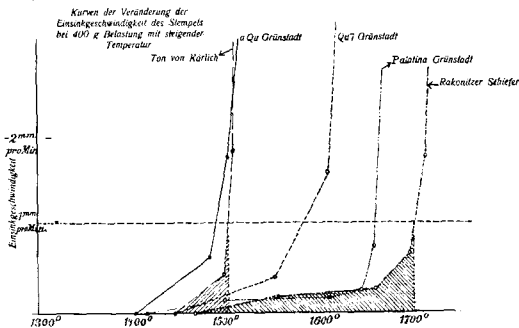


feststellen lassen, so wird man zweckmäßiger als obere Grenze eine mittlere Einsinkgeschwindigkeit z. B. 1 mm pro Minute zum Vergleich heranziehen. Ich habe für zwei Massen in meiner Kurvenzeichnung dieses Verhältnis zum Ausdruck gebracht, indem ich den von der Kurve eingenommenen Raum der Abszissen extra schraffiert habe. Beim Ton von Kärlich ist dieser Raum sehr klein, beim Rakonitzer Schiefer hingegen, im Vergleich zu jenem, außerordentlich groß. Die



praktische Deutung der Beobachtung ist folgende:

Diejenigen Materialien, bei denen der erwähnte Raum der Kurve groß ist, dessen Ende aber näher dem Schmelzpunkt der Masse liegt, haben keine allzu große Festigkeit bei relativ niedrigen Temperaturen; diese nimmt aber bis zum Schmelzpunkt nur langsam ab. Sie sind daher bei richtiger Konstruktion für sehr hohe Temperatur brauchbar.

Diejenigen Materialien mit schnellerem Anstieg der Kurve sind bei niederen Temperaturen sehr widerstandsfähig. Ihre Festigkeit nimmt aber schneller ab und erreicht viel früher ihre Grenze. Ich gebe überdies auch noch eine kleine Tabelle der Beobachtungen bei, aus deren Zahlen das Verhalten der untersuchten Tone gefolgert werden kann.

Tabelle über die Festigkeitsbestimmung an keramischen Produkten.

Bei 400 g Belastung.

Masse	I. Schmelzpunkt	II. Beginn des Einsinkens	III. Einsinkge- schwindigkeit 1 mm pro Min.	Differenz	
				III-II	I-III
Rakonitzer Schiefer von Dr. Jochem	1760°	1475°	1710°	230°	50°
Nr. 6 von Grünstadt .	1725°	1400°	1570°	170°	150°
Saaraer Kaolin . . .	1750°	1320°	1700°	380°	50°
Ton von Kärlich . . .	1670°	1450°	1510°	60°	160°
Palatina Grünstadt .	1725°	1420°	1670°	250°	55°
Qu 7 von Grünstadt .	1740°	1450°	1590°	140°	150°
A Qu Grünstadt . . .	1670°	1410°	1500°	90°	170°

Die beschriebene Methode kann in einfacher Weise noch exakter gestaltet werden, indem entweder das Einsinken des Stempels mit der Zeit durch eine Registrier-vorrichtung aufgezeichnet wird, so daß man eine vollkommene Kurve des Zeiger-ganges erhält, oder dadurch, daß die Einsinkgeschwindigkeit bei verschiedenen, längere Zeit konstant gehaltenen Temperaturen beobachtet wird.

Die angeführten Untersuchungen beziehen sich alle auf eine Belastung von 400 g pro Quadratmillimeter, bei welcher sich die beschriebenen Unterschiede zeigen. Bei geringerer Belastung werden natürlich ausge-dehntere Kurven erhalten, so daß auch die-jenigen Tone die bei 400 g Belastung einen sehr raschen Anstieg zeigen, eine langsamer ansteigende Kurve erhalten. Dadurch tritt aber der Unterschied der einzelnen Massen weniger scharf hervor. Vielleicht dürfte es am zweckmäßigsten sein, zur Unterscheidung verwandter Massen eine höhere Belastung zu wählen Zu einer präzisen Aus-arbeitung der Methode ist die Mitarbeitung berufener Fachmänner erwünscht, um die Methode den Anforderungen der Praxis mehr anzupassen.

Beiträge zur Kenntnis der Gefrierverhältnisse des Nitroglycerins und der nitro- glycerinhaltigen Sprengstoffe

mit besonderer Rücksicht auf die Mittel zur Er-niedrigung der Gefriertemperatur derselben.

Von Ing. SIGURD NAUCKHOFF.

(Schluß von S. 11.)

Vor der Besprechung der Anwendung der Theorie auf die Berechnung der Gefriertem-peratur nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe mö-gen in diesem Zusammenhange einige Fragen allgemeinerer Natur erwähnt sein.

1. Weshalb liegt der Gefrierpunkt des technischen Nitroglycerins erheb-lich tiefer als derjenige des chemisch reinen?

Daß die niedrige Gefriertemperatur des technischen Nitroglycerins auf die darin ge-lösten Verunreinigungen zurückzuführen ist, ist ja ohne weiteres klar; es erübrigt des-halb nur noch, diese Verunreinigungen zu kennzeichnen. Meines Erachtens bestehen diese Verunreinigungen aus niedrigeren Ni-trierungsstufen des Glycerins (also aus Mono-oder Dinitroglycerin), die beim Nitrieren oder dem darauffolgenden Waschen entstanden sind. Das Mononitroglycerin kommt aber wahrscheinlich seiner Löslichkeit in Wasser

