

Neues zur Schlagempfindlichkeit der Explosivstoffe.

Von Prof. Dr. LOTHAR WÖHLER und Dr.-Ing. O. WENZELBERG¹⁾.
Chemisches Institut der Techn. Hochschule Darmstadt.

(Eing. 24. Dezember 1932.)

Transport- und Handhabungssicherheit der Sprengstoffe verlangen Verbesserung ihrer bisherigen Prüfung gegen Schlag — und besonders bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse —, also der Fallhammermethode²⁾. Daraus ergibt sich dann eine bessere Erkenntnis des Zusammenhangs von Empfindlichkeit und physikalischem Zustand einerseits, ebenso der chemischen Konstitution oder allgemein der Brisanz andererseits.

Es wurden je 0,02 g Substanz in Messinghütchen (M 88; 0,60) in der Mitte des leicht auswechselbaren Schlagblocks aus Silberstahl verwendet, der gleichmäßig gehärtet war. Mit 1000 kg/cm² wurde der Stoff in das Hütchen gepreßt, nachdem er mit einem Stanniolblättchen von 0,01 mm Dicke bedeckt war.

Als Fallhammer diente der übliche nach den Angaben von F. Lenze. Jedoch wurde der Rücksprung des elastischen Fallgewichts infolge Elastizität dadurch berücksichtigt, daß nach angefügter Abbildung mit dem Fallbären ein federnder Schreibstift kombiniert wurde, welcher beim Aufschlag herausschnellt und auf Karton die Höhe des Rücksprungs anzeichnet, die dann von der Fallhöhe abgezogen wird³⁾, natürlich nicht im Falle

Beispiele.

Proben-Nr.	Deton. +, keine Deton.	Ges. Höhe in cm	Rücksprung in cm	Differenz	Fallhöhe in cm	Grenzfällhöhe in cm	Schlagarbeit in mkg/cm ²
1	—				1,6	20,4	
2	+						
3	—				1,7	20,3	
4	—				1,5	20,5	
5	+				22	1,5	
6	+						5,77

Fallgewicht: 2000 g; Oberfläche des Schlagstempels: 7,0686 cm².

Trixyl (Trinitro-m-Xylo) (1, 3—2, 4, 6).

Bis 21 cm Höhe keine Detonation.

1	—		1,6	20,4			
2	+						
3	—						
4	—						
5	+						
6	+						

Trinitrotoluol (1—2, 4, 6).

1	—		4	40			
2	+						
3	—	44	4,2	39,8	40		
4	+						
5	—						
6	—						
1	+						
2	—						
3	—	46	5	41	41		
4	+						
5	+						
6	+						

Trinitrobenzol (1, 3, 5).

1	+						
2	—						
3	—		46				
4	+						
5	—						
6	—						
1	+						
2	+						
3	+		47				
4	—						
5	—						
6	—						

¹⁾ Einzelheiten s. in der Diss. Wenzelberg, Darmstadt, 1930.²⁾ Von den Versuchen mit dem Fallpendel wird weiter unten berichtet. Es zeigt grundsätzlich die gleichen Schlagarbeiten.

der Explosionen. Je sechs Versuche wurden nämlich bei jeder Fallhöhe ausgeführt, von kleineren zu größeren Fallhöhen steigend. Die Höhe mit 50% Explosionen war maßgebend, evtl. wurde das Mittel zweier Höhen genommen.

Die Oberflächengröße der Schlagstempel aus dem gleichen Silberstahl (Abb. 1) und das Fallgewicht — 750 g bis 10 kg — wurden variiert. Das Ergebnis wurde rationell als Schlagarbeit

