können, wenn wir sie verbrauchen, d. h. nicht in gleicher Form. Deshalb muß man nicht vergessen, daß es für die besprochenen Stickstoffverbindungen im allgemeinen, namentlich für das Ammoniak, einen Kreislauf in der Natur gibt, der aus Harnstoff Ammoniak immer wieder entstehen läßt. Das Ammoniak ernährt die Pflanzen, welche wiederum zur Ernährung von Tieren und Menschen dienen.

Wenn die regelmäßigen Absonderungen der Tiere und der Menschen, sowie schließlich ihre Leichen, dem Boden wieder gegeben werden, so treten die Stickstoffverbindungen in den natürlichen Kreislauf ein und wird kein Ersatz aus anderer Quelle für die Vegetation erforderlich. Daß wir andere Quellen heranziehen, geschieht nur, weil mit der Ansammlung und Verteilung der regelmäßigen Absonderungen zu große Belästigung verbunden ist.

Wir übergeben diese Absonderungen in Masse den Flüssen und schließlich dem Meere, um nicht belästigt zu werden; es fragt sich aber, ob wir nicht schließlich doch genötigt werden, alles auf Rieselfeldern zu verwenden oder in andere Formen zu bringen, so daß es dem Pflanzenleben dienstbar wird und in den von der Natur vorgeschriebenen Kreislauf eintritt.

Nähere Besprechung verlangen nun die mit der Salpetersäure und Salpeter hergestellten

Explosivstoffe.

Die große Zahl derjenigen Stoffe, welche durch Erschütterung oder Erhitzung zu einer plötzlichen Zersetzung und Kraftäußerung gebracht werden, die sogenannten Explosivstoffe, zerfallen bei näherer Betrachtung in

1. Zündmittel,
2. Schießmittel,
3. Sprengstoffe.

Obwohl diese Einteilung für die eingehendere Besprechung festzuhalten ist, ist doch auch die Zusammengehörigkeit zu betonen. Im allgemeinen ergibt sich die Einteilung aus der Art der Benutzung; in besonderen Fällen dient aber auch ein Zündmittel zum Schießen und umgekehrt.

Wesentlich sind als Bestandteile der gebräuchlichen Explosivstoffe bis jetzt zu nennen: 1. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen in allen drei Gruppen; 2. Kaliumchlorat für einige Sprengstoffe und Zündmittel.

Wenn die Schwierigkeiten bei Beschaffung der Stickstoff-Sauer-

stoffverbindungen größer werden, würde natürlich Kaliumchlorat eine größere Bedeutung erlangen, als bisher der Fall ist.

Jetzt steht die Sache wie folgt.

A. Das allgemeine Zündmittel ist Knallquecksilber, eine Stickstoff-Sauerstoffverbindung, $HgC_2N_2O_2$. Es enthält meistens einen Zusatz von Kaliumchlorat.

B. Die Schießmittel sind hauptsächlich:

a) Schwarzpulver aus Kaliumnitrat, Schwefel und Kohle;

b) Zellulosenitrate, z. B. $C_6H_7O_2(NO_3)_3$;

C. die wichtigsten Sprengstoffe sind Propenylnitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$, und Pikrinsäure, $C_6H_3N_3O_7$.

Dann folgen Gemenge, welche Kaliumchlorat und Ammoniumnitrat enthalten.

In dem Gemenge sowohl wie in den chemischen Individuen ist Kohlenstoff als solcher oder in Form von Kohlenstoffverbindungen ein wesentlicher Gemengteil oder Bestandteil. Dadurch wird die Zusammengehörigkeit noch mehr zum Ausdruck gebracht.

Im ganzen braucht man anorganische und organische Stoffe; wir betreten also das Gebiet, auf welchem sich die Technologie bezüglich der allgemeinen Einteilung der Chemie nicht anschließen kann. Von unserem Standpunkte sind alle diese Verbindungen und Gemenge im Zusammenhange zu behandeln.

A. Zündmittel.

Eigenschaften des Hauptzündmittels. Das Knallquecksilber ist nach der Formel $HgC_2N_2O_2$ zusammengesetzt und stellt wahrscheinlich die Quecksilberverbindung des Karbyloxims, $C:N\cdot OH$, dar. Die Kohlenstoffatome sind nach dieser Auffassung in dem ungewöhnlichen Zustande, wie im Kohlenoxyd, d. h. ausnahmsweise zweiwertig.

Dies erklärt das auffallende Verhalten. Die Verbindung der Formel $\begin{matrix} C:N\cdot O \\ C:N\cdot O \end{matrix}\!\!>\!Hg$ kristallisiert mit einem Molekül Wasser in weißen oder grau gefärbten Prismen mit dem spezifischen Gewicht 4,42. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird sie von heißem Wasser aufgenommen und kristallinisch wieder abgeschieden.

In feuchtem Zustande kann sie ohne Gefahr gehandhabt werden, und beim Erhitzen auf 100° explodiert sie nicht, wenn keine Mutterlauge eingeschlossen ist. Die bei Chlornatrium hervorgehobene Erscheinung des Dekrepitierens, d. h. des Zerplatzens der Kristallgebilde infolge Ausdehnung eingeschlossener Mutterlauge, wird aber hier gefährlich. Sie kann schon bei 100° Explosionen herbeiführen. Diese Er-

scheinungen, d. h. Explosionen, treten leicht ein, wenn man die trockene Verbindung reibt, stößt oder entzündet. Dabei zerfällt das Ganze nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Knallquecksilber}}{HgC_2N_2O_2} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Quecksilber.}}{Hg}$$

An Stelle eines festen Körpers, der wenig Raum einnimmt, treten Gase und Dämpfe, die viel mehr Raum beanspruchen. Dadurch ist das Wesen einer „Explosion" bezeichnet, und daraus folgen die eintretenden Erscheinungen.

Diese Erscheinungen sind aber sehr verschieden je nach den Umständen, und zwar nicht bloß beim Knallquecksilber, sondern bei allen Zündmitteln, Schießmitteln und Sprengstoffen. Alle haben nur bei richtiger Art der Anwendung diese oder jene Wirkung.

Da man nun bestimmte Wirkung bei der Anwendung haben will, anderseits aber diese Stoffe im allgemeinen Verkehr möglichst ungefährlich zu machen sind, kommt auf die Umstände bei der Zersetzung viel an.

Für die Auffassung der ganzen Sache sind hiernach folgende Unterschiede wesentlich.

1. Bei den meisten Explosivstoffen tritt Verpuffung ein, wenn man sie im freien Raume auf die Temperatur des Zerfalls erhitzt. Wenn dabei viel brennbare Gase entstehen, tritt Feuerschein ein; bleibt viel feste Masse, so beobachtet man diese als Rauch. Knallquecksilber z. B. verpufft im freien Raume mit unbedeutender Feuererscheinung und wenig Rauch. Der Name wird durch diesen Vorgang noch nicht gerechtfertigt; ein Knall tritt erst ein, wenn die Substanz in mehr oder weniger abgeschlossenem Raume zur Zersetzung gebracht wird.

2. Dies kann schon durch Schlag oder Stoß, z. B. beim Auffallen eines Gewichts, geschehen: der Raum wird teilweise abgeschlossen, und die plötzlich entwickelten Gase entweichen mit Knall.

3. Schließt man den Raum vollständiger ab, so tritt neben dem Knall noch etwas hinzu, nämlich Wirkung der Gase auf die abschließenden Wände. Diese Wirkung ist dann eine verschiedene; darauf beruht die allgemeine und wichtige Benutzung.

Sind die Anordnungen so getroffen, daß sich der Stoß der entwickelten Gase gegen nachgebende Wände richtet oder Umhüllungen zerschlägt, welche den Stoß der Gase weitergeben, so tritt Zertrümmerung der Wände, d. h. Sprengwirkung ein.

Bringt man z. B. eine Sprengkapsel, d. h. ein mit Knallquecksilber beschicktes Hütchen aus dünnem Kupferblech, im Innern eines starken

Glaszylinders an und entzündet mit Hilfe einer Zündschnur, so wird der Zylinder völlig zertrümmert.

Dabei ist die Rolle der Zündschnur zu bemerken. Sie ist ein Zeitmesser. 1 m normaler Zündschnur brennt in 100 Sekunden ab. Man bemißt also bei stärkeren Wirkungen die Länge der Schnur so, daß die dabei beschäftigten Leute Zeit haben, sich zu entfernen.

Bei diesem Versuche erfolgt die Zertrümmerung des Zylinders im wesentlichen durch den Anprall der kleinen Stücke des feinen Kupferblechs, welches durch die Gase zerrissen wird.

Sind dagegen die Wände im allgemeinen so stark, daß sie halten, aber mit einer Öffnung versehen, so entweichen die Gase mit ihrem vollen Druck aus dieser Öffnung. Befindet sich dann vor dieser Öffnung ein beweglicher Gegenstand, so wird der letztere Teil, z. B. die vorgelegte Kugel, fortgeschleudert. In starken Metallrohren also kann man Knallquecksilber auch als Schießmittel benutzen. Daß dies jedoch nur in geringem Maße geschieht, ergibt sich bei „Anwendung".

Zunächst geht daraus die Abhängigkeit der Wirkung von den Umständen hervor. Bei allen Explosivstoffen ist dies der Fall und deshalb wesentlich.

Darstellung. Knallquecksilber wird hergestellt, indem man einen Teil Quecksilber in 15 Teilen Salpetersäure von 1,34 spezifischem Gewicht löst, die heiße Lösung auf 70° abkühlt und dann in zehn Teile Spiritus von 90% einfließen läßt. Gewöhnlich tritt die Reaktion von selbst ein; sonst muß auf dem Wasserbade erwärmt werden. Es entweichen dabei schädliche Gase: salpetrige Säure, Blausäure usw. Man hat also ganz besonders für Ableitung der Gase Sorge zu tragen.

Im übrigen scheidet sich das Fulminat (Salz der Knallsäure CNOH) kristallinisch ab und ist zu reinigen.

Das Ganze ist ein kleiner Betrieb, der nach den Regeln eines Laboratoriums geleitet wird.

Das Präparat ist grau und wird zuweilen weiß gemacht durch Kupferchlorür[1]).

Anwendung. Knallquecksilber dient als Zündmittel in verschiedener Weise. Man kann durch Schlag entzünden und die entstehende Flamme benutzen. Das ist der Fall bei allen Patronen, die mit Zündpille versehen sind. Das durch den Schlag des Drückers im

[1]) Vgl. A. Solonina, Zeitschrift f. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5, 41 (1910).

Gewehr entzündete Knallquecksilber überträgt die Flamme auf das Pulver.

In vielen Fällen ist aber das Umgekehrte zu erkennen, wie eben erwähnt. Man entzündet das Knallquecksilber durch eine Zündschnur und läßt den Schlag, welcher durch seine Explosion entsteht, auf einen anderen, nicht so leicht nachgebenden Explosivstoff wirken. Gerade die starken Sprengstoffe sind nicht leicht durch Flamme zu richtiger Wirkung zu bringen, sondern bedürfen einer „Initialwirkung". Diese Initialwirkung (von „initium", der Anfang), führt man meistens durch Knallquecksilber herbei, weil es mit diesem sehr leicht möglich ist. Es macht den Anfang durch seine Explosion, und die hervorgerufene Erschütterung genügt, um andere Stoffe dieser Gruppe zur Wirkung zu bringen. Natürlich kann der Anfang auch in anderer Weise gemacht werden (vgl. Benutzung des Schwarzpulvers).

Nebenbei dient Knallquecksilber auch als Schießmittel. Aus Pistolen und ganz kleinen Gewehren schießt man mit Hilfe von Knallquecksilber. Für größere Wirkungen dieser Art aber eignet sich das Mittel nicht. Erstens ist die Wirkung auf die Rohre zu heftig. Ferner sind die entstehenden Gase zu reich an Kohlenoxyd und führen Quecksilber mit.

$$\underset{\text{Knallquecksilber}}{HgC_2N_2O_2} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N_2}$$

Endlich ist der Preis zu hoch, weil Quecksilber selten ist und an dessen Stelle mit ähnlicher Wirkung nur Silber treten könnte.

Bei den Verwendungen kommt übrigens nicht nur Knallquecksilber zur Benutzung, sondern häufig sogenannter „Knallsatz". Dieser besteht z. B. aus:

127 Teilen Knallquecksilber,
529 „ chlorsaurem Kali,
72 „ Schwefel.

Besonders empfindlich werden diese Knallsätze, wenn außerdem noch Schwefelantimon (Sb_2S_3) zugesetzt wird, z. B. 144 Teile Schwefelantimon auf die obigen Mengen.

Das Vermischen dieses Gemenges geschieht durch Hin- und Herbewegen auf glatten Tüchern, und zwar während die Stoffe etwas feucht sind. Dann aber muß getrocknet und in die aus reinem Kupfer hergestellten Hütchen eingefüllt werden, wobei natürlich sehr vorsichtig zu verfahren ist. Diese Arbeit ist in großem Maßstabe ausgebildet, nicht allein für Zündhütchen, sondern für die Zündpillen der Geschützpatronen usw. mit Maschinen und mit Handbetrieb.

B. Schießmittel.

Bevor man Zündmittel dieser Art kannte, wurden die Schießmittel durch den Funken, der beim Schlagen von Stahl an Feueuerstein entsteht, zur Wirkung gebracht.

Das Schießpulver oder Schwarzpulver ist der am längsten im Gebrauch befindliche, in der einen oder anderen Weise entzündete Stoff dieser Art; wir bedienen uns seiner seit beinahe 600 Jahren und haben eine ungewöhnliche Summe von Erfahrungen darüber zur Hand. Dazu kommt, daß an die Schießmittel Anforderungen bei gewöhnlichem Gebrauche gestellt werden, die für Zündmittel und Sprengstoffe nicht solche Bedeutung haben.

Ein gutes Schießpulver muß nicht nur starke Treibkraft äußern, sondern die Gewehrläufe dabei unverändert lassen, weder in der Form verändern noch chemisch angreifen.

Deshalb kann man bei dem Schießpulver die Theorie der Wirkung mit Berücksichtigung aller Verhältnisse auseinandersetzen. Es empfiehlt sich also, diese Theorie mit den

Eigenschaften des Schwarzpulvers zu verbinden und voranzustellen. Das Schwarzpulver ist kein chemisches Individuum, aber auch kein Gemenge gewöhnlicher Art. Es besteht aus Körnern oder Stücken eines stark durch Pressung verdichteten Gemenges von

Schwefel, Salpeter und sogenannter Kohle.

Diese „Kohle" enthält etwa 80 % Kohlenstoff, neben Wasserstoff und Sauerstoff. Die Menge des Kohlenstoffes dieser Kohle, welche aus Holz erhalten wird, macht so viel aus, daß man folgendes Verhältnis der wesentlichen Bestandteile des Schwarzpulvers hat:

7 Schwefel + 16 Kalisalpeter + 21 Kohle.

Die damit aufgestellte Gleichung gibt nur ein ungefähres Bild von dem Vorgange, weil Kohle noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Das Bild ist aber insofern wesentlich, als es die beiden Gruppen der entstehenden Stoffe erkennen läßt: erstens die Gase, welche Raum einnehmen, und zweitens die festen Stoffe, welche Rauch bilden. Man hat

$$\underset{\text{Schwefel}}{7\,S} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{16\,KNO_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{21\,C} = \underset{\text{Stickstoff}}{8\,N_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{13\,CO_2} +$$

$$\underset{\text{Kohlenoxyd}}{3\,CO} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{5\,K_2CO_3} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kaliumtrisulfid.}}{2\,K_2S_3}$$

Es bildet sich demnach erstens bei der Verbrennung des Schwarzpulvers viel Rückstand, d. h. es gibt starken Rauch. Die unvollständige Verbrennung bedeutet zweitens einen im ganzen mäßigen, berechenbaren Vorgang. Deshalb war die allgemeine Benutzung des Schieß-

pulvers in Metallrohren von Anfang an ungefährlich, auch die schnelle Wiederholung möglich.

Die wesentlichen Merkmale des gehärteten, gekörnten Gemenges, welches allgemein gebraucht wird, sind: das spezifische Gewicht ist meistens so groß, daß das Pulver im Wasser untersinkt. Die Farbe ist schiefergrau, nicht etwa schwarz. Schwarze Farbe bedeutet entweder Feuchtigkeit oder zuviel Kohlenstoff.

Erst nach geraumer Zeit wird das Pulver von Wasser angegriffen, so daß Salpeter in Lösung geht. Auch mechanisch bietet es einigen Widerstand. Die Körner knirschen beim Drücken und färben nicht ab trotz des Kohlenstoffgehaltes.

Von den Atmosphärilien wird das Pulver nicht verändert, abgesehen davon, daß es etwas Feuchtigkeit aufnimmt. Dieses darf nur wenig sein und muß durch Trocknen wieder entfernt werden, wenn die Wirkung gleichbleiben soll. Bereits bei 5 % Wasseraufnahme ist durch Trocknen keine völlige Wiederherstellung zu bewirken, weil dann Salpeter allmählich auswittert.

Erhitzen auf niedere Temperatur ist ohne Einfluß auf Schwarzpulver. Auch durch brennende Gase wird die Entzündung nicht sofort herbeigeführt. Dagegen ist sie durch glühende Körper (Lunte) leicht zu bewirken.

Sie tritt bei 300° ein und gibt starken Rauch. Gegen Stoß und Schlag ist das Schwarzpulver wenig empfindlich, wenn man mit Knallquecksilber und mit gewissen Sprengstoffen vergleicht. Natürlich tritt Entzündung durch Stoß oder Schlag ein, wenn die erforderliche Temperatur erreicht ist, namentlich bei dünner Schicht, also bei großer Fallhöhe und genügend schwerem Gewicht, mit anderen Worten, wenn durch den Stoß eine Temperatur von 300° erzielt wird.

Im ganzen aber sind Knallquecksilber und Schwarzpulver als Anfang und Ende derjenigen Reihe anzusehen, welche alle in Betracht kommenden Stoffe nach dem Grade der Empfindlichkeit gegen Stoß umfaßt.

Was die so oder so eingeleitete Verbrennung betrifft, so ist dabei dreierlei von Bedeutung:

1. die eintretende Gasbildung,
2. die Erhitzung der Gase,
3. die Zeitdauer des Vorganges.

1. Die Menge der bei Verbrennung des Pulvers entstehenden Gase ergibt sich aus der Gleichung. 1 g Pulver von etwa 1 ccm Volumen bildet danach ungefähr 0,43 g Gase und 0,57 g Rückstand.

Das Volumen entwickelter Gase beträgt im Durchschnitt 280 ccm

bei 0° und 760 mm Druck. Man hat also eine Ausdehnung von 1 auf 280, alles auf gleiche Temperatur bezogen, obwohl nicht die Hälfte der Masse in Gase übergeht.

Der Rückstand, welcher als feinverteilte Masse von den Gasen getragen wird und die Erscheinung des Rauches gibt, hat auf dieses Raumverhältnis keinen wesentlichen Einfluß.

2. Die Explosionstemperatur ist 1800—2200°. Infolgedessen wird natürlich die Ausdehnung eine bedeutend größere, so daß man beim Schießen mit Schwarzpulver im allgemeinen mit einem Gasdruck von 3500 Atmosphären in den Gewehren rechnet. Dieser Druck ist es, welcher das Geschoß treibt, und welchen die Gewehre auszuhalten haben.

3. Die Zeitdauer ist dabei sehr wesentlich. Da man bleierne Geschosse neben das Pulver legt, so muß man sich fragen: Wie lange wirkt denn eine Temperatur von etwa 2000°? Dieselbe Frage ist bezüglich des Gasdrucks wesentlich für die Gewehrläufe und Geschützrohre, in denen man den Vorgang bewirkt. Denn dieser Gasdruck ist ja das 40fache von dem der flüssigen Kohlensäure bei mittlerer Temperatur.

Nun! Das Schießpulver verbrennt so schnell, daß nicht einmal Papier, welches als Unterlage dient, entzündet wird, auch die Patronenhülse unbeschädigt bleibt. Die Zeitdauer berechnet sich für 1 kg Schießpulver auf etwa $^1/_{50}$ Sekunde. Daran liegt es, daß die hohe Temperatur der Verbrennung keine Wirkung auf die Gewehre ausübt. Man kann sich leicht überzeugen, daß der Zeitunterschied bei all diesen Dingen wesentlich ist.

Mit einem brennenden Zündholz kann man den Zündkopf eines anderen wiederholt bestreichen, ohne ihn zu entzünden. Die Entzündung tritt aber ein, wenn man die Flamme eine gewisse Zeit hindurch wirken läßt.

Ebenso steht es mit solchen Gemengen; man findet, daß ganz ähnliche Gemenge, wenn sie langsamer abbrennen, die Metalle nicht allein angreifen, sondern zum Schmelzen bringen.

Das sehr ähnliche Gemenge, welches als sogenannter „Schnellfluß“ mit ganz anderer Wirkung benutzt wird und z. B. eine Silbermünze zu einem Regulus schmelzen macht, beweist dies. Es besteht aus drei Teilen Kalisalpeter, einem Teil Schwefel und einem Teil Sägemehl. Das Silber schmilzt bei 954°; es gehört also keine sehr hohe Temperatur, aber wohl eine gewisse Dauer dazu, um den Regulus zu bilden.

Von einer derartigen Wirkung darf bei Anwendung des Schießpulvers nichts zu bemerken sein. Also: Gasbildung und Ausdehnung

der Gase durch Hitze einerseits, Schnelligkeit des Vorgangs anderseits gehören notwendig dazu, wenn ein Schießpulver überhaupt richtig wirken soll und in Metallrohren zu benutzen ist.

Außerdem ist Bedingung, daß weder das Schießpulver selbst noch die entstehenden Verbrennungsprodukte viel chemischen Einfluß auf diese Metallrohre ausüben. Gewehrläufe und Geschützrohre würden alsbald unbrauchbar werden, wenn dies in merklicher Weise stattfände, obwohl es nicht ganz zu vermeiden ist.

Das gewöhnliche, die Metalle nicht erheblich angreifende Schießpulver liefert nach der aufgestellten Gleichung nur eine Substanz bei der Verbrennung, die auf Metalle einwirkt, nämlich dreifach Schwefelkalium. Die Gleichung ist aber, wie erwähnt, nicht ganz zutreffend, weil „Kohle“ etwas Unbestimmtes ist. In der Tat findet man unter den Gasen auch Schwefelwasserstoff, als Beweis, daß der Schwefel zum Teil in diese Form übergeht.

Im Rückstand befindet sich der Schwefel außer als Sulfat auch noch als Thiosulfat; es bleibt also wenig für Schwefelkalium, und da dieses erst einwirkt, wenn Wasser zutritt, so ist es wesentlich, daß die Hauptmenge des Rückstandes trocken fortgeschleudert wird.

Immerhin muß man nach dem Gebrauche „putzen“, damit nicht die verbleibenden Reste Wasser anziehen und dann allmählich einwirken.

Was die Gase betrifft, so besteht die Hauptmenge aus Stickstoff und Kohlensäure, welche keinerlei Einwirkung haben. Daneben führt aber schon die Gleichung Kohlenoxyd an, und kommt außerdem, wie eben hinzugefügt, Schwefelwasserstoff vor. Diese beiden können die Menschen belästigen, ja sogar schädigen, wenn sie sich in engen Räumen ansammeln.

Bei Sprengarbeiten kann dies in Betracht kommen, beim Schießen um so weniger, als die Pulvergase eine schnelle Bewegung haben und nach oben geführt werden.

Auf das Metall der Gewehre usw. haben die Gase keine bemerkliche Einwirkung.

Aus dieser Erörterung geht hervor, daß die Brauchbarkeit eines Schießmittels von vielen Umständen abhängt. Es kommt durchaus nicht bloß darauf an, daß die Substanz sich mit Heftigkeit zersetzt und Gase liefert, wie etwa Chlorstickstoff, sondern es fragt sich, ob man den Vorgang regeln und beherrschen kann, sowie ob er nicht schädlich wirkt. Mit Recht rühmt man daher die Erfindung des Schießpulvers als eine der größten. Sie hat jedenfalls eine lange Vorgeschichte, und zwar so, daß sich das Schießpulver aus dem „griechischen Feuer“ ent-

wickelte, und daß man es lange benutzte, bevor seine treibende Kraft erkannt wurde.

