

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 33 — 40

Aufsatzteil

30. Januar 1917

## Die Sensibilität der Azide.

Von LOTHAR WÖHLER und F. MARTIN.

Mitteilung aus den chemischen Instituten der techn. Hochschulen Karlsruhe und Darmstadt.

Die Bedingungen für explosive Zersetzung sind im allgemeinen gut zu ermitteln. Man wählt sie deshalb zur Charakterisierung und bestimmt sie zahlenmäßig als Sensibilität der Explosive. Zu charakteristischen Merkmalen eines Sprengstoffs zählen deshalb die Temperatur und die Schlagarbeit, bei welcher gerade noch Explosion eintritt, sowie der Initialimpuls<sup>1)</sup> eines anderen Explosivstoffs, welcher eben noch Mitdetonation veranlaßt. Bei hochsensiblen Körpern wie bei Initialzündstoffen, bei Aziden und Fulminaten beispielsweise, ist begreiflicherweise die Menge eines zur Initiierung zu verwendenden Primärexplosivs nahezu unbestimmbar klein, so daß diese Konstante hier in Wegfall kommt. Charakteristisch und für das Arbeiten mit diesen Stoffen im Laboratorium sowohl als besonders für ihre technische Verwendbarkeit um so wichtiger sind dann die beiden anderen Größen, die Verpuffungstemperatur und die Schlagempfindlichkeit, denen sich zur weiteren Charakterisierung noch besondere Beobachtungen, z. B. über Empfindlichkeit gegen Reibung anschließen.

Zur Erreichung des explosiven Umsatzes bei einem gegebenen System bedient man sich zweckmäßig der Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge, so daß man erwarten sollte, daß die Sensibilität eines Explosivs durch Bestimmung einer einzigen Empfindlichkeitsgröße, z. B. der Entzündungstemperatur unter bekannten äußeren Bedingungen, genügend gekennzeichnet ist. Die Sensibilität, nach einem anderen Wege ermittelt, z. B. durch Schlag oder Stoß, müßte sich nach dem Prinzip der Energieäquivalenz dann aus der ersten Bestimmung errechnen lassen. In Wirklichkeit zeigt sich nach allen bisher gemachten Erfahrungen nicht die erwartete Übereinstimmung bei den verschiedenen Empfindlichkeitsprüfungen. Wohl kommt, ganz grob genommen, Stoffen größerer Empfindlichkeit gegen Wärme auch die größere Empfindlichkeit gegen Schlag und Stoß zu. So bedarf beispielsweise Pikrinsäure einer höheren Temperatur und ebenso einer größeren Schlagarbeit zur Detonation als Schießwolle, so sind die Fulminate größtenteils sowohl gegen Wärme als gegen Schlag empfindlicher als die Azide. Aber es fehlt auch nicht an Beispielen, wo dieser Parallelismus zwischen Empfindlichkeit gegen Wärme und Schlag nicht vorhanden ist. Zwar hat sich die Berthelotsche Annahme<sup>2)</sup>, daß, wiewohl Knallquecksilber das Silberoxalat an Schlagempfindlichkeit übertrifft, Silberoxalat beim Erhitzen doch bei tieferer Temperatur explodiert (240°) als Knallquecksilber, bei genauer Prüfung durch uns als unzutreffend erwiesen; denn letzteres explodiert unter gleichen Bedingungen bei 215°. Aber bei der üblichen Bestimmung der Schlagempfindlichkeit erweist sich beispielsweise Silberazid wesentlich unempfindlicher als Bleiazid, während doch die Entzündungstemperatur von Silberazid tiefer als die von Bleiazid liegt.

Diese Unstimmigkeiten besonders bei Körpern, die in ihrem explosiven Verhalten einander verhältnismäßig nahe stehen, können verschiedene Ursachen haben. Zunächst ist zu bedenken, daß es bei der Auslösung der Explosion auf die Energiekonzentration zur Erzeugung des explosiven Umsatzes an einer kleinen Stelle des Explosivkörpers ankommt. Dieser Energiebetrag pro Flächeneinheit kann aber, besonders bei der Prüfung auf Schlagempfindlichkeit, trotz gleicher Gesamtenergie bei verschiedenen Stoffen, besonders aber auch bei Mischungen verschiedener Kristallgröße und verschiedener elastischen Eigenschaften, durchaus verschieden ausfallen<sup>3)</sup>. Ferner kommt dazu, daß die Sensibilität sehr abhängig von der Lade-

dichte oder der Ladekonzentration ist, so daß alle und selbst hochempfindliche Stoffe wie Knallquecksilber sogar „totgepreßt“ werden können, d. h. infolge ungewöhnlicher Dichtesteigerung nicht mehr zur Detonation zu bringen sind. Allgemein ist jedenfalls die Empfindlichkeit eine wechselnde Funktion der Dichte, augenscheinlich abhängig von dem Energieinhalt und ebenso der Auslösungsbeschleunigung, welche die Explosivstoffe ihrem eigenen Zerfall erteilen, und die neben den genannten Faktoren von der Oberfläche abhängt<sup>4)</sup>, wie auch sonst die Anfangsgeschwindigkeiten. Daher ist auch in der Bestimmungsweise der Empfindlichkeit selbst eine Fehlerquelle zu suchen. In der Tat zeigte sich, daß einwandfreiere Resultate bei Anwendung einer abgeänderten Art der sonst üblichen Bestimmung erzielt werden können. Um Krystall- und Dichteeinfluß möglichst auszuschalten oder doch klein zu machen, wurden die untersuchten Substanzen in mikrokrySTALLINEM Zustand angewandt, mit jeweils gleichem Druck zu Pastillen gepreßt und mit diesen dann die Empfindlichkeit gegen Wärme und gegen Schlag ermittelt.

### 1. Die Verpuffungstemperatur der Azide.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des exothermen Zerfalls eines explosionsfähigen Systems erfährt, wie das ja nahezu an allen dem Gleichgewicht zueilenden Reaktionen zu finden ist, durch Erhöhung der Temperatur eine Zunahme, welche nicht selten besonders bei stark exothermen Vorgängen größer zu sein pflegt als die bei sonstigen chemischen Reaktionen beobachteten. Die Explosionsgase, welche bei niedriger Temperatur allmählich und ohne besondere Drucksteigerung entbunden werden, und die freiwerdende Wärme, welche, ohne eine wesentliche Temperaturerhöhung zu erzeugen, in die Umgebung abfließt, entwickeln sich bei Erhöhung der Temperatur rascher, die Reaktion tauscht ihr anfänglich isothermes Gepräge allmählich gegen ein adiabatisches aus, und der Entzündungspunkt ist dann erreicht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit einen solchen Betrag angenommen hat, daß Wärme und Gase schneller entwickelt werden, als sie nach außen abstrahlen oder entweichen, eine kleine Steigerung der Temperatur also fortgesetzt eine Selbststeigerung der Geschwindigkeit zur Folge hat, bis die dem System eigene kritische explosive Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht ist. Aus diesem Grunde ist die Erwartung berechtigt, daß die Entzündung eines Explosivkörpers relativ bei um so niedriger Temperatur erfolgt, je größer seine freiwerdende Detonationswärme ist, deren großer Betrag schon bei verhältnismäßig kleiner Zersetzungsgeschwindigkeit jene zu deren Selbststeigerung nötige Temperaturhöhe gewährleistet, und ähnliches gilt für den günstigen Einfluß großer Gasentwicklung, d. h. die Drucksteigerung im geschlossenen Raume. So ist die Sensibilität allgemein größer, und z. B. auch die Verpuffungstemperatur bei den Nitrokörpern der aliphatischen und aromatischen Reihe liegt um so tiefer, je größer die Anzahl der Nitrogruppen im Molekül, je größer dadurch der calorische Effekt im Vakuum ist. Hochnitrierte Schießwolle entzündet sich früher als die schwächer nitrierte Kollodiumwolle, und von den Halogenstickstoffverbindungen ist die höchst endotherme, der Jodstickstoff, am empfindlichsten.