M 1:1

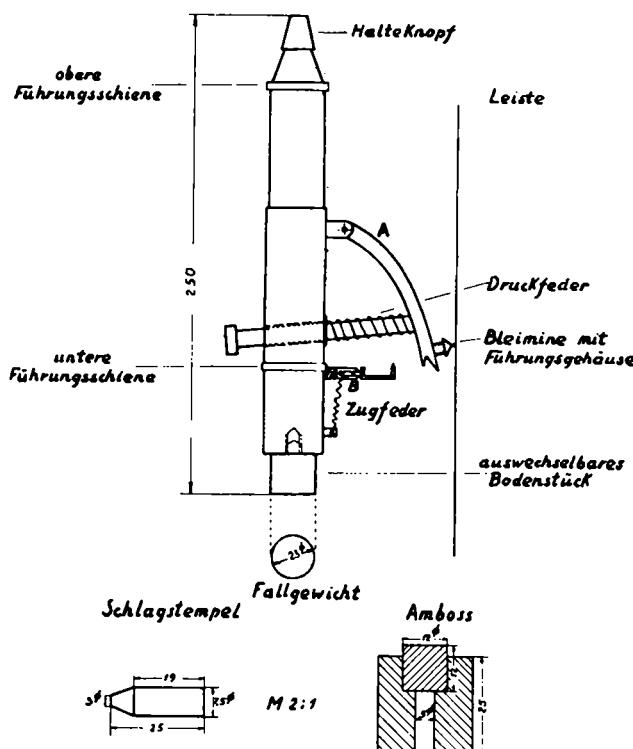


Abb. 1.

in mkg/cm² ausgerechnet, wie das erstmals L. Wöhler und Martin⁴⁾ vorgeschlagen haben.

Die stets gleicherweise gehärteten Stempel hatten eine Schlagfläche von 1,5, 2, 2,5 und 3 mm Durchmesser. Die Veränderung ihrer Gesamtlänge von 53 auf 25 mm ist einflußlos auf die Schlagarbeit pro Flächeneinheit. Stempel sowie Amboßblöckchen wurden bei der geringsten Verletzung erneuert.

Geprüft wurde dies alles zunächst an Knallquecksilber und Bleiazid. Bei wachsender Oberfläche des Schlagstempels nimmt natürlich die Fallhöhe zu, aber nur bei den kleinen Durchmessern der Schlagfläche wird der Fehler von etwa 10% überschritten, die notwendige Schlagarbeit geringer. Auch darf bei unempfindlichen Stoffen die Oberfläche des Stempels nicht kleiner als 7,0686 mm² mit 3 mm Durchmesser gewählt werden, weil sonst der Stempel nach Art einer Nadelwirkung dem Stoff unverändert auszuweichen erlaubt. Diese Oberfläche wurde, wo nicht anders vermerkt, als normal verwendet. Auch die Form des Stempels — zylindrisch oder konisch — ist ohne wesentlichen Einfluß, ebenso die Größe des Fallgewichts, ob 750 g, 1 kg oder 2 kg. Dicke und Material der Schutzfolie zeigten sich ebenfalls als belanglos, soweit Zinn und Kupfer von je 0,01 mm Dicke dieselbe Schlagarbeit erforderte, als wenn sie fehlten. Aluminiumfolie darf bei Knallquecksilber

³⁾ Cranz, Ballistik III, 208, 218 [1926], hat das Verfahren schon für die Eichung der Stauchung von Kupferzylindern (für den Crusher) unter dem Fallhammer verwendet.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 30, 33 [1917].

wegen der fast augenblicklichen reduzierenden Einwirkung nicht verwendet werden.