Die Ausnutzung dieser Kraft und die Erfindung von Schießwaffen ist daher der wesentliche Schritt gewesen; diesen Schritt scheint der Mönch Berthold Schwarz zu Freiburg i. B. zuerst getan zu haben, etwa im Jahre 1313, also jedenfalls vor nun bald 600 Jahren [1]).

Obwohl seitdem für viele Zwecke andere Schießmittel an Stelle des Schwarzpulvers getreten sind, behält das letztere doch die näher anzugebende Bedeutung als Schießmittel und außerdem als Sprengpulver. Es ist das Muster für alle, was Methode und Apparate betrifft.

Darstellung. Die große Rolle, welche der Salpeter bei der Darstellung von Schwarzpulver spielt, ergibt sich aus folgenden Zahlen.

Jagdpulver enthält etwa:

75 % Kalisalpeter,
10 „ Schwefel,
15 „ Faulbaumkohle.

Sprengpulver enthält zuweilen einen geringeren Prozentsatz, so z. B.:

65 % Kalisalpeter,
15 „ Schwefel,
20 „ Buchenkohle
(Köln-Rottweil).

Sprengsalpeter enthält:

75 % Natronsalpeter,
10 „ Schwefel,
15 „ Steinkohle
(Köln-Rottweil).

Für andere Schießmittel, Zündmittel und Sprengstoffe werden entsprechende, aus Salpeter herzustellende Mengen freier Säure gebraucht. Man begreift daher, daß ein Land in große Verlegenheit kommt, wenn es keinen Salpeter hat.

In auffallender Weise geschah dies zur Zeit der ersten französischen Republik, da man mit allen anderen Staaten Europas in Streit geriet und die Zufuhr indischen Salpeters abgeschnitten wurde, so daß man kein Schießpulver machen konnte.

Nachdem man eben im Jahre 1794 den Chemiker Lavoisier hingerichtet hatte mit der Erklärung, daß man keine Gelehrten mehr brauche, wandte man sich in dieser Not sofort wieder an die Wissenschaft, und es war der Chemiker Monge, welcher darauf hinwies,

[1]) Vgl. Gutmann, „Das älteste Dokument zur Geschichte des Schießpulvers". Zeitschrift für angewandte Chemie 1904, 1062.

daß man auch im Inlande Salpeter an den Wänden der Ställe, der Keller usw. finde, welcher aus Harn entsteht.

Darauf entstand das Staatsmonopol in Frankreich, welches oben erwähnt wurde, und die Einrichtung der „salpetrières", d. h. Salpeterplantagen.

Der Salpeter ist also das erste, dessen man für die Darstellung von Schwarzpulver bedarf. Der Unterschied zwischen Kalium- und Natriumsalz im Verhalten zu Wasser entscheidet in allen wichtigen Fällen zugunsten des Kalisalpeters. Obwohl Kalisalz besonders hergestellt werden muß und natürlich teurer wird, findet es für alle besseren Schießpulver Verwendung.

Dieser Kalisalpeter wiederum ist, wie erwähnt, sorgfältig auf seine Beschaffenheit zu prüfen; 15 g, in Wasser gelöst, dürfen keine Trübung mit Silbernitrat geben, also keine erhebliche Menge von Chloriden enthalten.

Außerdem ist neuerdings das Perchlorat besonders beachtet, weil es vielleicht zu Explosionen im Betriebe der Fabriken Veranlassung gegeben hat. Es kann im Natronsalpeter bis zu 0,8 % ausmachen, im Kalisalpeter nicht viel mehr als 0,4 % und läßt sich durch Umkristallisieren auf ein Minimum bringen.

Die beiden anderen Rohstoffe für Schwarzpulver sind Schwefel und sogenannte Kohle.

Schwefel. Obwohl sich Schwefelblumen wegen ihrer Feinheit eignen würden, sind doch die früher erwähnten Verunreinigungen derselben — schweflige Säure bzw. Schwefelsäure — in einem Schießmittel und Sprengstoff zu bedenklich. Also kommt nur reiner Stangenschwefel in Betracht, der, wie die anderen Rohstoffe, ganz fein zu pulvern ist.

Die Kohle für Schwarzpulver usw. ist meistens ein Verkohlungsprodukt von Holz, welches etwa 80 % Kohlenstoff enthält; nur selten kann Steinkohle oder Braunkohle benutzt werden. Die Steinkohlen sind meistens zu dicht und deshalb zu schwer entzündlich; Braunkohle ist sehr ungleich in der Zusammensetzung und wird ausnahmsweise für Sprengpulver benutzt.

Die Ungleichheit der Zusammensetzung ist es, welche auch die meisten, für andere Zwecke hergestellten Holzkohlen ausschließt. Das gewöhnliche Holz ist aus deutlich erkennbaren Jahresringen zusammengesetzt, hat ungleichen Aschengehalt usw.; es liefert aus Ringen bestehende Kohle mit Zwischenlagen. So liefert z. B. Nadelholz ungleiche Kohle

Man sucht also weiche Hölzer von möglichst gleichförmigem Gewebe aus und befreit sie vor der Verkohlung von der Rinde. Am besten eignet sich bei uns

1. Faulbaum (Rhamnus frangula),
2. Erlenholz.

Anderswo kommen auch stark ausgebildete Stengel von Hanf zur Anwendung, immer möglichst gleichmäßiges, weiches Holz.

Ebenso wichtig wie die Art des Holzes ist die Art der Verkohlung. Dabei muß „poröse" Kohle entstehen, also dafür gesorgt werden, daß die teerartigen Stoffe, welche bei Verkohlung des Holzes auftreten, vollständig entfernt werden. Im übrigen wird die Kohle um so poröser und leichter entzündlich, je niedriger die Verkohlungstemperatur ist.

Die letztere kann sehr verschieden sein. Schon bei 260—280° wird das Holz braun, indem es Zersetzungsprodukte abgibt. Dies geht fort bis über 1000 und 1500°; erst beim Schmelzpunkte des Platins bleibt ein ganz schwarzes Produkt, welches sich nicht mehr verändert und fast nur aus Kohlenstoff besteht.

Die ersten „Kohlen", d. h. ein gebräuntes, mäßig zersetztes Holz, entzünden sich schon bei 340—360°, die letzten erst beim Schmelzpunkte des Kupfers. Also die Temperatur der Entzündung hängt ab von derjenigen der Verkohlung. Weder die ersten noch die letzten sind zu gebrauchen, sondern die dazwischen liegenden, und zwar die bei 270—330° erhaltenen sogenannten „Rotkohlen". Diese sind äußerlich daran zu erkennen, daß sie rötlichbraun erscheinen und ebenso auf Papier abfärben. Sie geben an Alkali noch unter Braunfärbung ab.

Außerdem braucht man die bei mindestens 340° entstehenden „Schwarzkohlen", also die bei immer noch mäßiger Temperatur entstandenen „Kohlen", welche schwarz abfärben. Beide sind noch so porös, daß sie sich unter Umständen durch starke Absorption des Luftsauerstoffs selbst entzünden. Dagegen sind Vorkehrungen leicht zu treffen.

Für die Darstellung gibt folgendes die besten Anhaltspunkte. zndem das Holz verkohlt, verliert es bedeutend an Gewicht; indem I. B. die Zellulose, d. i. der Hauptbestandteil des Holzes, eine Kohle von 80% Kohlenstoff liefert, bilden sich viel Destillationsprodukte. Es bleiben von 100 Teilen Holz etwa 29 Teile solcher Kohle, indem etwa 71% als flüchtige Produkte entweichen. Diese 29% Kohle geben dann im Vergleich mit der Zellulose, aus der sie entstanden sind, ungefähr folgendes Bild der Zusammensetzung.

	Holz (100)	Kohle (29) mit 80 % Kohlenstoff
Kohlenstoff . .	43 %	80 %
Wasserstoff . .	6 „	4 „
Sauerstoff . . .	50 „	15 „
Asche	1 „	1 „

Der Wasserstoff vermindert sich also bei der mäßigen Verkohlung nicht so sehr; es geht aber viel Sauerstoff fort, und diese Kohle ist gut zu brauchen. Deshalb hält man sich an die erfahrungsmäßig festgestellte Ausbeute.

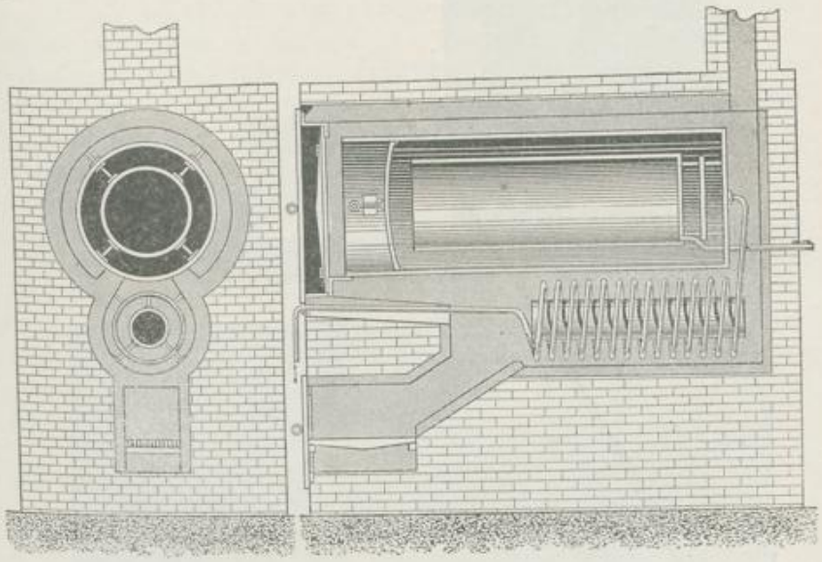


Fig. 53. Darstellung von Pulverkohle durch überhitzten Dampf.

Die Einrichtungen werden so getroffen, daß bei der Verkohlung regelmäßig die für die herzustellende Pulversorte brauchbare Kohle entsteht, also wenn es sich um Herstellung normalen Schwarzpulvers handelt, eine Kohle von 80 % Kohlenstoff. Diese wiederum entsteht erfahrungsmäßig aus Faulbaumholz, wenn der Verkohlungsprozeß 29 % liefert. Entstehen nun ausnahmsweise nur 28 oder 30 %, so lassen sich diese Unregelmäßigkeiten dadurch ausgleichen, daß man die verschiedenen Produkte so miteinander vermischt, daß im ganzen 29 Teile Kohle immer 100 Teilen Holz entsprechen.

Wird aber der Verkohlungsprozeß erheblich weiter getrieben, so daß aus 100 Teilen Holz nur 25 Teile Kohle erhalten werden, so ist die Zusammensetzung dieser Kohle die einer wesentlich anderen Sorte.

Ebenso kann man viel weniger verkohlen und erkennt dies an dem Ergebnis, daß mehr als 30 Teile aus 100 Teilen Holz erhalten werden.

Die Apparate, die zur Verkohlung dienen, sind eiserne Zylinder. Natürlich ist nicht an Verkohlung in Meilern, Gruben oder Öfen, die sonst bei Herstellung von Holzkohle dienen, zu denken, weil dabei zu

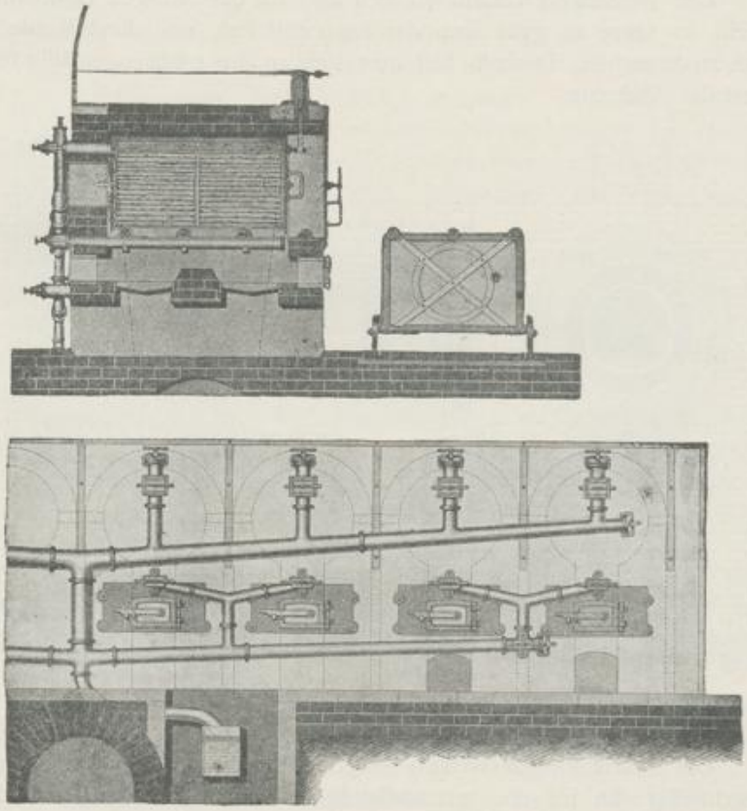


Fig. 54. Darstellung von Pulverkohle in Zylindern mit Einsatz.

leicht Verunreinigungen hineinkommen. Die besonders hergestellten Zylinder sind mit Ableitung für die Gase zu versehen, und diese Ableitung ist lebhaft zu machen, damit kein Absatz von teerigen Destillationsprodukten auf der Kohle stattfindet.

Einigermaßen kann man die Gleichmäßigkeit des Produktes dadurch erzielen, daß man die Temperatur bei der Verkohlung mißt. Dann ist mit überhitztem Dampf von bestimmter Spannung zu arbeiten. Der Spannung entspricht eine gewisse Temperatur:

270—330° für Rotkohlen,
340—400° für Schwarzkohlen.

Der Dampf, der durch ein Schlangenrohr zutritt, wird überhitzt, indem das Rohr glühend gemacht wird, wie die vorstehende Fig. 53 ergibt.

Es ist im Prinzip wichtig, daß man in dieser Weise arbeiten und die Temperatur in Zahlen ausdrücken kann. Die Praxis aber hat mehr Vertrauen zur Beurteilung des Verkohlungsgrades nach dem Gewichtsverhältnis von Holz und Kohle.

Üblich ist es daher, mit direktem Feuer zu heizen, aber dieses immer gleichmäßig zu regeln.

Dazu hat man Zylinder von Eisenblech, die einen ebenfalls zylindrisch aus Eisenstäben hergerichteten, aber drehbaren Einsatz haben. Dieser einzusetzende Korb wird mit vollkommen trockenem, gleichmäßig geschnittenen Holz beschickt und in langsame Umdrehung versetzt, während die immer gleich bewirkte Feuerung zur Geltung kommt.

Die Ableitung aller Produkte der trockenen Destillation erfolgt durch ein Rohrsystem, welches in allen Teilen Neigung nach unten hat. Infolgedessen fließen alle teerartigen Produkte langsam zu der unten angebrachten Wasserabsperrung, während die Gase frei zirkulieren. Diese werden den einzelnen Feuerungen zugeführt und verbrannt. Dadurch bewirkt man, daß sie fortwährend absorbiert und rasch von der Kohle abgesaugt werden.

Solche Zylinder sind mit der zugehörigen Einrichtung in Fig. 54 abgebildet.

Die so gewonnene Kohle ist in frischem Zustande selbstentzündlich. Es fragt sich also, worauf dies beruht, und wie man es verhindert.

Die Entzündung kommt zustande, weil die absichtlich sehr porös hergestellte Kohle stark absorbierend auf den Sauerstoff wirkt, so daß Erhitzung eintritt, welche die warme Kohle schließlich zum Brennen bringen kann. Man verhindert dies, indem man die Luft nicht ohne Beschränkung zutreten läßt. Deshalb werden die Kohlen zuerst in eiserne Behälter mit lose schließenden Deckeln gefüllt. Die Luft tritt dann nur mäßig zu. Nach einigen Tagen ist alles erkaltet, und man kann die Kohle pulverisieren, ohne Entzündung zu befürchten.

Die Vorzüge, welche Kalisalpeter vor Natronsalpeter und besonders hergestellte Holzkohle vor natürlichen Kohlen hat, schließen die Benutzung von Natronsalz und Naturkohle nicht ganz aus. Für den sogenannten »brennbaren Salpeter«, der als Sprengpulver dient, wird häufig Natronsalpeter und neben Holzkohle auch Braun- oder Steinkohle benutzt.

Ebenso gelten die weiter anzuführenden Feinheiten der Fabrikation wesentlich für Schießpulver, weniger für Sprengpulver. Diese im Laufe der Zeit sehr ausgebildeten und für andere Betriebe maßgebend gewordenen Feinheiten betreffen zunächst das Pulverisieren. Die Materialien für Schießpulver, also Salpeter, Schwefel und Kohle, sind in mehlfeine, zwischen den Fingern nicht mehr fühlbare Pulver zu verwandeln, und zwar meistens einzeln, weil z. B. Kohle und Salpeter durch Reibung und Stoß zur Entzündung gebracht werden können.

Das Pulverisieren geschieht in der Technik weder mit Reibschalen noch mit ähnlichen Hilfsmitteln der Apotheken, sondern mit besonderen Apparaten, den »Pulverisiertrommeln«. Diese sind zwar verschieden, je nachdem man die Rohstoffe für Schießpulver oder für

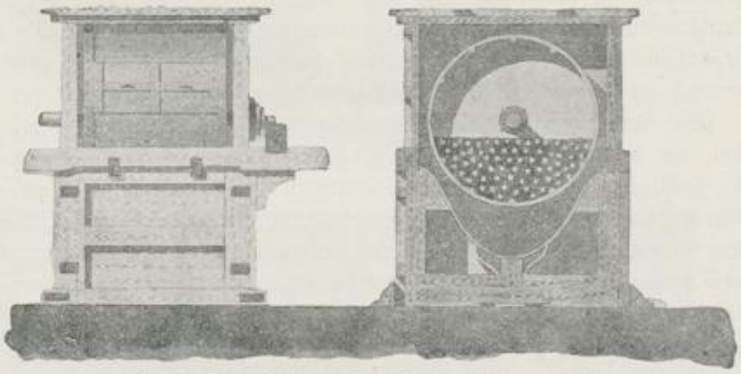


Fig. 55. Pulverisiertrommel mit Kohle und Bronzekugeln.

andere Produkte, wie Zündwaren und Tonwaren, zu zerkleinern hat. Ihre Einrichtung richtet sich nach der Beschaffenheit der Rohstoffe und der Art des Gebrauchs, aber sie haben alle den Vorzug, während der Arbeit verschlossen zu sein. Dadurch vermeidet man die Verluste an Material und die damit verbundene Belästigung durch Staub.

Die für Kohle, Schwefel und Salpeter gewöhnlich benutzten Trommeln sind von Holz, leicht drehbar hergerichtet und im Innern wie folgt beschaffen: in gewissen Abständen ist die mit Leder bespannte Innenwand durch Holzleisten unterbrochen, damit die zu pulvernden Stoffe nicht an der Wand schieben, sondern eine unregelmäßige Bewegung erhalten, wenn die Trommel sich dreht.

Mit diesen Stoffen werden Bronzekugeln von etwa 8 mm Durchmesser eingetragen, welche die Arbeit des Zerkleinerns verrichten, wie die Fig. 55 erkennen läßt.

Erst wenn dies vollständig erreicht ist, d. h. wenn Salpeter, Schwefel

und Kohle einzeln zu mehlfeinen, zwischen den Fingern nicht mehr fühlbaren Pulvern zermahlen sind, folgt das Vermengen derselben. Der sogenannte Pulversatz ist das zunächst hergestellte, ebenfalls mehlfeine Gemenge. Das Vermengen geschieht in Mengtrommeln, welche sich von den Pulverisiertrommeln erstens dadurch unterscheiden, daß sie keine vorspringenden Leisten haben, also bei dem Umlaufen keine Stöße geben.

In diesen Trommeln, die aus Leder hergestellt sind, werden zweitens an Stelle der Bronzekugeln solche aus hartem Holze (amerikanisches Pockholz) angewendet, weil die Bronzekugeln unter Umständen splittern und Funken geben könnten.

Wenn das Gemenge mit solchen Holzkugeln etwa drei Stunden umgelaufen ist und etwa zehn Umdrehungen in der Minute gemacht wurden, ist der »Satz« fertig.

Dieses Gemenge ist in der ersten Zeit als solches benutzt worden; es besitzt aber verhältnismäßig ungünstige Eigenschaften. Zunächst wird es in unnötig leichter Weise entzündet. Ferner ist es spezifisch leicht und nimmt daher viel Raum ein. Endlich färbt es deutlich ab und zerlegt sich, wie ein loses Gemenge z. B. bei längerem Transporte durch die rüttelnde Bewegung infolge der Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes der Gemengteile.

Da nun von dem Schießpulver mit größter Strenge zu fordern ist, daß es in seiner Zusammensetzung und damit in seinen Eigenschaften konstant bleibt, so war hier zuerst die Aufgabe gestellt, ein Gemenge unveränderlich zu machen. Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verdichten und Körnen des losen Gemenges. Dadurch kommen wir zu zwei Operationen, welche als solche durchaus nicht ungefährlich sind, aber bei richtiger Ausführung das Produkt wesentlich zuverlässiger machen. Diese Operationen sind typisch in der Ausführung und typisch insofern, als überhaupt bei Explosivstoffen zuweilen gefährliche Arbeiten zu vollziehen sind, damit das Produkt weniger gefährlich wird.

Die Verdichtung, d. h. das Zusammenpressen der lockeren Masse mit dem Erfolge, daß die Gewichtseinheit auf ein erheblich kleineres Volumen mit größerem spezifischen Gewicht gebracht wird, ist nur deshalb möglich, weil die Kohle porös ist.

Man preßt also Salpeter und Schwefel in die Kohle hinein, mit um so besserem Erfolge, je poröser dieses letztere Material ist.

Dazu bedient man sich bestimmt konstruierter Walzen und hydraulischer Pressen. Die Walzen, auch »Läufer« genannt, bestehen aus Bronze; sie sind viele Zentner schwer und derart zu zweien verbunden,

daß sie eine zwangläufige Bewegung machen, wenn die Pulvermasse, die etwas angefeuchtet wird, in gewisser Höhe als gleichmäßige Schicht auf bronzener Laufbühne darunter liegt. Die etwas angefeuchtete Masse wird dann nicht nur gepreßt, sondern auch geschoben und geknetet, wobei Funken nicht ausgeschlossen sind.

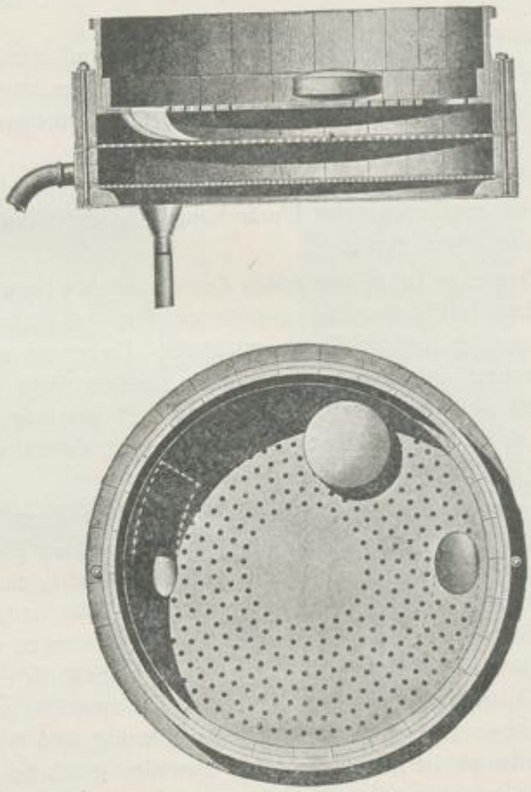


Fig. 56. Siebtrommel für Pulver.

Allerdings kann man das Gemenge feucht aufbringen. Es wird aber trocken durch die Arbeit, und diese Arbeit ist unbedingt gefährlich. Wir werden daher sehen, daß die Gefahr vermieden wird durch die Bauart der Gebäude und die Art des Betriebes.

Es entstehen zunächst ungleichförmige, aber dichte Massen, welche wieder gebrochen werden, um alsdann, zwischen Bronze- oder Kautschukplatten geschichtet, noch dem Drucke starker, hydraulischer Pressen ausgesetzt zu werden. So erhält man Pulverkuchen von 1—2 cm Dicke,

welche das Aussehen und beinahe die Härte des Tonschiefers haben, vom spezifischen Gewicht 1,6.

