

Mittheilungen.

45. W. Will: Der Fortschritt der Sprengtechnik seit der Entwicklung der organischen Chemie.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen chem. Gesellschaft am 28. Novbr. 1903.)

Meine Herren!

Indem ich gern dem ehrenvollen Antrag des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft Folge leiste, Ihnen einen Ueberblick über die Entwicklung der Sprengstofftechnik zu geben, habe ich zunächst der Thatsache Rechnung zu tragen, dass mit dem Ausbau der organischen Chemie der Umfang des Materials, welches man heute unter die Sprengstoffe zählen muss, in ganz gewaltigem Maasse zugenommen hat.

Seit dem 14. Jahrhundert, wenn ich absehe von einer weiteren Zurückdatirung bis zu dem unsicheren Zeitpunkte, an welchem zuerst das griechische Feuer durch Salpeterzusatz sprengkräftig wurde, existirt im wesentlichen nur eine Art von Sprengstoff, die alte Schwarzpulvermischung, die in chemischer Beziehung während fünf Jahrhunderten kaum eine Aenderung und keinerlei Concurrrenz erfahren hat¹⁾. Heute aber giebt es nicht viele Chemiker, zumal unter den auf organischem Gebiet thätigen, welche nicht schon einen neuen Sprengstoff unter den Händen gehabt haben, und die Zahl der für sprengtechnische Zwecke in Vorschlag gebrachten explosiven Verbindungen ist Legion. Dazu kommt aber noch, dass man in einer Reihe von altbekannten chemischen Stoffen neuerdings mit der Vervollkommnung der Zündmittel kräftige Sprengstoffe erkannt hat. So erhalte ich aus ganz friedlichen Industrien oft genug Producte zugesandt, die man jahrelang ohne Sorge gefertigt, und die nun auf einmal — leider öfters nicht mit Unrecht — in den Verdacht gekommen sind, eine versteckte Sprengstoffnatur zu besitzen, welche ihre Handhabung nur mit Vorsichtsmaassregeln zulässig erscheinen lässt. In früher zu Tausenden von Kilogrammen gefertigten Farbstoffen hat man gefährliche Sprengstoffe entdeckt und selbst bei einer so unschuldigen Substanz, wie dem Ammoniaksalpeter, Neigung zur Explosion aufgefunden. Bei dieser Sachlage ist es begreiflich, dass das Gebiet, über welches ich Ihnen hier Auskunft geben

¹⁾ Hinweisen will ich immerhin auf das Schiesswasser des Feuerwerksbuchs; vergl. die interessanten Mittheilungen aus Romocki, Explosivstoffe, Bd. 1, S. 207.

soll, ein sehr mannigfaltiges und umfangreiches geworden ist, aus dem ich nur einzelne Punkte herausgreifen kann, welche Marksteine der Technik bilden, und dass ich selbst bezüglich wichtiger Dinge im Hinblick auf die mir zur Verfügung stehende Zeit von einer Vollständigkeit in der Darstellung ganz absehen muss.

Die Alleinherrschaft des Schwarzpulvers beginnt erst gefährdet zu werden zu Ende des 18. Jahrhunderts. Berthollet¹⁾ hat das Kaliumchlorat dargestellt und war bemüht, seine ausserordentliche Oxydationskraft zur Herstellung neuer Sprengstoffe auszuwerthen. Seine anfangs vielversprechenden Resultate führten freilich zunächst in Folge heftiger Explosionen bei den Fabrikationsversuchen zu keinem durchschlagenden Erfolg.

Ohne Einfluss auf die Sprengtechnik blieben auch die ersten Untersuchungen über die Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf gewisse organische Verbindungen, wie Stärke, Holz und ähnliche Körper, darunter auch Baumwolle, wie sie in den dreissiger Jahren des vorigen Jahrhunderts von Braconnot²⁾, dann von Pelouze³⁾ und von Dumas ausgeführt wurden. Es wurde zwar beobachtet, dass dabei leichtentzündliche Substanzen erhalten werden, die z. Th. bei 180° Feuer fangen und rückstandsfrei verbrennen, aber von einer Verwerthung zu Sprengzwecken ist nichts verlautet.

In die Mitte der vierziger Jahre fallen aber dann die Untersuchungen, von welchen eine völlige Umwälzung der Explosionstechnik ausgeht, nämlich die Herstellung der Nitrocellulose durch Christian Friedrich Schönbein⁴⁾, den auch anderweit so hoch verdienten deutschen Chemiker, dessen Bildniss heute vor Ihnen aufzustellen ich mir nicht versagen wollte, und die Herstellung des Nitroglycerins durch Ascanio Sobrero⁵⁾ in Turin.

Schönbein entdeckte im Anfang des Jahres 1846 bei seinen Versuchen über die oxydirende Wirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure die Thatsache, dass, wenn man Baumwolle in ein solches Säuregemisch eintaucht, sich eine merkwürdige Reaction vollzieht. Dem äusseren Anschein nach hat sich die Baumwolle hierbei garnicht verändert. Sie zeigt dasselbe Aussehen, dieselbe Structur wie vor dem Eintauchen in die Säuremischung. Aber ihre chemischen Eigenschaften sind vollständig verwandelt. Die vorher so zahme Substanz ist mit

¹⁾ 1786 (*Muriates oxygénés*). Vgl. Handwörterbuch der Chemie von Fehling Bd. II, S. 633.

²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, März 1833. *Ann. d. Chem.* 8, 245.

³⁾ *Ann. d. Chem.* 29, 38 [1838]; vergl. a. *Ann. d. Chem.* 64, 391.

⁴⁾ *Phil. Mag.* 3 [31], 7.

⁵⁾ *L'Institut* 15, 59; *Ann. d. Chem.* 64, 393.

einem Mal in eine eminent explosive Verbindung übergegangen. Schönbein vermuthete zunächst, dass eine Oxydation stattgefunden habe. Bald aber zeigte sich, dass das vermeintliche Oxydationsproduct aus der Cellulose entstanden war, indem unter Austritt von Wasser Salpetersäurereste in das Molekül der Cellulose eingetreten waren. Schönbein erkannte sofort die Tragweite dieser Entdeckung. Er war überzeugt, in der nitrirten Wolle ein überaus wichtiges Ersatzmittel für das alte Schiesspulver gefunden zu haben. Da zu jener Zeit eine Sicherung des Erfolges geistiger Arbeit in der heutigen Form des Patentschutzes fehlte, hielt er zunächst mit der Veröffentlichung der Methode der Darstellung zurück, was freilich nicht hinderte, dass, nachdem das Product und seine Eigenschaften bekannt geworden, die umwälzende Bedeutung der Erfindung ebenfalls jedermann einleuchtete, und damit das eifrige Bestreben der Nachahmung geweckt war. Wenige Monate darauf ist das Verfahren dann auch von anderer Seite ermittelt worden. Zunächst war es bekanntlich Prof. Böttcher¹⁾ in Frankfurt, mit dem Schönbein zusammen zu gemeinsamer Verwerthung sich einigte, später dann Prof. Otto²⁾ in Braunschweig, von dem die erste Publication über ein Verfahren zur Herstellung von Schiessbaumwolle vom 5. October 1846 herrührt.

Einem Receipt Schönbein's³⁾ selbst entnehme ich die folgenden Angaben über Darstellung und Eigenschaften des neuen Präparats, die uns ein Bild geben, wie gründlich und weitausschauend die Erfindung von ihm selbst durchstudirt war.

»In ein Gemisch aus 3 Raumtheilen gewöhnlichen Vitriols und einem Raumtheil möglichst concentrirter Salpetersäure, das wenigstens auf 10° abgekühlt ist, wird rohe Baumwolle in der Weise eingeführt, dass diese Materie sich schnell mit der sauren Flüssigkeit tränkt. Die Baumwolle soll rein sein und keine Samenkapseln enthalten; die Temperatur nicht über 13—14° steigen. Nachdem die Tränkung vollständig stattgefunden, presst man die benetzte Baumwolle ab, um die überschüssige Säure zu entfernen, die dann wieder zur Tränkung neuer Baumwolle dient. Das mit der abgepressten Baumwolle gefüllte Gefäss wird zunächst einige Zeit in kaltes Wasser gestellt und dann für 12 Stunden an einen kühlen Ort gebracht. Hierauf wird die nitrirte Wolle in einer weiten Schale mit Wasser übergossen, bis sie vollständig damit überdeckt ist, 10 Minuten unter öfterem Umrühren stehen gelassen, abgepresst und diese Ope-

¹⁾ Juli 1846, vergl. G. W. A. Kahlbaum, Monographien aus der Geschichte der Chemie, Heft VI, S. 131.

²⁾ Hannoversche Zeitung, 5. October 1846.

³⁾ Vergl. Kahlbaum a. a. O. S. 131.

ration 4—5 Mal wiederholt. Das saure Wasser wird zum Ausziehen der mit Säure getränkten Wolle wieder benutzt. Schliesslich wird dann die Wolle mit frischem Wasser völlig ausgesüsst, abgepresst, zerzupft und dann an der Sonne getrocknet.«

Unter den Eigenschaften des so erhaltenen Products hebt Schönbein hervor:

»Die leichte Entzündlichkeit, die Beständigkeit bei höherer Temperatur bis zu etwa 200°, die Rauchlosigkeit bei der Verpuffung, den Umstand, dass die Läufe der Feuerwaffen durch die Producte der Explosion nicht merklich angegriffen werden, die Unveränderlichkeit des Sprengstoffs durch Wasser, indem beim Trocknen die volle Explosionskraft zurückerlangt wird, vor allem die gegenüber dem Schwarzpulver grössere Kraftleistung des gleichen Gewichts, die je nach den Bedingungen der Verwerthung zwischen dem Doppelten und Vierfachen schwankt. Dazu wird hervorgehoben die Einfachheit und Schnelligkeit des Herstellungsverfahrens und die Gefahrlosigkeit der dabei erforderlichen Manipulationen«.