Bezüglich des Einflusses der Schichthöhe auf die Schlagempfindlichkeit wurden schon von L. Wöhler u. Martin⁵) an den Aziden Versuche angestellt, welche zeigten, daß auch die Azide zumeist mit steigender Schichthöhe unempfindlicher werden, manche aber auch empfindlicher, wie das Silberazid, während das Cadmium-, Mercuro- und Bleiazid fast unabhängig davon sind. Bei einigen zeigt sich ein Minimum in der Unempfindlichkeit bei mittleren Mengen, wie bei Barium- und Calciumazid. Die den einzelnen Stoffen spezifischen Größen der Härte, Elastizität, Struktur, Kristallbau und dgl. sind daher bei den empfindlichen Stoffen zweifellos von Einfluß auf die Schlagempfindlichkeit, wie etwa bei schwerlöslichen Stoffen — wie Bariumsulfat und Quecksilberoxyd — der Einfluß selbst der geringen Oberflächenenergie auf die Löslichkeit schon merklich wird. Diese Versuche an den Aziden wurden allerdings mit dem Fallpendel⁶) ausgeführt, dessen Fallgewicht auf einem Kreisbogen sich bewegt, dessen Achse aber dabei spitzengelagert ist. Es wurde nun von uns dazu festgestellt, daß die mit dem Pendel erhaltenen Schlagarbeiten mit denjenigen des Fallhammers übereinstimmen, soweit nicht bei Stempeln mit größerer Fläche als 7 mm² die dadurch bedingte Erhöhung von Fallgewicht oder -höhe die Reibung der Achsenlagerung unzulässig erhöhen. Das bequeme und transportable Fallpendel ist daher nach seiner Konstruktion auch nur für Initialstoffe und andere hochempfindliche Explosivstoffe, für die es konstruiert wurde, brauchbar. Die mit der Schichthöhe (Menge) wachsende Empfindlichkeit bei Silberazid — viel weniger bei Bleiazid — zeigte sich daher auch bei den Versuchen mit dem gewöhnlichen Fallhammer. Die Zahlenergebnisse hierüber und über die oben genannten Einflüsse auf die Schlagempfindlichkeit finden sich tabellarisch in der Dissertation von O. Wenzelberg, Darmstadt 1930.

Ein Einfluß der Kristallgröße auf die Schlagempfindlichkeit zeigte sich unter dem Fallhammer nicht zwischen Bleiazidkristallen, die zwischen den Dinormsieben 20/40 anfielen⁷) und solchen zwischen den Dinormsieben 80/100, ebensowenig zwischen Knallquecksilberkristallen von 0,015 mm und solchen von 0,117 mm Länge⁸). Je 0,02 g wurden hierbei ungepreßt angewendet, um die Kristalle nicht zu zertrümmern. Ein solcher Einfluß war aber auch nicht festzustellen zwischen abgesiebten Kristallen 13/20 und solchen 80/100 sowohl bei Trotyl, wie bei Pikrinsäure oder Trinitroresorcin, Trinitrochlorbenzol oder α -Dinitrophenol. Die geringen Unterschiede der Empfindlichkeit liegen in diesem Sinne bald zugunsten der kleineren, bald der größeren Kristalle.

Um zu zeigen, daß die notwendige Schlagarbeit pro Flächeneinheit von der Größe der Fallgewichte unabhängig ist, wurde sie mit den Gewichten 750, 1000, 2000, 5000 und 10 000 g bestimmt (Tab. 1).

⁵) Ztschr. angew. Chem. 30, 33 [1917].

⁶) L. Wöhler, Ztschr. angew. Chem. 24, 2093 [1911].

⁷) Die Kristalle gingen durch das Sieb 20×20 Maschen/cm² hindurch, blieben aber auf dem mit 40×40 Maschen/cm² liegen.

⁸) Darstellung siehe in der Diss. Wenzelberg.

⁹) F. H. = wirkliche Fallhöhe, da der Rücksprung abgezogen ist. ¹⁰) Sch. = Schlagarbeit in mkg/cm².

¹¹) = Tetranitropentaerythrit.

¹²) Die groben Teile sind durch Sieb 13 (13×13 Maschen pro cm²) entfernt worden.

Tabelle 1.

