel an innerer Oberfläche bedingt ist, ebenso auch bei der gealterten (luftarmen, durchsichtigen) Sprenggelatine. Der übliche Zusatz von 10% Chlorat zu Knallquecksilber wirkt brisanzerhöhend — also wohl durch größere Arbeitsdichte, weil die Geschwindigkeit unverändert bleibt —.

Die Ladedichte wirkt auf die Endbrisanz mit ihrem Quadrat, ebenso auf die Heßsche Stauchung. Da die Detonationsgeschwindigkeit mit der einfachen Dichte $V = K \Delta + C$ wächst, ergibt sich auch die Brisanz als $f(V^2)$, wenn $B = A \Delta V$. Wegen der Mängel der Stauchprobe ist ihr Verhältnis zu den Ergebnissen der neuen Brisanzmessungen nicht einfach linear, aber gleichsinnig. Beide Werte sind mengenunabhängig. Die letzteren Versuche wurden mit Pikrinsäure, Niperyth und

Methylaminperchlorat ausgeführt, das bezüglich Brisanz in der Mitte zwischen ersteren steht — im Einklang auch mit der Wirkung im Bleiblock —, und das auch sonst einen besonderen Hinweis verdient.

Es wurde ferner die Detonationsgeschwindigkeit vieler der untersuchten Stoffe nach einer neuen Laboratoriumsmethode (J. F. Roth) bestimmt, welche erlaubt, mit 2 bis 3 g Sprengstoff durch Abschirmung der Ionisationsströme mit einer Radio-Gitterröhre und unter Benutzung eines ballistischen Galvanometers als Zeitmeßinstrument eine Strecke von 1 bis 3 cm auf 1% genau zu messen. Bei ähnlicher Dichte wird die Geschwindigkeit der Sprengstoffe mit steigender Ladedichte einander gleich, z. B. Trotyl ähnlich Niperyth, das in der linearen Extrapolation darin sogar von Pikrinsäure übertroffen wird. Tetryl erfährt eine Hemmung bei hohen Drucken. Mit Paraffin phlegmatisiertes Knallquecksilber zeigt sogar ein wenig größere Geschwindigkeit als normales.

Die Initialzündstoffe haben weder große Energiedichte noch große Geschwindigkeit, also auch keine große Brisanz, wie auch die Methode zeigte. Sie gelangen aber durch direkte Zündung und schon mit geringen Mengen zur Endbrisanz, die imstande ist, die phlegmatischen, aber brisanteren Sprengstoffe zu solcher Anfangsbrisanz zu beschleunigen, daß sie durch weitere Selbstinitiierung die eigene Endbrisanz erreichen. Darauf ist die höhere Initialwirkung kombinierter Sprengkapseln begründet (Wöhler) mit Trotyl, Tetryl oder Niperyth als Hauptladung, durch den großen Einfluß der Dichte aber auf die Brisanz der große Erfolg hoher Ladedrücke (Eschbachs Briskakapseln), der jedoch wesentlich nur bis 1000 kg/cm² geht, weil die Dichte nur mit dem logarithmischen Druck wächst, wie gefunden wurde. Die Extrapolation des Preßdruckes auf das spez. Gewicht als Ladedichte ergibt für Knallquecksilber 15 000 kg, für Azid aber 75 000 kg als den Maximaldruck, oberhalb dessen das Gitter gesprengt wird, also Selbstexplosion stattfindet, woraus die größere Schlagempfindlichkeit des Knallquecksilbers sich ergibt als geringere Handhabungssicherheit. Knallquecksilber ist an sich brisanter als Bleiazid — außer bei sehr hohen Drucken —, hat aber geringe Anfangsbrisanz, die durch Spuren Bleiazid beträchtlich zu steigern ist, wird aber durch mehr als 700 kg/cm² bereits phlegmatisiert, Cyanurazid schon bei > 400 kg, so daß beide einer besonderen Initiierung durch Bleiazid bedürfen. Bleiazid verträgt mehr als 2000 kg/cm² ohne Nachteil. Auch dieses kann durch das an sich brisantere Cyanurazid — wenn auch nur wenig — noch in seiner Anfangsbrisanz gesteigert werden, ohne daß aber die Endbrisanz sich dadurch ändert. Hohe Anfangsbrisanz, geringe Druck- und Schlagempfindlichkeit und niedrige Darstellungskosten sind die Vorteile des Bleiazids vor Knallquecksilber, Cyanurazid und Schwefelstickstoff.

Empfindlichkeit und Brisanz der Explosivstoffe stehen etwa im Verhältnis wie Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie oder wie Stromstärke und Spannung. Bei jenen beiden freilich ist der innere Widerstand unbekannt, so daß nicht selten hohe Brisanz mit geringer Empfindlichkeit verknüpft sind und umgekehrt.

Die neuen Laboratoriumsmethoden sollen der Explosivstoffchemie an den Hochschulen neue Forschungsstätten gewinnen, da sie ohne nennenswerte Kosten und ohne Gefahr ganze Versuchsserien in Laboratorien, also ohne Schießplatz, schnell und genau auszuführen gestatten.