Aber der Energiebetrag des explosiven Umsatzes bedingt nicht allein die Entzündungstemperatur, auch vermögen die in Frage kommenden latenten und spezifischen Wärmen jedenfalls nur in untergeordneter Weise die Eigenart des Systems mit zu bestimmen. Vielmehr besitzt auch jedes explosionsfähige System seine eigene typische Geschwindigkeitskonstante, in der weitere zum Teil unbekannte Faktoren enthalten sind. So kommt es, daß energiereiche Systeme, wie Knallgas und Methan-Luftmischungen, wie hochnitrierte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, infolge kleiner Werte der Geschwindigkeitskonstanten erst bei höherer Temperatur sich entzünden als die energieärmeren aber anders konstituierten Systeme der Äther- oder Schwefelkohlenstoff-Luftgemische oder Diazobenzolnitrat und Knallsilber. Dieser Wert der Geschwindigkeitskonstanten als Ausdruck der inneren chemischen Eigentümlichkeit des Systems, bei gleichen äußeren Bedingungen

<sup>1)</sup> Über die Initialwirkung von Aziden und Fulminaten sowie ihren Zusammenhang mit dem Explosionsknall vgl. die gleichzeitige Abhandlung in der Z. Schieß- u. Sprengw. 12, 1 [1917].

<sup>2)</sup> Sur la force des matières explosives 1883, I, 71.

<sup>3)</sup> L. Wöhler, Angew. Chem. 24, 2095 [1911].

<sup>4)</sup> L. Wöhler, Angew. Chem. 24, 2095 [1911].

gemessen, entzieht sich im allgemeinen der Voraussage und ist, wie erwähnt, nur bei konstitutiv verwandten Körpern nach der Erfahrung ungefähr zu schätzen.

Neben diesen, durch die innere Konstitution des Systems selbst gegebenen Größen der Wärmetönung, Gasentwicklung und Reaktionsgeschwindigkeit und neben seinen und den physikalischen Konstanten der Reaktionsprodukte bedingt auch noch eine Reihe äußerlicher, willkürlicher Umstände die Temperatur, bei welcher der chemische Umsatz explosiven Charakter annimmt. Bis zur Erreichung des explosiven Umsatzes ist die wärme- und gasliefernde geordnete Zersetzung eines Teiles der explosionsfähigen Substanz nötig, ein Teil, der um so kleiner ausfallen wird, je höher die Versuchstemperatur über dem eigentlichen Zündungspunkt liegt. Ist nun andererseits die Substanzmenge zur Feststellung der Verpuffungstemperatur nur klein bemessen, so wird beim Erreichen der explosiven Geschwindigkeit die gesamte Masse bereits durch die geordnete Reaktion verbraucht sein können, so daß hier eine höhere Temperatur, bei welcher die Zeit bis zur Explosion kürzer und damit der Verbrauch durch nicht turbulente Zersetzung geringer ist, angewendet werden muß, um überhaupt Verpuffung zu erhalten. Der Entzündungspunkt wird also unterhalb einer gewissen Substanzmenge, die für jeden Explosivstoff verschieden groß ist, um so höher gefunden werden, je geringer die Menge ist, und nur bei so großer Masse, daß sie innerhalb der beschränkten Versuchszeit sich nicht völlig verbraucht, ist die Entzündungstemperatur von der Stoffmenge unabhängig. Wie die Verpuffungstemperatur diesseits der Minimalmenge von der angewandten Menge des explosiven Stoffes abhängig ist, muß sie es auch aus demselben Grunde von der Erhitzungsdauer sein. Die Ausbildung der explosiven Welle aus anfänglich geringer Reaktionsgeschwindigkeit bedarf einer Zeit, die mit steigender Temperatur und Zersetzungsgeschwindigkeit immer kürzer wird. Umgekehrt wird bei kurzer Erhitzungsdauer eine höhere Temperatur zur Erzielung der Verpuffung notwendig sein als bei längerer, wie dies E. Mallard und Le Chatelier<sup>5)</sup> an Methan-Luftgemischen feststellten. Als Entzündungspunkt wäre demnach vom wissenschaftlichen und nicht zuletzt auch vom praktischen Standpunkt aus diejenige Temperatur zu bezeichnen, unterhalb welcher eine genügende Menge Explosivstoff nach experimentell möglicher Zeit (bei Initialzündstoffen 5 Min.) keine Verpuffung mehr zeigt. Eine verbreitete Bestimmungsmethode der Verpuffungstemperatur<sup>6)</sup> schreibt vor, 0,1 g der zu untersuchenden Substanz in einem im Ölbad stehenden Reagensglase allmählich unter Steigerung der Temperatur um 5° pro Minute zu erhitzen, bis die erwartete explosive Zersetzung eintritt. Munroe<sup>7)</sup> erhitzt in einem Bade von Paraffin oder Zinn bestimmter Anfangstemperatur in einer dünnen Patronenhülse schnell den Sprengstoff bis zur Explosion und findet die dabei abgelesene Temperatur bei höherer Anfangstemperatur immer etwas höher als bei niederer. Zum genaueren Vergleich von Explosiven werden die damit gewonnenen Werte, weil der Einfluß von Explosivmenge und Erhitzungszeit nur unvollkommen zum Ausdruck kommt, nicht verwendbar sein.

Der eine von uns<sup>8)</sup> benutzte daher als Maß der Empfindlichkeit die Temperatur der Verpuffung nach stets gleicher Zeit (5 Sek.), die kurz genug ist, um größeren Stoffverbrauch vor der Zündung zu vermeiden, lang genug, um einen Vergleich ohne zu große Fehler zu ermöglichen, und bei Anwendung einer lose verschlossenen Kupferhülse von 65 mm Länge — 45 mm im Metallbad —, 8 mm Durchmesser und 0,2 mm Wandstärke die Annahme der Badtemperatur durch die Substanz zu gewährleisten. Auch bei dieser kurzen Vergleichszeit bedarf es einer Minimalmenge — von etwa 0,02 g —, um so mehr, je geringer die Anfangsgeschwindigkeit, oder besser ihr Temperaturkoeffizient, die Auslösungsbeschleunigung, ist. Knallquecksilber gehört z. B. zu den Stoffen, bei denen aus diesem Grunde die Verpuffungstemperatur besonders abhängig ist von der Menge. Bei einer größeren Menge aber wird die Wärmekapazität die Reaktionsdauer bis zur Verpuffung und damit die Detonationstemperatur etwas beeinflussen, wenigstens bei begrenzten kurzen Reaktionszeiten. Bei sehr kurzer Zeit freilich, also erhöhter Temperatur, ist die Geschwindigkeit wieder so groß, daß dieser Mengeneinfluß fortfällt, wie die Versuche erkennen

lassen. Auch die Form des Stoffes kann von Einfluß sein, weil feine Stäubchen schneller die Verpuffungstemperatur annehmen und dadurch die ganze Menge initiieren können, wenn auch nicht notwendig müssen. Phosphor entzündet sich als Stück bei etwa 50°, fein verteilt schon bei Zimmertemperatur. Die Anwendung in Pastillenform ist darum vorzuziehen.

Wenn auch hierbei die versuchsliche Ausführung mit wenig Substanz und sehr schnell zu ermöglichen ist und guten Vergleich gestattet, diese so festgestellte Verpuffungstemperatur gibt keinen Anhalt für die technische Beständigkeit des Stoffes, da eine Extrapolation der Zündungstemperatur bei 5 Sekunden Erhitzung auf die Temperatur der Dauererwärmung nicht statthaft ist. Wohl aber ist es die Verpuffungstemperatur bei 5 Minuten Erhitzungsdauer, die nur wenig oberhalb derjenigen liegt, bei welcher auch genügende Stoffmengen stundenlang erhitzt werden können, ohne Explosion befürchten zu müssen. Am besten wird das Bild vom Verhalten eines Stoffes gegen Erwärmung durch beide Zahlen zugleich wiedergegeben, durch die höhere Verpuffungstemperatur bei 5 Sekunden zum besseren Vergleich, weil mit fallender Reaktionszeit die steigenden Temperaturen mehr voneinander rücken, und durch die niedere bei 5 Minuten Erhitzungsdauer zur technischen Kennzeichnung.

Um zunächst den Einfluß der Stoffmenge und der Zeit auf die Verpuffungstemperaturen bei den verschiedenen Aziden<sup>9)</sup>, die untersucht werden sollten, kennen zu lernen, wurden für wechselnde

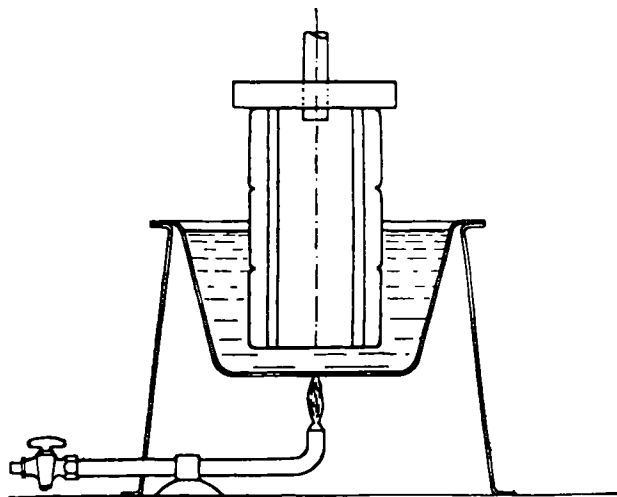


Fig. 1.