Darauf folgt das Körnen dieser Platten. Man kann zur Herstellung des Pulverkorns Walzen benutzen, die mit Riffeln und Zähnen besetzt sind. Dann sind etwa drei Walzenpaare übereinander angeordnet. Die Platten aus gepreßtem Pulver werden zwischen den beiden obersten Walzen in grobe Stücke zerbrochen, welche zwischen den folgenden Walzenpaaren weiter zerkleinert und bis auf die erforderliche Größe gebracht werden. Schließlich wird der entstandene Pulverstaub abgesiebt.

Im Betriebe der Pulverfabriken haben sich aber besondere Apparate herausgebildet, welche die Formung des Pulverkorns durch eine einzige und charakteristische Operation herbeiführen.

Gewöhnlich geschieht dies durch Siebtrommeln, die in drehende und stoßende Bewegung gesetzt werden.

Solche Trommel hat im Innern mehrere Siebe, nämlich:

1. ein Schrotsieb, d. h. eine in runden, hölzernen Rahmen eingesetzte Scheibe aus durchlochtem Kupfer- oder Messingblech. Auf diesem Siebe werden die Pulverkuchen mit linsenförmigen Scheiben aus hartem Holz hin und her bewegt, so daß sie zu grobem Schrot zerstoßen werden.

2. Darunter liegt ein Kornsieb, d. h. ein in runden, hölzernen Rahmen eingespanntes Pergamentblatt, dessen Löcher genau die Korngröße bestimmen und die Körner durchlassen.

An dem oberen, dem Schrotsiebe, sind zwei Blechrinnen angebracht, die von der Peripherie nach unten, beinahe bis auf das Kornsieb gehen. Diese Rinnen sind so geformt, daß sie wie Schaufeln wirken, wenn die Trommel in Bewegung gesetzt wird. Infolgedessen werden Stücke. die über Korngröße sind, wieder nach oben geworfen und dort weiter zerstoßen. Nur Stücke von richtiger Korngröße gehen durch und fallen

3. auf ein Staubsieb, welches sie vom Staub, d. h. von feineren Teilen befreit. Dieser aus den Trommeln abgeleitete Staub geht in die Pressen zurück.

An der Körnmaschine ist also wesentlich: erstens die Einrichtung der einzelnen Siebtrommel und zweitens der Art der Bewegung dieser Trommeln, wodurch die Zerkleinerung der harten Kuchen und die Aussonderung von Körnern bestimmter Größe bewirkt wird. Fig. 56 zeigt die Einrichtung der Siebtrommel.

Die Art der Bewegung ist durch Fig. 57 veranschaulicht.

Dadurch können im ganzen ziemlich verschiedene Korngrößen erzielt werden. In dieser Körnung liegt eins der Mittel, die Art des

Abbrennens und damit die Wirkung verschieden zu machen. Solcher Mittel, die für die Benutzung als Sprengpulver und Schießpulver in Betracht kommen, gibt es im ganzen drei: 1. Änderung des Mengenverhältnisses von Salpeter, Schwefel und Kohle, 2. Auswahl der Kohle und 3. die Körnung.

Um ein verhältnismäßig schnell brennendes Pulver zu erhalten, erhöht man die Menge des Salpeters etwas über das angegebene Normalmaß, und um ein leicht zündendes Pulver zu erhalten, wählt man Rotkohlen, die schwach verkohlt sind.

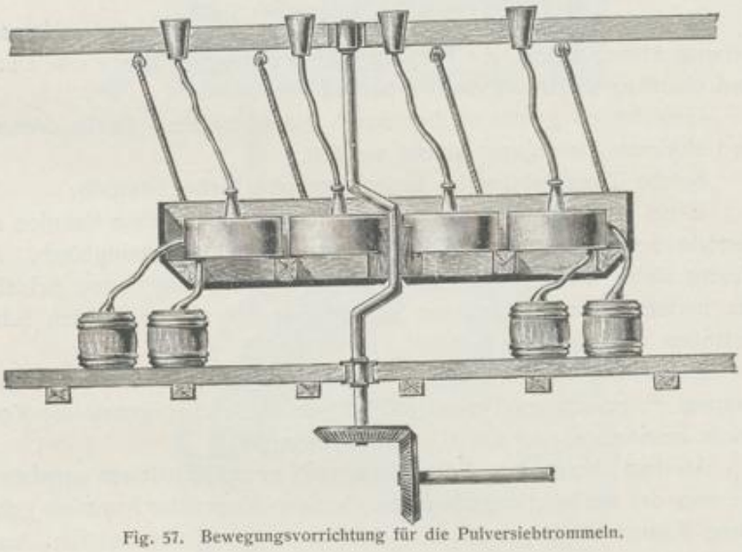


Fig. 57. Bewegungsvorrichtung für die Pulversiebtrommeln.

Dazu kommt nun der Unterschied in der Korngröße. Jedes Korn brennt von einem Punkte seiner Peripherie, an dem die Entzündung eintritt, bis zum entgegengesetzten in einer gewissen Zeit; dann überträgt sich die Entzündung auf das nächste, und zwar um so langsamer, je größer das Korn ist.

Allerdings ist es bei dem Schwarzpulver nicht gelungen, dies gesetzmäßig zu machen, wie später bei dem gelatinierten Schießwollpulver hervorzuheben ist. Man kann hier noch nicht sagen, daß die Zeitdauer der Verbrennung der Größe des Korns proportional sei.

Immerhin aber besteht ein Unterschied. Feinkörniges und schnell brennendes Pulver wird hauptsächlich für Jagdzwecke gebraucht, grobes und langsam brennendes für Sprengarbeiten. Also ist die Korngröße nicht etwas Äußerliches, sondern für die Verwendung Wesentliches.

Um nun dem so in gewisser Form gebildeten Pulverkorn seine Größe zu erhalten, findet noch das Polieren statt. Um die Körner von allem Staub zu befreien sowie die Oberfläche zu glätten und etwas zu härten, reibt man sie aneinander ab, so daß der Staub in die Poren gedrückt wird und jedes Korn eine gehärtete Schale bekommt wie ein Ei.

Zu diesem Zwecke bringt man etwa 250 kg in eine glatte Trommel, die weder Leisten hat noch mit Kugeln von Metall oder Holz beschickt wird, und läßt sie einige Stunden umlaufen, so daß sich die Körner aneinander abreiben.

Auch hat man dabei wohl Graphit zugesetzt, was leicht zu erkennen ist, weil die Körner dann — aus diesem Grunde — abfärben. Der Zusatz ist hier unnütz, mehr auf Täuschung — durch die mattglänzende Oberfläche — abgesehen. Er findet aber aus bestimmten Gründen bei dem Nitrozellulosepulver neuerdings wieder Anwendung.

Außer dem gekörnten Pulver kommen auch größere Stücke in Gebrauch, besonders wenn es sich um starke Ladungen handelt, für große Geschütze. Ein Beispiel dafür gibt das »prismatische Pulver«, d. h. aus Pulver hergestellte, sechsseitige Prismen, die mehrere, z. B. sieben, durch Bohrung hergestellte Kanäle haben. Diese Kanäle passen, wie die Stücke selbst, genau aufeinander, so daß den Pulvergasen lauter Kanäle in der Längsrichtung des Geschützrohres geboten werden. Solches Prisma wiegt z. B. 29 g. 2000 Stück im Gewicht von 58 kg können in eine Blechbüchse, d. i. Metallpatrone, leicht geladen werden. Die Folge der Entwicklung der Pulvergase in einer bestimmten Richtung ist, daß der Rückstoß ein regelmäßiger ist, und dies ist bei Bedienung der Geschütze von Bedeutung. Außerdem erfolgt die Zündung schneller durch die ganze Masse der Ladung. Dies ist wesentlich, weil die Mengen einzelner Ladungen noch weit über 58 kg hinausgehen und daher Pulver unverbrannt fortgeschleudert wird, wenn die Zündung nicht schnell genug durch die ganze Masse erfolgt. Die großen Stücke würden zu langsam übertragen, wenn sie nicht durchlöchert wären.

Die Herstellung dieser Prismen geschieht unter Anwendung von Formen, und zwar in besonders hergerichteten Pressen. In einem metallenen Preßtische sind Hohlräume von prismatischer Form gelassen, und diese werden mit losem Pulver beschickt; dann kommen Stempel in Bewegung von oben und von unten. Indem die Stempel vorrücken und die in denselben beweglichen Stifte so weit vorgehen, daß sie sich berühren, werden Prismen mit Durchbohrungen hergestellt, die ungefähr ein Drittel der Höhe des Hohlraumes haben. Das fertige Preß-

stück wird dann auf den Tisch gehoben, indem der obere Stempel zurückweicht und der untere weiter vorrückt. Die Art der Füllung der Hohlräume mit losem Pulver und andere Einzelheiten ergibt die Fig. 58. Hierbei sieht man klar vor Augen, daß die Verdichtung auf etwa ein Drittel erfolgt; auch daß die Masse sich durch Druck verbindet.

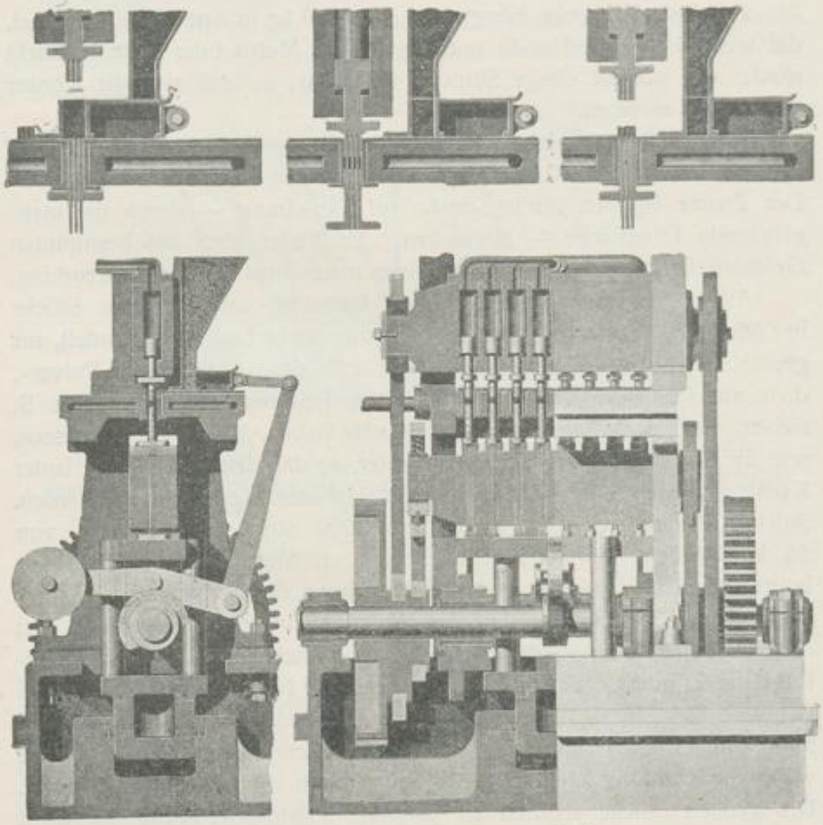


Fig. 58. Herstellung von prismatischem Pulver.

Außerdem ist das Prinzip, bei großen Mengen der Ladung gewisse Kanäle für die entstehenden Gase zu schaffen, bestimmend geworden für die Formgebung bei Nitrozellulosepulver, wie besonders in dem »Röhrenpulver« hervortritt.

Anwendungen der aus Salpeter, Schwefel und Kohle bestehenden Pulver.

Seitdem sich das gleich näher zu besprechende Pulver aus Schieß-

baumwolle eingeführt hat, ist der Gebrauch des Schwarzpulvers für militärische Zwecke gering geworden.

Bei uns dient es noch erstens als Jagdpulver, zweitens für Zündschnüre, durch welche die Sprengmittel zur Wirkung gebracht werden, sowie für Feuerwerk und drittens für gewisse Militärzwecke, z. B. zum Füllen von Schrapnells und in Form des prismatischen Pulvers für Böller.

Auch in den Patronen mit Pulver aus Schießbaumwolle wird häufig eine kleine Menge von Schwarzpulver aufgelegt, weil das letztere

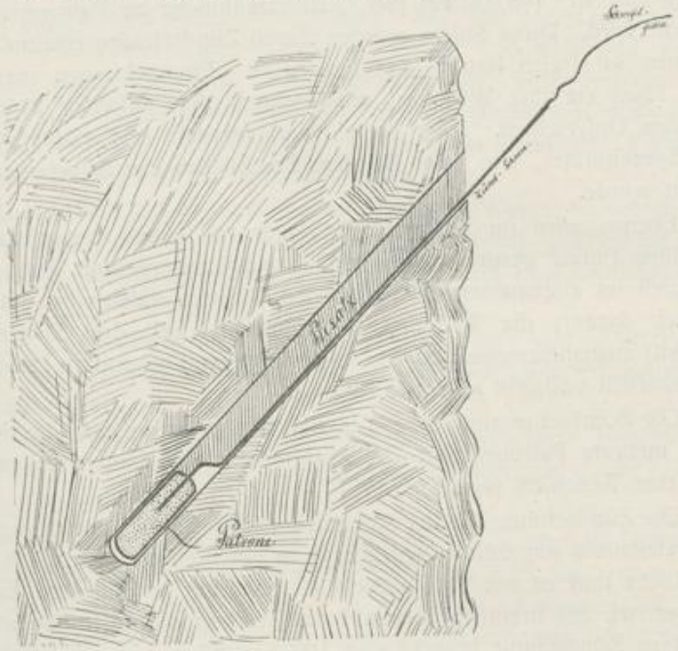


Fig. 59. Zündschnur, Bohrlöcher usw.

leichter entzündlich ist und die Wirkung sofort auf die Hauptladung überträgt. Viertens dient es als Sprengpulver, das zwar etwas anders, wie schon oben angegeben, zusammengesetzt ist, aber immerhin zum Schwarzpulver gehört.

Schließlich ist auch der Export von Schwarzpulver bedeutend, weil in Afrika, Asien usw. noch viel Gewehre älterer Konstruktion, welche nur mit Schwarzpulver zu gebrauchen sind, benutzt werden.

Bei der Benutzung zum Sprengen sind die Anforderungen sehr verschieden. Oft paßt die Wirkung des Schwarzpulvers, ebenso oft

diejenige des bald zu besprechenden Dynamits, der Pikrinsäure und vieler anderer Sprengstoffe. Bei dem großen Betriebe der Steinkohlenförderung z. B. ist Dynamit nicht zu gebrauchen, weil alles zu sehr zerkleinert wird, während man große Stücke haben will. Er beruht also wesentlich auf der Benutzung von Schwarzpulver; ja, es wird sogar die Pulvermischung noch gewissermaßen verdünnt, um als Sprengpulver in Kohlenbergwerken usw. Anwendung zu finden.

So gibt es z. B. »Lithotrit«, ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle mit feinem Holzmehl oder Dextrin, welches durch einen Druck von 40 t (40 000 kg) pro Quadratzentimeter zu Patronenstücken gepreßt wird. Diese Stücke werden durch Zündschnüre entzündet und brennen im freien Raume wie Feuerwerk. Eingeschlossen im Bohrloch üben sie ihre Wirkung, entsprechend dem auf Seite 215 angegebenen Unterschied. Aber sie sind ein langsam und mäßig wirkendes Sprengmittel, wie es z. B. beim Erschließen der Salpeterlager erwähnt wurde.

Ebenso wird im Staßfurter Salzlager mit einem besonders hergestellten Pulver gesprengt. Es enthält Natriumnitrat und Braunkohle, wodurch im allgemeinen eine schwache Wirkung erzielt wird. Handelt es sich darum, die Wirkung zu verstärken, weil das Gestein (der Kieserit) ausnahmsweise hart ist, so nimmt man Dynamit zu Hilfe. Die Sprengarbeit vollzieht sich wie folgt.

Die Bohrlöcher sind etwa 1 m tief. Unten bringt man die Patrone oder mehrere Patronen mit der Zündschnur an; dann mehlförmiges Salz zum Abschluß (vgl. Fig. 59).

Die Zündschnur, die der Sicherheit halber durch Vermittlung eines Schwefelfadens angezündet wird, liegt in einer etwas vertieften Nut des Bohrlochs und ist mit Salz bedeckt — oder mit zerkleinertem Gestein anderer Art. Sie brennt mit etwa 1 cm Geschwindigkeit in der Sekunde ab. 1 m Zündschnur braucht also 100 Sekunden, um zur Patrone zu kommen, so daß der Arbeiter Zeit genug hat, sich zu entfernen.

Wie mit den Eigenschaften des Schießpulvers eine »Theorie der Wirkung« zu verbinden war, so treten bei der Untersuchung Fragen auf, welche durch Analyse gewöhnlicher Art, d. h. durch Feststellung der Zusammensetzung, nicht beantwortet werden und doch die wichtigsten sind.

Dies gilt nicht nur für die Schießmittel und Sprengstoffe überhaupt, sondern spielt in der Technik im allgemeinen eine große Rolle. Die Untersuchung muß in diesen und in vielen anderen Fällen klar-

stellen, ob die von der Theorie angegebene Wirkung in vollem Maße eintritt, und ob sie nicht nur gleich nach der Fertigstellung, sondern auch nach längerer Aufbewahrung eintritt, mit anderen Worten ob das Präparat stabil ist.

Solche Fragen führen meistens dazu, daß neben der chemischen Analyse physikalische Prüfungen eingeführt werden; man sieht an dem Beispiel des Schwarzpulvers deutlich, daß die erstere nicht immer genügen kann. In der Tat zerfällt die Ermittlung der wesentlichen Eigenschaften in drei Abschnitte wie folgt.

a) Chemische Untersuchung. Man löst zuerst das Kaliumnitrat durch Wasser, bestimmt dessen Menge und prüft auf Verunreinigung durch Natriumnitrat, Chlornatrium usw. Dann löst man den Schwefel in Schwefelkohlenstoff und verfährt ebenso. Endlich bleibt Kohle als unlöslicher Rückstand, so daß man das quantitative Verhältnis der drei Gemengteile gut feststellen kann.

Aber die Beschaffenheit der sogenannten Kohle ist schwieriger zu bestimmen. Eine Verbrennung könnte wohl Kohlenstoff und Wasserstoff, aber nicht Porosität, Dichtigkeit und Endzündlichkeit angeben.

Die Eigenschaften des Pulvers hängen aber, wie erörtert, von diesen Eigenschaften der Kohle und von der richtigen Verbindung der drei Gemengteile ab.

Deshalb gehören zu der Untersuchung b) einige Ermittlungen physikalischer Art, und liegt endlich c) der Schwerpunkt in der Prüfung auf die Wirkung.

b) Physikalische Untersuchung. 1. Es wird die Dichtigkeit und der Grad der Körnung festgestellt, indem man das absolute Gewicht eines Kubikzentimeters des zu prüfenden Kornpulvers ermittelt. Dazu hat man Hohlgefäße, die einen Kubikzentimeter oder mehrere fassen, kurz einen bestimmten Inhalt haben, und bestimmt das Gewicht des Pulverinhalts. Dies heißt Ermittlung des relativen oder kubischen Gewichts; davon verschieden ist, was schon erwähnt wurde und ebenfalls regelmäßig ermittelt wird, nämlich:

2. das spezifische Gewicht. Dabei kann Wasser nicht benutzt werden, auch nicht Alkohol, weil dieser eingesaugt wird von dem porösen Pulverkorn und Schwefel löst. Also dient Quecksilber, und zwar so, daß man beides — Pulver und Quecksilber — in gut schließende, mit der Luftpumpe verbundene Metallbüchsen bringt und das Gewicht des durch Pulver verdrängten Quecksilbers bestimmt, nachdem die Luft ausgepumpt und der Raum völlig erfüllt ist. Eine be-

sondere Form nimmt diese Bestimmung an, wenn prismatisches Pulver zu messen ist.

Man taucht das einzelne Stück in Quecksilber ein, und zwar nachdem man sein absolutes Gewicht ermittelt hat (etwa 29 g) — dazu dient ein Wagschalengerüst von bekanntem Gewicht —, und ermittelt jedesmal die Gewichte, deren man bedarf, um das Stück genau bis unter die Oberfläche des Quecksilbers zu bringen.

Dazu ist das Wagschalengerüst wie folgt hergerichtet.

Die drei Säulen, welche die Wagschale tragen, greifen um das Glas mit Quecksilber und haben ein Verbindungsstück oben. Von letzterem

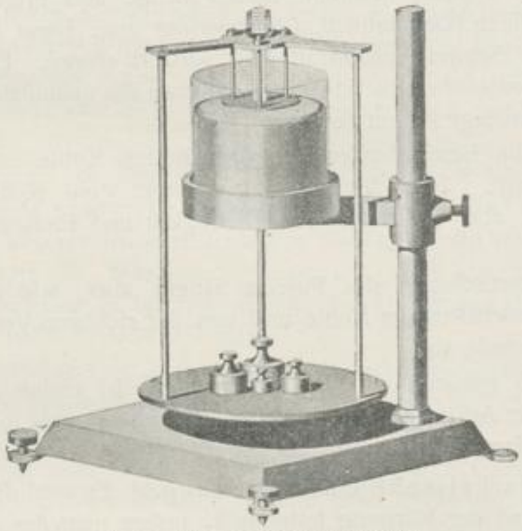


Fig. 60. Wage für Pulver in Stückchen.

gehen drei enger gestellte Säulen, die eine Platte halten, aus. Die Platte drückt das Pulverstück nieder, wenn Gewichte auf die Wagschale gelegt werden, und zwar liest man an einem Maßstabe genau ab, wie tief das Stück eingetaucht wird.

Figur 60 erklärt den Apparat.

In gleicher Weise bestimmt man das spezifische Gewicht gepreßter Schießbaumwolle.

Die Ausführung des Versuchs besteht darin, daß man zunächst das Stück wägt und Quecksilber und Wagschalengerüst zusammenstellt Dann wird das Stück, dessen spezifisches Gewicht zu ermitteln ist, eingetaucht, und zwar durch Auflegen von Gewichten bis zu ganz

bestimmter, immer gleicher Tiefe oder mit Korrektur durch einen feinen Maßstab.

Damit erhält man die beiden erforderlichen Zahlen zur Berechnung nach einer Formel, nämlich:

S = absolutes Gewicht des Pulverstücks,
G = aufgelegte Gewichte.

Die übrigen Zahlen sind konstante:

p = spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei x °C.,
w = Gewicht des Wagschalengerüstes.

Die Formel ist: $Z = \frac{S \cdot p}{G + w + S}$ (spezifisches Gewicht des Prismas oder größeren Stückes).

c) Alle diese Feststellungen genügen jedoch nicht zu sicherem Schluße auf die Wirkung eines Schießpulvers.

Man kann nicht garantieren, daß 1 kg Pulver von der Zusammensetzung: 100 Salpeter: 13,2 Schwefel und 20 Kohle mit dem spezifischen Gewicht 1,6 usw. nun wirklich die demgemäß zu erwartende Arbeit leiste, weil »Kohle« etwas zu Unbestimmtes ist; man muß es jedesmal erst probieren.

Deshalb spielt die Untersuchung des Pulvers auf seine Wirkung eine große Rolle. Dabei kann man entweder die Kraftäußerung einer kleinen Menge mit passenden Apparaten messen oder die Zeit, welche das Geschoß braucht, um eine gewisse Strecke, z. B. 100 m, zu durchfliegen, ermitteln.

Diese Prüfung hat für alle Schießmittel gleiche Bedeutung; sie ist ebenso nötig für die neuen Pulver aus Zellulosenitrat wie für die alten Schwarzpulver und wird im allgemeinen bezeichnet als die Untersuchung in ballistischer Beziehung.

Darauf ist also erst einzugehen, wenn die anderen Schießmittel besprochen sind. Bei diesen wird auch die Notwendigkeit der Stabilitätsprüfung klar.

Unter den Präparaten, welche neben dem aus Salpeter, Schwefel und Kohle hergestellten Schwarzpulver teils als Schießmittel, teils für Sprengzwecke Bedeutung haben, sind die Zellulosenitrate voranzustellen.

Als Nitrate der Zellulose sind die Verbindungen, die man gewöhnlich Schießbaumwolle, Kollodiumwolle, Nitrozellulose oder Pyroxylin nennt, aufzufassen; sie bilden jetzt die wichtigsten Schießmittel. Es folgen daher die

Eigenschaften der Zellulosenitrate. Als Zellulose bezeichnet man den weißen, faserförmigen, unkristallinischen Stoff, welcher die Hauptmasse des Holzes ausmacht, in der Pflanzenwelt sehr verbreitet ist und am reinsten in der Form von Baumwolle natürlich vorkommt.