Solchen Angaben konnte man in den für die Wehrkraft der Länder maassgebenden Kreisen nicht gleichgültig gegenüberstehen. So sehen wir denn auch bald Schönbein und Böttcher in mannigfaltigen Unterhandlungen wegen der Verwerthung der Erfindung. Diese führen unter anderem zur Prüfung der Schiesswolle in England in dem Arsenal von Woolwich und zur Aufnahme der Fabrikation in grösserem Maassstabe durch die Firma John Hall & Sohn in Faversham; ferner zu Versuchen durch eine besondere Commission des Deutschen Bundes, der unter Anderen der österreichische Oberleutenant von Lenk angehörte und welcher auch Liebig als wissenschaftlicher Beirath zur Seite stand. Falls sich die Schiesswolle als ein vortheilhafter Ersatz des alten Pulvers erweisen würde, war den Erfindern hier eine erhebliche Nationalbelohnung in Aussicht gestellt.

Leider entsprach der Erfolg zunächst wenigstens in keiner Weise den gehegten Erwartungen. Die englische Untersuchung kam zum Abschluss durch die im Jahre 1847 erfolgte Explosion der noch unfertigen Fabrik in Faversham. Im Jahre darauf ereigneten sich auch in Frankreich gewaltige Explosionen in Le Bouchet und Vincennes. Furchtbare Mahnungen, die Gefahren, welche mit Herstellung des neuen Sprengmittels verbunden sind, nicht zu unterschätzen! Die deutsche Prüfung kam in's Stocken in Folge der politischen Wirren des Jahres 1848 und führte schliesslich zu einem ablehnenden Bescheid seitens des Bundes im Jahre 1851; die Schiesswolle sei veränderlich,

in ihrer Wirkung von wechselnder Kraftleistung, die Kosten zu hoch, und Aehnliches.

Immerhin scheint das Resultat der Prüfungen doch nicht ganz negativ ausgefallen zu sein, denn im folgenden Jahre kam eine Abmachung mit der österreichischen Regierung zu Stande, welche das Verfahren von den Erfindern kaufte und in Hirtenberg bei Wiener Neustadt die Versuche unter v. Lenk's Leitung fortzusetzen beschloss.

v. Lenk's Versuche haben die Schiesswollfabrikation in mancher Hinsicht verbessert. Er hat zunächst die zur geschickteren Handhabung vorgezwirnte Baumwolle zur völligen Entfettung mit Pottaschelösung gekocht, ein sehr gründliches, mehrere Wochen andauerndes Waschen der nitrirten Producte in fließendem Wasser eingeführt, dann mit warmer Seifenlösung behandelt und schliesslich eine Tränkung mit Wasserglaslösung vorgenommen. Durch die letztere Behandlung sollte ausser einer Stabilitätserhöhung durch das an der Luft sich bildende Alkalicarbonat noch eine Abscheidung der unverbrennlichen Kieselsäure in den Poren und damit eine dichtere, langsamer verbrennende Nitrocellulose erzielt werden.

Die Lenk'sche Wolle genoss eine Zeit lang den Ruf eines ausreichend stabilen Materials, sodass in dieser Hinsicht einer allgemeineren Anwendung der Schiesswolle zu Beginn der 60er Jahre nichts im Wege zu stehen schien. Aber die Ueberwindung anderer Schwierigkeiten, namentlich bei der ballistischen Verwerthung erwies sich grösser als man früher vermuthete. Die Schiesswolle detonirte im Feuerrohr derart heftig, dass die Waffen zerschmettert oder wenigstens beschädigt wurden. Trotz mannigfacher Vorbearbeitung durch Flechten der nitrirten Fäden zu Zöpfen und Stricken wollte es nicht gelingen, die Verbrennung in der erforderlichen Weise zu regeln, und als dann im Jahre 1862 die Explosion eines Schiesswolldepots auf der Siemeringer Haide und 3 Jahre später das Auffliegen eines zweiten Magazins auf der Steinfelder Haide bei Wiener Neustadt eintrat, die beide einer Selbstzersetzung der Schiesswolle zugeschrieben wurden, kam die Schiesswollfabrikation auch in Oesterreich zur Einstellung.

Inzwischen waren aber auch in England unter Frederik Abel's Leitung die Versuche eifrig fortgesetzt worden. Abel kam zu der Ueberzeugung, dass die Bedenken, welche zu einer Einstellung der Arbeiten auf dem Continent geführt hatten, übertrieben und die ungünstige Beurtheilung der Haltbarkeit der Lenk'schen Schiesswolle, der sich auch französische Forscher, wie Pelouze und Maurey¹⁾, angeschlossen hatten, nicht gerechtfertigt sei. Er hat

¹⁾ Pelouze und Maurey, Dingler's polyt. Journal 174, 209 [1864].

mit der nach Lenk's Verfahren hergestellten und gereinigten Nitrocellulose sehr eingehende Untersuchungen durchgeführt und sie dabei allen erforderlichen Ansprüchen an die Haltbarkeit entsprechend gefunden. Verbesserungsfähig aber erachtete er die Lenk'schen Maassnahmen zur Regelung der Explosionsgeschwindigkeit. Hierzu brachte er die nitrirte Cellulose durch Zerkleinerung in Mahlholländern, wie sie zur Anfertigung des Ganzzeugs in der Papierfabrikation benutzt wurden, zunächst in feinste Zertheilung und führte dann die breiartige Nitrocellulose durch starken Druck in eine compacte Masse über, welcher man je nach der Pressform beliebige Grösse und Gestalt geben konnte. Auch das Körnen der mit wenig Bindemittel versehenen breiartigen Masse in einem Gefäss mit schwingender Bewegung kennt er und hat auch schon die Anwendung von Gemengen löslicher und unlöslicher Nitrocellulosen unter Zusatz von Lösungsmitteln, wie Aether-Alkohol, als Bindemittel zur Erzeugung fester, also gelatinirter, Massen im November 1865 durch Patent geschützt. Freilich ist nicht bekannt geworden, dass er dies zu jener Zeit praktisch durchgeführt habe.

Das Verfahren des Holländerns der Nitrocellulose und das Pressen derselben in compacte Massen haben sich als ein erheblicher Fortschritt für die Verwendung erwiesen. Allerdings nicht in dem von Abel in erster Linie angestrebten Sinne der Regulirung der Verbrennungsgeschwindigkeit für ballistische Leistungen. Auch die comprimirten Schiesswollkörper Abel's erwiesen sich beim Schiessen als viel zu brisant. Aber durch die Ueberführung der Schiesswolle in Breiform wird eine grössere Garantie für ein gründliches Auswaschen erreicht, und das aus einem solchen gut durchgearbeiteten Brei gefertigte, gepresste Material hatte wesentliche Vorzüge hinsichtlich der Gleichmässigkeit und Einheitlichkeit gegenüber dem von Lenk empfohlenen. Vor allem aber war die Schiesswolle in diesen festen Presskörpern in eine Form gebracht, in welcher sie sich erheblich geeigneter für Sprengzwecke erwies.

Freilich ist auch diese Auswerthung noch geknüpft gewesen an eine weitere wichtige Entdeckung. Eine einfache Zündung durch einen Pulverzündfaden, wie sie beim Schwarzpulver ausreicht, um es im Bohrloch sicher mit voller Wirkung zur Explosion zu bringen, genügte bei der Schiesswolle nicht. Sie brannte hierbei in der Regel ohne Detonation rasch ab, wenigstens bei nicht zu dichtem Einschluss. Man musste also vorerst lernen die Gesamtenergie dieses Sprengstoffs in einfacher Weise zu voller Kraftleistung zu entwickeln.

Aber auch dieses Problem findet jetzt seine Lösung, und damit tritt auch gleichzeitig der andere der beiden, für uns wichtigen nitrirten

Körper in den Vordergrund unseres Interesses, nämlich das Nitroglycerin.

Wohl war ja die Verwerthung dieser Verbindung, die so einfach aus dem so billigen und in so grosser Menge bei der Seifenfabrikation entstehenden Glycerin darstellbar ist, für Sprengzwecke schon von Sobrero in's Auge gefasst worden. Er hat die furchtbare Detonationswirkung beim Stoss oder Erhitzen sofort bei der Entdeckung des Körpers wahrgenommen. Aber spröder noch als die Schiesswolle verhält er sich gegenüber der einfachen Zündung, auf die das Schwarzpulver so willig reagirt.

So kommt es, dass der Sprengstoff fast 20 Jahre lang bekannt war, ohne eine andere als eine medizinische Verwendung zu finden. Etwa mit dem Jahre 1860 aber beginnt Alfred Nobel seine Versuche, die Energie des Nitroglycerins für Sprengzwecke auszuwerthen. Auch dieses Meisters Züge habe ich die Genugthuung, Ihnen hier im Bildniss vorführen zu können.

Wohl vertraut mit Sprengarbeit aller Art durch die Unterstützung, welche er seinem Vater bei einschlägigen Untersuchungen geleistet, scheint er schon frühzeitig die maassgebenden Vorzüge erkannt zu haben, welche dem Nitroglycerin die Vorherrschaft auf dem Sprengstoffgebiet sichern mussten.

Neben dem Vortheil der gewaltigen Energie und grossen Explosionsgeschwindigkeit hat er vor allem die Bedeutung des relativ grossen Volumgewichts des Nitroglycerins, welches mehr noch als das $1\frac{1}{2}$ -fache derjenigen der comprimierten Schiesswollkörper beträgt, für die Förderung der Sprengarbeit klar erkannt. Sie ermöglichte ihm eine Concentrirung von Energie in kleinem Raume, also eine ausserordentliche Ersparniss beim Bohren der Sprenglöcher. Dies ist von grösster Wichtigkeit, denn die Kosten für das Bohren sind bei den Sprengarbeiten vielfach theurer als das Pulver selbst. Dazu kommt Zeitersparniss, die Möglichkeit der Sprengung harter Körper (wie Stahlblöcke, Eisensauen etc.), wobei das Sprengpulver im Stich lässt, u. a. Auf das Alles gründete Nobel seine Ueberzeugung von dem Uebergewicht dieses Sprengstoffs über alle anderen, und sie ist der Antrieb geworden, nicht nachzulassen, bis er diese Riesenenergie für den Dienst der Menschheit gezähmt hat — ein bewundernswerthes Lebenswerk, wenn man sieht, wie trotz Mühe und Gefahr, trotz Nobel selbst so hart treffender Unglücksfälle aller Art von ihm mit einzig dastehender Energie Schritt für Schritt die anscheinend unüberwindlichen Schwierigkeiten gelöst werden.