Explosivstoff	Fallgewicht									
	750 g		1000 g		2000 g		5000 g		10 000 g	
	F. H. ⁹)	Sch. ¹⁰)	F. H.	Sch.	F. H.	Sch.	F. H.	Sch.	F. H.	Sch.
Niperyth, ¹¹)										
Nädelchen . . .	69	7,82	48,8	6,90	26,7	7,55	10,8	7,64	5,7	8,06
Niperyth kr st. 13/20	58,7	6,22	49	6,93	25,2	7,13	10,2	7,21	5,1	7,21
Tetryl, technisches										
Produkt ¹²) . . .	62,6	6,64	49	6,93	25,1	7,10	10,5	7,42	5,3	7,49
Trotyl krist. 13/20 .	87,8	9,31	67,3	9,52	34,3	9,70	13,7	9,69	7,3	10,32
Trotyl geschm. 13/20	—	—	70,7	10,01	34,8	9,84	14	9,90	7,6	10,75
Tixyl krist. 13/20	49,6	5,16	36,4	5,15	20,4	5,77	9,8	6,95	5	7,07
Tixyl geschm. 13/20	48	5,09	36,1	5,10	19,6	5,54	9,8	6,93	4,7	6,65
Trinitromesitylen										
Nädelchen . . .	54,4	5,77	41,7	5,89	21,1	5,97	10,2	7,21	5,5	7,35
Trinitrobenzol,										
blättchenart.krist.	—	—	—	—	50	14,14	22	15,56	10,1	14,29

Die Schlagarbeit zeigt sich also im allgemeinen unabhängig vom Fallgewicht. Nur bei den relativ empfindlichen, aber nur wenig brisanten Stoffen Trinitroxylo (=*Trixylo*) und Trinitromesitylen besteht bei den größeren Gewichten eine gewisse Differenz dadurch, daß hier keine deutliche Detonation mit wahrnehmbarem Knall, sondern nur Verpuffung eintritt, welche bei der eigentlichen Minimal-Fallhöhe noch nicht scharf unterscheidbar wird vom Schlag des fallenden Gewichts.

Zwischen kristallisiertem und geschmolzenem Trotyl und Tixyl zeigt sich kein Unterschied in der Schlagempfindlichkeit, weil sie zu unempfindlich sind, als daß die relativ geringen physikalischen Einflüsse, wie Kristallspannungen, gegenüber dem der Konstitution in die Waage fallen könnten.

Weiter zeigt sich bei den konstitutionell ähnlichen und vergleichbaren vier Stoffen: Trinitrobenzol, -toluol, -xylo und -mesitylen, daß ihre Brisanz, berechnet als Effektdichte, auch gemessen durch *Heßsche Stauchwerte*, eine umgekehrte Reihenfolge zeigt wie die Schlagempfindlichkeit. Trinitrobenzol, der brisanteste Stoff, erfordert die größte Schlagarbeit, Trinitromesitylen, der wenigst brisante, die geringste Schlagarbeit, mit der für Tixyl annähernd gleich, während das brisantere Trotyl unempfindlicher ist als sie beide. Brisanz und Schlagempfindlichkeit verlaufen also nicht immer gleichsinnig — auch nicht bei sehr ähnlichen Stoffen —, so wenig wie freie Energie und Reaktionsgeschwindigkeit — besonders bei festen und flüssigen Systemen — grundsätzlich parallel zu gehen brauchen.

Der chemische Aufbau des Trinitrobenzols ist danach am stabilsten, deshalb am schwersten zu zertrümmern. Die CH_3 -Gruppe des Trotyls lockert gleichsam den Zusammenhang des Moleküls, weshalb die zur Zertrümmerung des Aufbaues nötige Energie geringer ist als bei Trinitrobenzol. Eine zweite CH_3 -Gruppe im Tixyl bewirkt eine weitere Lockerung im chemischen Aufbau, mithin eine noch geringere Schlagarbeit. Die dritte CH_3 -Gruppe des Mesitylens scheint diesen Effekt nicht weiter zu verstärken. Bei der Nitrierung des Benzols und seiner Homologen machen sich übrigens ähnliche Einflüsse geltend. Der stabile Benzolring läßt sich kaum zu Trinitrobenzol direkt nitrieren; die Herstellung geschieht über das Trotyl. Dagegen läßt sich das Toluol, das durch die Methylgruppe zu Umsetzungen befähigter ist, schon technisch zum Trotyl nitrieren. Das Mesitylen endlich mit seinen drei Methylgruppen läßt sich schon mit konzentrierter Salpetersäure leicht in Trinitromesitylen überführen.