Mengen bei verschiedenen Temperaturen jeweils die Zeiten ermittelt, die bis zum Eintritt der Explosion verstrichen. Dazu dient die aus der Figur 1 ersichtliche Vorrichtung.

Ein dick mit Asbest als Wärmeschutz umkleideter Stahlzylinder steht in einem Bad aus Woodmetall. Nachdem die Temperatur auf dem Boden des Zylinders direkt gemessen und als konstant befunden worden ist, wird durch eine Öffnung des dicken Asbestdeckels der zu untersuchende Sprengstoff, als Pastille gepreßt, eingeworfen und die Zeit bis zur eintretenden Verpuffung notiert.

Tafel I der Verpuffungstemperaturen.

1. Silberazid  $\text{AgN}_3$ 

| 0,005 g |      | 0,01 g |      | 0,02 g |      |
|---------|------|--------|------|--------|------|
| t°      | Sek. | t°     | Sek. | t°     | Sek. |
| 311     | 5    | 315    | 4    | 310    | 25   |
| 303,5   | 14   | 305    | 24   | 300    | 47   |
| 300,5   | 27   | 299    | 62   | 298    | 77   |
| 299,5   | —    | 298    | —    | 297    | —    |

2. Bleiazid  $\text{Pb(N}_3)_2$ 

| 0,005 g |         | 0,01 g |         | 0,02 g |          |
|---------|---------|--------|---------|--------|----------|
| t°      | Sek.    | t°     | Sek.    | t°     | Sek.     |
| 342,5   | 76 Sek. | 340,5  | 80 Sek. | 339,5  | 108 Sek. |
| 339     | 90      | 337    | 125     | 331    | 225      |
| 338,5   | 97      | 331    | 183     | 329,5  | 240      |
| 337,5   | —       | 329,5  | —       | 327,5  | —        |

<sup>9)</sup> Die bisher unbekannten Azide des Kobalts, Zinks und Mangans werden mit den neuen Fulminaten des Kupferoxyduls, Thalliumoxyduls und Cadmiums von uns an anderer Stelle beschrieben werden.

<sup>5)</sup> Annales des Mines [8] 4, 293 [1883].

<sup>6)</sup> Vgl. Brunswig, Explosivstoffe 1909, 28.

<sup>7)</sup> Angew. Chem. 3, 272 [1890].

<sup>8)</sup> L. Wöhler, Ber. 46, 2049 [1913].

3. Mercuroazid  $\text{HgN}_3$

| 0,005 g       | 0,01 g        | 0,02 g      |
|---------------|---------------|-------------|
| 292,5 46 Sek. | 293,5 63 Sek. | 292 75 Sek. |
| 290 57        | 287,5 100     | 285 130     |
| 287,5 79      | 283,5 162     | 283 178     |
| 286 —         | 281 —         | 281 —       |

4. Cadmiumazid  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$

| 0,005 g    | 0,01 g     | 0,02 g        |
|------------|------------|---------------|
| 325 3 Sek. | 313 3 Sek. | 294,5 21 Sek. |
| 323 4      | 297,5 5    | 293 22        |
| 319 6      | 293,5 10   | 291,5 —       |
| 318 —      | 293 —      | —             |

5. Zinkazid  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$

| 0,005 g     | 0,01 g      | 0,02 g      |
|-------------|-------------|-------------|
| 306 12 Sek. | 302 15 Sek. | 295 34 Sek. |
| 299 13      | 295 25      | 290,5 51    |
| 297 30      | 291,5 48    | 289,5 —     |
| 296 —       | 290,5 —     | —           |

6. Cuproazid  $\text{CuN}_3$

| 0,0025 g    | 0,005 g        | 0,01 g      |
|-------------|----------------|-------------|
| 189 80 Sek. | 177,5 240 Sek. | 183 85 Sek. |
| 183,5 120   | 175 285        | 180,5 165   |
| 176 250     | 174 —          | 178 230     |
| 175 —       | —              | 174 —       |

7. Nickelazid  $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ -haltig

| 0,0025 g    | 0,005 g     | 0,01 g        |
|-------------|-------------|---------------|
| 210 28 Sek. | 222 33 Sek. | 208,5 70 Sek. |
| 206,5 42    | 205 51      | 203,5 83      |
| 204 144     | 203 73      | 201,5 90      |
| 202 —       | 201,5 —     | 200 —         |

8. Kobaltazid  $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ , 13%  $\text{H}_2\text{O}$

| 0,0025 g      | 0,005 g      |
|---------------|--------------|
| 164,5 71 Sek. | 159 140 Sek. |
| 157 180       | 154 200      |
| 152,5 285     | 150 480      |
| 150 —         | 148 —        |

9. Manganazid  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$

| 0,005 g       | 0,01 g       | 0,015 g        |
|---------------|--------------|----------------|
| 241,5 31 Sek. | 223 180 Sek. | 218,5 143 Sek. |
| 230,5 66      | 211,5 420    | 211 420        |
| 228,5 90      | 209 600      | 206 630        |
| 226,5 —       | 206 —        | 203 —          |

10. Bariumazid  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$

| 0,005 g     | 0,01 g       | 0,02 g       |
|-------------|--------------|--------------|
| 174 83 Sek. | 170 108 Sek. | 166 143 Sek. |
| 171 101     | —            | 161 195      |
| 167,5 203   | 156 285      | 156 290      |
| 165 —       | 152 450      | 152 460      |

11. Strontiumazid  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$

| 0,005 g     | 0,01 g       | 0,02 g       |
|-------------|--------------|--------------|
| 185 90 Sek. | 180 170 Sek. | 183 165 Sek. |
| 180 115     | 173 280      | 173 300      |
| 174 255     | 172 300      | 171 330      |
| 172 —       | 170 —        | 169,5 —      |

12. Calciumazid  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$

| 0,005 g      | 0,01 g       | 0,02 g       |
|--------------|--------------|--------------|
| 167 150 Sek. | 169 127 Sek. | 167 206 Sek. |
| 162 185      | 164 280      | 164 230      |
| 160 240      | 159 540      | 160,5 280    |
| 159 —        | 158 —        | 158 —        |

13. Lithiumazid  $\text{LiN}_3$

| 0,02 g      | 0,02 g       |
|-------------|--------------|
| 276 70 Sek. | 250 420 Sek. |
| 262 175     | 245 —        |

Die Kurvenbilder, welche nach den unter 1—12 zuletzt stehenden Temperaturwerten konstruiert sind, bei denen also auch zum Teil nach 5—10 Minuten eine Explosion noch nicht eintrat, zeigen die Abhängigkeit des eigentlichen Entzündungspunktes von der Menge. Man sieht deutlich, daß die Temperatur, bei welcher gerade noch explosive Zersetzung konstatiert werden kann, mit zunehmenden Substanzmengen

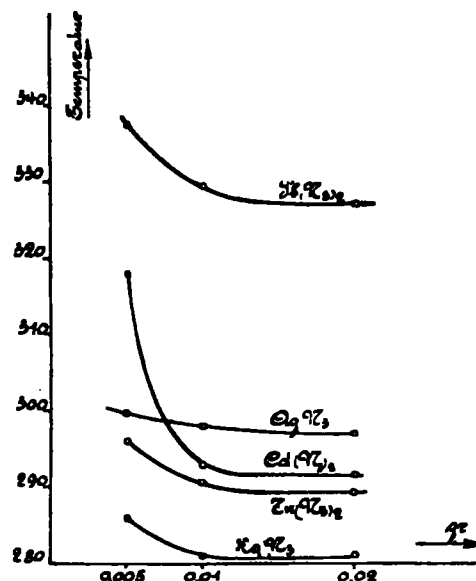


Fig. 2.