Es ist Nobel, der zuerst das Princip kennen lehrte, auf welchem Wege man die Sprengkraft solcher nitrirten Verbindungen mit Sicher-

heit auslösen könne. Zunächst versuchte er schon 1864¹⁾ die Wirkung der einfachen Zündschnur durch eine kleine Beiladung, eine Initialladung von rasch verbrennendem Schwarzpulver, zu verstärken. Damit geht's besser, aber zuverlässig ist die Methode noch nicht. So sucht er weiter, um bald auch die endgültig befriedigende Lösung zu finden. Uns will heute fast scheinen, als wenn nach Stellung der Aufgabe damals schon die Lösung sehr nahe gelegen habe.

Schon im Jahr 1800²⁾ hat Howard die ersten Knallsalze dargestellt, Verbindungen, welche ja für uns Chemiker, auch die Sprengstoffen gern fern bleibenden, ein, ich möchte sagen, persönliches Interesse haben. Die merkwürdigen Eigenschaften dieser Substanzen fesselten, wie bekannt, unter Anderen den jungen Liebig derart, dass er sich schon als Apothekerlehrling und auch später immer wieder mit ihrem Studium beschäftigte. Haben doch gerade diese Untersuchungen für seinen Lebensgang eine durchschlagende Bedeutung gehabt. Eine Explosion seines Knallpräparats hat ihn als Lehrling aus der Apotheke herausbefördert, und die Anerkennung, welche seine Arbeiten, die er über Knallsilber zunächst allein, dann aber mit Gay-Lussac im Jahre 1824 durchführte, fanden, hat ihn mit 26 Jahren auf den Lehrstuhl der Chemie in Giessen gebracht³⁾.

Das Knallquecksilber detonirt heftig sowohl durch Stoss und Schlag, wie auch bei einfacher Zündung. Man hat schon frühzeitig erkannt, dass es sich in Folge dieser Eigenschaft zur Percussionszündung für Schiesspulver eigne; daher ist es auch schon 1815 von einem englischen Büchsenmacher, Namens Joseph Egg, für Zündhütchen in Handfeuerwaffen verwendet worden.

Schon 1864⁴⁾ hat Nobel seine Schwarzpulver-Initialladung für Nitroglycerin mit solchen Zündhütchen gezündet. 1867⁵⁾ aber hat er dann unter Weglassung des Schwarzpulvers die noch heute gebräuchlichen Knallquecksilbersprengkapseln zur Detonation des Nitroglycerins eingeführt. Er hat also zuerst gezeigt, dass man durch solchen Knallsatz nicht nur zünden, sondern auch den durch einfache Zündung nicht zur Detonation kommenden Körper jederzeit leicht und sicher zur Detonation bringen kann. Edwin O. Brown, Mitarbeiter von Abel und zweiter Chemiker des englischen Kriegsministeriums, hat bald darauf⁶⁾ nachgewiesen, dass

¹⁾ British Pat. No. 1813, July 20, 1864.

²⁾ Vergl. Guttman, Industrie der Sprengstoffe 1895, 457.

³⁾ Volhard, Ann. d. Chem. 328, 1—40.

⁴⁾ Engl. Pat. No. 1813 vom 20. Juli 1864.

⁵⁾ Engl. Pat. No. 1345 vom 7. Mai 1867.

⁶⁾ Contributions to the history of explosive agents by F. A. Abel, Phil. Transact. 1869; Journ. Chem. Soc. 1870, 52.

die Abel'schen Schiesswollkörper in gleicher Weise zur Detonation gebracht werden können.

Es ist diese Erkenntniss, dass mit Hülfe von Knallquecksilber als Initilladung die Sprengkraft von Schiesswolle wie von Nitroglycerin und, setzen wir hinzu, einer grossen Reihe anderer detonationsfähiger Körper beliebig ausgelöst werden kann, welche mehrfach als der grösste Fortschritt auf dem Gebiete der Sprengtechnik seit Erfindung des Schwarzpulvers bezeichnet worden ist. Sie erst ermöglicht die allgemeinere Anwendung der genannten Verbindungen für Sprengzwecke. Durch sie erst ist es möglich gewesen, für eine grosse Zahl anderer wichtiger Sprengstoffe die Sprengstoffnatur zu erkennen und auszuwerthen. Man hat sich nachher vielfach bemüht, einen geeigneten Ersatz für die bei ihrer Darstellung mancherlei Gefahren bietenden Knallsalze zu finden, aber bisher ohne Erfolg.

Die Sprengkapseln mit dem Knallsatz wurden mittels einer gewöhnlichen Zündschnur, dann aber auch elektrisch gezündet. In welcher Weise man heute solche Zündungen herstellt, ersehen Sie aus einer hier aufgestellten Sammlung, welche mir die Fabrik elektrischer Zünder in Köln zum Zweck dieser Vorführung freundlichst zur Verfügung gestellt hat.

Vor dem Jahre 1863 hatte man das Nitroglycerin für Sprengzwecke direct in flüssiger Form verwendet, wie man es wohl auch jetzt noch z. B. in den Oeldistricten in Amerika zum Aussprengen von Petroleumbrunnen benutzt¹⁾.

Es ist naheliegend, dass diese Methode im Bergbau allerhand Gefahren mit sich bringt. Nicht nur der Transport des flüssigen Nitroglycerins bietet grosse Bedenken, mehr noch macht der Umstand, dass das flüssige Sprengöl in Spalten und Rissen des Gesteins einsickert und sich so der Zündung entzieht, die Aufräumarbeit nach der Sprengung zu einer höchst gefährlichen Operation. Dazu kommt, dass bei nicht nach unten, sondern seitlich oder nach oben gerichteten Bohrlöchern der Gebrauch flüssigen Nitroglycerins erhebliche Schwierigkeiten mit sich bringt.

Seit 1863 war daher Nobel bemüht, das Nitroglycerin mit festen, porösen Körpern, wie Schwarzpulver, Kohle, Papierbrei etc. in eine Form zu bringen, in welcher es zu gefahrlos zu handhabenden Patronen verarbeitet werden könne.

Man berichtet — ich will mich aber für die Wahrheit dieser Erzählung nicht verbürgen —, dass Nobel durch eine zufällige Beobachtung zur Entdeckung der Mischung, welche heute als Dynamit

¹⁾ Vergl. Witt, Die chemische Industrie auf der Weltausstellung zu Chicago und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika im Jahre 1893.

bezeichnet wird, gelangte. Nobel verschickte damals das Nitroglycerin in Blechkanistern, welche, um gegen Stoss und Schlag gesichert zu sein, in eine Einhüllung von Kieselguhr verpackt waren. Ein solches Blechgefäss ist undicht geworden, und das Nitroglycerin ist in die Kieselguhr hineingesickert. Bei dieser Gelegenheit nahm Nobel das ausgezeichnete Absorptionsvermögen dieser Infusorienerde für Nitroglycerin wahr. Er fand, dass man bei einem Gehalt von etwa 75 pCt. Nitroglycerin eine knetbare Substanz, etwa von der Consistenz frischen Glaserkitts, erhält, welche gegen Stoss und Schlag viel weniger empfindlich ist als Nitroglycerin und sich in Folge seiner plastischen Beschaffenheit ausgezeichnet eignet zur Anfertigung von Patronen, welche bequem in die Bohrlöcher eingeführt werden können. Hiermit war dann die Form gegeben, in der das Nitroglycerin als Sprengstoff allgemein zur Anwendung kommen konnte, und nun wuchs eine gewaltige Fabrikation wie mit einem Schläge auf. 1861 war Nitroglycerin von Nobel zuerst in der Nähe von Stockholm fabrikmässig dargestellt worden. 1865 hat Nobel die berühmte, noch heute grösste Nitroglycerinfabrik des Continents bei Krümmel a/Elbe gegründet, und bald nach der Entdeckung des Dynamits finden wir Nitroglycerinfabriken rasch in fast aller Herren Länder im Betrieb¹⁾.

Neben dem Dynamit war die gepresste Schiesswolle für gewisse Verwendungszwecke umfangreicher in Gebrauch gekommen, zumal nachdem Brown gefunden hatte, dass sie mit einer Zündladung von etwas trockner Schiesswolle auch in nassem Zustande vollkräftig zur Detonation kommen könne. Damit boten diese wasserhaltigen Schiesswollkörper²⁾ ein gegen Stoss, Schlag und Beschuss sehr unempfindliches Material und ergaben somit zumal für militärische Zwecke grosse Vortheile vor dem Dynamit. Bald benutzten fast sämmtliche Kriegsmächte die nasse, oder auch eine durch Paraffinirung in ähnlicher Weise gesicherte Schiesswolle³⁾ in Sprengpatronen für die Genietruppe und in Hohlgeschossen aller Art.

¹⁾ Vergl. H. de Mosenthal, The 19. Century. No. 260, pg. 567 im Soc. Chem. Ind., May 1899; ferner »Das Dynamit und seine culturhistorische und technische Bedeutung«, Actien-Gesellschaft Dynamit Nobel, Ungarische Millenniums-Ausstellung 1896. Verlag der Actien-Gesellschaft Dynamit Nobel. Wien 1996.

²⁾ Gefertigt wurden solche Schiesswollsprengkörper in Deutschland zuerst in der Schiesswollfabrik für Armee und Marine in Kruppamühle 1873. ferner Wolff & Co., Walsrode u. a.; vergl. auch M. von Förster, Ueber die comprimirt Schiesswolle für militärische Zwecke 1886.

³⁾ D. R.-P. No. 23808 von Wolff & Co., Walsrode, und D. R.-P. No. 26014 von F. Förster, Berlin.

Für die Bergbausprengechnik konnten die Schiesswollkörper gegenüber dem Dynamit wegen des Preises, geringerer Dichtigkeit, mangelnder Plasticität, namentlich aber auch wegen der für die Arbeiter so gefährlichen, weil an Kohlenoxyd so viel reicheren Explosionsgase nicht concurriren. Zu ihrem Vortheil wurde zwar hervorgehoben, dass Dynamit in nassen Bohrlöchern leicht Nitroglycerin austreten lasse, da das Wasser das Nitroglycerin aus der Kieselguhr verdrängt; aber auch gegenüber diesem Nachtheil des Guhrdynamits fand Nobel Rath.