Zur näheren Verfolgung dieser chemisch konstitutiven Einflüsse auf die Schlagempfindlichkeit wurde

an nitrierten Benzolen der Einfluß von Art und Zahl der Substituenten untersucht, wie — neben NO_2 und CH_3 — OH , NH_2 , OCH_3 , Cl , Br u. a.

Der sensibilisierende Einfluß der NO_2 -Gruppe durch die stark oxydierende Wirkung ihres Sauerstoffs auf Wasserstoff und Kohlenstoff zu besonders exothermen Verbindungen ist bekannt und einleuchtend. Daß diese Begründung der Sensibilisierung durch Energievermehrung aber durchaus nicht allgemein zutrifft, wurde schon gezeigt. Die Ergebnisse dieser Versuche mit 31 Di-, Tri- und Tetranitroprodukten finden sich in der folgenden Tabelle 2, zugleich mit den von uns bestimmten Schmelzpunkten, um die Reinheit der benutzten Stoffe darzutun. Das Fallgewicht war stets 2000 g schwer.

Tabelle 2.

Lfd. Nr.	Explosivstoff	Schmp. in °	Schlagarb. mkg/cm²
1	Dinitrobenzol (1, 3)	90	19,5
2	Dinitroxylol (4, 6-1, 3)	94	15
3	" (4, 6-1, 2)	77	14,2
4	Dinitrotoluol (1-2, 4)	71,5	20
5	" (1-2, 6)	59	18,8
6	Dinitromesitylen ¹³⁾ (2, 4-1, 3, 5)	86	13,8
7	α -Dinitrophenol (1-2, 4)	115	13,6
8	" (1-2, 6)	64	12,1
9	" (1-2, 5)	104	12,3
10	Dinitroresorcin (2, 4-1, 3)	145	10,3
11	Dinitrokresol, para, $(\text{CH}_3)_2, (\text{OH})_2, (\text{NO}_2)_3, 5$	81,5	17,6
12	Dinitrokresol, ortho, $(\text{CH}_3)_2, (\text{OH})_2, (\text{NO}_2)_3, 5$	86	16,4
13	Dinitroanisol (1, 3, 5)	105	12,7
14	" (1-2, 4)	88,5	13,4
15	Dinitroanilin (1-2, 4)	183	12,8
16	Chlordinitrobenzol (1-2, 4)	50	12
17	Dichlordinitrobenzol ¹⁴⁾ (4, 6-1, 3)	102	10,2
18	Bromdinitrobenzol (1-2, 4)	67	13,9
19	Dibromdinitrobenzol ¹⁵⁾ (1, 4-2, 3)	160	12,5
20	Tribromdinitrobenzol ¹⁶⁾ (2, 4, 6-1, 3)	192	7,7
21	Trinitrobenzol (1, 3, 5)	123	12,1
22	Trinitrotoluol (1-2, 4, 6)	80	11,4
23	Trinitroxylol (2, 4, 6-1, 3)	182	5,7
24	Trinitromesitylen ¹⁷⁾ (2, 4, 6-1, 3, 5)	235	5,9
25	Trinitrophenol (1-2, 4, 6)	122	8,2
26	Trinitroresorcin (2, 4, 6-1, 3)	175	4
27	Trinitrokresol (2, 4, 6-1, 3)	107	11,5
28	Trinitroanisol (1-2, 4, 6)	69	10,1
29	Trinitroanilin (1-2, 4, 6)	188	10,4
30	Chlortrinitrobenzol (2-1, 3, 5)	83	11,3
31	Tetranitroanilin ¹⁸⁾ (1-2, 3, 4, 6)	210-212 unter Ze- setzung	5,4

In der weiteren Tabelle 3 finden sich diese Stoffe mit der Zahl ihrer Substituenten, geordnet nach deren Art. Die Kurventafel zeigt die Beziehungen von Anzahl sowie Art der Gruppen und Schlagarbeit in graphischer Darstellung.