Die Zusammensetzung wird am einfachsten durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ angegeben; wahrscheinlich ist $C_{12}H_{20}O_{10}$ oder $x \cdot C_6H_{10}O_5$ das Richtige. Da dies aber nicht feststeht, nimmt man der Einfachheit halber $C_6H_{10}O_5$ an.

Durch Einwirkung eines geeigneten Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure auf diese Zellulose entstehen Salpetersäureester, welche von Schönbein in Basel 1846 entdeckt und dann von ihm mit Böttcher in Frankfurt a. M. weiter bearbeitet wurden.

Die Salpetersäure wirkt auf die Zellulose wie auf einen Alkohol. Hydroxylgruppen der Zellulose sind es, welche durch die Gruppe NO_3 ersetzt werden, und zwar geschieht dies, wenn man auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ bezieht, zweimal, dreimal oder mehrmals, also im einfachsten Falle nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Zellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2NO_3H} = \underset{\text{Zellulosenitrat}}{C_6H_8O_3(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}.$$

Bezieht man auf die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ so werden natürlich mehr Einzelfälle möglich. Außerdem kommen Isomerien in Betracht, so daß man gleich verhältnismäßig große Unsicherheit des Ergebnisses annehmen muß. In der Tat ist es schwer, ein chemisches Individuum zu machen; es entstehen meistens mehrere Nitrate nebeneinander.

Wenn also wohl gesagt wird, der große Fortschritt, der gemacht wurde, bestehe darin, daß man von einem Gemenge auf ein Individuum überging, so ist dem nicht zuzustimmen. Worin der Fortschritt besteht, wird sich erst ergeben.

Die Zellulosenitrate sehen zunächst alle wie Zellulose aus, also wenn man von Baumwolle ausgegangen ist, wie diese. Sie entzünden sich aber viel leichter, verbrennen mit großer Lebhaftigkeit und geben eine größere Kraftleistung als Schwarzpulver. Wenn sie durch den Schlag eines Zündhütchens zur Explosion gebracht werden, können sie auch Sprengwirkung und Zerstörung hervorrufen.

Der Unterschied von Entzündlichkeit und Schnelligkeit der Verbrennung gegenüber dem Schwarzpulver ist namentlich bei den höher nitrierten Zellulosen erheblich; ein Nitrat der Formel $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ entzündet sich bei 180—184°, während Schwarzpulver 300° gebraucht.

Obwohl durch die Verbrennung eine viel höhere Temperatur hervorgerufen wird, kann man es doch ruhig über Schwarzpulver abbrennen, weil der Vorgang wenig Zeit erfordert; darin liegt

ein neuer Beweis für die Wichtigkeit der Zeitdauer bei all diesen Vorgängen. Es soll aber durchaus nicht gesagt sein, daß alles so schnell wie nur irgend möglich verbrennen sollte; darüber folgt später noch Weiteres.

Die niederen Nitrate, also $C_6H_8O_3(NO_3)_2$ usw., lösen sich klar in Ätheralkohol. Das Produkt, welches durch Verdunsten der Lösung entsteht, ist leimartig und heißt Kollodium, abgeleitet von collodis, leimartig. Demgemäß unterscheidet man die löslichen Nitrate als »Kollodiumwollen« von den unlöslichen, höher nitrierten, welche vorzugsweise Schießbaumwolle oder kürzer »Schießwolle« heißen.

Alle geben beim Erhitzen auf mäßige Temperaturen, schon bei etwa 120°, Stickstoff in Form von Stickstoffoxyd ab. Dieses wird bei Gegenwart von Luft höher oxydiert und führt zur Bläuung von Jodkalium-Stärkepapier. Aus der qualitativen Reaktion hat sich eine quantitative Ermittlung, welche nun die Probe auf »Stabilität« ausmacht, entwickelt. Man bestimmt, wieviel Stickstoffoxyd in einer gewissen Zeit abgespalten wird, und zwar beim Erhitzen auf 132°, was mit Amylalkoholdampf erreicht wird.

Das Abgespaltene wird nach Verdrängung der Luft in Wasser aufgefangen und quantitativ ermittelt. Von einer haltbaren Schießwolle darf 1 g in zwei Stunden nicht mehr als 2,5 ccm Stickstoffoxyd abspalten[1]). Schnellere und sprungweise Zersetzung läßt darauf schließen, daß die Präparate Nitrierungsprodukte, welche von selbst zerfallen können, enthalten.

Was den Vorgang bei der Verbrennung von Zellulosenitraten betrifft, so ist die Oxydation eine unvollständige. Es liegt also insofern ein ähnliches Verhältnis vor, wie bei Schwarzpulver. Der wesentliche Unterschied besteht aber darin, daß bei der Verbrennung nur Gase und Dämpfe entstehen, also kein fester Rückstand bleibt.

Dazu ist erläuternd zu bemerken: Selbst das höhere Nitrat enthält nicht Sauerstoff genug, um allen Kohlenstoff zu Kohlensäure zu verbrennen. Die Formel ist $C_6H_7N_3O_{11}$, und die Verteilung des im ganzen unzureichenden Sauerstoffs ist verschieden, je nach dem Druck und der Temperatur.

Unter hohem Druck, also im Gewehr verläuft die Explosion ungefähr nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Zellulosenitrat}}{2\,C_6H_7O_2(NO_3)_3} = \underset{\text{Kohlensäure}}{7\,CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{5\,CO} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4\,H_2} + \underset{\text{Stickstoff.}}{3\,N_2}$$

Es bleibt also viel Wasserstoff unverbrannt und wird viel Kohlenstoff unvollständig verbrannt.

[1]) Vergl. Bergmann u. Jung, Zeitschrift für angewandte Chemie 1904, S. 982 ff.

Aus dem Umstande, daß kein fester Rückstand bleibt, folgt:

die Zellulosenitrate sind rauchlose Schießmittel. Sie wirken, da ihre ganze Masse in Gase und Dämpfe übergeht, stärker als Schwarzpulver, von dem, wie gezeigt wurde, kaum die Hälfte in Gase übergeht. Die Wirkung ist aber deshalb doch nicht die doppelte.

Während 1 kg Schwarzpulver durchschnittlich eine Wirkung von 342 440 Kilogrammeter ausübt, ist diejenige von 1 kg Schießbaumwolle durchschnittlich gleich 477 275 Kilogrammeter. Diesem Vorzug steht gegenüber, daß die Zersetzungsprodukte viel Kohlenoxyd enthalten daher ziemlich giftig sind und sich zu Sprengarbeiten in Bergwerken nicht eignen.

Obwohl die Zellulosenitrate seit 1846 bekannt sind, hat man erst viel später Beobachtungen gemacht, welche diesen Präparaten die große, jetzt allgemeine Bedeutung verliehen.

Unter diesen Beobachtungen sind zwei hervorzuheben:

1. daß diese Wirkung besser durch Initialwirkung von Knallquecksilber oder durch Vorlegen von Schwarzpulver hervorgerufen wird, als durch einfache Zündung, namentlich wenn die Nitrozellulose stark verdichtet ist;

2. daß die Verdichtung durch den Prozeß des Gelatinierens hervorgerufen wird, und daß dieser näher zu beschreibende Prozeß Blätter und andere beliebig herzustellende Formen liefert, deren Verbrennungsdauer proportional der Dicke ist, während bei dem Schwarzpulver durch die Körnung nur ein allgemeiner Unterschied, aber keine solche Gesetzmäßigkeit erzielt wird.

Der infolgedessen sehr wichtig gewordene Prozeß des Gelatinierens besteht im wesentlichen darin, daß man die schwer löslichen Zellulosenitrate mit Lösungsmitteln durchknetet. Obwohl sie dadurch nicht in Lösung gebracht werden, ist doch der Erfolg ein ähnlicher wie der beim Lösen und Wiederabscheiden der leicht löslichen Zellulosenitrate eintretende; auch die unlöslichen verlieren ihre Porosität vollständig und werden kolloid, d. h. leimartig. In diesem Zustande sind sie dann sehr stabil.

Auf den Verlauf und die Vorzüge des Verfahrens ist noch näher einzugehen. Hier ist nur hervorzuheben, daß dies erst zu Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts erkannt wurde. So hat es über 40 Jahre gedauert, bis die Schießbaumwolle für den Zweck, den die Entdecker gleich ins Auge gefaßt hatten, brauchbar wurde. Während dieser ganzen Zeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, über die richtige Methode der

Darstellung. Wenn es sich um die Darstellung von Salpeter-

säureestern der Zellulose handelt, kann man an sehr verschiedene Arten von Zellulose denken. Denn es gibt kaum einen Stoff, dessen Vorkommen so verbreitet und so mannigfaltig ist, wie Zellulose, d. i. der Hauptbestandteil von Holz, wie von Baumwolle, von Flachs und von Hanf, wie von Papyrusstaude.

Viele davon sind versucht worden. Unter allen hat aber die Baumwolle den Vorzug; schon ihr Aussehen bekundet dies. Man hat eine weiße, trockene, faserige Zellulose von ziemlich gleichmäßiger Beschaffenheit.

Aber kein derartiges Pflanzengebilde ist ganz homogen. Das hängt mit der Art des Vorkommens zusammen.

Die Baumwolle ist die Samenwolle von Gossypiumarten. Als solche ist sie mechanisch zu trennen erstens von den Samen, welche Öl und Fett enthalten, und zweitens von den Samenkapseln, welche die aufgeplatzte, aber immer noch anhaftende Hülle der Samen bilden.

Diese teils mit der Hand, teils mit Maschinen durch sogenanntes »Egrenieren« vollzogene Trennung ist niemals vollständig. Auf dem Transporte und bei der Verpackung werden die Reste noch mehr mit der Baumwolle verquickt, erfahren wohl auch Zersetzung.

Deshalb ist wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Säure erforderlich, worauf jedesmal Auswaschen mit Wasser folgt. Je nach der Vollständigkeit des Auswaschens bleiben Chlorverbindungen und andere Aschenbestandteile in jeder Baumwolle, die im Verkehr ist.

Nun kommt hinzu, daß die beste Baumwolle von der Textilindustrie beansprucht wird, so daß für die Schießwollfabrikation meistens nur die Abfälle der Baumwollspinnereien bleiben. Diese haben von dem Spinnprozeß her meistens noch Fett. Es ist also klar, daß vor der Darstellung von Nitraten eine eingehende Prüfung der jeweilig verwendeten Baumwolle eintreten muß. Diese richtet sich

1. auf Fett. Durch Extrahieren mit Äther im Soxhletapparat dürfen sich höchstens 0,9 % Fett ergeben;

2. auf Holzgummi, welches durch Extraktion mit Natron und Ausfällen von Salzsäure ermittelt wird. Dabei dürfen sich höchstens 2,5 % ergeben;

3. die Baumwolle darf nur Spuren von Chlor und nicht über 1 % Asche enthalten.

Auch die physikalische Beschaffenheit ist nicht gleichgültig. Zu den Proben gehört daher noch eine, welche das Verhalten bei der Nitrierung feststellt.

Etwa 1 g mit der Hand leicht zusammengedrückte Baumwolle

muß in einer Mischsäure von 16 % Salpetersäure und 74 % Schwefelsäure (10 % H_2O) innerhalb drei Minuten untersinken, ohne dabei eine breiige Beschaffenheit anzunehmen oder sonst Zersetzung zu zeigen.

Diesen Anforderungen genügende Zellulose ist zunächst vollständig zu trocknen. Bei der dann folgenden Einwirkung der Salpetersäure würde nun die Trockenheit alsbald wieder aufgehoben werden und unregelmäßige Wirkung entstehen, wenn man nur Salpetersäure anwendete; denn bei diesem Prozeß bildet sich viel Wasser:

$$\underset{\text{Zellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3} = \underset{\text{Zellulosenitrat}}{C_6H_7N_3O_{11}} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Deshalb verwendet man ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, welche das Wasser bindet, sogenanntes Nitriergemisch. Das ist Regel bei jeder Art von Nitrierung. Aber die Zusammensetzung dieses Nitriergemisches ist von Fall zu Fall verschieden.

Hier liegt die Sache wie folgt. Man kann die Gleichung nur als den Ausdruck des Hauptvorganges ansehen. In Wirklichkeit entsteht nicht ein chemisches Individuum, $C_6H_7N_3O_{11}$, allein. Es bilden sich nicht nur isomere, sondern auch verschieden hoch nitrierte Produkte.

Festgestellt ist, daß um so höher nitrierte Produkte entstehen, je weniger Wasser zugegen ist. Aus diesem Grunde wird vielfach anhydridhaltige, rauchende Schwefelsäure mit Salpetersäure vermischt, wenn Schießbaumwolle für Pulver herzustellen ist. Denn diese soll hoch nitriert sein, während andrerseits für Sprenggelatine sogenannte Kollodiumwolle, d. h. weniger nitriertes Produkt, verlangt wird. Abgesehen von der Stärke der Mischsäure, muß diese die gleiche Temperatur haben, wenn die Produkte gleich ausfallen sollen; sie wird daher im Sommer gekühlt und im Winter erwärmt, im ganzen »temperiert«.

Trotzdem ergibt sich verschiedene Löslichkeit der Produkte, wenn die Beschaffenheit der Zellulose wechselt. Dies erklärt sich durch Isomerien; daß überhaupt Gemenge entstehen, sieht man aus dem Stickstoffgehalt.

Für die angegebenen Formeln zweifach und dreifach nitrierter Zellulose berechnen sich 11,1 % und 14,1 % Stickstoff. Die sogenannte Kollodiumwolle der Fabriken hat aber 12 % und die Schießbaumwolle etwa 12,7 % Stickstoff. Beide stehen also in der Mitte.

Gleichmäßigkeit in der Darstellung ist erst dadurch erzielt worden, daß man den Wassergehalt der Nitriersäure als das Wesentliche für den Verlauf des Prozesses erkannt hat. Von dem Wassergehalt hängen der Stickstoffgehalt und die Löslichkeit der Produkte in erster Linie ab. Doch kann die Löslichkeit bei gleichem Stickstoffgehalt verschieden sein.

Man verwendet also für hoch nitrierte Produkte ein Säuregemisch, welches wenig Wasser enthält, und da dieses durch den Vorgang selbst wasserreicher wird, so ist das Verhältnis bei Wiederbenutzung des abgeschleuderten Gemisches zu korrigieren.

Folgende Beispiele zeigen, wie die Zusammensetzung des Produkts von dem Wassergehalt des Säuregemisches und den Arbeitsbedingungen abhängig ist.

Für Schießbaumwolle arbeitet man mit einem Gemisch von:

4 Gewichtsteilen Wasser,
72 „ Schwefelsäure, welche der Formel H_2SO_4 entsprechen,
24 „ Salpetersäure, „ „ „ HNO_3 „

Man trägt 30 Gewichtsteile Baumwolle ein und läßt sie eine Stunde bei 25° darin unter Umrühren.

Für Kollodiumwolle ist ein Gemisch herzustellen von

15 Gewichtsteilen Wasser,
60 „ Schwefelsäure, der obigen entsprechend,
25 „ Salpetersäure, der obigen entsprechend.

Hier enthält das Gemisch 15 % Wasser, bei Schießbaumwolle 4 %. Man trägt 20 Gewichtsteile Baumwolle ein und läßt zwei Stunden bei 15° unter Umrühren darin.

Also nicht nur die Mengenverhältnisse sind verschieden, auch die Zeitdauer der Einwirkung und die Temperatur, kurz die Arbeitsmethode ist hier ebenso wesentlich wie bei dem Schwarzpulver. Diese Methoden führen zu bestimmten und brauchbaren Gemengen. Aus den Gemengen dann weiter chemische Individuen auszusondern, kann aber gar nicht ins Auge gefaßt werden.

Wichtig ist nun die Frage, in welchen Apparaten die Arbeit, die immerhin schädliche Dämpfe zu entwickeln geeignet ist, vorgenommen werden kann. Zuerst hat man, im Anschluß an die Laboratoriumsarbeit, offene Tongefäße, in welchen die Zellulose durch Glasstangen niedergedrückt wurde, benutzt und natürlich viel Belästigung erfahren. Dann ist man auf Schleuderapparate, deren Hauptteile aus Aluminium hergestellt sind, übergegangen.

In diesen wird die Zellulose mit der Nitriersäure umgetrieben und der Überschuß nachher abgeschleudert. Besonders beim Herausnehmen des Produktes entstehen viel schädliche Dämpfe, für deren Absaugung tunlichst zu sorgen ist. Trotzdem müssen die Arbeiter Masken mit Glaseinsätzen vor den Augen tragen und ihre Atmungsorgane durch feuchte Schwämme schützen.

Der Verlauf der Reaktion ist ein bemerkenswerter. Genügend reine Zellulose, wie sie durch die erwähnte Zurichtung und Reinigung von

Spinnereiabfällen erhalten wird, erleidet durch die Einwirkung der starken Nitriergemische keine erkennbare Veränderung. Sie verändert nicht einmal ihre Struktur. Von Verkohlung oder Änderung der weißen Farbe, also von Bräunung ist keine Rede, obwohl dies bei Holz alsbald eintritt. Die im Holze vorhandenen Nebenstoffe der Zellulose machen dieses unbrauchbar.

Von den anderen Gebrauchsformen der Zellulose sind zu entsprechenden Versuchen benutzt worden: erstens Zellulose aus Holz, die für Papierfabrikation dient, und zweitens Papier aus gereinigter Zellulose. Diese liefert ein ganz ähnlich brennendes Nitroprodukt, das auch nebenbei als Schießmittel dient.

Der Hauptbetrieb knüpft aber doch an die Baumwolle an, weil der Nitrierungsprozeß mit dieser am besten verläuft.

Dabei ist freilich ein Übelstand. Natürlich erschwert die Struktur der Baumwolle, die aus lauter feinen Röhren besteht, die weitere Behandlung der Nitrate, weil eine bedeutende Menge des Säuregemisches zunächst als Überschuß darin verbleibt und schwer zu entfernen ist. Bevor man gewaschen hat, verrät sich dies leicht in auffallender Weise.

Die rohen Produkte sind gefährlich, weil die darin enthaltene Nitriersäure heftig oxydiert und die Temperatur sich so steigern kann, daß Entzündung eintritt. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Alkohol aufgießt. Die Folge davon ist starke Entwicklung von roten Dämpfen.

Diese roten Dämpfe sind aber, wie schon erwähnt wurde, sehr giftig; ihre Bildung kann durch Öltropfen und andere Zufälle herbeigeführt werden. Es liegt also wieder der Fall vor, daß man mit einer Gefahr rechnen und die Arbeiter dagegen schützen muß. Dies geschieht durch die Masken usw. Räume, in denen größere Mengen von Stickstoffoxyden entstanden sind, müssen natürlich sofort verlassen und so bald nicht wieder betreten werden.

Für den regelmäßigen Betrieb ergibt sich daraus, daß die Säuren vollständig zu entfernen sind, weil jeder Rest der schon bei 86° siedenden Salpetersäure auch bei geringerer Temperaturerhöhung die Zellulosenitrate weiter verändert.

Man schleudert gewöhnlich die Hauptmenge der Säuren unter Zusatz von Wasser ab. Die Baumwolle ist aber infolge ihrer feinen Struktur mehr geeignet, Flüssigkeit aufzusaugen, als die letzten Spuren von Salpetersäure abzugeben. Daher wird das Präparat zerschnitten, und zwar bedient man sich dazu der in der Papierindustrie seit langer Zeit üblichen Zerreißapparate, der sogenannten »Holländer«.

Diese haben Schneidewerkzeuge, welche die stetig im Wasser umhergetriebene Fasermasse zu feinen, kurzen Stücken zerschneiden.

Durch diese Behandlung gewinnt das Präparat nicht nur ein anderes Aussehen; es bietet auch dem Waschwasser lauter neue Angriffsstellen.

Der Anfang des Auswaschens, das sogenannte Vorwaschen wird neuerdings auch ohne Schleuderbetrieb in der Weise bewirkt, daß man die Säuren durch Wasser verdrängt, indem man nach erfolgter Nitrierung ein Sieb auf das Produkt legt und Wasser auflaufen läßt, welches nun wenn man unten öffnet, obenauf schwimmend die Säure ganz allmählich verdrängt und nur langsam sich damit vermischt [1]).

Dies hat den Vorzug, daß gleich durch Wasser eine schützende Schicht geschaffen und die Entwicklung von Dämpfen vermieden wird. Anderseits entstehen große Mengen verdünnter Säuren, welche schwer zu beseitigen sind, während die abgeschleuderte Säure zu regenerieren ist.

Im ganzen ist festzuhalten, daß kaltes Wasser nicht genügt, um ein stabiles Produkt zu erzielen. Man muß anhaltend mit Wasser kochen, weil die kalt gewaschenen Schießwollen nicht genügend unveränderlich sind, sondern beim Erhitzen in unregelmäßiger Weise Stickstoff abspalten und sich bei langer Lagerung verändern.

Genügende Stabilität — daran zu erkennen, daß beim Erhitzen in gleichen Zeiten gleiche Mengen von Stickstoff abgespalten werden — wird erst nach langem Kochen mit Wasser erlangt. Bei dem Kochprozesse werden andere Verbindungen, welche neben Zellulosenitrat etwa entstanden sind, löslich und gehen ins Waschwasser über. Diese Verbindungen sind es, welche die große Veränderlichkeit bedingen.

Nach dem Kochen enthält das Präparat 25—30 % Wasser und kann in diesem Zustande ohne Gefahr gelagert oder versendet werden. Wo aber diese äußerst fein verteilte Schießwolle trocken werden kann, ist sie natürlich sehr gefährlich. Zum Beispiel ist es vorgekommen, daß bei den Apparaten, in welchen ausgekocht wird, allmählich geringe Mengen Schießwolle durch Ritze und Fugen in einen darunter befindlichen Hohlraum kamen, diesen allmählich anfüllten und trocken wurden. Dann trat durch zufällige Entzündung heftige Explosion ein (Spandau).

Anwendungen. Die Zellulosenitrate finden nicht nur für Pulver Verwendung; andere, auf den ersten Blick ganz ohne Zusammenhang damit erscheinende Benutzungen sind es, welche die Schießbaumwolle endlich so zuzubereiten lehrten, daß sie das beste Schießmittel wurde.

---

[1]) Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, **2**, 2 (1907).

Sie lenken die Aufmerksamkeit auf die physikalische Beschaffenheit, welche schon für den Auswaschprozeß zu verändern war, und welche für die Herstellung brauchbaren Pulvers noch eingreifender zu verändern ist.

Die lockere, faserige Nitrozellulose brennt, wie erwähnt wurde, auffallend schnell. Sie wirkt daher »brisant«, d. h. zerbrechend, was oft bei Sprengstoffen erwünscht ist, aber in Gewehrläufen und Geschützrohren den Erfolg hat, diese mehr oder minder zu beschädigen, bei starker Ladung sogar zu zerreißen. Die Anwendung von Zellulosenitrat als Sprengstoff ging daher derjenigen für Schießzwecke voran und ist noch jetzt gebräuchlich für einzelne Zwecke.

Unter hohem Druck gepreßtes Nitrat wird in Form von Patronen oder größeren aufeinander passenden Stücken zu Sprengarbeiten besonderer Art benutzt. Dabei wendet man, nachdem zuerst die Schießbaumwolle sehr gleichmäßig gemacht und entwässert ist, Druck von 500—1000 kg auf den Quadratzentimeter mit Hilfe von hydraulischen Pressen an.

Das Verfahren entspricht also demjenigen der Herstellung prismatischen Pulvers; auch findet die dort beschriebene Wage ihre Anwendung, um das spezifische Gewicht zu bestimmen. Die gepreßte Schießwolle kommt zur Wirkung, indem man starke Zündhütchen mit Knallquecksilber darauf abschießt. Dann zerschlägt sie Eisenbahnschienen, kann bei Tunnelarbeiten dienen und zu Minen unter Wasser benutzt werden. Als Schießmittel eignet sie sich aber gar nicht. Dazu kam man auf anderem Wege. Das erste rauchlose Pulver war ein Zellulosenitrat anderen Ursprungs.