Schon 1847 hatte man erkannt, dass gewisse Nitrocellulosen, besonders diejenigen, welche stickstoffärmer sind, die Eigenschaft haben, mit gewissen Lösungsmitteln zu gelatiniren. Schönbein hatte auch schon eine ausserordentlich wichtige Anwendung dieser merkwürdigen Thatsache gefunden. Er benutzte die Lösung von Nitrocellulose und Aether-Alkohol als Wundschutzmittel, das ja auch heute noch unter dem Namen Collodium von grösster Bedeutung ist. Auch anderweit findet sich in der Literatur ein umfangreiches Material über diesen Gegenstand. Ich brauche nur an die Vorschläge von Hartig aus dem Jahre 1847¹⁾ zu erinnern, an Abel's²⁾ Mittheilungen betreffend Dichtung der comprimirtten Cellulose mit Aether-Alkohol, an das Celluloid der Gebrüder Hyatt³⁾ vom Jahre 1869 und anderes. Diese mannigfaltigen Versuche der Gelatinirung der Nitrocellulose zu allerhand technischen Zwecken zeitigten auch die Erfindung der gelatinirten Dynamite von Nobel im Jahre 1878.

Schon länger befriedigte ihn ausser dem Nachtheil der Abgabe von Nitroglycerin bei Wasserzutritt die Thatsache nicht, dass 25 pCt. des Dynamits inertes Material waren. Er versuchte Nitroglycerin durch sich darin lösende Zusätze zu einer knetbaren Masse zu verdichten, ähnlich wie dies im Celluloid durch den Campher erreicht war, und benutzte hierzu schon 1867 Schiesswolle, ohne zum Ziele zu kommen. 1875 zeigte ihm ein Zufall, dass Collodium die gewünschte Wirkung auf Sprengöl habe, und so hat er Collodiumwolle zunächst mit Hülfe der für sie gebräuchlichen Lösungsmittel, dann aber ohne diese, nur durch Anwendung des Zusammenknetens bei höherer Temperatur, dem Nitroglycerin incorporirt und so die Sprenggelatine erhalten, einen kautschuckartigen, relativ wasserbeständigen Spreng-

¹⁾ Hartig, Untersuchungen über den Bestand und die Wirkung der explosiven Baumwolle, Braunschweig 1847, vergl. auch Romocki, Geschichte der Explosivstoffe, Band II, S. 167.

²⁾ Abel, Chem. News 24, 18 [1866]; 25, 203 [1867].

³⁾ Romocki, l. c. 265.

stoff, entsprechend sicher in der Handhabung und von höchster Kraftwirkung.

Solche gelatinirten Nitroglycerinsprengstoffe sind dann auch zur Erzielung gemässiger Sprengwirkungen — gemischt mit Holzmehl und Salpeter oder auch anderen Salzen und herabgemindertem Nitroglycerin-gehalt — hergestellt worden. Diese Klassen von Sprengstoffen, — die Sprenggelatine, die Gelatinedynamite — sind es, welche von da ab bis in die neuere Zeit das Hauptcontingent der Nitroglycerinsprengstoffe bilden¹⁾.

Die zahlreichen Unfälle bei dem Transport wie bei der Verwendung des flüssigen Nitroglycerins hatten um das Jahr 1866 eine solche Furcht erweckt, dass regierungsseitig schon vielfach — so in Belgien, Schweden, Dänemark, England — die Herstellung und Verwerthung desselben verboten worden war. Jetzt bewirkte der Nachweis der relativen Gefahrlosigkeit der Dynamite die Aufhebung dieser Verbote. Seit jener Zeit ist der Umfang der Dynamitfabrikation in collossaler Weise gestiegen. Sie betrug 1867 etwa 11 Tonnen, 1874 etwa 3000 Tonnen, und heute werden Millionen von Kilogrammen Dynamit jährlich²⁾ verbraucht. Die Gewinnungskosten bei der Bergbauarbeit sind durch den Ersatz des Schwarzpulvers durch die Dynamite um mindestens 30 pCt. vermindert worden. Man hat, um ein Beispiel anzuführen, allein für den Erzbergbau Preussens im Jahre 1894, also für ein Jahr, eine Ersparniss von rund 27 Millionen Mark errechnet, welche auf diesen Wechsel im Sprengstoffmaterial zurückzuführen ist³⁾. An eine Verzichtleistung auf die Auswerthung der Arbeitsenergie dieser Sprengriesen ist nicht mehr zu denken. Ihnen ist es zu verdanken, wenn es heute auf dem Erdballe für den Verkehr kein Hinderniss mehr gibt und die Schätze des Erdinnern uns überall leicht zugänglich geworden sind.

Richten wir nun unsere Aufmerksamkeit wieder der Aufgabe zu, die nitrirten Verbindungen für ballistische Zwecke auszuwerthen.

Das durch Abel's Versuche gehobene Zutrauen in die Haltbarkeit der Nitrocellulose hat auch auf diese Bestrebungen belebend gewirkt. Aber trotz mannigfacher Anstrengungen vermochten, wenigstens für Kriegspulver, bis in die Mitte der 80er Jahre die nitrirten Stoffe einen durchschlagenden Erfolg nicht zu erringen. Die Jagdpulver will ich

¹⁾ Versuche zur Ausbildung der Sprenggelatine für Kriegszwecke, vergl. die Arbeiten von Hess, Roth, Siersch u. a.

²⁾ Guttman (Chem. Zeitschr. 1, 92 [1901—1902]) giebt für 1899 eine Gesamt-Dynamitfabrikation von 62150 Tonnen, für Deutschland allein 10300 Tonnen.

³⁾ »Das Dynamit« etc. I. c. 48.

hier ausser Acht lassen, die von ihnen verlangten Leistungen lassen sich mit Schwarzpulver erfüllen, aber auch die Verwerthung der nitrirten Verbindungen hat hier verhältnissmässig geringere Schwierigkeiten.

Von den Kriegspulvern aber forderten die etwa um das Jahr 1870 sich entwickelnden erheblichen Vervollkommnungen der Schusswaffen unabweislich Leistungen, welche das Schwarzpulver nicht mehr geben konnte. Vor allem neben der höheren Energie eine langsamere Verbrennung auch bei hohen Drucken im Rohr. Die Zersetzung der Pulver muss, wenn sie die grösstmögliche Leistung geben soll, derart verlaufen, dass ein allmählicher, auch auf das schon bewegte Geschoss noch fortwirkender Druck statthat.

Dann aber ist für die neuen Schnellfeuerwaffen dringend erforderlich, dass das Pulver rückstandfrei, um eine Störung des Geschossmechanismus zu verhindern, und dass es rauchfrei verbrenne, damit bei raschem Schiessen das Schussfeld klar bleibe. Die kleinen Kaliber erfordern ein Treibmittel grösserer Energie.

Wenn nun aber, wie sich mehr und mehr ergibt, selbst das Schwarzpulver in den neuen Waffen, trotz mannigfachster Bearbeitung hinsichtlich Form und Druck, wenigstens für die Handfeuerwaffen, noch viel zu rasch verbrannte, sollte man da hoffen können, die so unverhältnissmässig brisanteren Nitropulver mit Erfolg zu verwenden?

Die chemischen Thatsachen, welche zu jener Zeit bekannt waren, scheinen uns, wenn wir heute rückwärts schauen, völlig ausreichend gewesen zu sein, um jedermann ohne weiteres den Weg zu weisen, auf welchem der Erfolg lag. War doch geeignete Dichtung vielfach als der Weg zum Ziel bezeichnet, waren doch auch Verfahren zur Gelatinirung von Nitrocellulose bekannt und technisch in Gebrauch. Aber im Gegensatz zu dem, was wir von der Entdeckung des Schwarzpulvers annehmen, ist der Fortschritt in der Entwicklung der organischen nitrirten Verbindungen zu dem heutigen Pulver nicht ein Erfolg einer rastlosen Empirie, die zufällig den glücklichen Griff fand, sondern geknüpft an eine Reihe systematischer, im besten Sinne wissenschaftlich durchgeführter Untersuchungen.

Die Schiessversuche mit Schiesswolle hatten gelehrt, dass diese Verbindung in loser Form in viel höherem Grade als das Schwarzpulver Neigung zeigt, bei steigendem Druck in der Waffe zu einer plötzlichen Aenderung der Verbrennungsgeschwindigkeit überzugehen und damit zu den gefürchteten, plötzlich auftretenden, hohen Drucken Veranlassung zu geben. Die Wahrnehmung solcher Unterschiede führt zur Erkenntniss der Bedeutung eines eingehenden Studiums der Verbrennungsweise des Pulvers im Rohr für die Weiterentwicklung der Schiesspulverfrage.

Die Lösung einer solchen Aufgabe bedingt exacte Messmethoden der Geschossgeschwindigkeiten und der Drucke, welche in der Waffe beim Schuss auftreten.

Die noch jetzt die Grundlage solcher Druckmessungen bildende Methode verdanken wir dem englischen Kapitän Noble, dem jetzt noch rastlos thätigen, so hoch verdienten Sir Andrew Noble, der im Jahre 1860 seinen Stauchapparat (Grusher Gauge) einführte, mit welchem der Druck ermittelt wird aus dem Grade der Zusammensetzung eines Kupfercylinders, auf den ein durch die Pulvergase in Bewegung gesetzter Stahlstempel drückt. Diese einfache Anordnung hat sich, zumal in geeigneter Weiterausbildung¹⁾ als ein hervorragendes Hilfsmittel auf dem Gebiet der inneren Ballistik erwiesen.

Im Jahre 1870, während der Belagerung von Paris, hat dann Berthelot gezeigt, wie man die Sprengkraft einer explosiven Substanz ableiten kann aus ihrer Bildungswärme und derjenigen ihrer Explosionsproducte, und seine bekannten Untersuchungen, die er zum Theil in Gemeinschaft mit Sarrau und Vieille durchgeführt hat, haben das für solche Ableitungen nöthige experimentelle Material geliefert. Daran schliessen sich die Arbeiten derselben Forscher über die Geschwindigkeit der Explosionsvorgänge, die Art der Fortpflanzung der Explosionswirkung u. a. Leider muss ich im Hinblick auf die mir zustehende Zeit der Versuchung widerstehen, diesen schönen Untersuchungen im Einzelnen nachzugehen. Sie warfen ein neues Licht auf die schon beobachteten Unterschiede in der Wirkung des Schwarzpulvers und der organischen Nitroverbindungen und die ausserordentlichen Vorzüge der Letzteren.