Bezirksverein Württemberg. Sitzung am Freitag, dem 20. Januar 1933, 20 Uhr, im Hörsaal des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart. Vorsitzender: Prof. Dr. E. Sauer. Teilnehmerzahl: 95.

Prof. Dr. Rüdiger, Hohenheim: „Kolloide Fällungsreaktionen im Gärungsgewerbe.“

Vortr. berichtet über die Klärung vergorener und gärender Flüssigkeiten durch kolloide Ausflockung. Ausgehend von Untersuchungen der in Betracht kommenden Klärmittel, insbesondere der Gelatinearten, wurde die Klärwirkung der letzteren an stabilen getrübten Systemen (Wein, Obstwein) eingehender untersucht und konnte hier nach dem Ladungssinn der beteiligten Komponenten hauptsächlich auf Entladungs-

vorgänge zwischen den entgegengesetzten geladenen Kolloidteilchen von Gerbstoffeiweißtrübungen und von Gelatine zurückgeführt werden. Gegenüber früheren Auffassungen über die Weinschönung ergab sich hieraus die Folgerung, daß bei dieser die übliche Mitverwendung von Tannin überflüssig ist, was sich, abgesehen von Einzelfällen, auch experimentell bestätigte. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten wurde ein neues Verfahren zur Wiederherstellung schleimiger Weine durch Ausflockung mit Agar-Agar gefunden. Durch Verfolgung des Einflusses der Aziditätsverhältnisse auf die Verschiebung der Klärungszone konnte ein abgerundetes Bild über die Gelatineklärung erhalten werden, nach welchem sich auch ähnliche Erklärungswisen für die Ausflockung in variablen Systemen, z. B. in gärender Bierwürze, ergeben. Noch nicht vollständig zu übersehen sind die Verhältnisse bei der Selbstklärung gärender gerbstoffreicher Birnensaft und bei der sog. Scheidnostklärung, bei denen neben einer Gerbstoff-Eiweiß-Ausflockung eine Reaktion von Gerbstoff mit Pektin vorliegt. Auch hier ergibt sich aber keine Veranlassung zur Annahme einer vorleitenden Wirkung von Tannin bei derartigen Vorgängen, da nach Griebel Gallusgerbstoffe mit Pektin nicht reagieren. Weitere Erfahrungen lieferten Arbeiten über die Klärung unvergorener Obstsaft, bei welcher die meist sehr gute Wirkung von Gelatine ebenfalls auf Entladungsvorgängen beruhen dürfte. Die hier gleichfalls zu beobachtende ausflockende Wirkung von Agar-Agar kann, da dessen Ladung mit der der Trübung gleichsinnig ist, nur auf verschiedenes Wasserbindungsvermögen der beteiligten Kolloide (Agar und Pektin) und hierdurch verursachte Entquellungsvorgänge zurückgeführt werden, bei welchen die Trübung mechanisch mit niedrigeren wird. Auch die obenerwähnte Entschleimung zäher Weine, deren Ladungssinn nicht einheitlich ist, durch Agar-Agar dürfte hauptsächlich auf solchen Ursachen beruhen. —

Diskussion: Schrempf, Sieber, Sauer. — Nachsitzung im Schloßgartenhotel.

CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

29. Sitzung am 3. Februar, 18.30 bis 19.45 Uhr, im chemischen Institut der Deutschen Universität. Vorsitzender: Prof. Starkenstein. 115 Teilnehmer. —

Prof. Dr. A. Stock, Karlsruhe: „Die Chemie des Bors.“ Vortr. berichtet über seine und seiner Mitarbeiter über zwei Jahrzehnte sich erstreckenden Arbeiten auf dem Gebiet der Silicium- und Borchemie. Er schildert das bei dieser Gelegenheit ausgearbeitete, allgemeiner Anwendung fähige Hochvakuumverfahren zur Untersuchung kleiner Mengen luft-, wasser- und fettempfindlicher Substanzen und bespricht die strukturtheoretischen Folgerungen, die aus den experimentellen Ergebnissen abzuleiten sind.

Chemische Gesellschaft an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

6. Sitzung, 27. Januar 1933. Teilnehmerzahl: etwa 120.

Privatdozent Dr. J. Holluta, Brünn: „Heterogene Katalyse und Adsorption, Kritische Betrachtungen zum Problem der heterogenen Katalyse.“

Ausgehend von den neuesten Untersuchungen deutscher und amerikanischer Forscher, würdigte Vortr. die Theorie der „aktiven Zentren“ in ihrer Bedeutung für die Aufklärung der Wirkungsweise heterogener Katalysatoren. Unter Berücksichtigung eigener, bisher unveröffentlichter Versuche kam Vortr. zu dem Ergebnis, daß wohl in zahlreichen Einzelfällen die ungleichmäßige Wirksamkeit der Katalysatoroberfläche auf geringste Beimengungen zurückzuführen ist, daß aber doch zweifellos das Vorhandensein aktiver Stellen an zahlreichen Katalysatoren durch Untersuchungen über den Kristallbau und seine Fehler nachgewiesen erscheint und zur Erklärung der besonderen Wirksamkeit einzelner Teile von Katalysatoroberflächen herangezogen werden darf.

Diskussion: Lissner, Lang, Lohr, Königer, Margosches, Haas, Subak und Vortr.