wegen⁹⁾, nicht in dem mit Wasser gewaschenen Nitroglycerin vor. Wenn das Dinitroglycerin sich im Nitroglycerin vorfindet, muß hierdurch der Stickstoffgehalt beeinträchtigt werden. Eine mit Hilfe des Nitrometers ausgeführte Stickstoffbestimmung des vorerwähnten technischen Nitroglycerins ergab 18,38% N, was etwa den Stickstoffgehalt einer 5%igen Lösung von Dinitroglycerin in Nitroglycerin entspricht (theoretisch 18,35% N; nach Guttman fand Heß für technisches Nitroglycerin 18,34% N bis 18,45% N, während Guttman und andere für reines Nitroglycerin immer den theoretisch richtigen Gehalt von 18,50% gefunden haben). Eine Berechnung des Gefrierpunkts für eine solche Lösung ($m = 5,26$; $M = 182$) ergibt:

$$\Delta = 70,5 \times \frac{5,26}{182} = 2,04,$$

Gefriertemperatur also:

$$+ 12,3^{\circ} - 2,0^{\circ} = + 10,3^{\circ}.$$

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, hinreichend gut, um mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Richtigkeit der gemachten Annahme hinzuweisen. Ich will hiermit jedoch nicht behaupten, daß zu gleicher Zeit keine anderen Verunreinigungen im Nitroglycerin auftreten können, die seinen Gefrierpunkt erniedrigen; sind diese aber nicht Salpetersäureester, müssen sie eine bedeutende Senkung des Stickstoffgehalts (im Nitrometer bestimmt) hervorrufen, was im allgemeinen jedoch nicht der Fall ist¹⁰⁾.

2. Es wäre interessant, zu bestimmen, ob Wasser in Nitroglycerin löslich ist, und in diesem Falle bis zu welchem Grade.

Wenn Wasser in Nitroglycerin beim Gefrierpunkt des letzteren löslich ist, muß das wasserhaltige Nitroglycerin bei niedrigerer Temperatur gefrieren als das trockene. Wegen des niedrigen Molekulargewichts des Wassers muß dann die Gefrierpunktserniedrigung verhältnismäßig groß ausfallen, und durch Messung derselben muß man leicht die Löslichkeit des Wasser im Nitroglycerin bestimmen können. Wenn z. B. 100 g Nitroglycerin 1 g Wasser lösen könnte, würde der Gefrierpunkt um 3,9° sinken:

$$(\Delta = 70,5 \cdot \frac{1}{18} = 3,9^{\circ})$$

⁹⁾ Nach Hanriot, siehe Guttman loc. cit., S. 395.

¹⁰⁾ Nach dem Verfassen des schwedischen Originals zu diesem Artikel bespricht Dr. Anton Mikolajczak im „Glückauf“ vom 28. 5. in einem interessanten Aufsatz über „Neue Sprengstoffe“ das Dinitroglycerin als Sprengstoff und erwähnt dabei auch seine Eigenschaft, den Gefrierpunkt des Nitroglycerins zu senken.

und betrüge also + 8,4°. Durch direkte Messungen habe ich jedoch keine absehbare Erniedrigung des Gefrierpunkts beim wasserhaltigen Nitroglycerin beobachten können. Eine beobachtete Gefrierpunktserniedrigung von einigen Hundertstel Graden ist sicherlich darauf zurückzuführen gewesen, daß das mit Wasser vermischte Nitroglycerin langsamer kristallisierte, und der Einfluß des Kältebades somit größer wurde. Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß das Nitroglycerin bei seiner Gefriertemperatur kein Wasser auflöst, und der Gefrierpunkt hierdurch nicht erniedrigt werden kann. Die Möglichkeit jedoch ist nicht ausgeschlossen, daß das im Nitroglycerin emulgierte Wasser die spontane Kristallisationsgeschwindigkeit erhöhen und dadurch das Unterkühlungsvermögen des Nitroglycerins herabsetzen kann. Für diese Vermutung habe ich jedoch keine positiven Beweise gefunden.

3. Die dritte Frage ist diejenige: Wird der Gefrierpunkt des Nitroglycerins durch Gelatinieren mit Nitrozellulose erniedrigt?

Beim Versuche, diese Frage zu beantworten, betreten wir ein Gebiet der physikalischen Chemie, wo die wissenschaftliche Forschung noch nicht ihr letztes Wort gesagt hat, nämlich die Frage über die Natur der kolloidalen Lösungen¹¹⁾. Einige Forscher halten die kolloidalen Lösungen für wirkliche Lösungen und meinen, der geringe osmotische Druck, sowie die unbedeutende Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösungen beruhen auf dem hohen Molekulargewicht des gelösten Stoffs, des Kolloids. Andere wieder behaupten, das Kolloid befinde sich suspendiert, nicht gelöst im „Lösungsmittel“. Diese Theorie kann jedoch nicht genügend erklären, warum diese kolloidalen Lösungen die vorerwähnten osmotischen Eigenschaften zeigen. Die erstgenannte Theorie hat die meisten Anhänger und dürfte auch am besten auf die kolloidalen Lösungen, die die Nitrozellulose mit mehreren Lösungsmitteln u. a. mit dem Nitroglycerin bildet, angewandt werden.