Von besonderer Bedeutung für die Lösung des Problems der Ueberführung der Schiesswolle in eine für Kriegspulver brauchbare Form sind aber dann die Untersuchungen von Vieille »Ueber die verschiedene Verbrennungsweise der explosiven Verbindungen je nach ihrer Agglomeration«, welche im Jahre 1884 begonnen und im October 1893 veröffentlicht worden sind. Auf diese Arbeiten muss ich Ihre Aufmerksamkeit noch einige Augenblicke hinlenken.

Piobert hatte 1839 versucht, die Wirkung der Pulver in Feuerwaffen zurückzuführen auf eine experimentell einfach zu ermittelnde Grösse, nämlich die Verbrennungsgeschwindigkeit der Pulver an der freien Luft. Er fand, dass die normal fabricirten Schwarzpulver hierbei nach concentrischen, parallelen Schichten verbrennen, und nahm an, dass auch in der Schusswaffe, also auch bei höheren Drucken, die Verbrennungsweise die gleiche sei.

¹⁾ Sarrau und Vieille, Etude sur l'emploi des manomètres à l'écrasement. Mem. d. poudres et salp. 1, 357 [1882]; 2, 126.

Man hat dann bald erkannt¹⁾, dass der Druck auf die Verbrennungsgeschwindigkeit einen erheblichen Einfluss hat, und Sarrau hat gefunden, dass auch die zweite Hypothese Piobert's, nach welcher das Schwarzpulver auch unter Druck nach parallelen, concentrischen Flächen verbrennen soll, nicht zutrifft, da eine Proportionalität der Verbrennungsdauer und der Dicke der verbrannten Schicht der Pulverkörner, welche die nothwendige Folge eines solchen Verhaltens hätte sein müssen, nicht statt hat.

Die Untersuchungen, die Vieille²⁾ im Jahre 1884 und 1885 ausführte, ergaben nun, dass die Verbrennung nach parallelen Oberflächen von Pulvern nur ein Ausnahmefall ist, welcher thatsächlich bei den Schwarzpulvern, wie sie damals gefertigt wurden, niemals eintrat. Er fand, dass selbst die braunen Prismenpulver, welche als ein so erheblicher Fortschritt zu jener Zeit anerkannt wurden, und deren Ueberlegenheit gerade damit erklärt wurde, dass ihre Verbrennung eine regelmässige allmählich progressive sei in Folge einer Verbrennung nach concentrischen Schichten, in Wirklichkeit beim Schuss nicht nach diesem Gesetz verbrennen.

Es stellte sich also heraus, dass die Annahme, man habe für Schwarzpulver durch Anwendung gepresster und bestimmt geformter Pulverkörner eine sichere Regelung der Verbrennungsdauer in der Hand, nicht zutreffend ist. Alle diese Pulverformen zerfallen schon bald nach der Zündung in kleinere, je nach den Bedingungen der Fabrikation verschiedene Elementarkörner derart, dass eine Beziehung der Verbrennungsgeschwindigkeit zu der ursprünglichen Form des Pulverkorns nicht mehr statt hat.

Dieses Verhalten zeigen alle comprimierten Explosivstoffgemenge, welche im wesentlichen aus krystallinischen Componenten zusammengesetzt sind. Wohl ist es möglich, auch aus solchen Mischungen Pulver von der erwähnten regelmässigen Verbrennungsart zu fertigen, nämlich wenn man bis dahin nie in Anwendung gekommene Drucke bis zur Dichtigkeit der Pulvermassen von über 1.85 benutzt³⁾. Aber diese stark gepressten Schwarzpulver verbrennen dann so langsam,

¹⁾ Vergl. die Arbeiten von: Frankland und Saint Roberts, Rovél, Castan, Sébert und Hugoniot, Moisson, Sarrau, Roux, und ferner W. Wolff, Ueber die Verbrennungsweise des Pulvers, Kriegstechn. Zeitschr. 1 [1903].

²⁾ Etude sur le mode de combustion des matières explosives, Mem. d. poudres et salp. Bd. VI, pag. 256. Note publié p. ordre du ministre de la guerre sur les nouvelles poudres de guerre (poudres sans fumée. Mem. d. poudres et salpetres 3, 9 [1890]).

³⁾ Die grösste Dichte der üblichen Pulversorten war 1.78.

dass sie nur in Form von sehr grossen Oberflächen, also ganz dünnen Blättchen oder Fäden noch für ballistische Zwecke verwendbar wären. Die Anwendung solcher dünnen Pulverelemente für die Praxis verbietet sich aber wieder für krystallinische Gemenge, wie sie das Schwarzpulver darstellt, weil diese viel zu spröde und entsprechend zerbrechlich sein würden.

Nun findet aber Vieille, dass gelatinirte Nitrocellulose, überhaupt gelatinirte Nitrokörper, stets die Eigenschaft zeigen, nach parallelen Schichten zu verbrennen, sodass in gleichen Zeiten gleich dicke Schichten vergast werden. Hier hat man also das Mittel, die Verbrennungsdauer des Pulvers zu regeln, indem man die gelatinirte Masse gleichmässig zu entsprechend dünnen Platten auswalzt und sie dann in Blättchen oder Streifen schneidet. Die Pulverformen lassen sich hinreichend dünnwandig fertigen, da auch in dünner Schicht diese colloidalen Massen zähe und gegen Bruch widerstandsfähig sind. So liegt die Möglichkeit vor, in sehr weiten Grenzen für jeden erforderlichen Druck für den gegebenen Laderaum, durch geeignete Wahl der Form einerseits, der specifischen Verbrennungsgeschwindigkeit andererseits, sich den ballistischen Forderungen der jeweiligen Waffe anzupassen. Die Verbrennungsdauer ist bei geometrisch ähnlichen oder einseitig dünnwandigen Pulverelementen proportional der Dicke, die Verbrennungsgeschwindigkeit innerhalb des Pulverelementes wiederum kann man reguliren durch die chemische Zusammensetzung, also z. B. durch die Höhe des Stickstoffgehaltes der Nitrocellulose.

Ich habe hier einzuschalten, dass schon anfangs der 80er Jahre wenigstens theilweise gelatinirte Pulver¹⁾ gefertigt waren, wie das aus Holzcellulose hergestellte Pulver des preuss. Art.-Hauptmanns Ed. Schultze, das zunächst, zwecks Herabminderung der Hygroscopicität, oberflächlich, dann aber, als man den Einfluss der Gelatinirung merkte, auch weitergehend gelatinirt wurde durch Ueberbrausen der Pulverkörner mit Essigäther etc. Auch das von Max von Duttenhofer in Rottweil zuerst gefertigte R C P-Pulver war schon ein gelatinirtes Pulver von ballistisch günstiger Wirkung. Aber allen diesen ersten Nitrocellulosepulvern fehlte die regelmässige Form und die vollständige gleichmässige Durchgelatinirung des gewalzten Materials, also die Grundlagen, welche eine regelmässige Auswerthung durch Regulirung der Oberfläche gestatteten. Den Fortschritten der Geschützconstruction konnte man mit den braunen, prismatischen Pulvern vorläufig noch gerecht werden, die — wenigstens solange die Drucke nach der Zündung noch nicht zu stark gewachsen waren —

¹⁾ Vergl. auch das R C-Pulver von Reid und Johnson, und das J B-Pulver von Judson und Borland.

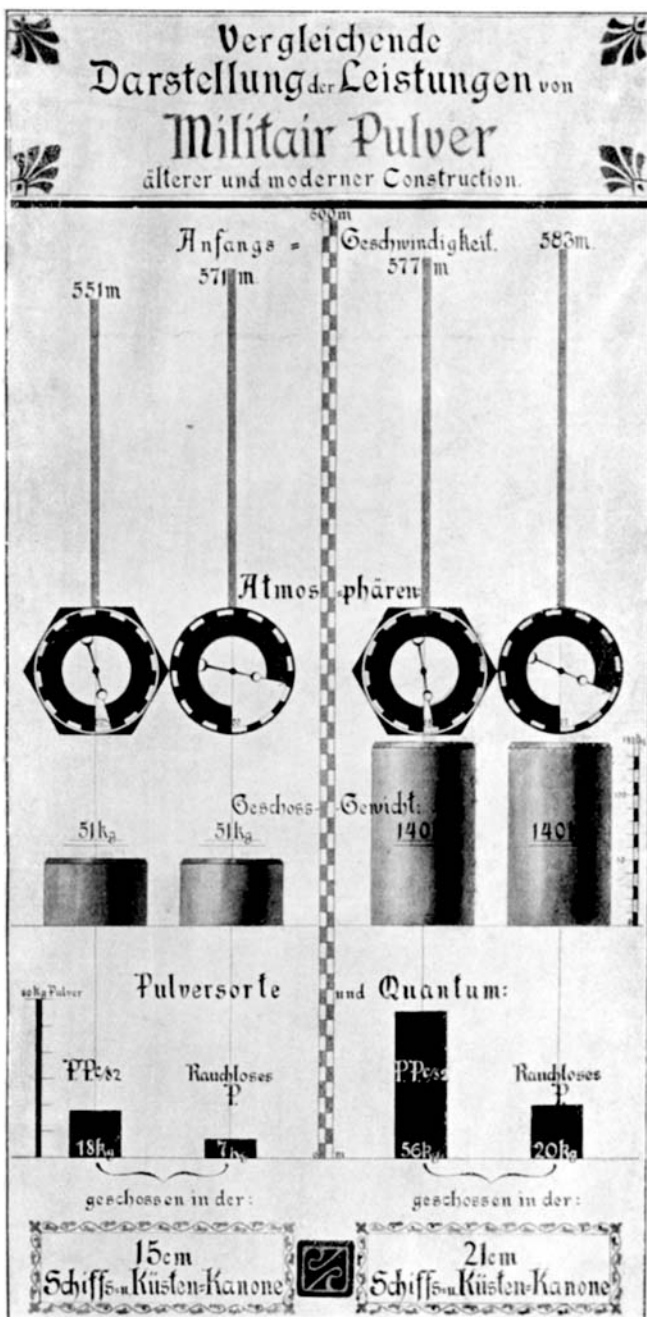


Tabelle 3.