Hieraus ergibt sich eindeutig die wichtige Tatsache, daß mit zunehmender Zahl der Substituenten am Benzolkern die Schlagempfindlichkeit allgemein wächst. Sowohl beim Dinitro- wie beim Trinitrobenzol wächst sie mit der Zahl eingefügter CH_3 -Gruppen (a), ebenso eingefügter OH-Gruppen (b), desgleichen bei der Chlorierung (c) und Bromierung (d). Das Trinitroderivat ist stets empfindlicher als das Dinitroprodukt, sowohl vom Benzol, Toluol, Xylol und Mesitylen, vom Phenol, Resorcin und Chlorbenzol (e).

¹³⁾ LIEBIGS Ann. 278, 213 [1894].

¹⁴⁾ Ebenda 370, 302, Anmerkung 7 [1909].

¹⁵⁾ Amer. Chem. Journ. 28, 451.

¹⁶⁾ Ebenda 14, 335.

¹⁷⁾ LIEBIGS Ann. 141, 134 [1867].

¹⁸⁾ D. R. P. 243 079 [1910].

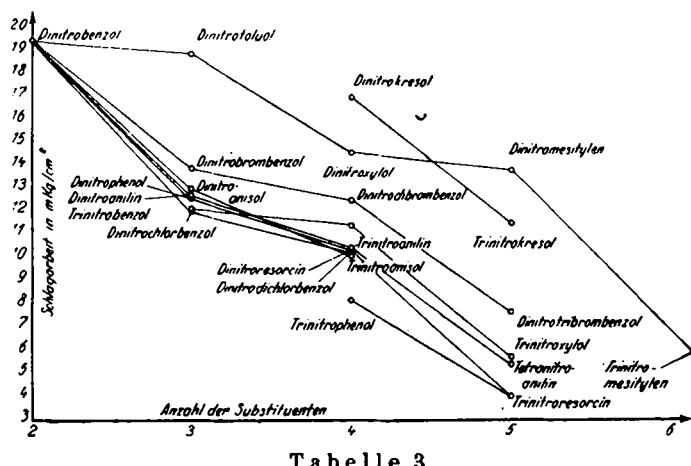


Tabelle 3.

Explosivstoff	Anzahl der Substituenten	Schlagarbeit in mkg/cm²
a) Verbindungen mit CH_3-Gruppen.		
Dinitrobenzol	2	19,5
Dinitrotoluol	3	18,9
Dinitroxylol	4	14,6
Dinitromesitylen	5	13,8
Trinitrobenzol	3	12,1
Trinitrotoluol	4	11,4
Trinitroxylol	5	5,7
Trinitromesitylen	6	5,9
b) Verbindungen mit OH-Gruppen.		
Dinitrobenzol	2	19,5
Dinitrophenol	3	12,7
Dinitroresorcin	4	10,3
Trinitrobenzol	3	12,1
Trinitrophenol	4	8,2
Trinitroresorcin	5	4
c) Verbindungen mit Cl-Gruppen.		
Dinitrobenzol	2	19,5
Chlordinitrobenzol	3	12
Dichlordinitrobenzol	4	10,2
Trinitrobenzol	3	12,1
Chlortrinitrobenzol	4	11,3
d) Verbindungen mit Br-Gruppen.		
Dinitrobenzol	2	19,5
Bromdinitrobenzol	3	13,9
Dibromdinitrobenzol	4	12,5
Tribromdinitrobenzol	5	7,7
e) Verbindungen mit NO_2-Gruppen.		
Dinitrobenzol	2	19,5
Trinitrobenzol	3	12,1
Dinitrotoluol	3	18,9
Trinitrotoluol	4	11,4
Dinitroxylol	4	14,6
Trinitroxylol	5	5,7
Dinitromesitylen	5	13,8
Trinitromesitylen	6	5,9
Dinitrophenol	3	12,7
Trinitrophenol	4	8,2
Dinitroresorcin	4	10,3
Trinitroresorcin	5	4
Chlordinitrobenzol	3	12
Chlortrinitrobenzol	4	11,3

Andererseits erfordert das Benzolderivat unabhängig von der Art der Substituenten bei gleicher Zahl annähernd dieselbe Schlagarbeit, die sich mit steigender Substituentenzahl vermindert (Tab. 4).