In der Eigenschaft der Nitrozellulose, kolloidale Lösungen zu bilden, hat man einen Beweis ihres hohen Molekulargewichts. Durch Messung der Siedepunkterhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung, die eine bestimmte Menge Nitrozellulose beim Lösungsmittel hervorruft, müßte man das Molekulargewicht bestimmen können, aber wegen des hohen Molekulargewichts werden jedoch diese Verände-

¹¹⁾ Siehe z. B. A. Müller: Die Theorie der Kolloide. Leipzig und Wien 1903.

rungen des Siede- oder Gefrierpunkts sehr klein und deswegen schwierig zu bestimmen; außerdem treten besonders bei Anwendung der kryoskopischen Methode eine ganze Menge experimentelle Schwierigkeiten hinzu, die eine genaue Bestimmung unmöglich machen. Ssaposchnikoff ist es jedoch gelungen, mit Hilfe der Siedemethode das Molekulargewicht der mit der Nitrozellulose nahe verwandten Nitrostärke zu bestimmen; er hat dabei für eine Probe mit 13,44 % N ein Molekulargewicht = 1845 gefunden was ungefähr der Formel $C_{36}H_{43}O_{13}(NO_3)_{17}$ entspricht (theor. $M = 1737$; $N = 13,7\%$). Wenn man die Formel der Stärke oder der Zellulose generell $n \cdot C_6H_{10}O_5$ schreibt, wird also $n = 6$; wenn man denselben Wert für die verschiedenen Arten der Nitrozellulose annimmt, erhält eine Nitrozellulose mit 11,69 % N die Formel $C_{36}H_{47}O_{17}(NO_3)_{13}$ ¹²⁾. Im allgemeinen hat jedoch die zum Gelatindynamit verwendete Nitrozellulose einen etwas höheren Stickstoffgehalt als die oben erwähnte, und deswegen kann das Molekulargewicht für diese abgerundet = 1600 gesetzt werden. Berechnen wir mit Hilfe dieser Annahme die Gefrierpunktserniedrigung für eine 1 %ige Lösung ($m = 1,01$) von Nitrozellulose in Nitroglycerin, finden wir $\Delta = 70,5 \cdot \frac{1,01}{1600} = 0,045^\circ$.

Für ein Dynamit, das z. B. 8 g Nitrozellulose auf 100 g Nitroglycerin enthält, wird also die Gefrierpunktserniedrigung nur infolge der Nitrozellulose = $0,35^\circ$ und ist somit nicht ganz ohne Bedeutung. In dieser Hinsicht exakte Berechnungen zu machen, läßt sich nicht eher bewerkstelligen, als genaue Bestimmungen des Molekulargewichts der Nitrozellulose vorliegen. Hätte man nur eine zweckmäßige semipermeable Membran, würde sich in diesem Falle die direkte osmotische Methode für die Bestimmung des Molekulargewichts am besten eignen. Da diese Frage für die Sprengstofftechniker von großem Interesse ist, nicht zum mindesten weil dadurch die Gelatinierungserscheinung besser aufgeklärt würde, darf man hoffen, daß das Molekulargewicht der Nitrozellulose baldmöglichst exakt bestimmt und vor allen Dingen die Natur der kolloidalen Lösungen vollständig erklärt wird.

V. Die Gefriertemperatur nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe.

Die im vorhergehenden näher behandelte Theorie erlangt eine wichtige Verwendung bei der Berechnung der Gefriertemperatur nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe und beson-

ders wenn es gilt, einen Sprengstoff herzustellen, der eine bestimmte Widerstandsfähigkeit gegen Kälte besitzt. Um die praktische Verwendung dieser Theorie zu zeigen, habe ich zwei Untersuchungen über die Gefrier- und Schmelzpunkte vor Augen gehabt. Die eine Untersuchung umfaßte vier verschiedene Dynamitsorten (zwei Proben jeder Sorte) aus drei schwedischen Fabriken und die andere elf für diesen Zweck besonders hergestellte Dynamite, die verschiedene Mittel zur Erniedrigung des Gefrierpunkts enthielten. Bei diesen Untersuchungen wurden die Dynamitproben 19—22 mm Durchmesser, 75—80 mm Länge mit je einem Thermometer versehen und von einem schlechten Wärmeleiter, wie Baumwolle, Korkabfälle od. dgl. umgeben, in eine Kiste verpackt. Die Kiste wurde in einem Raum aufbewahrt, dessen Temperatur hauptsächlich von der Lufttemperatur abhing, aber auch von der Temperatur eines angrenzenden erwärmten Zimmers. In der Weise wurde es ermöglicht, die Temperatur der die Kiste umgebenden Luft innerhalb gewisser Grenzen zu regulieren. Im allgemeinen wurden die Thermometerablesungen zwei- bis dreimal am Tage vorgenommen und die Proben auf ihre Konsistenz hin (ob gefroren oder nicht) untersucht. In den aufgezeichneten Diagrammen geben die Abszissen die Zeitpunkte der Ablesungen und die Ordinaten die zugehörigen Temperaturen an, eine ausgezogene Linie, daß die betreffende Probe ungefroren, und eine punktierte Linie, daß die Probe gefroren gewesen ist. Hat die Probe zu gefrieren oder aufzutauen angefangen, d. h. sich im Übergang vom weichen in den gefrorenen Zustand befunden oder umgekehrt, wurde dies durch eine strichpunktierte Linie angegeben.

Reihe A. (Proben Nr. 1—8).