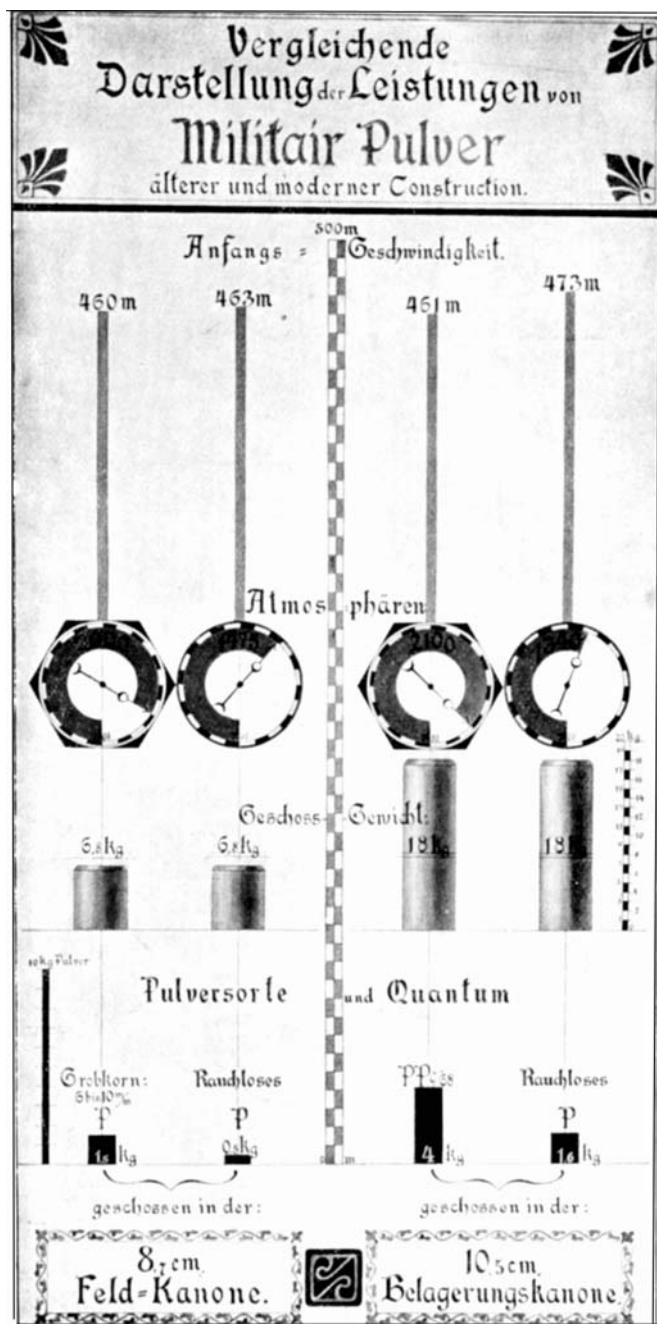


Tabelle 2.

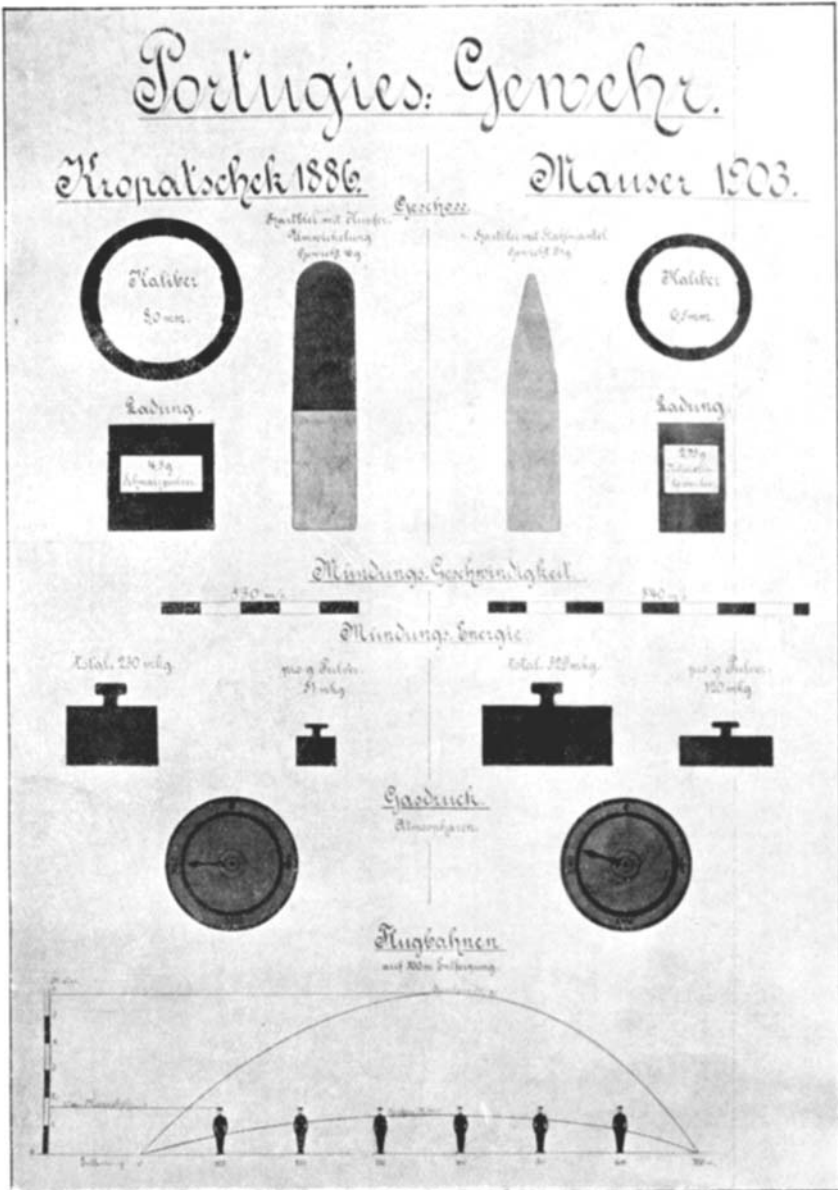


Tabelle 1.

Beilage zum Vortrage von W. Will.

relativ langsam und regelmässig beim Schuss verbrannten. Dem Fortschritte auf dem Gebiete der Handfeuerwaffen genügten aber auch nach ähnlichen Principien gefertigte Treibmittel nicht, und so kann man sagen, dass die Erfindung Vieille's gerade zur Zeit kam, als die Eigenschaften des Schwarzpulvers der Vervollkommnung der Waffentechnik nicht mehr zu folgen vermochten.

Nachdem man so jetzt als Pulvergrundlage ein Material von gesetzmässig fixirbarer Verbrennungsgeschwindigkeit hat, sodass die Pulver-Oberfläche eine ganz andere Bedeutung für die Erzielung bestimmter ballistischer Leistungen gewinnt, entwickelt sich rasch ein grosser Reichthum von verschiedenen Pulverformen. Sie sehen hier die mannigfaltigsten Schiesswollpulver vor sich: neben den ursprünglichen Blättchen solche in Streifen, Fäden, Röhren etc., die verschiedenartigsten Gestaltungen, die nun für die jeweilige Waffe resp. den jeweiligen Laderaum richtig gewählt sein müssen, damit man die richtige Anfangszündung erziele. Die schöne Sammlung verdanke ich der Generaldirection der Köln-Rottweiler Pulverfabriken; sie giebt ein ziemlich vollständiges Bild der gegenwärtig gefertigten Pulverformen.

Als Gelatinierungsmittel für die Nitrocellulose dienen, wie erwähnt: eine Aether-Alkohol-Mischung oder Essigäther oder Aceton, flüchtige Flüssigkeiten, die nach der Formgebung aus dem Pulver so weit wie möglich wieder entfernt werden müssen. Die Wegschaffung dieser flüchtigen Antheile aus den gelatinirten Massen, ohne Schaden für das Pulver, ist nicht immer leicht.

Im Jahre 1888 lehrte aber dann wiederum Alfred Nobel¹⁾, dass man einen für viele Zwecke höchst werthvollen Pulvertyp herstellen kann, indem man die Gelatinirung der Nitrocellulose an Stelle der flüchtigen inactiven Lösungsmittel mit Nitroglycerin vornimmt, welches dann als wesentlicher Bestandtheil im fertigen Pulver verbleibt.

Derartige Pulver, welche man als »Nitroglycerinpulver« bezeichnet, erscheinen, was chemische Energie anlangt, als die vollkommensten Pulver. Ihre Masse hat eine grössere Verbrennungsgeschwindigkeit als die gelatinirte Nitrocellulose-Masse. Auch hinsichtlich der Gewichtsbeständigkeit bei der Lagerung verhalten sie sich günstig, da das Gelatinierungsmittel nicht derart flüchtig ist, dass seine Gegenwart zu Gewichtsverlusten durch Abdunsten desselben während normaler Aufbewahrung Veranlassung gäbe. Schwierigkeiten ergaben sich aus der bei nitroglycerinreichen Pulvern sehr hohen Verbrennungstempe-

¹⁾ Vergl. D. R.-P. 51471 [1889].