Die erste Methylgruppe beeinflußt wenig, die zweite stark, die dritte nur kaum noch. Die erste OH-Gruppe erniedrigt die Schlagarbeit aber stark — ähnlich wie die dritte NO_2 -Gruppe —, die zweite OH-Gruppe aber noch ähnlich stark. Die erste Cl-Gruppe erhöht die Empfind-

Tabelle 4.

Explosivstoff	Anzahl der Substituenten	Schlagarbeit in mkg/cm ²
Dinitrochlorbenzol	3	12
Dinitroanilin	3	12,6
Dinitrophenol	3	12,7
Dinitroanisol	3	13
Dinitrobrombenzol	3	13,9
Trinitrobenzol	3	12,1
Dinitrodichlorbenzol	4	10,2
Dinitroresorcin	4	10,3
Dinitrodibrombenzol	4	12,5
Trinitroanilin	4	10,4
Trinitrotoluol	4	11,4

lichkeit von Dinitrobenzol ähnlich wie die Nitrogruppe, das zweite Chlor noch stärker. Das erste und dritte Brom wirken gleich stark, das zweite weniger, ähnlich reagiert die NO_2 -, die NH_2 - und OCH_3 -Gruppe. Ersatz von Chlor durch Brom vermindert die Empfindlichkeit. Der Einfluß der CH_3 -Gruppe ist geringer als der anderer Gruppen, bei Dinitro- und Trinitrokresol im Vergleich zu -phenolen besonders deutlich. Eine quantitative Gesetzmäßigkeit über den Einfluß der Art der einzelnen Substituenten oder über den der Reihenfolge bei wiederholter Einführung eines und desselben Substituenten ist aber nicht zu erkennen.

Die Erhöhung der Schlagempfindlichkeit durch Substitution erscheint als Auflockerung des stabilen Benzolgerüsts, wie sie sich auch in der Verschiebung der Spektrallinien nach längeren Wellen zu äußert — auch im Raman-Effekt — bei Substitution des Benzols und seiner Homologen. Durch die Auflockerung wird die Zertrümmerung erleichtert. Erst die hierdurch entwickelte Energie aber des Explosionsvorgangs bietet nach seiner Steigerung zum Maximum durch Stärke und Endgeschwindigkeit ein Maß seiner Brisanz. Die freie Energie eines Explosivstoffs und die Geschwindigkeit ihrer Entwicklung — also die Arbeitsdichte wie auch die Effektdichte — bei seiner Detonation braucht keineswegs seine Schlagempfindlichkeit zu beeinflussen, weil diese zugleich noch abhängt vom Bau des Moleküls, also von der notwendigen Spaltarbeit und der Anfangsgeschwindigkeit, mit der die Spaltung sich vollzieht, und welche rückwirkend die Spaltarbeit wieder beeinflußt. So wird z. B. die Explosionswärme des Trinitrobenzols und Dinitrobenzols durch Methylierung zu Trinitrotoluol und -xylol bzw. Dinitroxylol geringer, die Schlagempfindlichkeit aber größer.

Die Brisanz hängt u. a. von der Sauerstoffbilanz ab, die durch sauerstofffreie Gruppen sich ungünstiger gestaltet. Brisanz wird aber durch große Ladedichte, Detonationsgeschwindigkeit und Arbeitsfähigkeit begünstigt, welch letztere von der Gasmenge und Explosionsstemperatur abhängt. Diese Temperatur aber erniedrigt sich durch energielos entwickelte Gase der Substituenten, so daß Brisanz und Empfindlichkeit durch Substitution entgegengesetzt beeinflußt werden können, während Nitrogruppen durch den energieerhöhenden Sauerstoffgehalt gleichsinnig wirken. Die Beziehungen dieser zwei Erscheinungen erinnern an die grundsätzliche Unbestimmtheit der allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeit durch die treibende Kraft, wie sie im Potential des Gleichgewichts zu Tage tritt. Auch hier kann bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit groß sein bei kleinem Potential und klein sein bei großem.