Die Proben enthielten (pro 100 g Nitroglycerin):

		Nitrobenzol	Nitrozellulose
Nr. 1 u. 2		19,7 g	10 g
" 3 " 4		10 g	8 g
" 5 " 6		5,9 g	5,1 g
" 7 " 8		5,7 g	7,0 g

In der graphischen Tabelle A. finden wir nun:

Probe Nr. 1 fing, nachdem sie während vier Tage einer mittleren Temperatur von $+2^\circ$ ausgesetzt gewesen (niedrigste Temperatur $-2,5^\circ$), am 22./11. zu gefrieren an, wo die Temperatur -5° betrug. Die Probe ist aber erst drei Tage nachher (mittlere Temperatur -2°) vollständig gefroren. Dieselbe blieb dann bis zum 5./12. gefroren, wo die Temperatur bis über 0°

¹²⁾ Und ein Molekulargewicht = 1557.

stieg, taute aber erst am 8./12. bei einer Temperatur von $+2^{\circ}$ gänzlich auf. Am 14./12., wo die Temperatur bis $+1,5^{\circ}$ und später bis unter 0° herabsank, gefror die Probe wieder, taute am 22./12. bei $+3^{\circ}$ auf und blieb während der übrigen Versuchszeit weich. Der Schmelzpunkt dieses Dynamits scheint also bei $+1^{\circ}$ zu liegen.

Probe Nr. 2, von völlig gleicher Zusammensetzung wie Nr. 1, ist während der ganzen Versuchszeit nicht gefroren gewesen, obgleich die Temperatur während langer Zeitabschnitte unter 0° gewesen und sogar -10° bis -15° betragen hat. Man sieht hier deutlich das eigentümliche Unterkühlungsvermögen des Dynamits.

Probe Nr. 3 und 4 haben während einiger Tage die Unterkühlung ausgehalten, sind aber dann bei ca. 0° gefroren (Nr. 3 am 24./11. und Nr. 4 am 21./11.) und sind bis zum 26./12. so geblieben, wo sie bei $+5^{\circ}$ aufzutauen begannen. Schmelzpunkt also $+5^{\circ}$.

Probe Nr. 5 und 6 haben, wie man sieht, der Unterkühlung nicht widerstanden, sondern sind gleich gefroren. Sie sind auch beinahe während der ganzen Versuchszeit gefroren gewesen und haben erst bei $+7^{\circ}$ bis $+8^{\circ}$ aufzutauen begonnen (am 4./1.).

Probe Nr. 7 widerstand der Unterkühlung auch nicht, während die vollständig analog zusammengesetzte

Probe Nr. 8 trotz andauernder Unterkühlung (bis -15° hinunter) erst am 19./12. bei einer Temperatur von -2° gefror. Diese Probe hat ein ähnliches Verhalten gezeigt wie Probe 2. Sowohl Nr. 7 als Nr. 8 sind erst bei $+9^{\circ}$ aufgetaut.

Die berechneten Gefrierpunkte der verschiedenen Proben findet man in der Tabelle IV wieder. Hierbei ist zu bemerken, daß es wegen mangelnder Angaben über die Gefrierpunkte der bei der Herstellung der verschiedenen Dynamitproben verwendeten Nitroglycerine auch nicht möglich gewesen ist, die Gefrierpunkte der Dynamite genau zu berechnen. Da je nach der Herstellungsmethode die Reinheit des Nitroglycerins und somit sein Gefrierpunkt beträchtlich verschieden sein können, so ist die hier gemachte Annahme eines für sämtliche betreffenden Nitroglycerine gemeinsamen Gefrierpunkts von $+10,5^{\circ}$ nur annähernd richtig.

Ich möchte hier auf die Tatsache hinweisen, daß die am besten gelatinierten Dynamite (Nr. 1, 2, 7 und 8) der Unterkühlung am besten widerstanden haben.

Reihe B umfaßte elf besonders hergestellte Dynamite mit den in Tabelle III angegebenen Zusammensetzungen. Der Gefrierpunkt des zur Herstellung dieser Proben verwendeten Nitroglycerins wurde zu $+10,4^{\circ}$ bestimmt.

Die Gefrierverhältnisse dieser Dynamite gehen aus den Diagrammen B₁ und B₂ deutlich hervor S. 59; ich halte deswegen eine nähere Besprechung derselben für überflüssig. Einige Gesichtspunkte von besonderem Interesse mögen doch erwähnt werden.

Zunächst geht aus Diagramm B₁ hervor, daß die Proben 9—17 der Unterkühlung sehr gut widerstanden haben, und zwar höchst wahrscheinlich wegen ihrer guten Gelatinierung. Befremdend mag es allerdings erscheinen, daß die Proben Nr. 10, 12 und 14, deren Gefrierpunkte am niedrigsten gewesen sind, zu allererst gefroren; es dürfte dies aber darauf beruhen, daß der große Zusatz von Mitteln zur Senkung des Gefrierpunkts diese Proben weniger plastisch gemacht hat als die übrigen.

Die sehr zähe und plastische Probe Nr. 17 hat auch die Unterkühlung am längsten ausgehalten. Die Probe begann am oberen Teil am 22./1. zu gefrieren, die Kristallisation vollzog sich aber so langsam, daß die Probe erst nach neun Tagen gänzlich gefroren war. Hieraus kann man berechnen, daß die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Nitroglycerins dieser Probe bei $+1$ bis $+2^{\circ}$ etwa nur 0,005 mm Min. betrug, also bedeutend kleiner war, als bei reinem Nitroglycerin.

Aus diesem Diagramm ist noch eine interessante Tatsache zu ersehen, nämlich daß bei einer nicht gefrorenen gewesen Probe das Gefrieren am ehesten eintritt, wenn die Temperatur eine Zeit lang niedrig gewesen ist und dann wieder zu steigen anfängt (vgl. Ablesungen am 19./1. und folgende).