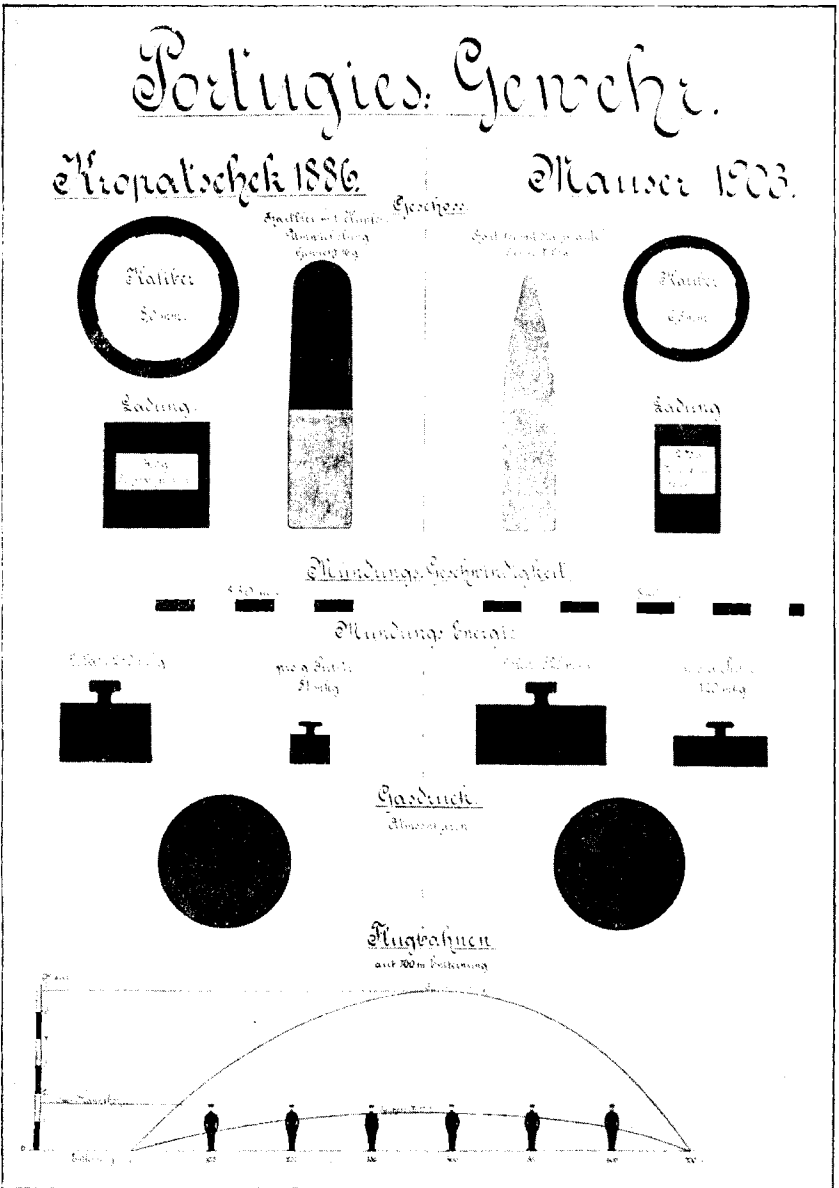


Tabelle 1.

Vergleichende Darstellung der Leistungen von Militair Pulver älter und moderner Construction.

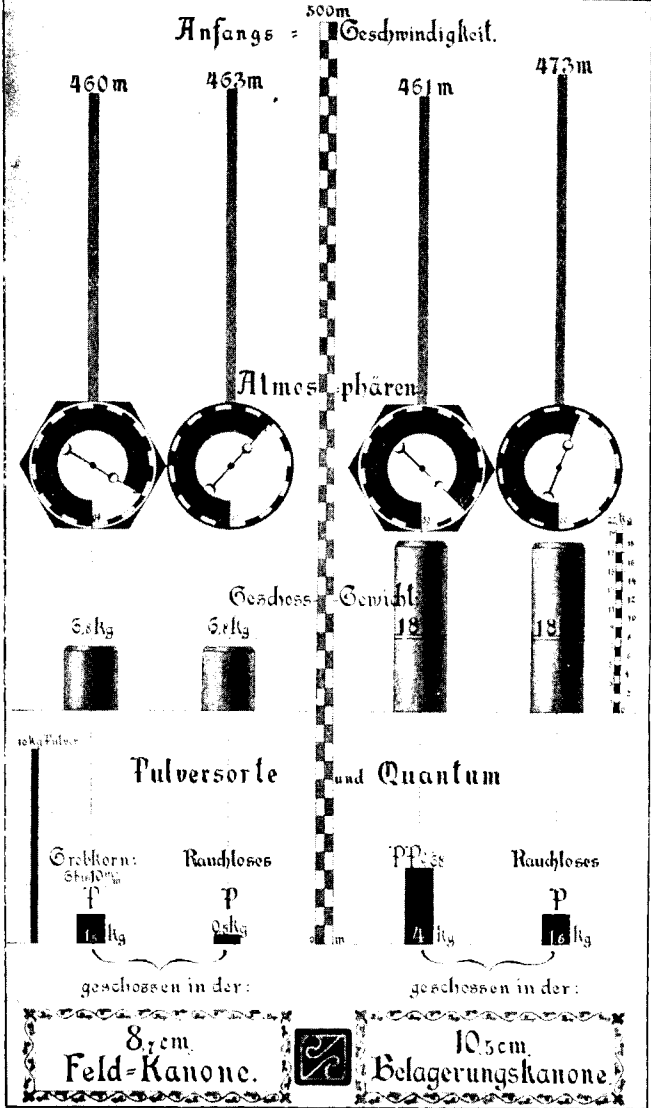


Tabelle 2.

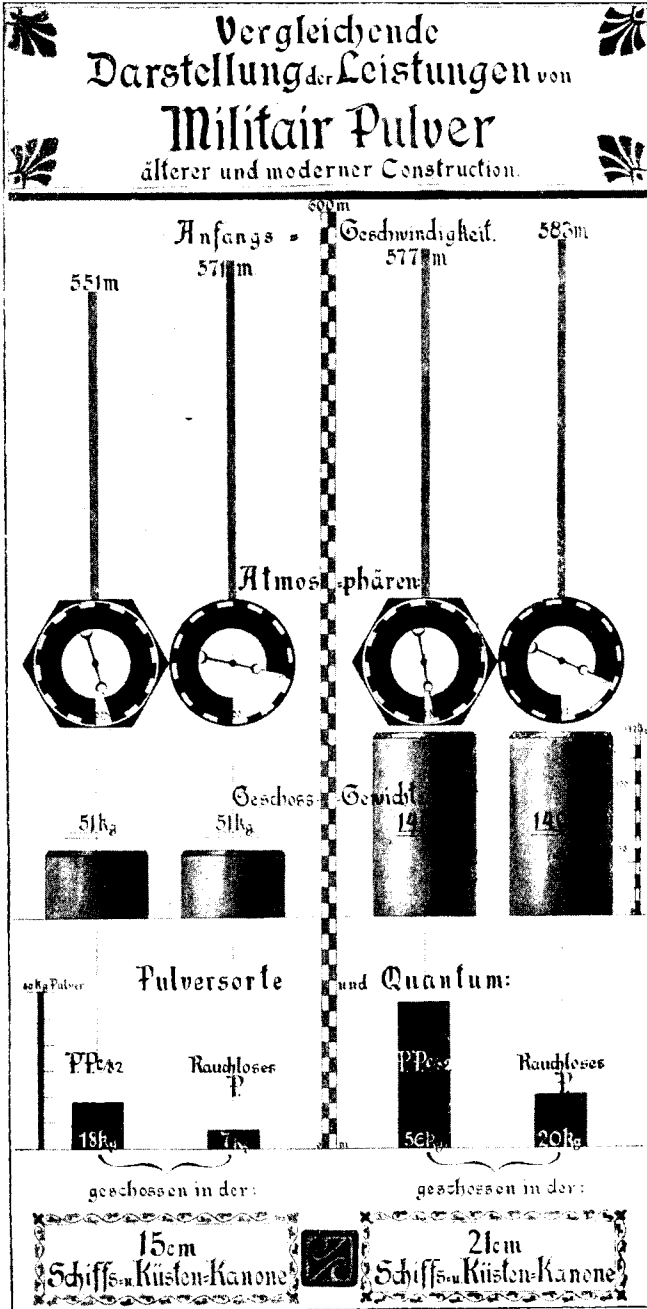


Tabelle 3.

ratur, in Folge deren das Material der Waffen in unangenehmer Weise angegriffen wurde.

Solche Pulvertypen werden repräsentirt durch den Nobel'schen Ballistit; ihm nachgebildet sind die englischen Cordite-Pulver.

M. H. In unserer Zeit, in welcher die gesammte kriegstüchtige männliche Jugend eines Volkes in der Handhabung der Feuerwaffen geschult wird, sind die Fortschritte, welche durch die angedeuteten Vervollkommnungen der Schiesspulver erreicht worden sind, fast Jedermann geläufig. Im Einzelnen darauf einzugehen, inwieweit sie unser Kriegswesen umgestaltet haben, liegt nicht im Rahmen meiner Ausführungen. Ich habe aber vor Ihnen verschiedene Tabellen¹⁾ aufgestellt (vergleiche die beigegebenen Tabellen 1—3), welche Ihnen an einigen Fällen ein Bild dieser Umwälzung in der ballistischen Leistung gegenüber der mit dem alten Schwarzpulver erreichten geben. Der Inhalt dieser Tafeln bedarf wohl keiner näheren Erläuterung. Sie ersehen aus ihnen, dass, was schon Schönbein von seinem neuen Treibmittel erhoffte, im weitesten Maasse eingetroffen ist. Der Besitz des neuen Pulvers sichert eine derartige Ueberlegenheit gegenüber nur mit Schwarzpulver ausgerüsteten Gegnern, dass er für die Frage der Existenzfähigkeit eines Staates ausschlaggebend ist. So hat sich denn auch die Neubewaffnung mit diesem Treibmittel in allen maassgebenden Culturstaaten in einer, ich kann wohl sagen, solchen Ueberstürzung vollzogen, dass nicht zu verwundern ist, dass, während die Fabrikation im Grossen schon voll im Gange war, sich überall eine ganze Reihe von Schwierigkeiten ergaben, die zwar nicht mehr zu einer Einstellung der Verwendung solcher Pulver führten — dazu waren die Vorteile, wie dargethan, zu gewaltige —, wohl aber mancherlei Sorgen und Mühen im Gefolge hatten. Die Fabrikanten rauchloser Pulver waren zunächst nicht auf Rosen gebettet, und auch jetzt ist noch manches zu lernen, bis dem, der auf diesem Gebiete verantwortlich ist, die Sorgen genommen sind.

Wir haben im Laufe dieser Darstellung mehrfach gesehen, wie in der Ausbildung der Verwendung der Nitroverbindungen für unsere Zwecke immer zwei grosse Hauptfragen neben einander herliefen, nämlich einerseits der Weg zur Erzielung genügender Haltbarkeit, Unveränderlichkeit und Sicherheit des Materials für die Handhabung, und andererseits die Mittel zur geregelten und zweckentsprechenden Auslösung der anscheinend kaum zu bändigenden Detonationswirkung.

Durch die Anwendung der gelatinirten und gesetzmässig geformten, nitrirten Cellulosen war das Hilfsmittel für die Lösung letzterer Auf-

¹⁾ Tab. 2 und 3 sind zuerst auf der Düsseldorfer Gewerbeausstellung 1902 in dem Pavillon der Köln-Rottweiler Pulverfabriken ausgestellt worden.

gabe in weitgehendem Maasse gefunden. Aber mit dem damit verknüpften Aufschwung der Fabrikation der Nitrocellulose tritt auch wieder die erste Frage in den Vordergrund.