Der Hauptmann Schultze umging das brisante, den Gewehrläufen schädliche Verhalten der Schießbaumwolle dadurch, daß er Nitrozellulose aus Holz herstellte. Dazu eignet sich zwar nicht Holz, aber die für Papierfabrikation in vortrefflicher Beschaffenheit hergestellte Holzzellulose. Diese ist immer, trotz aller Zubereitung, viel gröber als die Baumwolle, liefert daher Nitrate, welche verhältnismäßig langsam brennen, auch wenn man sie mit Kalisalpeter vermengt.

Natürlich ist auch hier das Verhalten im geschlossenen Raume ein anderes; doch gibt das Brennen auf freier Platte einen gewissen Maßstab, und finden derartige Pulver noch jetzt als Jagdpulver Verwendung. Rauchlose Militärpulver, die nun große Bedeutung erlangt haben, wurden endlich dadurch gemacht, daß man das Verhalten von Nitrozellulose aus Baumwolle, die immer viel reiner ist als die aus Holz, gegen Lösungsmittel benutzte.

Die Veränderung der Kollodiumwolle, also der wenig nitrierten Zellu-

lose, durch Lösung ist eine so auffallende und eingreifende, daß man schließlich die Einwirkung von Lösungsmitteln auf die höher nitrierte genügend fand, obwohl keine vollständige Auflösung derselben zu bewirken ist. Diese Behandlung mit Lösungsmitteln hat nämlich immer einen großen Erfolg. Sie führt zur völligen Entfernung der Luft, d. h. in diesem Falle, sie hebt die Porosität auf, indem sie die Fasern ver-

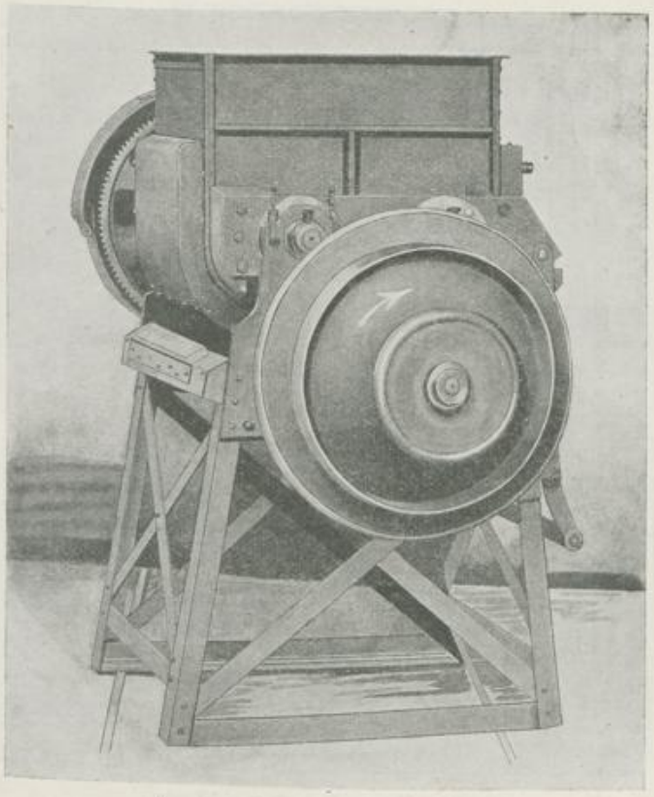


Fig. 61 a. Knetmaschine mit zwei Flügeln.

bindet und in eine Gelatine verwandelt. Diese Gelatine läßt sich ganz gleichmäßig herstellen, während die Fasermasse immer etwas Ungleichmäßiges behält.

So ist es denn gelungen, ein Produkt herzustellen, welches die bei dem Schwarzpulver durch Körnung usw. vergebens angestrebte Gesetzmäßigkeit bei der Verbrennung zeigt.

Gelatinierte, also leimartig gewordene Nitrozellulose verbrennt nach parallelen Schichten, so daß in gleichen Zeiten gleich dicke Schichten

vergast werden. Da diese Struktur es ferner gestattet, beliebig dünne Blätter und Platten zu schneiden, so bekommt man dadurch die Verbrennungsdauer in die Hand. Die Verbrennungsdauer ist bei geometrisch ähnlichen oder einseitig dünnwandigen Pulverelementen proportional der Dicke; die Verbrennungsgeschwindigkeit innerhalb des

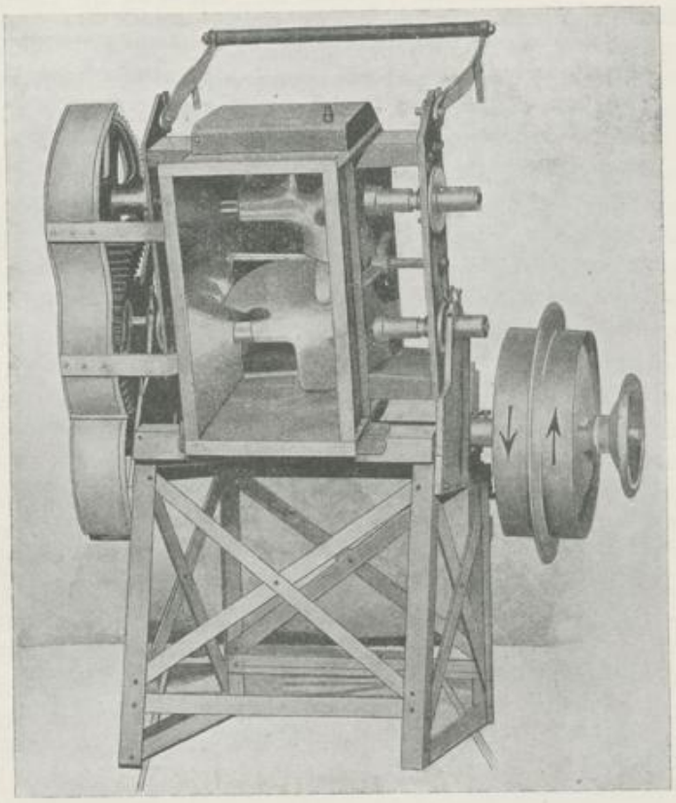


Fig. 61 b. Knetmaschine mit zwei Flügeln.

Pulverelements kann man durch die chemische Zusammensetzung regeln, also durch die Höhe des Stickstoffgehaltes der Nitrozellulose.

Dadurch ist das neue Schießmittel jeder Art von Berechnung zugänglich geworden und dadurch hat der Prozeß der Gelatinierung entscheidenden Wert bekommen. Er muß natürlich gleichförmig durch die ganze Masse erfolgen und wird mit verschiedenen Lösungsmitteln bewirkt.

Das erste Mittel ist das zur Herstellung von Kollodium seit langer

Zeit benutzte, nämlich Alkohol und Äther. Es hat den Vorzug, daß es die Entziehung von Wasser aus dem in beschriebener Weise hergestellten Zellulosenitrat möglich macht, ohne daß man durch Wärme trocknet, was bei einer feinfaserigen, unter Umständen explodierenden Substanz immer mißlich ist.

Wenn man das feuchte Nitrat mit starkem Alkohol versetzt, wird das Wasser verdrängt. Man kann Wasser und Alkohol abpressen, während nur Alkohol zurückbleibt. Durch Wägung wird dann festgestellt, ob die Menge des zurückgebliebenen Alkohols die richtige ist oder sonst die Pressung wiederholt, bevor man Äther zusetzt. Endlich wird anhaltend durchgeknetet in Apparaten, die mit Glasdeckeln versehen und verschlossen sind, so daß Äther und Alkohol nicht entweichen können. Es kommt also eine neue Art der Verarbeitung mit neuen, sehr ausgebildeten Apparaten in Betracht.

Man hat, wie Fig. 61a und 61b erkennen lassen, passend hergerichtete Kammern, in welchen zwei Knetschaufeln oder Mischflügel gegeneinander bewegt werden, indem der eine nach rechts, der andere nach links umläuft. Die Kammern können bedeckt oder offen sein, je nachdem man mit flüchtigen oder wenig verdunstenden Flüssigkeiten arbeitet. Sie sind zum Kippen eingerichtet, so daß die fertig durchgeknetete Masse als solche entnommen und in anderen Apparaten weiter verarbeitet wird, — oder auch mit seitlichen Öffnungen versehen, so daß durch die Bewegung der Flügel massive Stäbe, Röhren u. dgl. Formen nach außen befördert werden. Immer muß, bevor das letztere geschieht, die Hauptarbeit -- diejenige des Durcharbeitens — so lange fortgesetzt werden, bis eine ganz gleichmäßige Masse erzielt ist.

In dem einfachsten Falle, wie er hier vorliegt, erzielt man eine gelatinierte, plastische Masse, aus der man Körner, Blättchen, Röhren usw. nach Belieben formen kann.

Dem gekörnten Schwarzpulver entspricht jetzt gewöhnlich:

a) Blättchenpulver. Die Masse wird den Knetmaschinen entnommen, wenn sie vollkommen homogen geworden ist, und nun zwischen Walzen zu immer dünner werdenden Blättern durch wiederholte Pressung ausgewalzt. Dabei verdunsten, wenn man bis auf Blätter von 0,5 mm geht, Alkohol und Äther fast vollständig. Man zerschneidet nachher mit Maschinen zu Blättchen verschiedener Größe, deren sämtliche Dimensionen dem Kaliber der verschiedenen Gewehre anzupassen sind.

Die Blättchen werden auf Horden getrocknet und poliert. Beim Polieren findet Graphit — etwa 1 pro Mille — deswegen Anwendung, weil die dünnen, leimartigen Blättchen leicht elektrisch werden und

überall haften. Infolgedessen sieht fertiges Blättchenpulver beinahe wie gekörntes Schwarzpulver aus. An die Form der Schießbaumwolle erinnert es nicht mehr.

b) Röhrenpulver. Beim Auspressen der fertig gekneteten Masse durch eine runde Öffnung und um einen im Mittelpunkte der Öffnung angebrachten Dorn erhält man Röhren oder Nudeln, welche

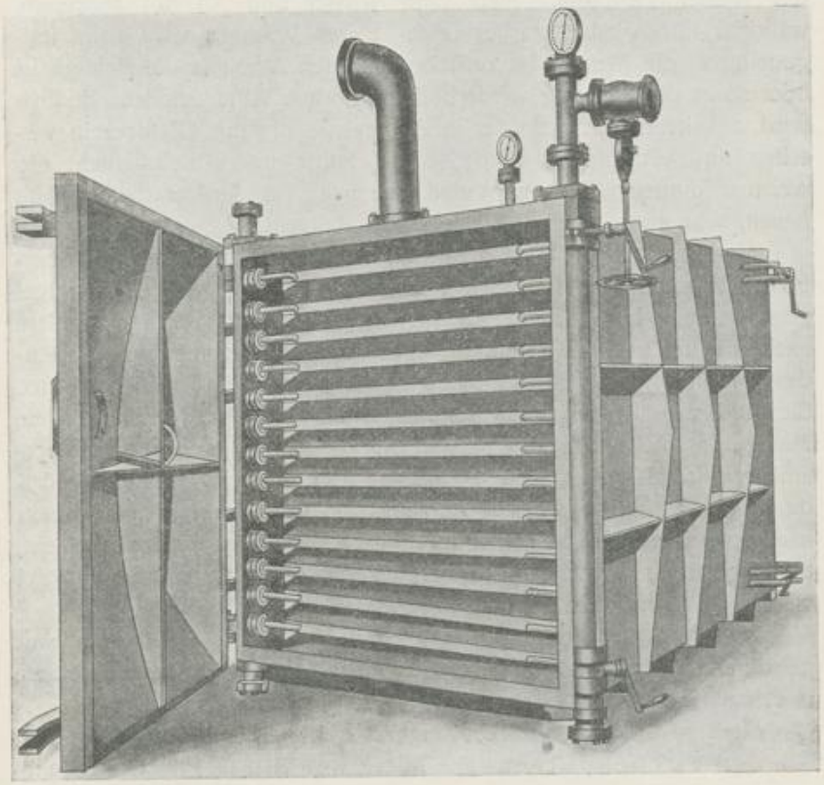


Fig. 62. Trockenschrank für Röhrenpulver.

in beliebiger Länge — bis zu $^3/_4$ m lang — abzuschneiden sind. Bei solcher einmaligen Pressung verdunstet der Äther stark, der Alkohol aber ungenügend.

Deshalb hält man die Röhren in Form von Bündeln, zwölf oder mehr zusammen — etwa 24 Stunden lang unter Wasser und trocknet nachher mit Luftleere in eisernen ausgepumpten Schränken. Die Röhren liegen darin auf hohlen Platten, welche durch Warmwasser geheizt werden.

Der Apparat hat das durch die Zeichnung erläuterte Aussehen. Die Trockenarbeit ist eine der gefährlichsten in diesem Zusammenhange.

Die Schränke müssen stark aus Eisen gearbeitet und fest verschlossen sein, damit die Luftpumpe zur Wirkung kommt. In den Schränken aber wird eine Temperatur hergestellt, welche derjenigen der Zersetzung des Präparats unter Umständen nahekommt. Es sind daher schon Explosionen sehr bedenklicher Art vorgekommen; natürlich ist jeder Schrank dieser Art vollständig durch Erdwälle zu schützen.

Indem diese Röhren bei der Ladung von Geschützen wieder zu Bündeln vereinigt werden, erzielt man dasselbe wie bei der Ladung mit prismatischem Schwarzpulver.

An Stelle von Ätheralkohol verwendet man mit gleichem Erfolge Essigäther. Nach anhaltendem Durchkneten mit Essigäther wird das unlösliche Zellulosenitrat ebenfalls plastisch. Man walzt schrittweise bis zu Blättchen, welche wie Kollodium aussehen, und bringt so fast allen Essigäther zum Verdunsten. Man graphitiert und trocknet auf Horden mit Luftstrom.

Um Körner zu erzielen braucht man andere mechanische Vorrichtungen.

Durch diese Veränderung der physikalischen Beschaffenheit sind nun die Eigenschaften des Zellulosenitrats in mehr als einer Beziehung günstig verändert.

Erstens brennt die gelatinierte Substanz langsamer als die faserige, wie man leicht erkennt. Demgemäß wirken die gelatinierten Zellulosenitrate nicht mehr brisant, wie Sprengstoffe, sondern propulsiv, d. h. sie sind als Schießmittel zu gebrauchen. Trotzdem bleibt ihre Wirkung bedeutend stärker wie diejenige des Schwarzpulvers, weil lauter Gase und Dämpfe entstehen. Damit hängen die neuen Gewehre, ihr kleines Kaliber und die veränderte Form der Geschosse zusammen.

Zweitens ist eine genaue Berechnung der Wirkung dadurch möglich geworden, daß ceteris paribus in gleichen Zeiten gleiche Mengen verbrennen.

Ob alles übrige gleich ist, d. h. das Produkt so ausgefallen ist, wie nach der Art des Arbeitens zu erwarten war, ist natürlich jedesmal zu ermitteln, und zwar nach den bei Schwarzpulver entwickelten Grundsätzen.

Auch hier reicht die Ermittlung der Zusammensetzung nicht aus; auch hier ist festzuhalten, daß man es nicht mit einer Substanz von ganz bestimmter Formel zu tun hat.

Zu dem bei Schwarzpulver Gesagten bleibt etwa folgendes hinzuzufügen.

1. Äußerlich sehen die Nitrozellulosepulver sehr verschieden aus. Nicht nur in der Form, sondern auch in der Zusammensetzung gibt es Unterschiede. Ihre Farbe ist häufig durch Zusätze bedingt; diese Zusätze geben sich auch beim Abbrennen der Pulver zu erkennen. Besteht das Pulver nur aus Zellulosenitrat, so ist es rauchlos; das graphitierte oder mit Zusätzen versehene Pulver ist rauchschwach. Man kann dies einrichten, wie man will.

Diese Verminderung des Rauches ist natürlich bei der militärischen Benutzung von bemerkenswertem Einfluß und hat die Frage angeregt, ob man auch den Knall vermindern kann. Allerdings ist das möglich; denn der Hauptknall beim Schießen entsteht dadurch, daß die Gewehrläufe und Geschützrohre durch das schnelle Entweichen der Pulvergase leer werden und die Luft plötzlich in dieses Vakuum einströmt. Man vermindert das Geräusch, indem man das Einströmen durch Klappen usw. mäßigt.

2. Die aus Zellulosenitraten hergestellten Pulver werden schwerer entzündet als Schwarzpulver und durch einfache Zündung überhaupt nicht zur vollen Wirkung gebracht. Die Folge davon ist, daß sie im allgemeinen Verkehr weniger gefährlich sind; beim Gebrauche verlangen sie einen kräftigen Anstoß durch Initialwirkung, sei es durch verhältnismäßig viel Knallquecksilber, sei es durch Vorladung von Schwarzpulver.

3. Die Stabilität wird durch Erhitzen in passenden Apparaten ermittelt, und zwar gelten dabei folgende Bestimmungen:

a) Die Abspaltung von Stickstoffoxyd bei 132° darf für 1 g Nitrozellulose nicht mehr als 2,5 ccm betragen.

b) Die Verpuffungstemperatur der Nitrozellulose muß über 180° liegen.

Die allgemeine Lehre, welche sich aus dieser, in einer Zeit von vierzig Jahren langsam erfolgten Entwicklung ableitet, ist folgende. In der Technik kommt es darauf an, der Substanz die für den Gebrauchszweck geeignete Form zu geben; dies ist aber durchaus nicht immer die schönste und reinste Form. Wer also etwa im Laboratorium zu der Auffassung gekommen ist, mit Substanzen, die sich nicht lösen und nicht kristallisieren, sei nichts anzufangen, der muß, wenn er in die Technik gehen will, dieses Vorurteil ablegen. Denn es kann, wie dieses Beispiel zeigt, von größter Wichtigkeit sein, daß man die Substanz durch Gelatinierung verdichtet, und es kommt in allen Fällen darauf an, die dem Zweck entsprechende Form zu finden. Dafür werden sich bald weitere Beispiele finden, und in diesen Beispielen liegt die Anleitung zur Lösung von Aufgaben, an denen es in der Technik nicht fehlt.

Außer diesen Pulversorten, welche nur aus Zellulosenitrat bestehen oder unwesentliche Zusätze enthalten, gibt es auch solche, die Propenylnitrate enthalten. Dazu gehört die Benutzung und die Kenntnis der unter dem Namen Nitroglyzerin bekannten Substanzen.

Eigenschaften: Die Propenylnitrate sind Salpetersäureester des dreiwertigen Alkohols der Propanreihe, des Glyzerins. Wie die Zellulose, so kann das Glyzerin verschiedene Ester bilden. Aber die Möglichkeit ist bei dem dreiwertigen Alkohol keine so weitgehende, wie bei der hochmolekularen Zellulose.

Bekannt sind bisher folgende Salpetersäureester des Glyzerins.

1. Mononitrat in zwei Formen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot NO_2 \\ \dot{C}H_2 \cdot OH \\ \dot{C}H_2 \cdot OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ \dot{C}H \cdot O \cdot NO_2 \\ \dot{C}H_2 \cdot OH. \end{array}$$

Diese haben beide keine explosiven Eigenschaften und daher in diesem Zusammenhange kein Interesse.

2. Dinitrat in zwei Formen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot NO_2 \\ \dot{C}H \cdot O \cdot NO_2 \\ \dot{C}H_2 \cdot OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot NO_2 \\ \dot{C}H \cdot OH \\ \dot{C}H_2 \cdot O \cdot NO_2. \end{array}$$

Beide sind explosiv, aber nicht so wirksam wie das Trinitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$. Dieses ist ebenfalls in zwei Formen, einer labilen und einer stabilen, bekannt, ohne daß genau anzugeben ist, worauf der Unterschied beruht.

Das Trinitrat nimmt unter den Sprengstoffkomponenten die erste Stelle ein, so daß sich die Hauptbetrachtung daran anschließt und betreffs der Dinitrate einiges hinzuzufügen bleibt, wenn das par excellence als Nitroglyzerin bezeichnete Sprengöl besprochen ist.

Das Trinitrat des Glyzerins wurde bereits 1847 von Sobrero entdeckt, aber wegen seiner gefährlichen Eigenschaften wenig untersucht. Der Schwede Alfred Nobel brachte es erst 1862 zu großer Bedeutung, indem er passende Verwendungsformen angab.

Die labile Form des Trinitrats erstarrt bei 2—3°, während bei höheren Temperaturen ölige Beschaffenheit vorliegt. Sie geht bald in die stabile über. Die letztere erstarrt, und zwar zu Kristallen, bei 12,3 bis 13,2°. Die Kristalle schmelzen wieder bei 13,1—13,5°.

Das Trinitrat des Glyzerins macht Fettflecke wie ein Öl, ist geruchlos, schmeckt angenehm und hat ein spezifisches Gewicht von 1,595 bis 1,600. Es ist ziemlich giftig. Durch die Haut aufgenommen oder

in größerer Menge eingeatmet, erregt es heftigen Kopfschmerz. Bei andauernder Beschäftigung gewöhnt sich die Epidermis daran. Doch bleibt immer zu vermeiden, daß man es durch die unempfindlich gewordenen Hände den Schleimhäuten des Mundes oder der Augen mitteilt.

Zur Entfernung dient am besten Methylalkohol. Auch Äther und Alkohol lösen Propenylnitrat; dagegen ist es in Wasser kaum löslich. Durch Alkalien erfolgt eine zur Unschädlichmachung dienende Zersetzung allmählich und unmerklich:

$$\underset{\text{Propenylnitrat}}{C_3H_5(NO_3)_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3\,KHO} = \underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{3\,KNO_3}$$

Plötzliche Zersetzung wird hervorgerufen durch Stoß und Schlag, z. B. zwischen Eisen und Stein oder zwischen harten Metallen. Man kann sich Rechenschaft geben von der dazu erforderlichen Kraft, wenn man ein bestimmtes Gewicht — z. B. ein Kilogramm — aus meßbarer Höhe auf Propenylnitrat fallen läßt, so daß die Zersetzung erfolgt. Da dies bei der Fallhöhe von 0,75 m eintritt, so ist die Wirkung gleich 0,75 Kilogrammeter.

Um Knallquecksilber zu entzünden, ist ein geringerer Kraftaufwand erforderlich. Die Entzündung wird schon hervorgebracht durch den Fall von 1 kg von der unbedeutenden Höhe von 0,07 m. Dagegen ist für Schwarzpulver mehr als für Nitroglyzerin erforderlich. Man kann also die Empfindlichkeit der verschiedenen Explosivstoffe in dieser Weise messen.

Für Nitroglyzerin, welches gegen Stoß und Schlag verhältnismäßig empfindlich ist, erweist sich offene Flamme oder Erhitzung weniger geeignet, die Explosion so zu bewirken, wenn man will. Nur bei einer bestimmten Temperatur — bei 180° — tritt sie mit Sicherheit ein. Bei niederer Temperatur tritt Zersetzung unter Bildung roter Dämpfe ein, und bei hoher Temperatur brennt Nitroglyzerin ab.

Damit soll nun nicht gesagt sein, daß es bei einem Brande nicht auch explodieren könne. Im Gegenteil, wenn eine Fabrik oder ein Schiff brennt, stellt sich leicht in einer größeren Menge Nitroglyzerins die Temperatur von 180° her. Dann explodiert die auf diese Temperatur plötzlich gebrachte Menge, und durch den Stoß überträgt sich die Explosion weiter. Aber die erforderliche Temperatur ist nicht regelmäßig herzustellen, ohne daß vorher andere Einwirkung zustande kommt. Deshalb ist Erhitzung nicht das geeignete Mittel, und zwar nicht bloß hier, sondern in vielen Fällen.

Ebenso unbestimmt ist das Verhalten bei Reibung. Kristalle von Nitroglyzerin entzünden sich oft schon beim Brechen; gefrorene Massen

leicht, aber nicht immer mit Explosion. Deshalb benutzt man nie feste Massen, sondern taut etwa gefrorene Patronen erst auf.

Die sichere und regelmäßige Einleitung der Explosion erfolgt in diesem Falle, wie in vielen anderen, durch »Initialwirkung«, dadurch, daß Knallquecksilber zur Explosion gebracht wird; dies ist bei »Anwendungen« noch erklärt.

Das Trinitrat enthält mehr Sauerstoff, als zur vollständigen Verbrennung erforderlich ist. Man kann also folgende Gleichung aufstellen:

$$\underset{\text{Nitroglyzerin}}{2\,C_3H_5N_3O_9} = \underset{\text{Kohlensäure}}{6\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Stickstoff.}}{3\,N_2}$$

Man erhält lauter Gas und Dampf, und zwar viel Wasserdampf, was bei der Wirkung in ebenfalls noch zu erörternder Weise von Einfluß ist. Es bildet sich kein Kohlenoxyd.