stets sinkt, bei einigen Aziden, wie Blei-, Cadmium- und Manganazid, anfänglich um die beträchtlichen Beträge von 10—20°, um schließlich einem Grenzwert entgegen zu konvergieren, der mit Recht wohl als die eigentliche Verpuffungstemperatur bezeichnet werden kann. Zwar konnte dieser Grenzwert infolge der Unannehmlichkeiten, welche Versuche mit dazu erforderlichen größeren Mengen bedingen, nicht direkt experimentell ermittelt werden aber infolge

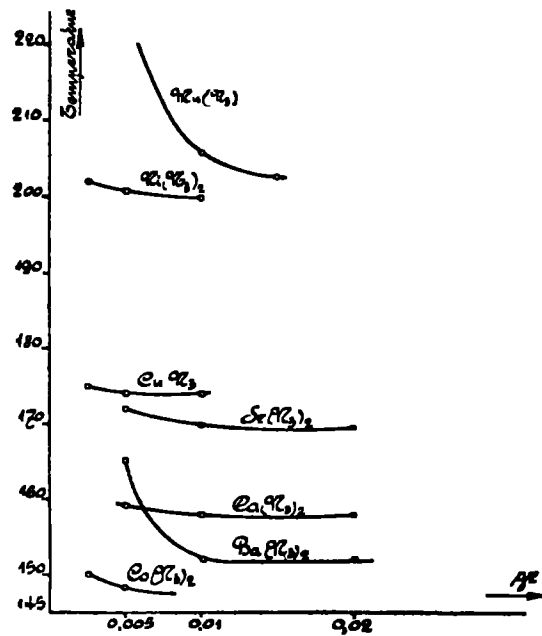


Fig. 3.

der raschen Konvergenz der Kurven deckt er sich fast mit den für 0,02 g gefundenen Temperaturwerten. Danach ergeben sich für die untersuchten Azide als Verpuffungstemperaturen die Zahlen, wie sie sich im folgenden zum Vergleich zusammen mit denjenigen der Fulminate<sup>10)</sup> angeordnet finden, die allerdings nach der oben beschriebenen Bestimmungsart bei 5 Sek. Versuchszeit mit 0,02 g Substanz gewonnen sind.

<sup>10)</sup> Ausführlich wird darüber später berichtet werden.

Tafel II der Verpuffungs-Grenztemperaturen.

|  |      |
|--|------|
| 1. Silberazid. . . . .                               | 297° |
| 2. Bleiazid . . . . .                                | 327  |
| 3. Mercurazid. . . . .                               | 281  |
| 4. Cadmiumazid . . . . .                             | 291  |
| 5. Zinkazid . . . . .                                | 289  |
| 6. Cuproazid. . . . .                                | 174  |
| 7. Nickelazid . . . . .                              | 200  |
| 8. Kobaltazid . . . . .                              | 148  |
| 9. Manganazid. . . . .                               | 203  |
| 10. Bariumazid . . . . .                             | 152  |
| 11. Strontiumazid. . . . .                           | 169  |
| 12. Calciumazid. . . . .                             | 158  |
| 13. Lithiumazid. . . . .                             | 245  |
| 14. Thalloazid, schwaches Versprühen<br>bei. . . . . | 320  |
| 1. Knallquecksilber. . . . .                         | 215° |
| 2. Silberfulminat. . . . .                           | 170  |
| 3. Cuprofulminat. . . . .                            | 205  |
| 4. Cadmiumfulminat . . . . .                         | 215  |
| 5. Natriumfulminat . . . . .                         | 215  |
| 6. Kaliumfulminat . . . . .                          | 225  |
| 7. Thallofulminat . . . . .                          | 120  |

Das rasche Konstantwerden der Verpuffungstemperaturen mit wachsender Menge, wie es bei den meisten Aziden bereits mit 0,01 g eintritt, deutet darauf hin, daß die Azidmenge, die sich bei Flammen- oder Glüherhitzung bis zum Einsetzen der Detonation unexplosiv zersetzt, recht klein ist, mit anderen Worten, daß die Auslösungsbeschleunigung bei den untersuchten Aziden durch weichen hohen Wert besitzt. Anders ist es, wie erwähnt, bei Knallquecksilber, dessen Verpuffungstemperatur jene rasche Neigung zur Konstanz mit zunehmender Substanzmenge nicht zeigt. Die Steigerung der anfänglichen Zerfallsgeschwindigkeit zur explosiven vollzieht sich hier viel langsamer und deshalb unter größerem Substanzverlust infolge trägerer Anfangsreaktion als bei den Aziden, und L. Wöhler<sup>11)</sup> vermutete danach mit Recht die Überlegenheit der letzteren in der Initialwirkung gegenüber dem bis dahin gebräuchlichen Knallquecksilber in der den Aziden eigentümlichen größeren Auslösungsbeschleunigung.

Eine besondere Gesetzmäßigkeit der Verpuffungstemperatur scheint die untersuchte Reihe der Azide indessen nicht recht erkennen zu lassen. Vor allem lehrt schon ein flüchtiger Überblick über die ermittelten Temperaturdaten, daß für die Höhe der Entzündungstemperatur keinesfalls die Endothermität, d. h. die Detonationswärme, allein maßgebend ist. Bedürfen doch gerade die energiereichsten Azide des Silbers, Cadmiums und Bleis — es ist das aller unempfindlichste —<sup>12)</sup> zur Verpuffung der höheren Temperaturen, während die Azide des Kobalts oder Mangans bei viel tieferer Temperatur sich schon explosiv zersetzen. Es hat vielmehr den Anschein, als wenn der Entzündungspunkt mit dem Molekulargewicht in Beziehung stünde. Die Azide, die durch besonders niedrige Verpuffungstemperatur ausgezeichnet sind, wie Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Calciumazid, sind meist Verbindungen des Stickstoffwasserstoffrestes mit Metallen kleinen Atomgewichts, während diejenigen Azide, die hohe Entzündungstemperatur aufweisen, meist Azide von Metallen hohen Atomgewichts sind, wie die des Bleis, Quecksilbers und Cadmiums. Typischerweise ist das schwere Thalloazid selbst über 300° nur zur lebhaften Zersetzung, nicht aber zur Detonation zu bringen und versagt sogar gegen die Stichflamme einer Schwarzpulverzündschnur. Andererseits detoniert das energiearme aber leichte Lithiumazid als einziges Alkaliazid schon bei 250° mit heftigem Knall, während Kalium- und Natriumazid bei viel höherer Temperatur nur versprühen. Zwar scheint die Gruppe der Erdalkaliazide eine Ausnahme zu bilden, und man kann möglicherweise das abweichende Verhalten, wie überhaupt ihre verhältnismäßig hohe Sensibilität auf das Konto einer weitgehenden Sekundärreaktion, der Bildung von Nitrid aus primärem Metall setzen, wie wir beim Bariumazid einwandfrei nachgewiesen haben. Zumeist scheint aber die Annahme

<sup>11)</sup> Angew. Chem. 24, 2095 [1911].

<sup>12)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei der Irrtum berichtigt, der hier und da in der Literatur auftaucht, daß die von mir festgestellte spurenweise Veränderung der Oberfläche des Bleiazids im Sonnenlicht irgendwie seine explosiven Eigenschaften verändert, es gar empfindlicher machen könnte. Dies ist theoretisch ebenso unmöglich als tatsächlich unrichtig.

Wöhler.

zuzutreffen, daß die Verpuffungstemperatur um so niedriger ausfällt, je kleiner das Atomgewicht des Metalls, und je größer daher die Energiekonzentration des Azids ist. Diese Tatsache läßt sich vom molekularkinetischen Standpunkte aus deuten, wenn man annimmt, daß das schwere Molekül zur Erlangung der Geschwindigkeit, die den explosiven Umsatz bedingt, eine höhere Wärmeintensität verlangt, als das leichtere, was besonders bei den Aziden gerade beobachtbar ist, bei denen die Detonationswärmen als kleine Größen wenig zur Differenzierung beitragen.

Vergleicht man indessen die Verpuffungstemperaturen der Fulminate nach Tafel II miteinander, so gewahrt man nahezu keine oder nur sehr schwache Abhängigkeit derselben von der Metallkomponente. Die bestimmten Entzündungstemperaturen liegen alle in der Gegend von 200°, und nur Thallofulminat bildet eine auffällige Ausnahme, die vielleicht durch die leichte Oxydation in Luft und die initiiierende Wirkung einer dadurch entstandenen Verunreinigung bedingt sein kann. Im ganzen betrachtet, scheint es aber, daß die Geschwindigkeitskonstante des Fulminatzerfalls anders als bei den Aziden mehr durch die Eigenart der Knallsäurekomponente als durch ihre Bindung mit dem Metall bedingt ist.