Aus Tabelle IV geht hervor, daß die Dynamitproben im allgemeinen erst bei Temperaturen etwas über der berechneten Gefrier-temperatur auftauen. Diese Abweichungen sind für diejenigen Proben am bedeutendsten, wo der Zusatz von Gefrierpunktserniedrigenden Mitteln am größten gewesen (Nr. 1, 2, 7, 8, 10, 12, 14); es erklärt sich das zum Teil daraus, daß das Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung — wie früher hervorgehoben — nur für verdünnte Lösungen gilt. Seine Anwendung bei der Berechnung der Gefrier-temperatur nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe ist daher nur annäherungsweise richtig, und die Abweichungen werden in dem Maße größer, wie die Menge der im Nitroglycerin gelösten Stoffe zunimmt. Es zeigt sich aber auch, daß ein gefrorener Dynamit immer eine

Tabelle III.

	Nummer der Probe										
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Nitroglycerin . . .	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	53
Nitrozellulose . . .	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5
Ammoniumnitrat . . .	40	35	40	35	40	34	40	40	40	40	42
Nitrobenzol . . .	5	10									
Dinitrobenzol . . .			5	10							
o-Nitrotoluol . . .					5	11					
p-Nitrotoluol . . .							5				
Nitronaphtalin . . .								5			
o-Nitrophenol . . .									5		
Anilin . . .										5	
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle IV.

Probe Nr.	Name des Stoffs	Molekulargewicht	G. auf 100 g Nitroglycerin	Nitrozellulose		Gefrierpunktserniedrigung	G. auf 100 g Nitroglycerin	Gefrierpunktserniedrigung	Sa. Gefrierpunktserniedrigung	Gefrierpunkt berechnet	Gefrierpunkt gemessen	Differenz
				Δ_1	Δ_2							
1 und 2	Nitrobenzol . . .	123	19,7	11,3	10,0	0,4	11,7	1,2	1,0	2,2	1,3)	0,6
3 und 4	„ . . .	123	10,0	5,7	8,0	0,4	6,1	4,4	5,0	0,6		
5 und 6	„ . . .	123	5,9	3,4	5,1	0,2	3,6	6,9	7,5	0,6		
7 und 8	„ . . .	123	5,7	3,3	7,0	0,3	3,6	6,9	9,0	2,1		
9	„ . . .	123	10,2	5,7	10,0	0,4	6,1	4,3	5,0	0,7	1,4)	1,1
10	„ . . .	123	20,0	11,4	10,0	0,4	11,8	1,4	2,0	3,4		
11	Dinitrobenzol . . .	168	10,0	4,2	10,0	0,4	4,6	5,8	6,5	0,7		
12	„ . . .	168	20,0	8,4	10,0	0,4	9,2	1,2	4,0	2,8		
13	o-Nitrotoluol . . .	137	10,0	5,1	10,0	0,4	5,5	4,9	6,0	1,1	1,5)	1,6
14	„ . . .	137	22,0	11,2	10,0	0,4	11,6	1,2	1,5	2,7		
15	p-Nitrotoluol . . .	137	10,0	5,1	10,0	0,4	5,5	4,9	6,0	1,1		
16	Nitronaphtalin . . .	173	10,0	4,1	10,0	0,4	4,5	5,9	7,5	1,6		
17	o-Nitrophenol . . .	139	10,0	5,1	10,0	0,4	5,5	4,9	6,5	1,6	1,6)	1,6
18	Anilin . . .	93	10,0	7,6	10,0	0,4	8,0	2,4	4,0	1,6		
19	„ . . .	—	—	—	9,4	0,4	0,4	10,0	11,5	1,5		

gewisse Erwärmung über seinen wirklichen Gefrierpunkt hinaus braucht, um wieder aufzutauen.

Sehen wir z. B. Probe Nr. 19, die kein besonderes gefrierpunktserniedrigendes Mittel enthielt, so ist diese erst bei $+11,5^\circ$ aufgetaut, obgleich der wirkliche Gefrierpunkt (unter Abzug der von der Nitrozellulose hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigung) $+10^\circ$ beträgt. Wird die von der Nitrozellulose hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung nicht mitgerechnet, würde der wirkliche Gefrierpunkt mit demjenigen des verwendeten Nitroglycerins zusammenfallen und wäre also $+10,4^\circ$. In Anbetracht dessen sind diese Differenzen nicht sehr bedeutend.

Durch die im vorhergehenden besprochenen Untersuchungen ist der Beweis erbracht, daß man mit Hilfe des Gesetzes der Gefrierpunktserniedrigung die Gefrier- oder Schmelztemperatur eines nitroglycerinhaltigen Spreng-

stoffs mit einer für praktische Zwecke hinreichenden Genauigkeit berechnen kann, wenn die Zusammensetzung des Sprengstoffs bekannt ist.

Es erübrigt nur noch, diejenigen Stoffe zu kennzeichnen, die sich am besten als Gefrierpunktserniedrigungsmittel eignen. Von einem solchen Stoff muß man verlangen, daß er außer niedrigem Molekulargewicht auch andere Eigenschaften besitzt, die ihn als Zusatz zu einem Sprengstoff geeignet machen. Dabei kommt folgendes in Betracht:

1. nur Stoffe, die sich im Nitroglycerin lösen, können in Frage kommen,
2. der hinzugesetzte Stoff darf den Sprengstoff nicht allzu sehr abschwächen,

¹³⁾ Gefrierpunkt des Nitroglycerins angenommen zu $10,5^\circ$.

¹⁴⁾ Gefrierpunkt des verwendeten Nitroglycerins bestimmt zu $10,4^\circ$.