Nach bisherigen Versuchen nimmt man an, daß die bei der Verbrennung entwickelte Zahl von Kalorien und damit die in Kilogrammmetern auszudrückende Arbeitsleistung von 1 kg Nitroglyzerin mehr als doppelt so groß ist, als diejenige von 1 kg Schwarzpulver.

Schießbaumwolle und Nitroglyzerin stehen danach im Verhältnis von 10 : 15 in diesen Beziehungen. Alle Produkte der Verbrennung von Propenylnitrat sind unschädlich. Die Benutzung beim Bergbau ist schon deshalb gewiesen. Sie hat außerdem den Vorzug, daß der Durchmesser des Bohrlochs für die gleiche Wirkung viel kleiner sein kann als bei Schwarzpulver.

Man hat, um ein Beispiel anzuführen, im Jahre 1894, d. h. im ersten Jahre, bei dem Erzbergbau in Preußen rund 27 Millionen Mark, etwa ein Drittel der Kosten der Sprengarbeit überhaupt, dadurch erspart, daß Nitroglyzerin an Stelle von Schwarzpulver gesetzt wurde. Daß die Einführung von Nitroglyzerinsprengstoffen nicht überall erfolgen konnte, wurde schon erwähnt. Salz, Kohlen usw. verlangen andere Sprengmittel. Aber bei Tunnelbauten usw. ist meistens Nitroglyzerin das Mittel, die großen Bahnen zu öffnen.

Im Vergleich mit dieser großen Bedeutung des Nitroglyzerins für Sprengarbeit tritt diejenige für Schießzwecke zurück. Es wird nur als Zusatz zu Zellulosenitrat benutzt, um einzelne Sorten von Schießpulver zu machen, und im ganzen wenig.

Einige Erklärung dafür findet man in der Eigentümlichkeit, daß sich die Wirkung auf einen kleinen Raum beschränkt und dort sehr heftig ist, also brisant und weniger propulsiv. Diese Eigentümlichkeit hängt wohl mit der großen Menge von Wasserdampf zusammen, welcher gemäß der angeführten Gleichung bei Zersetzung des Propenylnitrats

entsteht. Dieser besitzt im Momente der Zersetzung starke Spannung infolge der Hitze, erfährt aber schnell ein Zurückgehen der Elastizität durch Verdichtung. Schwarzpulvergase sind trocken und verlieren daher ihre Spannung langsam; bei Nitrozellulose liegt ein mittleres Verhältnis vor.

Darstellung. Die Salpetersäure ist möglichst stark anzuwenden, soll aber höchstens ein Prozent Stickstoffperoxyd enthalten und frei sein von Chlor, weil dieses leicht störend wirkt. Es kommen somit alle die Rücksichten, die bei Darstellung der Salpetersäure besprochen wurden, hier zur Geltung.

Auch das Glyzerin darf kein Chlor enthalten, was infolge der Reinigung leicht der Fall ist. Im übrigen kann ebensowohl durch Filtration wie durch Destillation gereinigtes Glyzerin benutzt werden.

Das reine Glyzerin ist eine sirupartige, mit Wasser mischbare, wasserhelle Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,27 und 290° Siedepunkt. Da bei der Reaktion:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,NO_3H} = \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Propenylnitrat}}{C_3H_5(NO_3)_3}$$

viel Wasser entsteht, muß — ebenso wie bei Zellulosenitrat — Säuregemisch verwendet werden, aber ein anderes.

Auf 130 Teile Glyzerin, welches nie ganz wasserfrei ist, sondern etwa 31° $B^é$ = 1,25 spezifisches Gewicht hat, kommen 270 Teile Salpetersäure von 92% HNO_3 und 460 Teile Schwefelsäure von 98% H_2SO_4. Davon sind zu erwarten 215 Teile Trinitrat.

Bei Herstellung des Säuregemisches tritt schon starke Erwärmung ein; man muß also zunächst das Gemisch abkühlen, und zwar, wenn tunlich, auf 5° C.

Dann folgt wieder Erwärmung bei der Reaktion auf Glyzerin. Diese muß beständig gemäßigt werden, so daß 30° nicht überstiegen werden. Schon bei 40° treten rote Dämpfe auf, und infolgedessen kann Zersetzung eintreten.

Die Apparate sind aus Blei, aber in Holzkasten eingesetzt, um die Temperatur gleichmäßiger zu machen. Im Innern der Apparate hat man:

1. zwei große Bleischlangen, die mit kaltem Wasser nach Bedarf beschickt werden;

2. zwei starke elektrische Thermometer, eins oben, eins unten eintauchend, die ein Signal geben, wenn die Temperatur über 30° steigt, damit dann die Kühlung verstärkt, dagegen der Zufluß von Glyzerin gemäßigt wird;

3. Luftzuführungsrohre, durch welche die Flüssigkeit bewegt wird wie durch einen Rührapparat. In der Regel führt man die Luft an

drei Stellen in die Flüssigkeit, und zwar so, daß nirgends ein toter Punkt entsteht in der ziemlich zähflüssigen Masse.

Man läßt zuerst das Säuregemisch — und zwar abgekühlt — einlaufen, dann das Glyzerin langsam. Durch Glaseinsätze ist sowohl das Innere des Apparates als die Farbe abziehender Dämpfe zu beobachten.

Dagegen verwendet man nicht gern offene Apparate, weil Verunreinigungen, die in das Säuregemisch fallen, Nebenreaktion hervorrufen.

Normalerweise dauert jede Nitrierung mit Einfüllen und Ablassen etwa eine Stunde. Man macht also viele Chargen hintereinander, da die Apparate grundsätzlich nicht sehr groß gemacht werden. Dies hat wieder den Übelstand, daß inzwischen immer die Luft einwirkt und im ganzen das Blei stark angegriffen wird. Die Einrichtung des Apparates ist aus der Fig. 63 zu ersehen.

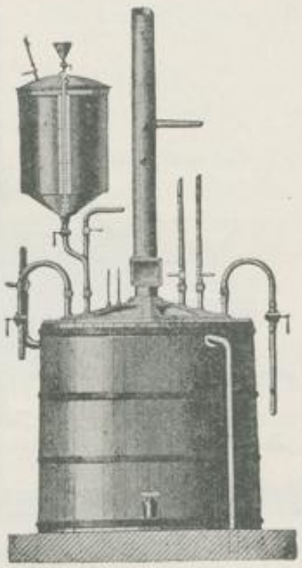


Fig. 63. Nitroglyzerinapparat.

Der Angriff der Säuren auf das Blei will beachtet sein, wie sich aus folgendem ergibt.

Im Jahre 1892 kam bei einer an der Elbe gelegenen Dynamitfabrik ein merkwürdiges Unglück vor, als eine Fähre auf der Elbe von einem Manne mit langer Stange, die eine eiserne Spitze hatte, vom Ufer abgestoßen wurde. Dabei erfolgte eine starke Detonation, der Kahn flog in die Luft, um in Stücken wieder zu fallen, den Mann aber fand man überhaupt nicht wieder. Ich wurde hingeschickt, und es blieb kein Zweifel über die Ursache. Die Bleirohre usw. werden im Laufe von 1—1½ Jahren regelmäßig so dünn, daß man sie erneuern muß. In dieser Zeit wird also die Hauptmasse abgelöst, als Metall, als Oxyd, als basisches Salz usw. Es bildet sich ein feiner Schlamm, der sich in den Ruhegefäßen oder in den Rohrleitungen absetzt und leicht etwas Nitroglyzerin einschließt.

Diesen Schlamm hatte man dort nach der Elbe hin entfernt, und zwar im Laufe der Zeit große Mengen, die bei hohem Wasserstande von dem Flusse mitgenommen und verteilt wurden.

Infolge von niederem Wasserstande waren aber Massen liegen geblieben, die durch den Frost eine Kruste gebildet hatten und nur zum Teil wieder aufgetaut waren. In diese Masse hatte der Mann gestoßen und so das Unglück herbeigeführt.

Seitdem besteht die Verordnung, daß dieser Schlamm zu sammeln und durch Verbrennen im Freien zu zerstören ist. Kurz, auf alles, was angreifbar ist, muß geachtet werden, weil das Sprengöl sich darin festsetzen kann. Namentlich kommen, wie gleich zu erörtern, noch die Waschapparate in Betracht.

Das Produkt der Reaktion kann nun, insofern es Trinitrat des Glyzerins ist, durch Eingießen des ganzen Reaktionsgemisches in Wasser ausgesondert werden. Dies geschieht aber nur in Notfällen; im regelmäßigen Gange macht man von dem Umstande Gebrauch, daß das Gemisch bald zwei Schichten bildet, von denen die obere Nitroglyzerin ist. Das Säuregemisch ist zwar nun durch Wasser etwas verdünnt, aber doch immer noch schwerer; es hat mindestens 1,7 spezifisches Gewicht, während dasjenige des Sprengöls gleich 1,6 ist.

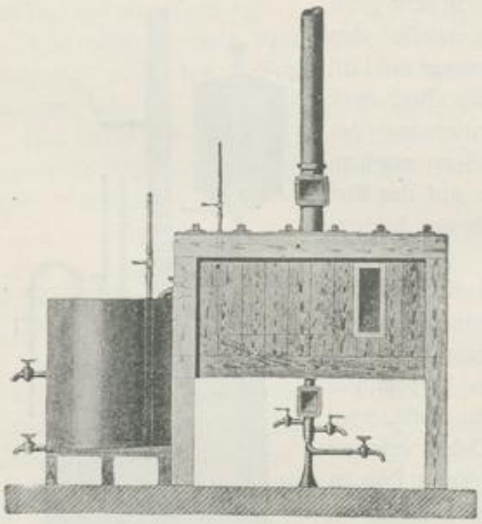


Fig. 64. Scheidung von Nitroglyzerin.

Die Scheidung dieser beiden Schichten hat zwar eine gewisse Gefahr, aber anderseits viele Vorzüge vor dem Eingießen in Wasser. Erstens ist die Ausbeute besser, weil beim Eingießen der ganzen Masse Erwärmung eintritt und dadurch ein Teil des Esters wieder gespalten wird.

Ohne Eingießen in Wasser werden nun aus 100 Teilen Glyzerin 200—210 Teile rohes Sprengöl erhalten, was der theoretischen Ausbeute (247 aus 100) nahekommt, während beim Eingießen des Reaktionsproduktes die Ausbeute schwankend und immer geringer ist.

Außerdem ist das saure Wasser nicht zu gebrauchen; man verliert also alle Säure, um große Mengen saurer Flüssigkeiten, die schwer zu beseitigen sind, zu erhalten.

Deshalb vollzieht man allgemein die Scheidung in Bleiapparaten, die nach unten trichterförmig zusammentreten und Glaseinsätze haben. Nach 25 Minuten ist die Schicht an der Glasscheibe zu erkennen.

Der Apparat wird durch die Fig. 64 erläutert.

Dann wird abgezogen: erstens Abfallsäure, zweitens Nitroglyzerin, welches alsbald in Holzbottichen einer ausführlichen Waschung unterzogen wird. Erst wäscht man mit kaltem Wasser, dann mit Wasser von 70° und schließlich mit Sodalösung, die 70° warm ist. Erst wenn es völlig entsäuert ist, fließt N. auf Filter, d. h. auf Wolltücher, welche zur Aufnahme der Hauptmenge der Feuchtigkeit mit Soda belegt sind.

Der Waschprozeß und die Prüfung auf Freiheit von Säure ist hier ebenso nötig wie bei den Zellulosenitraten. Enthält z. B. das Propenylnitrat Reste von Schwefelsäure, so tritt bei Steigerung der Temperatur folgender Vorgang ein:

$$\underset{\text{Propenylnitrat}}{2\,C_3H_5(NO_3)_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\substack{\text{Propenylsulfat}\\ \text{(Glyzerinschwefelsäure)}}}{2\,C_3H_5(SO_4)_3} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{6\,HNO_3}$$

Die entstandene Glyzerinschwefelsäure ist eine unbeständige Verbindung; sie zerfällt leicht, indem Schwefelsäure frei wird, welche dann von neuem Salpetersäure ausscheidet. Die letztere aber führt Zersetzung herbei, indem salpetrige Säure oder Stickstoffperoxyd entsteht. Dadurch wird die Gefahr weitergehenden Zerfalls und höherer Erhitzung geschaffen.

Bei dem Waschprozeß wird der ebenfalls gewöhnlich aus Blei bestehende Apparat noch schneller, meistens in einem halben Jahre abgenutzt, wie denn überhaupt verdünnte Säuren die Metalle meist stärker angreifen als konzentrierte. Die Abgänge davon sind also ebenfalls zu beachten.

Natürlich ist es schwer, nach dem Waschprozeß ein so trockenes Präparat zu erhalten, wie es gefordert wird. Dazu muß man das Nitroglyzerin vor dem Gebrauche 12—18 Stunden stehen lassen, so daß sich die letzten Wasserreste oben sammeln. In großen Fabriken, die täglich 5—6000 kg machen, bleibt daher nur übrig, das Ganze oder einzelne Partien über Nacht zum Entwässern stehen zu lassen, damit sie am nächsten Morgen verarbeitet werden können.

Auch die abgezogene Säureschicht ist mit Rücksicht darauf, daß sie etwas Nitroglyzerin enthält, zunächst davon zu befreien. Das Nitroglyzerin sammelt sich bald als eine trübe Schicht, die entweder durch Kalk und Alkalien unschädlich zu machen ist oder — in größerem Betriebe — durch Nachscheidung in gleicher Weise wie die Hauptmenge gewonnen und behandelt wird.

Die nitroglyzerinfreie Säure wird dann verarbeitet, und zwar kann man durch Austreiben der Dämpfe Salpetersäure regenerieren und dünne Schwefelsäure behalten.

Alles dies bezieht sich auf das Trinitrat des Glyzerins.

Bevor wir nun zu dessen sehr wichtigen Anwendungen übergehen, bleibt einiges über das erwähnte Dinitrat zu bemerken.

Das Propenyldinitrat wird dargestellt, indem man nur Salpetersäure, ohne Schwefelsäure, auf Glyzerin einwirken läßt. Es ist in Wasser ziemlich gut löslich (1 : 20); in verdünnten Säuren noch mehr (1 : 5), so daß man mit Kalkspat neutralisieren und eine Lösung von Calciumnitrat, auf welcher das Dinitrat schwimmt, bilden muß.

Außer dem Dinitrat kann man auch das Dinitrochlorhydrin, $C_3H_5Cl(NO_3)_2$ in Betracht ziehen.

Beide unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten von dem Trinitrat. Die ersteren, das Propenyldinitrat und das Dinitrochlorhydrin, sind weniger gefährlich als Trinitrat und außerdem erstarren sie nicht so leicht.

Was die Herabsetzung der Gefährlichkeit betrifft, so kann man sie aber bei dem Trinitrat nach Belieben durch Zusatz von Stoffen, die an der Explosion nicht teilnehmen, bewirken und tut dies in gleich zu beschreibender Weise aus allgemeinen Gründen.

Der Umstand, daß Dinitrat nicht erstarrt, wenn es trocken ist, hat zu Versuchen geführt, das bisweilen gefahrbringende Erstarren des Trinitrats durch Zusatz von Dinitrat zu verhindern. Da aber das Dinitrat auch kristallisiert, wenn es Wasser angezogen hat, so sind bisher keine genügenden Erfolge damit erzielt worden. Vielmehr behält das Trinitrat seine in der Praxis ganz vorwiegende Bedeutung. Es bleibt also folgendes zu sagen über die

Anwendung des Trinitrats:

Anfänglich wurde Nitroglyzerin allgemein als solches verwendet. In Amerika geschieht dies auch jetzt noch für besondere Zwecke, namentlich für Erdölsprengungen. Man versendet es dort in Blechkannen, die an Ort und Stelle mit dem Zünder versehen und so in das Bohrloch eingeführt werden.

In Europa ist man wegen der Gefahr, welche ölige Flüssigkeiten, die überall Reste zurücklassen, mit sich bringen, auf feste Formen übergegangen. Zu allgemeiner Aufnahme gelangte daher das Nitroglyzerin erst durch Alfred Nobels Herstellung der „Dynamite".

Dynamite sind Gemenge des Nitroglyzerins, d. h. des Trinitrats von Glyzerin mit indifferenten oder schwächer wirkenden Stoffen. Gemenge wie diese, wirken natürlich nicht so stark wie reines Nitroglyzerin; sie bieten aber durch ihre Form die Möglichkeit ganz allgemeinen Gebrauchs, sind verhältnismäßig ungefährlich bei Versendung

und genügen allen Anforderungen. Man sieht also wieder, daß die Verwendungsform eine große Rolle spielt.

Die erste Art von Dynamit wurde 1867 von A. Nobel eingeführt. Sie ist zu bezeichnen als Kieselgurdynamit und besteht aus einem Gemenge von Propenylnitrat mit Kieselgur.

Kieselgur oder Infusorienerde nennt man eine, namentlich in der Lüneburger Heide vorkommende Art von Kieselsäure, welche aus Panzern und Schalen von Diatomeen besteht. Dies ist unter dem Mikroskop zu erkennen. Fast alles ist röhrenförmig und sehr geeignet zum Aufsaugen von Flüssigkeiten. Dabei ist diese Kieselerde fein und weich wie Mehl, unverbrennlich und schwer zu verändern, aber so porös, daß sie etwa die dreifache Menge öliger Flüssigkeiten aufsaugt, z. B. Nitroglyzerin. Was die Zubereitung betrifft, so ist rohe Kieselgur oft grünlich oder rötlich; sie enthält, je nach dem Vorkommen, Wasser, organische Stoffe und gröbere Kieselkörner.

Daher wird zuerst kalziniert — in Etagenöfen bei Rotglut — und dann zur Entfernung der Körner gesiebt, gewöhnlich in Drehsieben, welche alles Gröbere zurückhalten.

Da diese Substanz chemisch sehr passiv, dabei aber weich und nicht entzündlich ist, so benutzt man sie schon lange zum Verpacken gefährlicher Flüssigkeiten. Dies tat auch Nobel, um Nitroglyzerin zu versenden. Dabei ist vorgekommen — wahrscheinlich nicht zum ersten Male — daß eine Blechkanne mit Nitroglyzerin undicht wurde. Nobel aber erkannte nun, was andere nicht erkannt hatten, nämlich daß dieses Verpackungsmaterial, welches infolge seiner großen Porosität das ausgeflossene Öl vollständig aufnahm, geeignet war, Öl, welches gefährliche Eigenschaften hat, in knetbare Massen von weniger gefährlicher Beschaffenheit zu verwandeln.

Daraus entwickelte er die erste Darstellung des Dynamits, näher bezeichnet: des Kieselgurdynamits, welche sich wie folgt vollzieht.

Beide Stoffe werden in hölzernen Becken oder Wannen zusammengeknetet, so daß die Masse nicht abtropft und in Formen gebracht werden kann.

Gewöhnlich kann man auf 25 Teile Kieselgur 75 Teile Propenylnitrat anwenden und erhält eine rötliche oder graubraune, geruchlose, fettige, teigartige Masse von 1,6 spezifischem Gewicht, welche durch Feuchtigkeit nicht verändert wird und nichts abtropfen läßt.

Bei längerer Berührung mit viel Wasser freilich wird das Öl verdrängt; daher ist Dynamit trocken aufzubewahren, aber man kann es in nassen Bohrlöchern anwenden, sofern das Verweilen darin nur kurz ist. Zum Schutze werden Hülsen aus paraffiniertem Papier angewendet.

Das Formen der Patronen geschieht also in der Weise, daß in die hohle, zylindrische Form zunächst eine Hülse, unten verschlossen, eingesetzt wird. Dann kommt ein hölzerner Trichter zu Hilfe und wird mit Holzkolben eingestampft. Als Handarbeit ist dies ganz ungefährlich, wurde sogar viel von weiblichen Arbeitern besorgt.

Neuerdings kommen meistens Maschinen zur Anwendung. Dabei kommt es natürlich auf glatten Gang der Metallteile an; die Einstellung muß immer von einem »Meister« erfolgen. Dann vollzieht sich die Arbeit wie folgt: Durch Heben der Stange mit Hilfe des Handhebels spannt man die Spiralfeder, die oberhalb an der Büchse sitzt, und spannt

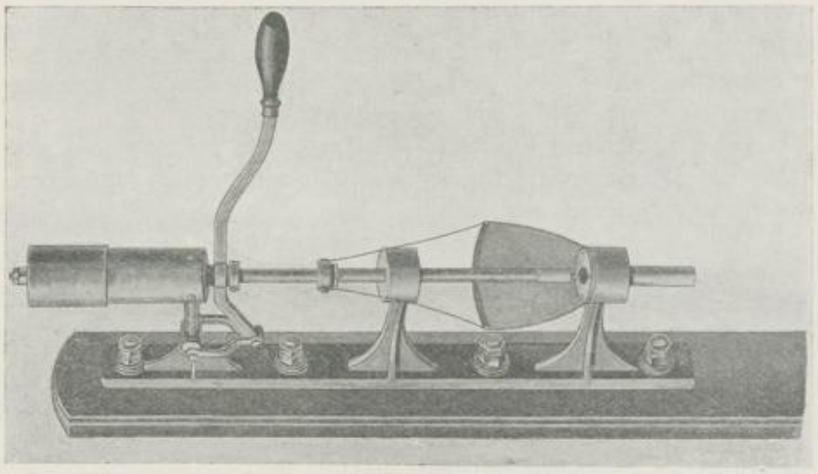


Fig. 65. Füllmaschine für Dynamitpatronen.

ferner den Sack, welcher Dynamit enthält, so, daß Dynamit in das untere Rohr fällt.

Beim Niederdrücken der Stange hilft dann die Feder. Der Sack wird breitgelegt und läßt die Öffnung frei. Durch die letztere drückt man Dynamit in die unterhalb aufgezogene Hülse. Mit Maschinen werden auch Patronen von bedeutendem Umfange hergestellt. Zum Beispiel wurden für die Sprengung der Felsen in der Donau, welche das sogenannte Eiserne Tor bei Orsova bildeten, Patronen von 4 kg Inhalt gebraucht. Dazu wurden Säcke, und zwar durch Paraffin wasserdicht gemachte, als Hüllen angewendet, in welche man Dynamit als parallelepipedische Masse einpreßte. Papier würde bei solchem Gewichte zerreißen.

Damit ist diejenige Form bezeichnet, in welcher das Nitroglyzerin

zuerst seine allgemeine Anwendung gefunden hat. Sie ist sehr zuverlässig und passend für den Gebrauch, aber natürlich weniger wirksam als reines Nitroglyzerin. Sie enthält etwa 25 % eines für die Wirkung völlig wertlosen Bestandteils, der Kieselsäure. Diese muß nicht nur beschafft und zubereitet, sondern auch immer mit versendet und getragen werden. Deshalb hat man gesucht, feste, trockene Präparate mit Hilfe von Stoffen, die an der Wirkung teilnehmen, zu machen. Dies führt auf Gelatinedynamit.

Gelatinedynamit wird gemacht, indem man die lösliche Art des Zellulosenitrats, die sogenannte Kollodiumwolle, mit Nitroglyzerin verbindet. Etwa 7 % Kollodiumwolle genügen zur Gelatinierung. Man erhält ein schwer zur Explosion zu bringendes Sprengmittel, welches stärker wirkt als Gurdynamit und weniger leicht gefriert. In dem letzteren Unterschiede liegt auch ein Vorzug, weil man die gefrorenen Patronen immer vor dem Gebrauch auftauen muß, und zwar vorsichtig, mit einer dem Wasserbade ähnlichen Einrichtung.

Die Darstellung des Gelatinedynamits zerfällt in zwei Abschnitte. Zuerst vermischt man 93 Teile Nitroglyzerin mit 7 Teilen Kollodiumwolle und läßt dieses Gemenge einige Zeit stehen. Dadurch tritt die sogenannte Vorgelatinierung ein. Dann wird die Masse durch Zumischpulver, bestehend aus gemahlener Holzwolle und zuweilen etwas Salpeter zäher gemacht.

Um das Ganze homogen zu machen, ist anhaltendes Durchkneten in geeigneten Knetmaschinen erforderlich; aus diesen drückt man das fertige Gelatinedynamit in die vorgelegten Pergamentpapierhülsen ein nach dem Verfahren, wie es bei der Herstellung der Pulversorten schon beschrieben wurde.