Schließlich mag anschließend an diese Beobachtungen noch erwähnt werden, daß die Hygroskopizität der Azide ähnlich in gewisser Abhängigkeit vom Atomgewicht des Metalls zu stehen scheint, eine Eigenschaft, die sich wohl analog bei anderen Salzreihen, besonders auch bei den verwandten Halogeniden feststellen läßt. Die schwerlöslichen Metallazide mit großem Atomgewicht des Metalls sind durchaus an feuchter Luft beständig, dagegen nicht die Azide der Metalle des Zinks, Kobalts, Nickels und Mangans, die rascher oder langsamer Wasser anziehen und sich damit hydrolysieren. Barium- und Strontiumazid der Erdalkaligruppe sind, allerdings auch wie Kalium- und Natriumazid, gegen Feuchtigkeit recht wenig empfindlich, während Calciumazid mit dem Metall geringeren Atomgewichts derselben Gruppe in feuchter Atmosphäre bald merkliche Mengen Wasser aufgenommen hat, ähnlich wie Lithiumazid, das als leichtestes Alkaliazid hygroskopisch ist, und in wenigen Minuten zerfließt.

## 2. Die Schlagempfindlichkeit der Azide.

Zur Auslösung der detonativen Umsetzung eines Explosivsystems kann außer der Wärme der Verpuffungstemperatur auch der Schlag oder Stoß einer festen, flüssigen oder gasförmigen Masse führen. Die Wirkung eines Fallhammerschlages erklärt sich am ungezwungensten dadurch, daß die als Umwandlungsprodukt der verschwindenden Bewegungsenergie entstehende Wärme den Explosivstoff lokal auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher ein augenblickliches Ansteigen der Zersetzungsgeschwindigkeit zur Explosion erfolgt, und welche deshalb jedenfalls höher als die Verpuffungstemperatur liegen muß. Immerhin werden aber dieselben inneren Faktoren, wie Wärmetönung, spezifische Reaktionsgeschwindigkeit, und die physikalischen Konstanten des Systems, welche die Höhe der Entzündungstemperatur bestimmten, auch relativ für die Größe der Schlagempfindlichkeit maßgebend sein. Dazu bedingt aber noch eine Anzahl äußerer Umstände das Ergebnis der Schlagempfindlichkeitsprobe mit. Vor allem wird es auf das Material ankommen, zwischen dem der zu untersuchende Stoff zur Detonation gelangt. Die zum explosiven Umsatz notwendige Schlagarbeit wird mit der Härte des Schlagmaterials verschiedene ausfallen und wird zwischen Stahl geringer sein als zwischen Kupfer oder gar Holz, indem der härtere Stoff, ohne ein großes Ausweichen des Explosivkörpers zu gestatten, auf kürzerem Wege die kinetische Energie des Schlages zur größeren Wärmekonzentration umwandelt, als das weiche Material, das mit dem Sprengstoff während des Schlages auf längerem Wege ausweichen kann. Aber auch die Härte des explosiven Stoffes selbst wird in Frage kommen, sowie die Schichthöhe, in welcher das Explosiv zur Prüfung gelangt, infolge verschiedener Zusammenrückbarkeit der explosiven Substanzen, so daß eine Sensibilitätsprüfung bei gleicher Schichthöhe nur ein praktischer Kompromiß ist<sup>13)</sup>. Diese Abhängigkeit der Schlagempfindlichkeit von der Menge oder der Schichthöhe des explosiven Materials wurde auch in der Tat bei allen untersuchten Stoffen in bisweilen recht auffälliger Weise gefunden und jeweils als besonderes Charakteristikum festgestellt.

Die üblichen allerdings mehr qualitativen Methoden zur Bestimmung der Schlagempfindlichkeit berücksichtigen indessen diese

<sup>13)</sup> W. Will, Z. Schieß- u. Sprengstoffw. 1, 212 [1906]; Mettengang, ebenda S. 293.

Tatsachen kaum. Gewöhnlich dienen 0,1 g der zu untersuchenden Substanz zur Ermittlung der kleinsten Schlagarbeit, die zur Explosion oder Verpuffung führt. Wir verwendeten zur genaueren quantitativen Bestimmung der Schlagempfindlichkeit das früher beschriebene<sup>14)</sup> Fallpendel mit 0,05 g des Explosivstoffes, der in einer Zündhütchenkapsel aus Messing M 88 mit einem Kupfer- oder Stanniolplättchen bedeckt, eingepreßt wird, nur mit dem Unterschiede, daß zur vollständigeren Charakterisierung des untersuchten Explosivs die Schlagempfindlichkeit von 0,01—0,05 g Substanz jeweils ermittelt und dadurch die Abhängigkeit von der Schichtdicke des explosiven Materials festgestellt wurde. Auf dem Kupferplättchen, welches das zu untersuchende Azid oder Fulminat bedeckt, sitzt ein in bestimmter Weise gehärteter Stahlstempel mit ausgemessenem Querschnitt auf, welchen ein Fallbär mit auswechselbaren Gewichten trifft. Nach eingetretener Explosion ist besonders bei den hochbrisanten Aziden die Stempelendfläche oft zertrümmert, so daß zu dieser Prüfungsmethode eine Reihe gleichgearbeiteter Stempel gehört, die mit Stoffen kleiner Anfangsbrisanz wie Knallquecksilber oder kleinen Mengen Bleiazid auf ihre Gleichheit geprüft werden. Die Anwendung größerer Mengen als 0,05 gestattet infolge der zerstörenden Wirkung der Explosion die Apparatur nicht mehr, und zur Charakteristik der einzelnen Stoffe sind jenenfalls die gefundenen Zahlen bereits ausreichend. Für die empfindlicheren Stoffe wurden Stempel mit einer Trefffläche von 2,14 qmm, für die unempfindlicheren solche mit 1,43 qmm verwendet. Der Fallhammer hatte ein Gewicht von 0,600 kg, bei einigen Versuchen wurde er durch ein beigefügtes Bleigewicht auf 0,964 kg vergrößert, während der Druck, mit dem Azide und Fulminate in die Messingkapsel eingepreßt wurden, 1100 kg pro qcm betrug, derselbe Druck, mit dem die Stoffe für die a. a. O. beschriebenen Initialversuche auf den Sprengstoff gepreßt wurden. Die gewonnenen Ergebnisse, die für die Fallhöhe eine Fehlergrenze von 5 mm besitzen, zeigt folgende Tafel III. H bedeutet dabei die Fallhöhe, mit welcher bei der angewandten Menge (g) gerade noch explosive Zersetzung erfolgt, und A die daraus berechnete Schlagarbeit pro Quadratcentimeter, welche, reziprok genommen, die Empfindlichkeit ausdrückt.

Tafel III der Schlagempfindlichkeiten.

|   |     |               |  |
|---|-----|---------------|--|
| 1. Silberazid $\text{AgN}_3$ . Stempelfl. = 2,14 qmm. Fallgew. = 0,964 kg.      |     |               |  |
| g   | H   | A             |  |
| 0,01  | 310 | 13,97 mkg/qcm |  |
| 0,02  | 245 | 11,04         |  |
| 0,05  | 180 | 8,11          |  |
| 2. Bleiazid $\text{Pb(N}_3)_2$ . Stempelfl. = 2,14 qmm. Fallgew. = 0,600 kg.    |     |               |  |
| g   | H   | A             |  |
| 0,01  | 170 | 4,76 mkg/qcm  |  |
| 0,02  | 170 | 4,76          |  |
| 0,05  | 145 | 4,06          |  |
| 3. Mercuroazid $\text{HgN}_3$ . Stempelfl. = 2,14 qmm. Fallgew. = 0,660 kg.     |     |               |  |
| g   | H   | A             |  |
| 0,01  | 170 | 4,76 mkg/qcm  |  |
| 0,02  | 165 | 4,62          |  |
| 0,05  | 140 | 3,92          |  |
| 4. Cadmiumazid $\text{Cd(N}_3)_2$ . Stempelfl. = 1,43 qmm. Fallgew. = 0,964 kg. |     |               |  |
| g   | H   | A             |  |
| 0,01  | 275 | 18,54 mkg/qcm |  |
| 0,02  | 275 | 18,54         |  |
| 0,05  | 280 | 18,88         |  |
| 5. Zinkazid $\text{Zn(N}_3)_2$ . Stempelfl. = 1,43 qmm. Fallgew. = 0,964 kg.    |     |               |  |
| g   | H   | A             |  |
| 0,01  | 260 | 17,53 mkg/qcm |  |
| 0,02  | 265 | 17,86         |  |
| 0,03  | 305 | 20,56         |  |
| 6. Cuproazid $\text{Cu(N}_3)_2$ . Stempelfl. = 2,14. Fallgew. = 0,600 kg.       |     |               |  |
| g   | H   | A             |  |
| 0,01  | 95  | 2,66 mkg/qcm  |  |
| 0,02  | 105 | 2,94          |  |
| 0,03  | 130 | 3,64          |  |
| 0,05  | 240 | 6,72          |  |