3. er darf sich auch nicht so leicht verflüchtigen, daß der Sprengstoff bei längerer Aufbewahrung auch bei verhältnismäßig hoher Temperatur etwas davon verliert,
4. er soll, wenn möglich, selbst ein Lösungsmittel für die Nitrozellulose sein, jedenfalls aber der Gelatinierung der Nitrozellulose nicht entgegenwirken,
5. er darf die Stabilität des Sprengstoffs nicht herabsetzen.

Die meisten organischen Verbindungen von niedrigem Molekulargewicht, die sich im Nitroglycerin lösen, z. B. die niederen Alkohole und die Ester derselben, die Aldehyde, die Ketone usw. sind alle so leicht flüchtig, daß sie nicht verwendet werden können. Dazu kommt, wie wir vorhin erwähnten, daß die Alkohole in einer Nitroglycerinlösung komplexe Moleküle bilden, und also den Gefrierpunkt nicht so kräftig herabsetzen, wie man es mit Rücksicht auf ihre niedrigen Molekulargewichte erwarten könnte.

Andere organischen nicht flüchtigen Stoffe niedrigen Molekulargewichts, die in Frage kommen könnten, sind einige Amide (z. B. Acetamid, Carbamid, Cyanamid usw.); nach meinen Beobachtungen aber ist die Löslichkeit dieser Stoffe im Nitroglycerin sehr gering.

Ein Gefrierversuch mit einem Dynamit, das Anilin enthielt (Probe Nr. 18), zeigte, daß dieser Stoff wegen seines verhältnismäßig niedrigen Molekulargewichts mehr als andere bei diesen Versuchen verwendeten Stoffe den Gefrierpunkt erniedrigt; ich bin aber noch nicht in der Lage, mich darüber zu äußern, ob das Anilin aus anderen Gründen im Dynamit zweckmäßig zu verwenden sei.

Vorläufig würde man also auf die Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe hingewiesen sein; von diesen ist natürlich das Nitrobenzol wegen seines niedrigen Molekulargewichts am zweckmäßigsten.

Das Widerstandsvermögen eines gewissen Nitroglycerinsprengstoffs gegen Kälte ist, wie vorhin öfters hervorgehoben, nicht allein vom wirklichen Gefrierpunkt abhängig, sondern es spielt dabei auch das Unterkühlungsvermögen eine wichtige Rolle. Eine genügende Aufklärung der hier in Betracht kommenden Fragen wird man erst dann geben können, wenn das spontane Kristallisationsvermögen des Nitroglycerins und die Faktoren, die darauf einwirken, eingehend studiert worden sind. Einige neuen Gesichtspunkte habe ich jedoch bei meinen Versuchen gewonnen und werde diese hier kurz zusammenfassen.

Zuerst hat es sich gezeigt, daß je plastischer

der Sprengstoff ist, je besser widersteht er der Unterkühlung. Plastisch wird ein Dynamit gemacht nicht nur durch Erhöhung des Nitrozellulosegehalts, sondern vor allen Dingen durch die Verwendung einer leicht löslichen und gut gelatinierbaren Nitrozellulose. Ob das spontane Kristallisationsvermögen des gelatinierten Nitroglycerins größer oder kleiner als dasjenige des reinen Nitroglycerins ist, habe ich noch nicht bestimmen können. Ebenso kann die Einwirkung der im Dynamit enthaltenen Salze, des Holzmehls usw. auf das spontane Kristallisationsvermögen noch nicht bestimmt werden. Es wird vielen eigentümlich erscheinen, aber schon aus dem vorher über den Zusammenhang zwischen dem spontanen Kristallisationsvermögen und der Unterkühlungsfähigkeit gesagten geht klar hervor, daß eine größere Dynamitpatrone schneller als eine kleinere gefrieren wird; dies wurde auch durch Versuche bestätigt. Auf der Hand liegt weiter, daß das Dynamit bei sehr niedriger Temperatur nicht so leicht gefriert, als wenn diese nur einige Grade unter dem wirklichen Gefrierpunkt liegt. Bei diesen Versuchen habe ich noch beobachtet, daß einmal gefrorenes und wieder aufgetautes Dynamit der Unterkühlung nicht so gut widersteht als eins, das sich nie im gefrorenen Zustand befunden hat. Es ist natürlich mit Genugtuung zu begrüßen, wenn ein nitroglycerinhaltiger Sprengstoff widerstandsfähig gegen Unterkühlung gemacht wird, andererseits aber ist das Unterkühlungsvermögen so launisch, daß man sich nie auf dieses Vermögen eines Sprengstoffs verlassen kann.

Erst nach der Fertigstellung dieses Aufsatzes ist es zu meiner Kenntnis gelangt, daß die französische Firma „Société anonyme des poudres et dynamites“ im vorigen Jahre ein Patent¹⁵⁾ erhalten hat auf eine Methode, die Gefriertemperatur nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe zu erniedrigen.

Diese Methode besteht darin, daß zum Dynamit eine im Nitroglycerin lösbare Nitroverbindung hinzugesetzt wird, deren Schmelzpunkt über 100° beträgt, z. B. Di- und Trinitrobenzol, Dinitrotoluol usw., also Stoffe mit hohem Molekulargewicht. Über das Vermögen dieser Stoffe, den Gefrierpunkt des Nitroglycerins zu erniedrigen, wird in der Patentbeschreibung gesagt. — ... „L'influence sur les point de congélation, de la nitro-glycérine résultant de l'emploi de ces dérivés nitrés est remarquable. La température de solidification (qui est de + 8° pour la nitro-

¹⁵⁾ Franz. Pat. Nr. 333502, am 27./11. 1903 veröffentlicht.

glycérine industrielle) peut s'abaisser jusqu'à -20° par dissolution dans ce liquide de certaines formes isomériques de substances susmentionnés, par exemple, le binitrotoluol

zösische Patentamt wirklich ein Patent auf eine solche Erfindung hat erteilen lassen, zeigt jedoch die schiefen Auffassungen, die auf diesem Gebiete noch vorherrschen.