Das angegebene Mengenverhältnis wird in der Praxis wohl etwas verändert, jedoch nur so, daß Kollodiumwolle unter 10 % bleibt. Im Gelatinedynamit treten also die Wirkungen des Zellulosenitrats zurück, und ist z. B. der Umstand, daß die Kollodiumwolle bei der Verbrennung viel Kohlenoxyd liefert, für die allgemeine Verwendung zum Sprengen in Bergwerken nicht hinderlich. Denn die Verbrennung des Propenylnitrats ergibt einen Überschuß von Sauerstoff, und da Gelatinedynamit hauptsächlich aus Propenylnitrat besteht, so verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure.

Das umgekehrte Verhältnis ist natürlich einzuhalten bei dem schon erwähnten nitroglyzerinhaltigen Schießpulver. Nur insofern konnte es gelingen, das Nitroglyzerin in beschränktem Maße für Schießzwecke nutzbar zu machen, als man ein Gemenge mit Zellulosenitrat herstellte, das viel weniger Propenylnitrat enthält als die erwähnte Gelatine.

Feuchte Kollodiumwolle wird mit Nitroglyzerin versetzt und zieht dieses so stark an, daß man nach dem Durchkneten die Hauptmenge des Wassers abpressen kann, während die zugefügte Menge Nitroglyzerin zurückbleibt. So entsteht eine Masse, welche etwa enthält:

39 % Kollodiumwolle,
26 % Nitroglyzerin,
35 % Wasser.

Sie kann ohne Gefahr versendet werden und ist erst zu trocknen, wenn man Pulver daraus machen will. Nach dem Trocknen knetet man im Mischkasten mit Aceton durch, bis die Masse plastisch geworden ist. Dann wird ausgewalzt, so daß die Hauptmenge des Acetons verdunstet. Nachher schneidet man Streifen und daraus kleine Würfel, welche auf Horden zu trocknen sind.

Auch die Röhrenform wird für diesen Zweck hergestellt, indem man die weiche Masse um einen Dorn aus runden Öffnungen auspreßt und nachher auf Horden trocknet.

Die Masse, welche nach dem Trocknen 60 % Kollodiumwolle und 40 % Nitroglyzerin enthält, brennt im freien Raum so mäßig, daß man die Flamme ausblasen oder ausdrücken kann. Dabei macht sie das stärkste Schießmittel, welches bisher in Gebrauch gekommen ist, aus und kann natürlich nur in Geschützen der stärksten Art Verwendung finden.

Der Unterschied des Brennens im freien Raume und der Wirkung, welche im geschlossenen Raume durch Knallquecksilberzündung hervorgerufen wird, tritt also hier wieder und ganz besonders deutlich hervor.

Um die starken Ladungen der Küstengeschütze zu bewirken, muß, wie schon erwähnt, der ganzen Menge des Pulvers eine bestimmte Form gegeben werden, so daß zwar die Ladung mit einem Male erfolgen kann, aber in derselben die Gase sich entwickeln können. Die verhältnismäßig grobe Form des »Würfelpulvers« gibt den Gasen die nötige Freiheit; zum Laden von Röhrenpulver dienen neuerdings Säcke, die ohne Rückstand mit verbrennen.

Man stellt Gewebe aus Fäden her, die durch Verdunsten von Kollodiumlösung, also durch die Methode, die auch zu künstlicher Seide führt, gewonnen worden sind. Während aber für die künstliche Seide »denitriert« wird, läßt man der Kollodiumwolle für diesen Zweck ihre hohe Verbrennlichkeit. Der Sack verbrennt nicht nur ebenso schnell, sondern ebenso vollständig wie das Pulver, während andere Stoffe eine glimmende Masse hinterlassen und dadurch stören.

Abschließend kann man also sagen: nebenbei findet Nitroglyzerin

auch für Schießmittel Verwendung. Seiner ganzen Natur nach aber ist es ein Sprengstoff.

Diese großartige Benutzung des Propenylnitrats gibt noch zu folgenden Bemerkungen Anlaß.

Man wendet Dynamit für Sprengungen von mancherlei Stoffen und auch in verschiedener Weise an. Die Verschiedenheit der Anwendung entspringt daraus, daß Propenylnitrat nicht bloß wirkt, wenn es ringsum eingeschlossen ist, was zunächst als das Normale angenommen und erläutert wurde; es wirkt auch, wenn es nur nach einer Seite aufliegt oder gegenliegt. Dabei sind dann immer als Vorzüge zu nennen: erstens die vollkommene Unschädlichkeit der Spaltungsprodukte und zweitens die räumliche Begrenzung der kräftigen Wirkung.

Deshalb ist Nitroglyzerin nicht nur der praktisch am meisten benutzte, sondern auch theoretisch der interessanteste Sprengstoff. Das ergibt sich aus folgenden Beispielen der Anwendung und des allgemeinen Verhaltens beim Gebrauch.

Wenn Dynamit auf dem Boden liegend zur Explosion kommt, so wird ein mehr oder minder tiefes Loch in den Boden geschlagen, während die übrige Wirkung verhältnismäßig gering ist. Diese Eigentümlichkeit des Verhaltens bezeichnet man durch den Ausdruck: Nitroglyzerin wirkt hauptsächlich in der Richtung des größten Widerstandes.

Dementsprechend kann man Kanonenrohre zerschlagen, indem man eine Dynamitpatrone darauf legt und abschießt, wobei in 300 Schritt Entfernung keine Gefahr für die Mannschaften ist. Dies geschah zuerst und in großem Maßstabe im Jahre 1871 nach Übergabe der Forts um Paris, während man früher die eroberten Geschütze dadurch unbrauchbar machte, daß man sie vernagelte.

Ein zweites Beispiel für diese Art der Wirkung ist folgendes: 1893 war der große (Quistorpsche) Wasserturm in Westend bei Berlin, der eine Mauermasse von 40 000 000 kg darstellte, zu entfernen. Dies geschah, indem man etwa 200 kg Dynamit in Patronen fest um den Turm legte. Also 1 kg Dynamit zerstörte 200 000 kg Mauerwerk. Dabei trat keine Fernwirkung ein; das unmittelbar daneben stehende Kesselhaus mit einem Schornstein von 20 m Höhe blieb unverletzt.

Also die Wirkung ist eine örtlich begrenzte, wenn die Patronen so gelegt werden, daß sie einseitig Widerstand finden. Nach der Richtung des Widerstandes aber ist auch dann schon die Wirkung sehr stark. Das Eigentümliche und für die Anwendung Wesentliche liegt darin, daß nach den freien Seiten hin sehr wenig zu bemerken ist.

Man kann also der Kraftäußerung durch die Art des Legens der

Patronen eine bestimmte Richtung geben und sie in der Hauptsache darauf beschränken.

Die Erklärung dieses Verhaltens findet man, wie schon erwähnt, in der großen Menge des Wasserdampfes, welche bei Verbrennung von Nitroglyzerin entsteht. Diese wirkt sehr stark im Momente der Explosion; sie verliert aber alsbald ihre Wirkung, wenn Abkühlung eintritt, so daß die Übertragung ins Freie verhältnismäßig schwach ist.

Am stärksten natürlich wirkt das Propenylnitrat, wenn es eingeschlossen ist. Dies findet bei der gewöhnlichen Sprengarbeit in Bergwerken, beim Tunnelbau usw. statt. Da wird in den Fels, in die Steinkohlenschicht, in die Erzmasse usw. ein Bohrloch geschlagen, welches gerade für die Dynamitpatrone paßt, wie beim Sprengen von Schwarzpulver erläutert wurde, und welches verhältnismäßig klein ist.

Bei dieser Benutzung tritt natürlich neben der beabsichtigten Zertrümmerung des Gesteins eine unbeabsichtigte Fernwirkung ein, und zwar starke Lufterschütterung und Umherschleudern fester Stücke. Das letztere ist einigermaßen von den Umständen abhängig und wird z. B. bedeutend vermindert bei Magazinen, in denen Sprengstoffe gelagert werden, durch die Bauart, nämlich dadurch, daß man sie nicht aus großen Steinen, sondern aus Kiesbeton, d. h. aus zerbröckelnder Masse baut.

Dies wurde besonders bewiesen durch absichtliche Sprengung verschiedener Magazine, also durch Versuche, welche die Frage (die später noch zu präzisieren ist) nach dem richtigen Baumaterial zu lösen hatten. Das Dynamitmagazin enthielt 1500 kg Gelatinedynamit. Die örtliche Wirkung war sehr stark: Aushöhlung des Bodens, Zerreißung der eisernen Tür, Zerpulverung des übrigen. Aber wir konnten in Entfernung von einigen hundert Metern die Sache beobachten und den Luftdruck ertragen. Die Stücke flogen nicht weit; die Feuererscheinung — eine Feuergarbe — wurde photographiert.

Immer bleibt bei Benutzung des Dynamits zu beobachten, daß Propenylnitrat bei 12° fest wird, und daß die Kristalle beim Brechen oder unregelmäßigen Erhitzen explodieren können. Schon im Herbste kommt es vor, daß die Patronen erstarren und aufgeweicht werden müssen; so gefahrlos dies in einem Blechgefäße geschieht, welches in warmes Wasser von höchstens 50° C gestellt wird, so bedenklich ist es, die Patronen auf oder neben den Ofen zu legen, weil dort 180° leicht zustande kommen; dies ist die gefährliche Temperatur. Ferner ist bei Sprengungen immer eine gewisse Entfernung einzuhalten, sobald die Patrone eingeschlossen ist.

In vielen Fällen kann die Zündung der Sprengkapsel, welche die Initialwirkung zu geben hat, elektrisch aus sicherer Entfernung besorgt

werden. Sonst hat man Zündschnüre, die in bestimmter Zeit abbrennen — z. B. 1 m in einer Minute —, und bemißt deren Länge so, daß die Leute sich entfernen können. Die ganze Zündvorrichtung steckt dann meistens in einer kleinen Patrone, welche auf eine längere oder mehrere lange Patronen in dem Bohrloch paßt. Alles wird mit hölzernem Ladestock fest in das Bohrloch eingedrückt. Die Menge des Knallquecksilbers in der Sprengkapsel ist um so größer, je stärker die ganze Ladung ist: 1 g oder noch mehr.

Was die Entzündung durch Feuer betrifft, so können große Mengen Nitroglyzerin ruhig abbrennen, wenn sie frei liegen; doch muß man auf Zufälle gefaßt sein. Beispiele dafür sind folgende.

In einem Magneteisensteinlager in Sachsen war vor einigen Jahren aus unbenutzt zurückgelassenem Dynamit das Propenylnitrat durch Wasser verdrängt und gefroren. Es fanden sich schöne Kristallisationen vor, welche zum Teil in einer Vorlesung in Dresden gezeigt wurden. Dann wurde beschlossen, alles durch Verbrennung unschädlich zu machen. Dazu wurden große eiserne Körbe mit Koks aufgestellt und das Nitroglyzerin, welches in großen Brocken vorsichtig von dem Erdboden abgenommen wurde, hineingeworfen. Dabei traten freilich von Zeit zu Zeit Explosionen ein; im Ganzen aber verbrannte die Masse ohne bedeutende Fernwirkung; man nimmt an, daß es 1000 kg waren.

In Spanien, und zwar im Hafen von Santander, kamen 1893 große Zerstörungen durch Dynamit zustande, weil ein Schiff, der »Cabo Machichaco«, welcher Dynamit an Bord hatte, in Brand geriet. Die Bedingungen waren eben wesentlich andere, und auf die Bedingungen kommt es, wie bei der allgemeinen Erörterung über Explosivstoffe festgestellt wurde, an. An Bord eines Schiffes ist der Sprengstoff in Kisten verpackt, und die Kisten sind verstaut. Also hat man nicht mit frei liegender, sondern mit eingeschlossener Masse zu rechnen. Dabei kann die für Nitroglyzerin gefährliche Temperatur von 180° durch Stichflamme bewirkt worden sein. Auch ist der Dampfkessel des Schiffes explodiert, und dessen Schleuderstücke können das Dynamit durch den Schlag zur Wirkung gebracht haben.

Bei diesen Unglücksfällen ist noch besonders festzuhalten, daß von größeren Mengen des Dynamits nicht unbedeutende Reste nach der ersten Explosion zurückbleiben können. Bei Santander z. B. wurde durch die erste Explosion eine große Menge Nitroglyzerin als solches zum Ausfließen aus dem Dynamit gebracht und sammelte sich unter Wasser im Innern des Wracks an, so daß man die Hauptmenge (etwa 1200 kg) auspumpen und unschädlich machen konnte.

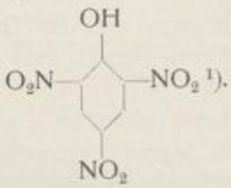
Nachher trat Frost ein und es wurde neue Gefahr dadurch geschaffen, daß sich überall Kristallisationen bildeten. So kam eine zweite Explosion zustande, als die Taucher das Wrack untersuchten und dabei unvorsichtig zu Werke gingen.

Daß gefrorenes Nitroglyzerin durch Stoß und Reibung explodieren kann, lehrt schon mancher Unglücksfall. Bei Frost kann sogar durch heftiges Stoßen oder Werfen der Kisten eine Explosion des darin verpackten Dynamits herbeigeführt werden.

Also, was bei Zündmitteln zu Anfang hervorgehoben wurde, ist zu wiederholen: je nach den Bedingungen ist die Wirkung dieser Stoffe ziemlich verschieden. Bei dem Propenylnitrat ist auch der Aggregatzustand von Bedeutung.

Diese vielseitige Verwendung von Nitraten der Zellulose und des Glyzerins hat natürlich weitere Anregung zu Versuchen gegeben. Namentlich kommt in Betracht, daß Nitroverbindungen der aromatischen Reihe als brauchbar erkannt wurden. Infolgedessen gehört die Pikrinsäure, wie schon erwähnt, zu den am meisten benutzten Sprengstoffen.

Eigenschaften der Pikrinsäure, das ist 2,4,6,1 — Trinitrophenol:



Pikrinsäure ist eine in kaltem Wasser wenig lösliche, überaus bitter (πικρὸς) schmeckende Säure, welche in blaßgelben Blättchen kristallisiert und bei 122,5° schmilzt. Sie ist giftig.

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert Pikrinsäure, und bei starkem Erhitzen verpufft sie, während Sprengwirkungen erst eintreten, wenn die geschmolzene oder gepreßte Substanz durch starke Initialwirkung entzündet wird oder glühende Stoffe in die geschmolzene Masse eingeführt werden.

Die Pikrate verhalten sich anders; sie werden leicht zur Zersetzung gebracht durch Erhitzung wie durch Reibung und Stoß, worauf sie heftig und unregelmäßig explodieren. Deshalb sind die Salze allgemein vom Verkehr und von der Benutzung ausgeschlossen, während die Säure selbst in großem Maßstabe benutzt wird, namentlich als Granat-

[1]) Das Sechseck ist das übliche Zeichen für Benzol, C_6H_6, und läßt erkennen, wie die Gruppen NO_2, OH usw. in Benzol eingeführt sind.

füllung. Dies ist immer daran zu erkennen, daß man liest: die Granate krepierte mit gelblichgrünem Lichte.

Darstellung. Die Art der Darstellung ist lehrreich. Die Einführung von drei Resten der Salpetersäure, bei dem Glyzerin ohne Schwierigkeit verlaufend, macht bei einer aromatischen Verbindung, wie das Phenol ist, mehr Schwierigkeit, gelingt aber mit größerer Regelmäßigkeit, wenn man von Phenolsulfosäure ausgeht. Daran schließen sich zwei Verfahren:

1. Man bildet Phenolsulfosäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$, indem man Phenol in konzentrierter Schwefelsäure löst, und fügt verdünnte Salpetersäure zu, wodurch in etwa 24 Stunden Dinitrophenolsulfosäure, $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$, gebildet wird. Diese wird dann in starke Salpetersäure eingetragen und damit auf dem Wasserbade erwärmt. In wieder etwa 24 Stunden vollzieht sich die Reaktion nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Dinitrophenolsulfosäure}}{C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Pikrinsäure}}{C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Dann wird in kupfernen Schleudern abgeschleudert, mit warmem Wasser durchgerührt, zum zweiten Male geschleudert und getrocknet; das Präparat ist fertig.

Das andere Verfahren ist:

2. Phenolsulfosäure wird in einen Überschuß von Salpetersäure eingegossen, so daß gleich Pikrinsäure entsteht. Dabei muß der Zufluß langsam stattfinden, wenn nicht viel salpetrige Säure und rote Dämpfe entweichen sollen. Er dauert etwa zehn Stunden und muß geregelt werden. Natürlich ist auch dann noch auf die Dämpfe besonders zu achten.

Bei so langer Dauer der Operation ist es am besten, ein System von Krügen vorzulegen, wie es bei der Absorption der Salzsäure erklärt und gezeigt wurde. Wenn in den Krügen etwas Wasser ist und in die Arbeitsgefäße die Luft zutritt, so wird aus den roten Dämpfen Salpetersäure regeneriert in der bei Schwefelsäure auseinandergesetzten Weise. Auch bei der ersten Art der Arbeit ist ein solcher Apparat zweckmäßig.

Man beachtet dann auch den Schornstein, an dem sich kein roter Dampf zeigen darf, wenn nicht übler Einfluß auf die Umgebung eintreten soll. Die nach dem zweiten Verfahren hergestellte Pikrinsäure wird in Schleudern abgewaschen und dann vollständig in warmem

Wasser gelöst, so daß sie wieder auskristallisiert und Nebenprodukte in der Lauge bleiben. Das ist das bessere Verfahren.

Außerdem kann man vom Chlorbenzol ausgehen, dieses nitrieren, so daß ein bis zwei Nitrogruppen eintreten, dann das Chlor durch Hydroxyl ersetzen und schließlich nochmals nitrieren. Die Darstellungsweise ist sehr eingehend erwogen worden, nachdem bei der zuerst erwähnten eine heftige Explosion (in Griesheim) vorgekommen war.

Schließlich muß die für Sprengzwecke zu benutzende Säure scharf mit warmer Luft, etwa drei Tage, getrocknet werden oder schneller mit Hilfe von Luftpumpen. Letzteres hat aber die bei Pulver hervorgehobenen Bedenken.

Weitere Versuche haben ergeben, daß außer der Pikrinsäure Trinitro- und Dinitroderivate von Benzol und Toluol, sowie Nitronaphthalin für Sprengzwecke zu benutzen sind.

Namentlich Trinitrotoluol, $C_6H_2\overset{CH_3}{(NO_2)_3}$, kommt in seinen Wirkungen der Pikrinsäure sehr nahe. Es hat den Vorzug, nicht sauer zu sein, und wird zu Granatfüllungen benutzt.

Es wird dargestellt, indem man zuerst Dinitrotoluol macht und dies einer zweiten Nitrierung unterwirft.

Außerdem hat nun das Kaliumchlorat sowie das Kaliumperchlorat einige Bedeutung erlangt. Ihre Benutzung ist vom nationalökonomischen Standpunkt sehr wünschenswert [1]), weil wir alle Rohstoffe dafür im Lande haben, also nicht auf südamerikanische Lager oder norwegische Wasserfälle angewiesen bleiben, wenn der große Bedarf an Stoffen für die Sprengstoffindustrie befriedigt werden soll.

Natürlich stellt die Einführung neuer Stoffe aber wieder Forderungen, welche nur langsam zu erfüllen sind. Bei dem Kaliumchlorat muß der großen Empfindlichkeit gegen Reibung und Stoß Rechnung getragen werden dadurch, daß man Sfoffe zusetzt, die die Reibung aufheben, also Öl, Harz usw.

Vorschriften für **Chloratsprengstoffe** sind folgende:

1. mit Öl:

Cheddit Nr. 41 besteht aus:		Cheddit Nr. 60 aus:	
Kaliumchlorat .	80 Teilen,	Kaliumchlorat .	80 Teilen,
Nitronaphthalin .	12 «	Nitronaphtalin .	10 «
Rizinusöl . . .	8 «	Dinitrotoluol . .	2 «
		Rizinusöl . . .	8 «

Die Cheddite werden hergestellt, indem man die Nitroverbindungen

[1]) Vgl. H. Wichelhaus, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1909, S. 343.

schmilzt, Rizinusöl zusetzt und feingepulvertes Kaliumchlorat allmählich einträgt. Die Mischung wird durch Kneten, Ausrollen zu Platten und nochmaliges Durchkneten möglichst gleichförmig gemacht, um dann in Papierpatronen eingestampft zu werden, welche man mit Paraffin überzieht, indem man sie ganz in geschmolzenes Paraffin eintaucht. Dadurch ist die Wirkung von Stoß und Reibung möglichst aufgehoben.

2. Außer dem Öl dient Harz.

»Silesia-Sprengpulver« wird gemacht, indem man 10 Teile Harz und 1 Teil Stärkemehl mit Salpetersäure behandelt und das entstandene Produkt auswäscht, um es dann in Mengtrommeln mit feingepulvertem Kaliumchlorat zu vermischen. Das Gemisch wird mit Alkohol versetzt, durchgeknetet und diese Operation wiederholt, bis die Masse beim Verreiben körnig wird.

Überhaupt können Stoffe, die geeignet sind, die Wirkung von Stoß und Schlag zu vermindern, angewendet werden, z. B.

3. das Produkt der Einwirkung von Stearinsäure auf Natriumaluminat.

Endlich ist neben dem Chlorat das **Kaliumperchlorat,** $KClO_4$ als weniger empfindlich in Gebrauch gekommen.

Auch hat sich die Möglichkeit ergeben, die explosive Mischung erst unmittelbar vor dem Gebrauch, also im Bergwerk herzustellen. Man versendet also Patronen, die nur Chlorat enthalten, taucht sie vor dem Gebrauch in eine flüssige Substanz, die mit dem Chlorat ein explosives Gemenge bildet, und bringt sie gleich nachher in das Bohrloch.

Im ganzen sind also viele und verschiedenartige Stoffe in Benutzung. Das ganze Gebiet der Explosivstoffe ist infolgedessen neu bearbeitet worden, und man erkennt jetzt wesentlich zwei Fortschritte.

I. Neben dem Schwarzpulver, welches Jahrhunderte hindurch fast der einzige im Gebrauch anerkannte Explosivstoff war, haben sich Schießmittel und Sprengstoffe, welche den besonderen Anforderungen entsprechen, eingeführt. Diese Anforderungen sind in der Tat recht verschieden. Von der Schrotflinte auf der Jagd wird etwas wesentlich anderes verlangt, als von dem schweren Küstengeschütz. Nicht nur die Menge des Schießmittels ist für die beiden anders zu bemessen, sondern die Mittel selbst sind verschieden, wie erörtert wurde.

Noch größer sind die Unterschiede bei der Sprengarbeit. Es ist etwas ganz anderes, wenn ein Schiefersteinbruch systematisch abzusprengen ist, so daß man möglichst große Platten erhält, als wenn ein Tunnel durch Sprengschüsse hergestellt wird, wo es sich nur um Forträumen des Gesteins handelt; man braucht andere Sprengstoffe im Salzbergwerk, als in den Kohlenflözen und wieder andere für Eisenerz.

Für alle diese Verwendungen bietet die Industrie der Explosivstoffe nun besondere, dem Zweck angepaßte Mittel. Das ist der erste, in der Sache selbst liegende Fortschritt, welcher in Zahlen etwa so zu erkennen ist:

Allein in Deutschland gibt es etwa 160 Fabriken, welche Zündmittel, Schießmittel und Sprengstoffe herstellen. Dies geschieht in solchem Umfange, daß wir nicht allein den Bedarf der inländischen Bergwerke, der Tunnel- und Wegebauer befriedigen, sondern noch jährlich für etwa 40 Millionen Mark ins Ausland versenden.« [1])

Obwohl nun dadurch die Benutzung der Explosivstoffe viel umfangreicher und mannigfaltiger geworden ist, hat sich

II. die Sicherheit im Verkehr mit diesen Stoffen erhöht. Das ist der zweite, nicht weniger wichtige Fortschritt. Dieser liegt darin begründet, daß bei neueren Schießmitteln und Sprengstoffen die Wirkung noch mehr von den Bedingungen abhängt, als dies schon bei dem Schwarzpulver der Fall ist.