7. Nickelazid  $\text{Ni(N}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ -haltig. Stempelfl. = 1,14. Fallgew. = 0,600 kg.

| g    | H   | A            |
|------|-----|--------------|
| 0,01 | 195 | 5,46 mkg/qcm |
| 0,02 | 175 | 4,90         |
| 0,03 | 295 | 8,26         |

8. Kobaltazid  $\text{Co(N}_3)_2$ , 13%  $\text{H}_2\text{O}$ . Stempelfl. = 2,14 qmm. Fallgew. = 0,600 kg.

| g    | H     | A            |
|------|-------|--------------|
| 0,01 | 210   | 5,88 mkg/qcm |
| 0,02 | 190   | 5,32         |
| 0,03 | > 300 | > 8,40       |

9. Manganazid  $\text{Mn(N}_3)_2$ . Stempelfl. = 2,14 qmm. Fallgew. = 0,600 kg.

| g    | H   | A            |
|------|-----|--------------|
| 0,01 | 225 | 6,30 mkg/qcm |
| 0,02 | 255 | 7,14         |
| 0,03 | 300 | 8,40         |

10. Bariumazid  $\text{Ba(N}_3)_2$ . Stempelfl. = 2,14 qmm. Fallgew. = 0,600 kg.

| g    | H   | A            |
|------|-----|--------------|
| 0,01 | 275 | 7,70 mkg/qcm |
| 0,02 | 140 | 3,92         |
| 0,03 | 170 | 4,76         |
| 0,04 | 175 | 4,90         |

11. Strontiumazid  $\text{Sr(N}_3)_2$ . Stempelfl. = 2,14 qmm. Fallgew. = 0,964 kg.

| g    | H   | A            |
|------|-----|--------------|
| 0,01 | 200 | 9,10 mkg/qcm |
| 0,02 | 135 | 6,08         |
| 0,03 | 130 | 5,86         |
| 0,04 | 135 | 6,08         |

12. Calciumazid  $\text{Ca(N}_3)_2$ . Stempelfl. = 2,14 qmm. Fallgew. = 0,964 kg.

| g    | H   | A             |
|------|-----|---------------|
| 0,01 | 225 | 10,14 mkg/qcm |
| 0,02 | 195 | 8,78          |
| 0,03 | 205 | 9,24          |
| 0,04 | 310 | 13,97         |

13. Thalliumazid  $\text{TlN}_3$ . Stempelfl. = 0,43 qmm. Fallgew. = 0,694 kg.

| g    | H     | A             |
|------|-------|---------------|
| 0,01 | 240   | 16,18 mkg/qcm |
| 0,02 | 260   | 17,53         |
| 0,03 | 310   | 20,90         |
| 0,05 | > 310 | > 20,90       |

Zu den vorstehenden Ergebnissen muß erwähnt werden, daß fast alle untersuchten Azide durch Schlag unter heftigem Knall explodieren, nur Strontium- und Bariumazid unter Flammerscheinung schwach verpuffen. Lithiumazid sowie die anderen Alkaliazide sind durch Schlag mit den größten anwendbaren Gewichten in der beschriebenen Anordnung nicht zur Explosion zu bringen, weil die zum sofortigen Eintritt explosiver Reaktion nötige Temperatur bei ihnen jedenfalls sehr hoch liegt. Die Metallkapseln blieben bei angewandten Mengen Azid von 0,01—0,02 g gewöhnlich noch ganz, wurden aber bei größeren Mengen, die Erdalkaliazide ausgenommen, regelmäßig in Stücke gerissen. Die durch den Schlag eingeleitete Reaktion pflanzte sich bei den meisten Aziden durch die ganze in die Kapsel gepreßte Masse fort, nur Barium- und Strontiumazid, bei welchen die bei der explosiven Zersetzung entbundene Energiemenge zu einer Weiterübertragung der Verpuffung nicht ausreicht, verflammen nur gerade an der vom Stempel getroffenen Stelle.

Die Ergebnisse der Schlagempfindlichkeitsprüfung zeigen ähnlich den Werten der Verpuffungstemperaturen keine deutliche Abhängigkeit von der Bildungs- oder Detonationswärme<sup>15)</sup>. Die Zahlen der Unempfindlichkeit, durch die gerade zum explosiven Umsatz notwendige Schlagarbeit ausgedrückt, liegen auch hier für energiereiche Stoffe, wie Cadmiumazid, hoch über den für die energieärmeren Azide festgestellten (wobei allerdings die für die letzteren erhaltene größere Empfindlichkeit

<sup>14)</sup> Angew. Chem. 24, 2093 [1911]; Ber. 46, 2048 [1913].

<sup>15)</sup> Z. Schieß- u. Sprengw. 12, 1 [1917].

möglicherweise wieder teilweise von der Sekundärreaktion der Nitridbildung oder Verbrennung des unedlen Metalls mit bedingt sein könnte), und andererseits ist das Mercurioazid nahezu viermal empfindlicher als das ihm thermochemisch benachbarte Thalloazid. Wie früher<sup>16)</sup> erörtert wurde, bedingen noch eine größere Anzahl Faktoren die Sensibilitätsmessung, als es beim Entzündungspunkt der Fall ist. Daher stammt auch die Mannigfaltigkeit der Linien, wie sie die Unempfindlichkeits-(Schlagarbeits-) Kurven in Abhängigkeit von den Mengen zeigen. Die Schwermetallazide, wie Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulazid, steigern ihre Empfindlichkeit mit wachsender Menge, d. h. Schichthöhe, Silberazid sogar recht bedeutend, Cadmiumazid läßt sie fast konstant bleiben, Cupro-, Mangan-, Zink- und Thalloazid dagegen verringern sie mit zunehmender Substanzmenge, darunter Kupferazid in ebenso beträchtlichem Maße, wie sie bei Silberazid steigt. Andere Azide, wie Nickel- und Kobaltazid und die Azide der alkalischen Erden, Barium-, Strontium- und Calciumazid, vergrößern zuerst bis 0,02 g ihre Schlagempfindlichkeit und lassen sie mit größerer Menge dann wieder sinken, so daß eine für den Stoff typische Schichtdicke besteht, bei welcher seine Empfindlichkeit am

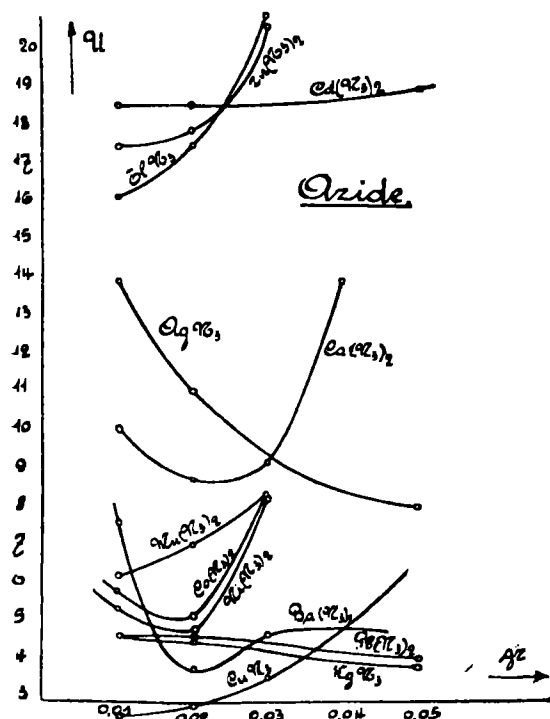


Fig. 4.