Diagramm D.

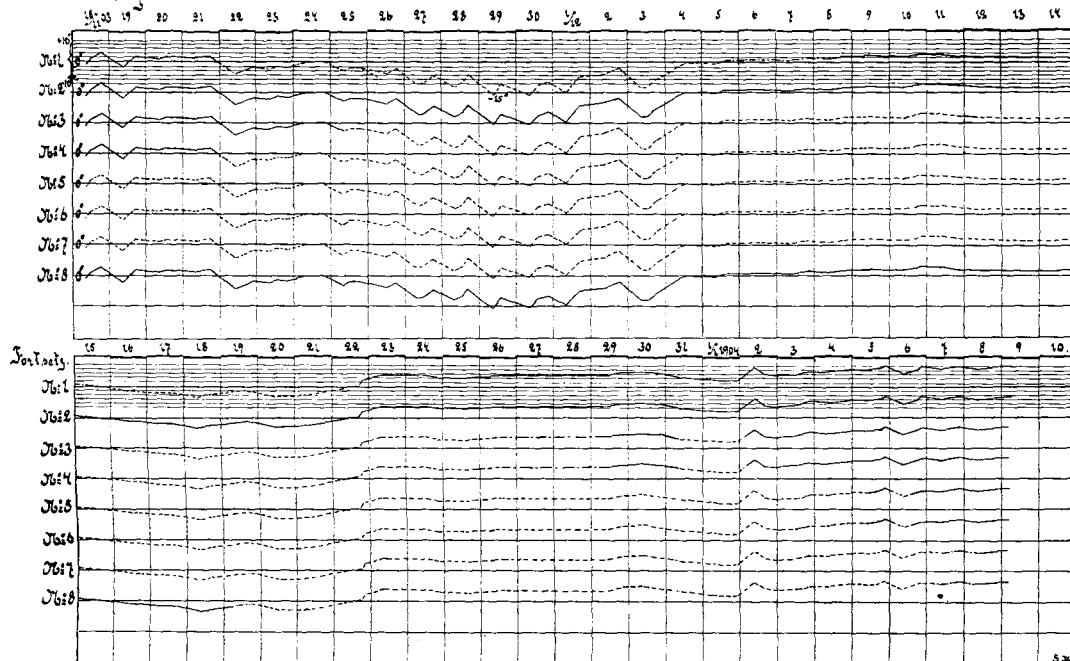


Diagramm D₁.

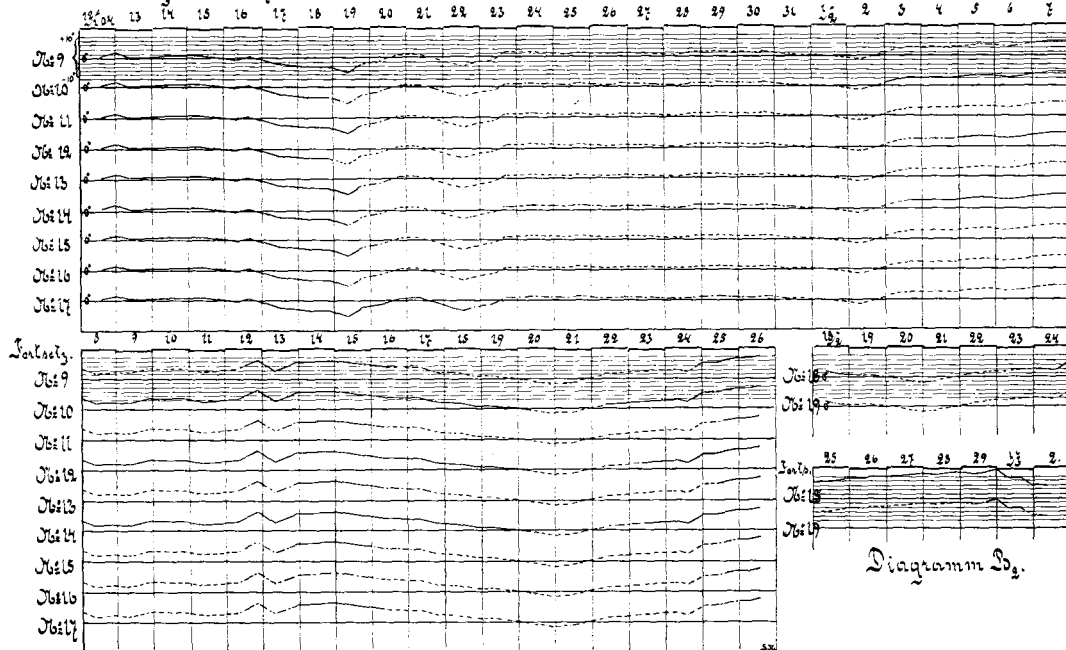


Diagramm D₂.

et le trinitrotoluol. Une proportion de 5 à 10% suffit pour obtenir le résultat désiré. . . .

Auf den praktischen Wert dieser Erfindung brauche ich hier, nach dem oben Gesagten, nicht näher eingehen. Daß das fran-

Die moderne physikalische Chemie, deren Anwendung auf vielen anderen Gebieten der chemischen Industrie so reiche Früchte getragen (z. B. die Schwefelsäureindustrie), hat sich also auch in der Sprengstoffindustrie nützlich erwiesen.