Schießbaumwolle und Nitroglyzerin brennen, wie erwähnt, unter gewissen Bedingungen ruhig ab, einzelne Gemenge derselben sogar so ruhig, daß man ausblasen und ausdrücken kann. Unter anderen Umständen wirken diese Stoffe und ihre Gemenge äußerst kräftig. Man kann demgemäß bei allen neueren Explosivstoffen im allgemeinen Verkehr große Sicherheit schaffen, während man andererseits durch die Art der Verwendung jeden Frfolg erzielt.

Dies hat allmählich zu der Herstellung besonderer »Sicherheitssprengstoffe« geführt. Diese Bezeichnung, die zuerst wie eine contradictio in adjecto erscheint, hat in der Tat ihren vollen Sinn.

Der Typus der Sicherheitssprengstoffe ist der Ammoniaksalpeter. Das Amoniumnitrat, welches im allgemeinen Verkehr gar keine besondere Gefahr bedingt, ist unter Umständen ein Sprengstoff. Es zerfällt durch starken Stoß von Knallquecksilber nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NH_4 \cdot NO_3} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Man kann daher noch Wasserstoffverbindungen, die durch den Sauerstoff verbrannt werden, zusetzen und hat viele Sicherheitssprengstoffe im Gebrauch, die aus Ammoniumnitrat mit etwas Harz, Wachs usw. bestehen. Dazu kommen ebenso viele Gemische von Ammoniumnitrat mit Nitroverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, also mit Dinitrobenzol usw., ferner mit Anilin, Salpeter usw.

Die auffallende Bezeichnung ist zunächst insofern richtig, als auch

[1]) Vgl. F. Fischer, Jahresbericht für technische Chemie, (Leipzig 1906,) 589.

diese Gemenge im allgemeinen Verkehr ungefährlich sind, weil sie durch gewöhnliches Feuer, gewöhnlichen Stoß oder Schlag zu keiner besonderen Wirkung gebracht werden, obwohl ein Sprengstoff daraus wird, wenn man den Zerfall durch diese oder jene besondere Wirkung, z. B. durch die Initialwirkung des Knallquecksilbers, hervorruft.

Die Bezeichnung »Sicherheitssprengstoff« hat aber noch einen anderen Sinn; nämlich daß gewisse Sprengstoffe in Bergwerken zu verwenden sind, ohne schlagende Wetter zu veranlassen, selbst wenn explosive Gasgemenge vorhanden sind. Das Gasgemenge, um das es sich hauptsächlich handelt, ist Grubengas, d. h. Methan und Luft. Es entzündet sich erst bei 2200°. Wenn also die Verbrennungstemperatur des verwendeten Sprenstoffs unter 2000° bleibt und man seine Menge richtig bemißt[1]), so ist auch insofern Sicherheit geschaffen, als die Explosion von Gasen vermieden wird.

Dies trifft bei Ammoniumnitratsprengstoffen der bezeichneten Art ebenfalls zu. Außerdem hat man, nachdem die Aufmerksamkeit einmal hierauf gelenkt war, andere Mittel gefunden, die Explosionstemperatur — die bei Schwarzpulver gerade an der Grenze von 2000°, bei Zellulosenitrat und Propenylnitrat erheblich höher liegt — zu erniedrigen. Namentlich geschieht dies durch Zusatz von Salzen, die Kristallwasser enthalten.

Umgekehrt kann man auch die Temperatur erhöhen, wo dies erwünscht ist. Das führt zu den sogenannten **Aluminiumsprengstoffen.** Sie enthalten Ammoniumnitrat und Aluminiumpulver, welches durch seine Verbrennungswärme die Wirkung erhöht.

Überhaupt ist es ja nicht schwer, starke Explosionswirkungen mit den heutigen Mitteln hervorzurufen; es sind aber durchaus nicht alle diese Wirkungen benutzbar, wie folgendes Beispiel zeigt.

Mit flüssiger Luft ist es leicht, explosive Mischungen herzustellen. Man braucht nur Mineralöl durch poröse Stoffe — Kieselgur u. dgl. — aufsaugen zu lassen, flüssige Luft zuzufügen und das Gemenge durch Knallquecksilber zur Reaktion zu bringen, so erzielt man eine heftige Wirkung.

Die Unsicherheit der Präparate liegt aber auf der Hand; die flüssige Luft ist ein Gemenge, aus welchem der Stickstoff schneller verdampft als der Sauerstoff, so daß jedes damit hergestellte Gemenge seine Zusammensetzung ändert, auch wenn es erst an Ort und Stelle hergestellt wird.

Die Sicherheit im Verkehr und bei der gewöhnlichen Handhabung

[1]) Vgl. C. E. Bichel, Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe. (1902.)

ist es aber, die bei der großen Auswahl, die wir haben, nun von jedem allgemein einzuführenden Explosivstoff verlangt wird. Erst wenn diese feststeht, ist es zulässig, ein Schießmittel dem Soldaten, einen Sprengstoff dem Bergarbeiter in die Hand zu geben; dann erst haben diese Stoffe wirkliche Bedeutung. Deshalb hat das Schwarzpulver noch seinen Wert, und deshalb prüft man im allgemeinen auf die Wirkung.

Die eben hervorgehobene Sicherheit im Verkehr und Sicherheit bei der Benutzung durch Soldaten, Bergarbeiter usw. beruht auf eingehender Prüfung der Explosivstoffe. Für diese schon bei dem Schwarzpulver als unentbehrlich bezeichnete Prüfung gibt es ausgebildete Methoden.

Schon der Knallsatz, mit welchem Zündhütchen und Sprengkapseln gefüllt werden, wird auf seine Wirkung geprüft, indem man die Kapsel auf einer Bleiplatte abschießt und die Tiefe bzw. den Umfang der entstehenden Höhlung mißt.

Für Schießmittel und Sprengstoffe gibt es meistens Abnahmebedingungen, die von der Militärbehörde und von anderen gestellt werden. Deren Erfüllung ist nachzuweisen auf Grund regelmäßig auszuführender Proben. Die Grundsätze, nach denen man bei Schießpulver verfährt, gehen aus folgenden Andeutungen hervor.

1. An einer starken, zweischenkligen Feder aus Stahl läßt sich ein kleines Rohr, welches genügend stark ist und mit einer kleinen Menge irgendeines Pulvers geladen wird, so anbringen, daß durch den Schuß die beiden Schenkel der frei aufzuhängenden Feder einander genähert werden. Dadurch wird eine Marke verschoben und die Verschiebung abgelesen.

Man mißt also die Wirkung einer kleinen Menge. Dies geschieht auch in folgender Weise.

2. Die sogenannten ballistischen Pendel dienen zur Messung der Kraft eines Schießpulvers in der Weise, daß man die Kugel aus bestimmter Entfernung gegen einen Pendel schießt. Der Ausschlag des Pendels gibt dann den Maßstab für die geäußerte Wirkung. Eine andere Messung ist die folgende.

Der Druck, welcher von den Gasen, die bei irgendeiner Explosion entstehen, ausgeübt wird, ergibt sich aus der sogenannten Stauchung von Kupferzylindern. Man läßt die Explosion einer kleinen Menge der zu prüfenden Substanz in einer Stahlkammer von bekanntem Rauminhalt erfolgen. Die Kammer ist an der einen Seite durch einen verschiebbaren Stahlstempel verschlossen; dieser Stempel überträgt den Gasdruck auf Kupferzylinder von 8 mm Durchmesser und 13 mm Höhe, sodaß diese »gestaucht« werden. Die Zusammenpressung des Kupfers

gibt den Maßstab für den Gasdruck; z. B. ergibt sich für Zellulosenitrat ein Gasdruck bis zu 4000 kg auf den Quadratzentimeter.

3. Besonders aber wird, wie schon erwähnt, die »Wirkung der Schießmittel« in der Weise ermittelt, daß man die Zeit bestimmt, in welcher die abgeschossene Kugel einen bestimmten Raum durchfliegt. Dies geschieht mit Hilfe des elektromagnetischen Chronographen, den die Figur 66 wiedergibt.

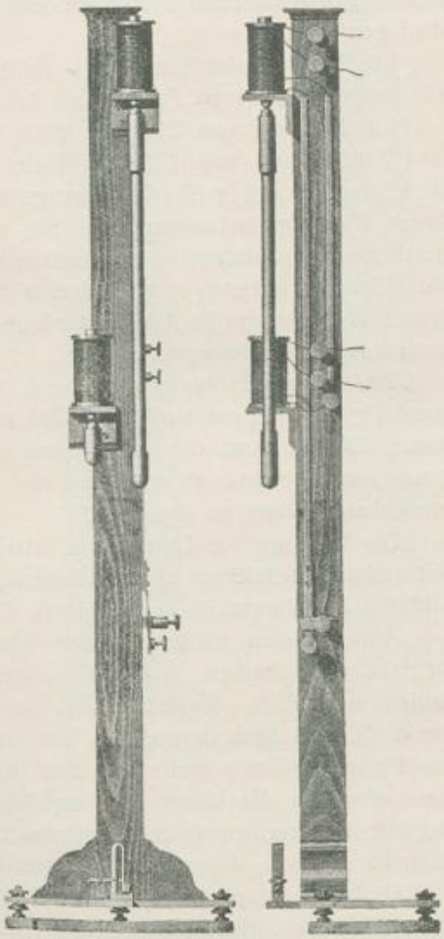


Fig. 66. Chronograph.

Man hat an großem hölzernen Stativ zwei Metallstäbe hängen, einen sehr langen und einen kurzen, die beide durch Elektromagnete gehalten werden und bei Unterbrechung des Stromes bzw. zweier Ströme fallen. Auf den langen Stab schiebt man beim Gebrauch des Apparates Hülsen aus weichem Metall, welche leicht zu ritzen sind und eine Marke annehmen.

Der kurze Stab löst, wenn er fällt, eine Feder, wodurch ein Messer vorschnellt, so daß die Hülse geritzt wird und die Marke entsteht. Das Ganze ist auf $^1/_{10}$ Sekunde Zeitunterschied eingestellt, d. h. wenn der große Stab zuerst fällt, der kleine um $^1/_{10}$ Sekunde später, kommt die Marke mitten auf die Hülse.

Durch den Schuß, welcher mit der Normalmenge irgendeines zu prüfenden Pulvers und mit Normalkugel abgegeben wird, löst man beide Elektromagnete hintereinander, und zwar so, daß ungefähr $^1/_{10}$ Sekunde dazwischen liegt. Die Kugel zerreißt nämlich einen feinen

Draht, indem sie den Gewehrlauf verläßt: der große Stab fällt. Sie schlägt in 100 m Entfernung gegen eine Scheibe und unterbricht den zweiten Strom: der kleine Stab fällt.

Wenn dabei 100 m genau in $^1/_{10}$ Sekunde durchflogen werden, kommt die Marke gerade in die Mitte der langen Hülse, bei Abweichungen etwas mehr nach oben oder nach unten. Diese Abweichung wird gemessen.

Die Wirkung der Sprengstoffe mißt man nach dem schon bei den Zündmitteln erwähnten Prinzip wie folgt:

Ein Bleiklotz von 200 mm Höhe und 200 mm Durchmesser hat eine Ausbohrung von 125 mm Tiefe und 25 mm Durchmesser. In diese Ausbohrung paßt die Sprengstoffpatrone von 10 g Gewicht, deren Wirkung zu messen ist. Sie wird durch Initialzündung abgeschossen und bewirkt eine Ausbauchung, deren Größe den Maßstab für die Wirkung gibt. Vorher und nachher wird durch Eingießen von Wasser die Anzahl der Kubikzentimeter, welche den Hohlraum ausmachen, festgestellt.

Von 62 ccm Höhlung ausgehend, kommt man durch die Wirkung von 10 g Chloratsprengstoff dazu, daß sich eine Höhlung von 263 ccm bildet. Die Wirkung, die sich in dem weichen Blei so verrät, ist groß genug, um gewisse Mengen Erz und Stein, d. h. spröde Stoffe, in brauchbarer Weise zu sprengen.

Die Wirkung von Dynamit ist erheblich größer, wie der Vergleich mit anderen Bleiklötzen zeigt. Überhaupt bekommt man dadurch den Maßstab des Vergleichs in die Hand.

Außer diesen Prüfungen sind Vorsichtsmaßregeln sowohl beim Betriebe der Fabriken, wie beim allgemeinen Verkehr mit Explosivstoffen wesentlich. Sie leiten sich von einem gemeinsamen Gesichtspunkt ab, und zwar davon, daß, wie zu Anfang hervorgehoben wurde, das Verhalten dieser Stoffe von den Bedingungen abhängig ist. Man kann also ein Maximum und ein Minimum der Wirkung erzielen. Bei der regelrechten Benutzung bringt man das Maximum meistens dadurch zustande, daß man die Explosivstoffe fest einschließt.

Deshalb stampft man Pulver fest in die Patronen ein; diese haben meistens einen Blechmantel im Innern, wenn sie nicht ganz aus Metall bestehen, so daß die Ladung von Pulver mit der vorgelegten Kugel oder dem vorgelegten Schrot in abgeschlossenem Raume ist. Ferner passen die sogenannten Patronen genau in das Gewehr oder Geschütz. Sie können ganz klein, von gewöhnlicher Größe oder auch sehr groß sein; immer haben sie das Kaliber des Gewehrlaufs oder Geschützrohrs. Es bleibt zwischen beiden kein freier Raum.

Was die Sprengwirkung betrifft, so wurde der Einschluß von Sprengstoff schon an dem Beispiele des Sprengens von Steinsalz erläutert. Derselbe Grundsatz kommt zur Geltung, wenn es sich um die Herrichtung von Sprengpatronen für Geschütze handelt.

Wie die Figur 67 erkennen läßt, enthalten »Sprenggranatpatronen« und »Schrapnellpatronen« erstens in dem hinteren Teil die Ladung von Schießwollpulver mit der Zündpille, zweitens in dem vorderen Teile, der durch den Schuß fortgeschleudert wird, eine zweite Zündpille, welche durch Aufstoßen des Geschosses zur Geltung kommt, und drittens die Sprengladung.

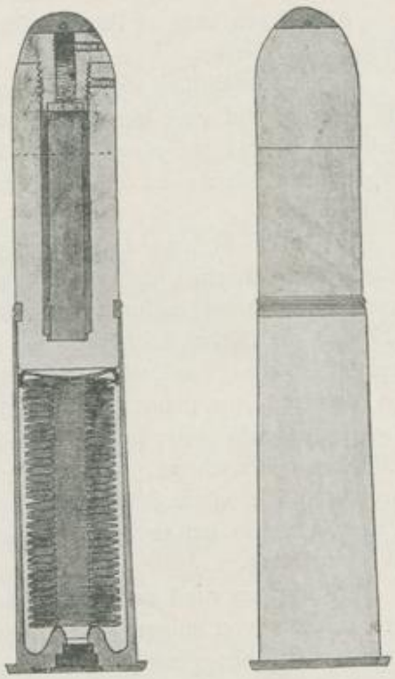


Fig. 67. Sprengpatronen.

Die letztere besteht aus:

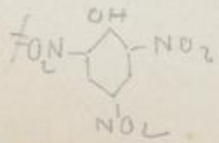
a) Pikrinsäure; sie ist mit Hilfe einer Harzmasse fest in den hohlen Metallkegel eingepaßt, so daß dieser bei erfolgender Zündung in Stücke zerspringen muß. Außerdem wird aber durch Vorversuche alles genau abgepaßt, um das Maximum der Wirkung zu erzielen. Wenn der Sprengstoff nicht geeignet oder das Material der Granate zu spröde ist, gibt es lauter kleine Partikel, die keine genügende Wucht haben. So ist es bei vielen russischen Granaten gewesen, die den Japanern nur wenig Schaden zufügten, obwohl sie an der richtigen Stelle einschlugen.

Die Sprengladung kann auch bestehen aus:

b) Schwarzpulver, welches eine Anzahl durch Harzmasse verbundener Kugeln umherzuschleudern bestimmt ist.

Alle die Stoffe, die wirken sollen, Knallquecksilber, Schießwollpulver, Pikrinsäure und Schwarzpulver, sind fest eingeschlossen. Dadurch wird das Maximum der Wirkung erzielt, nämlich, daß ein richtiges Geschoß noch in weiter Entfernung große Zerstörung anrichtet.

Will man das Gegenteil, nämlich das Minimum einer schädlichen



Wirkung in allen denjenigen Fällen, in denen unbeabsichtigte Explosion als möglich ins Auge gefaßt werden muß, so heißt es zunächst: man lasse für diese trotz aller Vorsichtsmaßregeln etwa eintretende Explosion möglichst freien Raum, so daß ihre Wirkung abgeschwächt wird.

Dieser einfache Grundsatz ist zwar, wie sich bei näherer Betrachtung ergibt, nicht überall zur Geltung zu bringen, aber doch in vielen Fällen, namentlich beim Betriebe der Fabriken.

Auch kann man in der Fabrikation meistens die Anhäufung großer Mengen vermeiden.

Sprengstoffabriken sind also insofern besonders eingerichtet, als man die Arbeiten auf viele einzelne Gebäude verteilt, diese verhältnismäßig klein macht und auf einem großen Areal so anordnet, daß sich etwaige Explosionen nicht von einem Gebäude auf die anderen übertragen können.

Ferner sucht man diese möglichen Explosionen dadurch weniger schädlich zu machen, daß man ihnen den Weg ins Freie bahnt. Dies geschieht zunächst dadurch, daß man die Gebäude mit Wällen umgibt und die Dächer leicht arbeitet. Die Folge davon ist, daß die Decke dem Stoße einer Explosion nachgibt und die Wirkung sich nach oben hin verliert. Aus demselben Grundsatz hat sich das sogenannte Ausblasesystem entwickelt; man macht drei Seiten der Gebäude, in denen gefährlicher Betrieb ist, stark und die vierte schwach wie die Decke. Liegt nun die vierte Seite gegen einen Berg, einen Wald oder eine Wasserfläche, so hat auch deren Nachgeben keine schweren Folgen für die Umgebung.

Im übrigen muß natürlich in solchen Gebäuden der Bewegungsmechanismus von außen geleitet werden, so daß keine Arbeiter im Innern zu bleiben genötigt sind.

Anders steht es mit den Magazinen, in denen bestimmungsgemäß große Mengen von Explosivstoffen anzuhäufen sind. Sie können nur durch starke Wälle geschützt werden und müssen im Freien liegen. Die isolierte Lage eines solchen Magazins läßt es dann wieder untunlich erscheinen, daß das Ganze leicht aus Holz ausgeführt wird, um keine schweren Schleuderstücke zu geben, weil die hölzernen Gebäude dem Einbruch und Diebstahl zugänglich sind.

Deshalb mußte ein besonderer Baustoff für Magazine gesucht werden, und es hat sich bei den hierzu angestellten Versuchen Kiesbeton, d. h. durch Zement zu festen Massen verbundener Kies, als geeignet erwiesen.

Bei diesen mit Schwarzpulver und mit Sprengstoffen ausgeführten Versuchen wurden die aus Kiesbeton bestehenden Wände der Magazine

durch die Explosion zerpulvert, ohne gefährliche Schleuderstücke zu geben, und nur die eisernen Türen lieferten zunächst weit fliegende Stücke. Infolgedessen macht man nun die Magazine aus Kiesbeton und setzt Holztüren ein, die mit Eisenblech beschlagen sind. So wird die nötige Sicherheit gegen Einbruch geschaffen, und man hat doch nicht mit groben Schleuderstücken zu rechnen, wenn etwa eine Explosion eintritt.

Natürlich ist die Lufterschütterung in solchem Falle immer eine bedeutende. Überhaupt kann man die Gefahr nicht beseitigen; man hat aber die Pflicht, sie so klein wie möglich zu machen. Das bleibt auf diesem Gebiete der leitende Gesichtspunkt, und zwar handelt es sich ferner um den allgemeinen Verkehr mit Explosivstoffen auf Eisenbahnen, Dampfschiffen usw.

Auch in diesem Zusammenhange muß die nötige Sicherheit durch Vorschriften über Art der Verpackung usw. gegeben werden. Da solche Vorschriften aber den Verkehr erschweren und verteuern, so kommt ein Staat mit übertrieben strengen Vorschriften in Rückstand gegen andere; denn es ist nicht nötig, dasselbe für Sicherheitssprengstoffe zu verlangen, wie für Dynamit usw. Es kommt also die Forderung der Abstufung nach dem Grad der Gefährlichkeit hinzu. Demgemäß teilt man die große Zahl der im Verkehr befindlichen Sprengstoffe in Klassen ein; z. B. unterscheidet man:

1. solche, die gefährlicher sind als Pikrinsäure, z. B. Dynamit, Zellulosenitrat, Chloratmischungen usw. Diese werden nur unter ganz besonderen, dafür angegebenen Bedingungen zur Eisenbahnbeförderung zugelassen. Daneben gibt es

2. solche, die nicht gefährlicher sind als reine Pikrinsäure, z. B. Ammoniaksalpeter, aromatische Nitroverbindungen usw. Diese werden, sachgemäß verpackt, zur Beförderung zugelassen, wenn von einem vereideten Chemiker bescheinigt ist, daß sie sich bei angestellten Versuchen nicht gefährlicher als Pikrinsäure erwiesen haben.

Diese in jedem einzelnen Falle anzustellenden Versuche sind vorgeschrieben wie folgt (vgl. Nr. LIII a der Verkehrsordnung der Eisenbahnen Deutschlands):

»1. 0,5 g werden, in Stanniol eingeschlagen, auf einen Messingklotz gelegt. Dann wird ein scharfkantiger Eisenstab mit einer unteren Schlagfläche von 1 qcm aufgesetzt, und darauf werden mit einem eisernen Hammer, der 1 kg schwer ist, feste Schläge geführt.

2. 2,5 g werden in einer Eisenschale auf mindestens 200° C erhitzt und dann durch eine Flamme zur Entzündung gebracht.

3. 0,5 g werden auf einmal auf ein rotglühendes Platinblech geworfen.

4. 3 g werden in ein gewöhnliches Reagenzglas gefüllt. In die Mitte der Probe wird dann eine Zündschnur eingeführt und entzündet.«

Die Probe besteht also in einem Versuch, welcher das Verhalten gegen Stoß und Schlag feststellt, und in mehreren Versuchen der Erhitzung bzw. Entzündung.

So, wie man nun hierbei mit Pikrinsäure vergleicht und danach einteilt, so kann man mit einer anderen, rein darzustellenden und einen gewissen Grad der Explosivwirkung zeigenden Substanz vergleichen. Man kann aber auch mit dem Fallhammer prüfen und nach der Fallhöhe in Zentimetern, welche die Entzündung hervorbringt, einteilen. Denn bei einer gewissen Fallhöhe wird jede hier in Betracht kommende Substanz und jedes Gemenge entzündet, z. B. Schwarzpulver, welches manchem schwächeren Schlage widersteht, bei 100 cm Fallhöhe durch Gewicht von 2 kg.

Ebenso kann man die Temperatur bestimmen, bei welcher kleine Mengen zur Explosion kommen, ähnlich wie die Stabilität ermittelt wird durch langes Erhitzen auf bestimmte Temperatur und dabei eintretende Abspaltung von Stickstoff oder Stickstoffoxyden.

Kurz, die Eigenschaften der Explosivstoffe, die in der einen oder anderen, bezeichneten Weise zu ermitteln sind, führen ebenso zu der Einteilung in Klassen und zur Ableitung der für den Verkehr erforderlichen Vorschriften, wie sie für die Darstellung und alles Übrige von wesentlicher Bedeutung sind und in diesem Sinne immer hervorgehoben wurden.

Phosphor.

Wie die Stickstoffverbindungen maßgebend sind für die Explosivstoffe, so gebraucht man meistens Phosphor für die Zündwaren.

Es folgen hiernach mit Rücksicht auf die Industrie der Zündwaren und die Phosphorverbindungen, die in der Technik gebraucht werden, die Eigenschaften des Phosphors. Das Element kommt in verschiedenen Formen vor und hat demgemäß verschiedene Eigenschaften, die sich auf die als »weißer« und »roter« Phosphor bezeichneten Formen beziehen.

a) Der weiße Phosphor ist vor Licht und Luft zu schützen, wenn er unverändert bleiben soll. Er ist dann farblos und durchscheinend, bei gewöhnlicher Temperatur wachsartig, in der Kälte spröde und schmilzt bei 44° C. Sein Siedepunkt liegt bei 290° C. Dieser Phosphor hat das spezifische Gewicht von 1,83 und löst sich in Wasser nur so weit, daß er dem letzteren einen Geschmack und einen Geruch