größten erscheint. Diese Ergebnisse muß man sich wohl durch die den einzelnen Stoffen spezifischen Größen der Härte, Elastizität, Struktur u. dgl. erklären, und man wird den stark hervortretenden Einfluß dieser physikalischen Größen verständlich finden, wenn man sich der den Aziden eigenen kleinen Zersetzungswärme erinnert, die nur verhältnismäßig wenig zu ihrer Unterscheidung beitragen kann. Jedenfalls aber ist ersichtlich, wie wenig eine Empfindlichkeitsbestimmung gegen Schlag mit nur einer einzigen Menge Substanz einen Stoff zu charakterisieren vermag. Ferner werden die aus Schlagversuchen erhaltenen Empfindlichkeitswerte nicht ohne weiteres so miteinander vergleichbar sein wie die Werte der Verpuffungstemperaturen, die jedenfalls ein Bild der Sensibilität liefern, das den inneren chemischen Eigentümlichkeiten des Stoffes viel besser entspricht. Immerhin sind innerhalb gewisser Grenzen die Parallelen zwischen Schlagempfindlichkeit und Entzündungspunkt deutlich. So offenbaren jene Azide, die durch ihre besonders niedrige Verpuffungstemperatur auffallen, wie Cupro-, Nickel-, Kobalt- und Bariumazid, bei kleiner Schichthöhe wenigstens, ebenfalls eine Schlagempfindlichkeit, welche diejenige anderer energiereicherer Azide übertrifft. Dagegen zeigen gerade diese Azide, in größeren Mengen von 0,04–0,05 g angewendet, bereits eine Unempfindlichkeit, die sicher ein falsches Bild von der Gefährlichkeit der betreffenden Stoffe gibt und, wie gesagt, nicht

im Einklang mit der hohen Sensibilität gegen Wärme steht. Ferner stimmen auch die für Thallo-, Cadmium- und Zinkazid gefundenen geringen Schlagempfindlichkeiten mit ihren hohen Entzündungstemperaturen überein, während die vergleichsweise unerwartet hoch gefundenen Empfindlichkeiten des Silber-, Blei- und Quecksilberazids mit der besonderen, mikroskopisch gut unterscheidbaren kristallinen Struktur wahrscheinlich zusammenhängen<sup>17)</sup>.

Aus den oben verzeichneten Reihen der Schlagempfindlichkeiten scheint indessen auch ein Schluß auf die sog. Dupré'sche Reibungsempfindlichkeit möglich. Die Entzündung durch Reibung wird ja ebenfalls durch die Wärme veranlaßt, die aus vernichteter Bewegungsenergie entsteht, nur kommen im allgemeinen bei Reibungsproben nur dünne Schichten oder einzelne Kryställchen zwischen die reibenden Flächen. Dieser Effekt der Reibung wäre dann dem eines Schlages auf eine dünne Schicht ähnlich, und es zeigt sich in der Tat, daß die mit kleinen Schichthöhen gewonnenen Schlagempfindlichkeitsresultate wenigstens ein ungefähres Maß für die Reibungsempfindlichkeit abgeben können. Azide, wie besonders Cupro-, Nickel- und Kobaltazid, die von relativ großer Sensibilität bei 0,01 g sind und mit wachsender Menge dann unempfindlicher werden, sind, wie bei ihrer Handhabung oft unangenehm bemerkt wird, besonders reibungsempfindlich und bedürfen bei Darstellung und Verwendung besonderer Vorsicht. Sie explodieren sogar leicht beim Einfüllen in die Kapsel oder doch beim Pressen, während die anderen Azide, wie Silber-, Cadmium-, Zink- oder Thalloazid, deren Schlagempfindlichkeit bei Anwendung dünner Substanzschicht sich als klein ergab, wesentlich handhabungssicherer sind.

Schließlich mag nicht unerwähnt bleiben, daß die explosive Selbstzersetzung von großkristallinem Bleiazid oder Mercuriazid bei ihrer Herstellung<sup>18)</sup> möglicherweise im Zusammenhang damit durch geringfügigen äußeren Anlaß bei bestimmter Schichthöhe eintritt, die große Empfindlichkeit von Cuproazid in dünnen Schichten, wie bei seiner Bildung in Kupferhülsen beobachtet wird<sup>19)</sup>, in gutem Einklang mit seiner Schlagempfindlichkeitskurve steht. Vielleicht muß auch die besondere Gefährlichkeit von kristallinischem neben flüssigem Nitroglycerin beim Auftauen von Dynamit<sup>20)</sup> einer durch besondere Anordnung und Höhe der Schicht eigentümlichen gesteigerten Empfindlichkeit des flüssigen Stoffes zwischen den harten Krystallen zugeschrieben werden, die, wie gezeigt, mit der Schichtdicke des getroffenen Explosivs und wie bekannt auch mit der Ladedichte wechselt.

Ein einheitlicheres Bild der Sensibilität gegen Schlag — als Funktion der Menge oder der Schichthöhe — als die Azide ergeben die Fulminate, wie später ausführlich zu berichten sein wird. In dünner Schicht ausgebreitet, zeigen sie sich durch Stoß am leichtesten explodierbar. Sie steigern fast alle in gleicher Weise ihre Unempfindlichkeit mit wachsender Höhe der Schicht, was leicht dadurch erklärbar ist, daß mit zunehmender Menge infolge größerer Zusammenrückbarkeit der Weg der Umwandlung der kinetischen Energie in Wärme größer und die mit gleicher Schlaghöhe erzielte Wärmekonzentration dadurch kleiner wird. Das durchaus ähnliche Verhalten der verschiedensten Metallsalze der Knallsäure aber ist wohl auf eine geringe Unterschiedlichkeit ihres physikalischen Charakters zurückzuführen, die, wie erwähnt, den überwiegenden Einfluß der organischen Knallsäurekomponente zeigt. Aus demselben Grunde ist auch wohl der Parallelismus zwischen Verpuffungstemperatur und Schlagsensibilität bei den Fulminaten viel ausgesprochener als bei den Aziden. Knallthallium z. B.<sup>21)</sup>, das alle anderen Fulminate an leichter Entzündlichkeit übertrifft, übertrifft sie auch bedeutend an Empfindlichkeit gegen Schlag, während die übrigen bekannten Fulminate, wie nach ihrer nicht sehr verschiedenen Entzündungstemperatur zu erwarten ist, auch nach ihrer Schlagsensibilität nicht sehr verschieden, und zwar ziemlich in der Reihenfolge ihrer Verpuffungstemperaturen, nebeneinanderstehen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde die Abhängigkeit der Verpuffungstemperaturen von der Stoffmenge und der Reaktionszeit an bekannten und neuen Aziden durchgehend verfolgt. Es ist die Auslösungsbeschleunigung bei

<sup>17)</sup> L. Wöhler, Angew. Chem. **24**, 2094 [1911].

<sup>18)</sup> L. Wöhler, Angew. Chem. **24**, 2094 [1911].

<sup>19)</sup> Stettbacher, Z. Schieß- u. Sprengw. **11**, 36 [1916].

<sup>20)</sup> Cronquist, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. **1894**, 221.

<sup>21)</sup> L. Wöhler und F. Martin, Ber. **50** [1917].

<sup>16)</sup> Angew. Chem. **24**, 2094–2096 [1911].

den Aziden, wie bei den meisten Fulminaten, durchweg groß, bei Knallquecksilber auffallend gering.

Großes Atomgewicht der Metalle scheint besonders innerhalb der Gruppen des periodischen Systems die Unempfindlichkeit der Azide gegen Erhitzung günstig zu beeinflussen.

2. An der Hand dieser Erfahrungen wurde als Grundlage zur technischen Bestimmung von Verpuffungstemperaturen der Explosivstoffe die konstante Temperatur vorgeschlagen, unterhalb welcher in jeweils einmaligem Versuch die gepreßte Pastille genügender Substanzmenge aus möglichst mikrokristallinem Stoff selbst nach 5 Minuten nicht mehr verpufft, während als konstante Vergleichstemperatur die Verpuffung von 20 mg bei 5 Sek. Erhitzungszeit vorzuziehen ist.

3. Es wurde an denselben Stoffen mit dem früher beschriebenen Fallpendel die außerordentliche Abhängigkeit der Schlagempfindlichkeit von der Menge oder Schichthöhe durchgehend festgestellt, derart, daß die Kurven oft sogar ein deutliches Minimum aufweisen, und zur Charakterisierung eines Stoffes daher die ganze Schlagempfindlichkeitskurve gehört.

Die Temperaturempfindlichkeit erscheint zur Charakteristik der Azide geeigneter.

Die Schlagempfindlichkeit bei geringen Schichthöhen entspricht der Reibungsempfindlichkeit des gleitenden Schlages.