Den Einfluß der Stellung der Substituenten im Benzolring festzustellen, lag nahe. Ein wesentlicher

Unterschied war aber nicht auffindbar. Vielleicht, daß man gemäß der chemisch leichteren Beweglichkeit der o- und p-Substituenten eine um wenig größere Schlagempfindlichkeit im Vergleich zur m-Substitution erkennen kann, vielleicht auch, daß allgemein die Nachbarschaft vieler Substituenten einen gewissen lockernden und sensibilisierenden Einfluß ausübt (Tab. 5).

Tabelle 5.

Explosivstoff	Stellung der Substituenten	Schlagarbeit in mkg/cm ²
Dinitrotoluol	1, 2, 4	20
"	1, 2, 6	18,8
Dinitroxylol	4, 6-1, 3	15
"	4, 6-1, 2	14,2
α -Dinitrophenol	1, 2, 4	13,6
β -"	1, 2, 6	12,1
γ -"	1, 2, 5	12,3
Dinitrokresol, para, $(\text{CH}_3)_1$, $(\text{OH})_4$, $(\text{NO}_2)_3$, 5	17,6	
" ortho, $(\text{CH}_3)_1$, $(\text{OH})_2$, $(\text{NO}_2)_3$, 5	16,4	
Dinitroanisol	1, 3, 5	12,7
"	1, 2, 4	13,4
α -Trinitrotoluol	1-2, 4, 6	11,45
β -" ¹⁹⁾	1-2, 3, 4	10,04
γ -"	1-3, 4, 6	10,38

Die weiteren Versuche, analoge Feststellungen über den Einfluß von Art, Zahl und Stellung der Substituenten im Benzolring auf die Schlagempfindlichkeit der Stoffe an dem explosiven Diazoniumchlorid und seinen Brom- bzw. Nitrosubstitutionsprodukten zu machen, waren deshalb nicht ergebnisreich, weil das Tribromderivat schon zu empfindlich ist, um zahlenmäßig es untersuchen zu können. Einmal explodierte es schon beim Abnehmen von der Nutsche, auch beim Aufsetzen des Schlagstempels bereits. Das Dinitrodiazoniumchlorid aber ist noch unbekannt, da man nicht einmal das Dinitroanilinchlorid herstellen kann. Immerhin zeigte sich mit dem Fallpendel, daß auch das Diazoniumchlorid, das 0,94 mkg/cm² Schlagarbeit zur Detonation bedarf, als Monobrom- und Dibromderivat gleichmäßig 0,7 mkg/cm² benötigt, das Tribromderivat aber, wie beschrieben, noch wesentlich empfindlicher ist.

Zusammenfassung.

1. Die Fallhammermethode wurde durch bessere Güte und Definition des Materials von Stempel und Unterlage verbessert, der Rücksprung des Fallgewichts berücksichtigt, und so ein bis auf 10% genauer und vor allem reproduzierbarer Wert dieser physikalischen Eigenschaft von Explosivstoffen erhalten.

2. Fallgewicht und Oberflächengröße, sowie Länge und Form des Schlagstempels sind auf die Schlagarbeit/cm² ohne wesentlichen Einfluß. Fallpendel und -hammer ergeben den gleichen Wert.

3. Die Schlagempfindlichkeit der nitrierten Benzol-derivate wächst mit der Zahl der Substituenten des Benzols und der Homologen. Ihre Art und Stellung ist dabei ohne sehr wesentlichen Einfluß. Die Methylgruppe hat jedenfalls geringeren Einfluß als andere Gruppen. Auch durch mehrfache Bromierung des Diazoniumchlorids konnte dieser sensibilisierende Einfluß der Substitution bestätigt werden.

4. Zwischen der Schlagempfindlichkeit und der Brisanz bestehen so wenig grundsätzliche Beziehungen, wie etwa zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der freien Energie.

[A. 116.]

¹⁹⁾ Für die sichere Darstellung von β - und γ -Trinitrotoluol, die sonst leicht mißlingt, weil die Vorschrift der Literatur unvollkommen ist; vgl. Diss. Wenzelberg, Darmstadt 1930, S. 37.