Ein spezielles Interesse dürfte diese Untersuchung vielleicht auch dadurch beanspruchen können, weil dabei die Theorien des ersten Gewinners des Nobelpreises für Chemie, van't Hoff, auf dem eigenen Forschungsgebiet Nobels verwendet wurde.

März 1904.

Fabriklaboratorium der Aktien-Gesellschaft Express Dynamit in Grängesberg-Schweden.

Weiteres zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 22. 11. 1904.)

Meine kurze Erwiderung auf Raschigs Heidelberger Vortrag (S. 1659 d. Z. 1904) ist von Raschig durch eine längere Ausführung beantwortet worden (d. Z., S. 1777—1785), welche mich zwingt, nochmals (hoffentlich zum letzten Male) in dieser Sache das Wort zu nehmen. Ich tue das ungern, nicht nur im Hinblick auf die starke Beanspruchung meiner Zeit und Arbeitskraft durch andere Aufgaben, sondern auch auf die darin liegende Geduldsprobe für die Redaktion und die Leser dieser Zeitschrift. Allein zahlreiche Zuschriften beweisen mir, wie allgemein das Interesse für diese wichtige Frage ist, und es scheint mir in der Tat geboten, sie nicht in der einseitigen Beleuchtung zu belassen, welche sie durch den letzten Beitrag dazu erfährt. Freilich verfüge ich nicht über die glänzende Rhetorik meines geehrten Gegners, aber auch eine stilistisch schlichtere Behandlung wird ja vor diesem Forum zu dem gewünschten Ziele führen, nämlich zur Förderung der Wissenschaft durch Aussprache von beiden Seiten.

Um Raum zu sparen, sehe ich im folgenden davon ab, für verschiedene Tatsachen, die bisher als allgemein richtig angenommen worden sind, und über die schon eine weit-schichtige Literatur besteht, diese hier anzuführen. Ich verweise dafür auf mein „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ und außerdem insbesondere auf eine große Ab-handlung von Max Trautz über die physikalische Chemie des Bleikammerprozesses (Z. physikal. Chem. 1903, 47, S. 513—610), deren Literaturverzeichnis noch vollständiger und wohl geradezu erschöpfend ist. Ich werde im folgenden häufig Anführungen aus dieser wertvollen Abhandlung machen und besprechen.

Die Abhandlung von Trautz wird von Raschig mehrfach als seiner Theorie günstig bezeichnet. Wie weit dies berechtigt ist, habe ich selbst schon früher (S. 1661 d. Z.,

Fußnote) angedeutet. Trautz meint (l.c. 535), daß Raschigs Theorie den Vorzug besitze, alle Fälle aus einem Prinzipie ableiten zu können, nämlich dem, daß die Stickstoffverbindungen, welche Hydroxyl an Stickstoff gebunden enthalten, mit Sulfurylabkömmlingen unter Wasseraustritt Kondensationsprodukte liefern, die durch Hydrolyse in Schwefelsäure und eine tiefere Oxydationsstufe des Stickstoffs zerfallen. Auf S. 537 drückt er dies so aus: daß erst die Zurückführung auf wenige oder auch nur eine Beziehung uns diejenige Ökonomie des Denkens gewähren, der wir zustreben. Aber gerade vorher (S. 535) nennt er als berechtigte Vorwürfe gegen Raschigs Theorie: daß dessen Versuche nicht in Schwefelsäuren von denselben Konzentrationen, wie sie in der Bleikammer auftreten, und bei den betreffenden Temperaturen ausgeführt seien, sowie daß er ohne Beleg dafür den angegebenen Weg als den bezeichnet habe, den der Prozeß vorwiegend gehe; ferner, daß Raschig gar nicht darauf eingehe, daß die nachweislich überall in der Kammer vorkommende Nitrosylschwefelsäure wohl zum Teil die Stelle der salpetrigen Säure zu vertreten habe.

Hierzu kommen, wie wir sehen werden, doch noch verschiedene andere, noch gewichtigere weitere Vorwürfe. Trautz hätte auch den von ihm S. 518 aufgestellten Satz hinzufügen können: „Eine hypothetische Zwischenreaktion aufzustellen, bei der die, wenn auch nur momentane Existenz des Überträgers unter den Bedingungen der betreffenden Reaktion auf keine Weise nachzuweisen ist, halte ich nicht für zulässig.“ Gerade dieses Kriterium versagt aber bei der hypothetischen Nitrososulfonsäure Raschigs. Trautz selbst gibt nämlich zu (S. 605), daß es auch ihm nie gelungen sei, die Nitrososulfonsäure darzustellen oder auch nur eine auf ihre Existenz deutende Reaktion zu erhalten. Dagegen fand er ganz selbstverständlich (S. 607), daß unter Bleikammerbedingungen, wie auch bei gewöhnlicher Temperatur, aus SO_2 , O, NO oder NO_2 und wenig Wasser unmeßbar rasch Nitrosylschwefelsäure entstand, bei Anwesenheit von mehr Wasser ebenfalls augenblicklich eine Lösung desselben Körpers in Schwefelsäure, d. h. der allbekannte Kollegienversuch.

Auch in Trautz' eigenem Schema der Reaktionen in der Bleikammer (S. 607 und 608) spielt neben der (selbst an dieser Stelle als „ganz hypothetisch“ bezeichneten) Nitrososulfonsäure die Nitrosylschwefelsäure eine Hauptrolle. Wegen der unmeßbar großen Geschwindigkeit der Reaktionen bleibe es