4. Die Detonationswärme hat auf die Empfindlichkeit keinen deutlichen Einfluß. Bei den Fulminaten ist eine weit bessere Parallelität von Schlag- und Temperaturempfindlichkeit vorhanden als bei den Aziden. [A. 180.]

## Die Pariser Wirtschaftskonferenz und die deutsche chemische Industrie.

Von Prof. Dr. H. GROSSMANN.

(Vortrag, gehalten im Märkischen Bezirksverein deutscher Chemiker in der Hauptversammlung am 18. Dezember 1916.)

(Schluß von S. 32.)

Die Maßregeln für die Zeit des Krieges bestimmen, daß die Verbündeten ihren Staatsangehörigen den Handel mit den Einwohnern der feindlichen Länder verbieten, und zwar unabhängig von der Tatsache, ob die Einzelpersonen sich in Feindesland befinden oder im Ausland. Eine Folge dieser Maßnahmen ist natürlich die Ausdehnung des Systems der schwarzen Listen auch auf die Angehörigen der feindlichen Länder im neutralen Ausland gewesen, ein Verfahren, daß ja besonders von England im allergrößten Umfange zur Vernichtung des deutschen Handels benutzt worden ist. Die übrigen Bestimmungen für die Kriegsdauer erstrecken sich auf die Einfuhr aller aus feindlichen Ländern stammenden Waren und die Behandlung des Eigentums der feindlichen Ausländer in den Ländern der Entente und ihren Kolonien. Was hier auf diesem Gebiet insbesondere in England und Rußland gesündigt worden ist, brauche ich an dieser Stelle nicht besonders eingehend auszuführen.

Weit wichtiger sind die an zweiter Stelle aufgeführten Übergangsmaßnahmen für die Zeit des geschäftlichen, industriellen, landwirtschaftlichen und maritimen Wiederaufbaus der alliierten Länder. Hierbei handelt es sich nach dem offiziellen Wortlaut einmal um die Forderungen des Schadenersatzes für die mannigfachen Zerstörungen in den von den Zentralmächten besetzten Gebieten, über deren Höhe manche nichtverantwortliche Schriftsteller sich in geradezu phantastischen Vorstellungen ergangen sind, ferner um die Beseitigung der Meistbegünstigungsklausel, um den gegenseitigen Warenaustausch zwischen den Alliierten, um die Entwicklung der natürlichen Hilfsquellen der betreffenden Länder, die mit allen Mitteln gefördert werden sollen, um die Erschwerung der Handelsbetätigung feindlicher Ausländer auch nach Abschluß des Friedens und endlich um die Verteidigung der eigenen Industrie gegenüber der deutschen Konkurrenz. Hierüber sagt Abschnitt 4 folgendes wörtlich:

„Zwecks Verteidigung ihrer Handels-, Landwirtschafts- und Schiffsverkehrsinteressen gegen wirtschaftliche Angriffe durch Überschwemmung mit Waren oder irgendsonstige unfaire Konkurrenz werden die Alliierten gemeinschaftlich einen Zeitraum festsetzen, während dessen der Handel der feindlichen Mächte besonderer Behandlung unterliegt, und die von dort stammenden Waren entweder einem Verbot oder besonderen Methoden wirksamer Natur unter-

worfen sein sollen. Die Alliierten werden sich auf diplomatischem Wege über die Spezialbestimmungen entscheiden, die während dieser Zeit auf Schiffe der Mächte Anwendung finden sollen.“

Was bedeutet das nun? Nichts anderes als die bewußte planmäßige und dauernde Benachteiligung des deutschen Handels auch nach Friedensschluß und damit die Gefahr neuer handelspolitischer und kriegerischer Verwicklungen. Auch hier fehlt das moralische Mäntelchen nicht, nämlich der Vorwurf, daß Deutschland ganz besonders stark die sog. dumping-Politik, die als unfaires Konkurrenzmanöver bezeichnet wird, befolgt. Ist das nun in dieser Allgemeinheit richtig? Wir können unbedenklich zugeben, daß solche Fälle vorgekommen sind. Es ist aber ein starkes Stück Pharisäertum, wenn man sagt, daß die dumping-Politik eine deutsche National-eigenschaft sei. Auch hier wird man sagen müssen „Peccatur intra et extra muros“. Für die Zukunft wird man jedenfalls, darüber können unsere Gegner unbesorgt sein, keineswegs besonders großen Wert darauf legen, etwa die chemischen Produkte, die man zum Teil im Ausland doch recht schmerzlich entbehrt hat, so billig wie möglich zu liefern, und etwa, um nur möglichst rasch wieder in das Geschäft zu kommen, mit Verlust nach dem Auslande zu verkaufen. Im Ernste glauben das ja auch die Kaufleute und Industriellen im feindlichen Auslande keineswegs, die sich übrigens selbst (solange der Handel nicht etwa in erster Linie als eine rein moralische Betätigung aufgefaßt werden wird), nicht im geringsten dagegen verwahrt haben, auch unter Umständen selbst einmal die Konkurrenz eine gewisse Zeit hindurch zu unterbieten, um später die Preise wieder so hoch wie möglich heraufzusetzen. Denken Sie an die amerikanischen Trusts, die Schulbeispiele für eine derartige Politik bilden, denen man allerdings vom moralischen Standpunkte aus schwer beikommen kann.

Was nun das selbstbewußte Pochen auf die unermeßlichen Hilfsquellen der Länder des Vierverbandes anbelangt, so ist ohne weiteres zuzugeben, daß eine Reihe von Rohstoffen im Kriege infolge der Blockade von Deutschland nur unter großen Schwierigkeiten erlangt worden sind. Es ist ja ganz richtig, daß sich vor allem Nickel-erze, Platinerze und besonders brauchbare Bauxite vor allem in den Ländern des Vierverbandes finden, daß 84% der Manganzproduktion ebenfalls auf diese Länder entfallen, daß unter den Textilstoffen die Hanfgewinnung der Verbündeten  $4\frac{1}{2}$ mal so groß ist wie die der Zentralmächte, daß sie an Leinen  $\frac{4}{5}$  der Weltproduktion in der Hand haben, daß ihre Produktion an Rohwolle elfmal, an Seide achtmal so groß ist wie bei ihren Gegnern, und daß die Entente für Jute ein vollständiges Monopol besitzt. Auch auf dem Gebiet der Baumwolle ist die Stellung unsere Gegner zweifellos weit günstiger als die unsrige, da sie in der Lage sind, vor allem die große Baumwollproduktion der neutralen Vereinigten Staaten zu verwenden.

Es ist häufig darauf hingewiesen worden, daß die Entente stets großen Wert darauf gelegt hat, sich die Gunst der neutralen Mächte zu verschaffen und es so darzustellen, als ob sie auch die Interessen dieser Mächte im Gegensatz zu Deutschland in selbstlosester Weise verträte. Ich darf vielleicht an die bekannte große Rede des jetzt auch dem rumänischen Feldzuge zum Opfer gefallen englischen Handelsministers Runciman am 10./1. erinnern, der sich damals auch sehr für die Rechte der Neutralen begeistert hat, und ebenso an die große Rede von Asquith am 2./8. 1916, der gleichfalls scharf betont hat, daß das selbstlose England für die Neutralen eintrete. Aber auch der französische Kollege, Herr Clémentel, hat dieselbe Rattenfänger-melodie am 22./6. 1916 im Pariser „Temps“ ertönen lassen. Er sagte dort, „daß es ein Grundsatz der Verbündeten in ihrem Kriege, um die legitime wirtschaftliche Verteidigung sei, daß sie niemand angreifen.“ „Die Neutralen haben nichts zu befürchten, denn wir arbeiten daran, sie zu befreien. Indem die Verbündeten die wirtschaftliche Hegemonie Deutschlands zerbrechen, beseitigen sie eine Gefahr, welche die Neutralen bedroht. Indem wir die wirtschaftlichen Kräfte der verbündeten Länder verstärken, werden wir sie mehr als in der Vergangenheit in den Stand setzen, um den Unterdrückungsversuchen jedes Landes, das in Zukunft einmal derartige Pläne haben könnte, zu begegnen. Auf diese Weise kämpfen wir, um den Frieden zu sichern.“

Endlich sei noch kurz auf die beabsichtigte Aufhebung der Meistbegünstigungsklausel für alle Zeiten erinnert. Deutschland soll diese Klausel aus dem § 11 des Frankfurter Friedensvertrages niemals wieder zugebilligt werden. Die Folge wäre natürlich, daß auch die Ententeländer darauf verzichten müßten, einen