Manche heftige Explosion, auch aus der neueren Zeit¹⁾, zeigte, dass hinsichtlich der Sicherheit der Herstellung der Nitrocellulose noch Vieles fehlte, und mancher Rückschlag in der Qualität des Sprengstoffs der gefertigten Waare zeigte, dass man die Natur des Treibmittels noch gründlich weitergehend studiren musste, um die nöthige Gleichmässigkeit und Leistungsfähigkeit des Fabrikats mit Sicherheit garantiren zu können. So ist denn bis in die neueste Zeit viel Mühe und Fleiss darauf verwendet worden, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Nitrocellulose in ihrer Abhängigkeit von den Bedingungen der Darstellung gründlich kennen zu lernen.

Lassen Sie mich aus den umfangreichen Untersuchungen, die über das chemische Verhalten der nitrirten Cellulosen bekannt geworden sind, kurz die Resultate herausgreifen, welche für die Verwendung dieser Verbindungen für Schiess- und Spreng-Zwecke von Bedeutung sind.

Schon seit dem Jahre 1847 weiss man, dass man bei der Nitrirung der Cellulose Verbindungen mit wechselndem Stickstoffgehalt erhalten kann, je nach der Concentration der angewandten Säuren, und dass gewisse stickstoffärmere Producte löslich sind in Aether-Alkohol.

In der Literatur ist noch meist die Annahme verbreitet, dass mit allmählicher Aenderung der Nitrirungsbedingungen eine sprunghafte Aenderung des Stickstoffgehalts bei der Nitrirung der Cellulose eintritt, was rechtfertige, Di-, Tri-, Tetra- etc. -Nitrocellulosen zu unterscheiden²⁾, und so hat man sich vielfach bemüht, solche bestimmten einheitlichen Nitrirungsstufen zu isoliren. Mit wachsendem Umfang des untersuchten Materials hat man indess gefunden, dass eine Discontinuität im Gange des Nitrirungsprocesses bezüglich des Nitrirungsgrades nicht statt hat. Schon die Untersuchungen von Bruley³⁾ aus dem Jahre 1895 zeigen dies zweifellos. Seit dieser Zeit aber ist das Material für die Beurtheilung der Beziehungen zwischen den Nitrirbedingungen einerseits, und den Eigenschaften des Products andererseits noch weitgehend vervollkommenet⁴⁾. Man hat sorgfältig den Einfluss einer Aenderung der Nitrirsäure im Wassergehalt oder im Verhältniss

¹⁾ Z. B. die von Toulon 1899.

²⁾ Eder, diese Berichte **13**, 169 ff. [1880]; daselbst Literatur, betr. analytisches Material. Vieille, *Mém. d. poudres et salp.* **11**, 212.

³⁾ *Mém. d. poudres et salp.* **8**, 131.

⁴⁾ Vergl. auch Guttman, *Chem. Zeitschr.* **1**, 124 ff.

der Schwefelsäure und Salpetersäure geprüft auf alle die für die Pulverfabrication erheblichen Eigenschaften der Nitrocellulose, wie den Stickstoffgehalt, die Löslichkeit in Aether-Alkohol, die Viscosität der Lösungen und die Fähigkeit, mit Nitroglycerin haltbare Gemische zu bilden. Man weiss, dass von hervorragender Bedeutung gerade der Wassergehalt der Nitrirsäure ist, mit dessen Wachstum der Stickstoffgehalt gesetzmässig, wenn auch keineswegs einfach proportional abnimmt. Die Löslichkeit nimmt ebenso gesetzmässig, aber auch in eigenartiger Function, die der des Stickstoffgehalts nicht parallel geht, mit dem Wassergehalt der Säure zu. Man kennt Producte von gleichem Stickstoffgehalt und sehr verschiedener Löslichkeit und umgekehrt. Die Tabellen¹⁾, welche Sie hier vor sich sehen, habe ich einer Arbeit von Lunge und Bebie²⁾ entnommen; sie mögen ein Beispiel für die Ermittlungen geben. Sie finden in der Abscisse den Wassergehalt, in der Ordinate bei Tabelle 4 den Stickstoffgehalt, bei Tabelle 5 die Löslichkeit in Aether-Alkohol in Procenten verzeichnet. Aehnliche Beziehungen liessen sich aus den publicirten Arbeiten³⁾ noch viel weitgehender aber aus dem in der einschlägigen Industrie bekannten Material ergänzen.

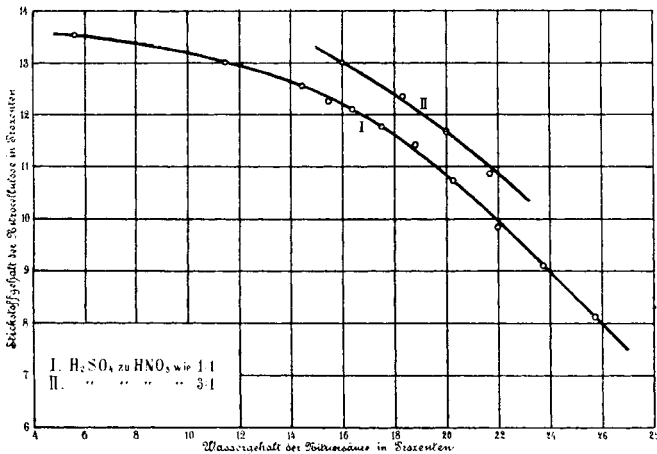


Tabelle 4.

¹⁾ Tabellen 4 und 5.

²⁾ W. Will, Mittheilungen der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Heft 2 und 3; vergl. auch Zeitschr. für anorgan. Chem. 1901, Heft 30 und 31. G. Lunge und J. Bebie, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 483 ff.

³⁾ Bruley, Sur la fabrication des cotons nitrés. Mémorial des poudres et salp. 8, 111. Lunge und Bebie, loc. cit. Kisnemy, Art Journ. 1897, No. 8 (russisch), Mém. d. poudres et salp. 10, 64.

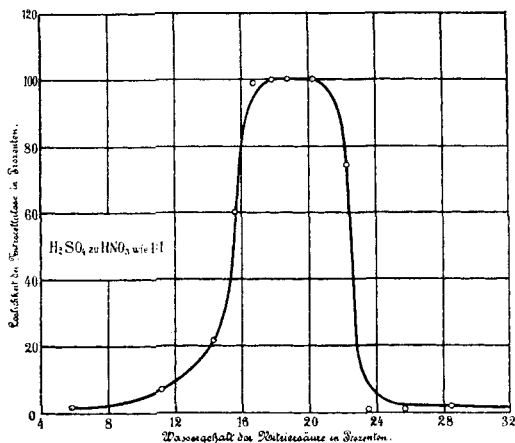


Tabelle 5.

Entgegen den noch in der Literatur vielfach sich findenden Angaben ist festgestellt, dass die Schwefelsäure nicht nur als wasserentziehendes Mittel in dem Sinne einer Erhöhung des Stickstoffgehalts wirkt, sondern dass sie die Beschaffenheit der Cellulosenitrate auch in Bezug auf Löslichkeit und Viscosität in einer von der Aenderung des Schwefelsäuregehalts abhängigen, aber nicht der Aenderung im Stickstoffgehalt parallel gehenden Weise beeinflusst.

Inwieweit das Verhältniss von Säuremenge zur angewandten Cellulose von Einfluss ist, ist klarer erkannt, seit man berücksichtigt, dass nicht die Concentration der Ausgangssäure, sondern die während der Nitrirung unter Wasseraufnahme sich einstellende Concentration dieser Säure ausschlaggebend für die Natur des entstehenden Nitrirguts ist, vorausgesetzt, dass man die Nitrirung, wie erforderlich, um ein gleichmässiges Product zu erzielen, bis zum Eintritt des chemischen Gleichgewichts durchführt.

Alle diese Erkenntnisse aber sind von erheblicher praktischer Bedeutung, denn die Verwerthung der Nitrocellulose richtet sich nicht allein nach dem Stickstoffgehalt, der natürlich möglichst hoch sein muss, wenn man ein möglichst energiekraftiges Material haben will. Die Brauchbarkeit zur Pulverfertigung verlangt eine gewisse Löslichkeit in Aether-Alkohol zur Erzeugung der Gelatine, sie verlangt ferner eine gewisse Zähigkeit der Lösung (Viscosität), damit die Gelatine in dünne, elastische Blättchen oder in zähe, haltbare Röhren auswalzbar oder auspressbar sei.

Aber neben diesen Ansprüchen, welche noch nach mannigfacher Richtung hin ergänzt werden könnten, zumal wenn die so wichtige Frage einer ökonomischen Arbeit mit berücksichtigt wird, steht dann

noch ganz besonders im Vordergrund die Anforderung, welche man hinsichtlich der Haltbarkeit der nitrirten Körper gegenüber der Möglichkeit einer Selbstzersetzung oder auch nur Veränderlichkeit des Materials während der Lagerung unter normalen Bedingungen stellen muss. Auch auf diesem Gebiete haben neuere Untersuchungen erhebliche Fortschritte gezeitigt.

Die Reinigungsmethoden von Lenk und Abel gingen darauf hinaus, die Nitrocellulose bloss durch Waschen gründlich von anhaftender Säure zu befreien und dann etwa noch durch Behandlung mit einem alkalisch reagirenden Agens geringe Spuren noch vorhandener oder etwa sich noch bildender Säure zu neutralisiren. Wir wissen heute, dass solche Mittel nicht genügen, wenigstens nicht für alle Arten von Nitrocellulose.

Es ist schon aus dem Jahre 1846 bekannt, dass man Schiesswolle längere Zeit mit Wasser kochen, sie auf diese Weise vollends auswaschen und reinigen kann, ohne dass sie ihre explosiven Eigenschaften verliert. Man scheint aber doch lange Zeit in der Schiesswollfabrikation mindestens zweifelhaft gewesen zu sein, ob ein langandauerndes Kochen für Erzielung einer haltbaren Schiesswolle von Vortheil sei. Mit der Vervollkommnung der Prüfungsmethoden hat man dann schon seit einer Reihe von Jahren eingesehen, dass durch blosser Behandlung mit kalten Wäschen eine hinreichende Haltbarkeit bei vielen Nitrocellulosen nicht erreichbar ist, dass vielmehr eine tiefergreifende Reinigungsarbeit durch andauerndes Kochen nicht zu umgehen ist. Offenbar werden hierdurch weniger haltbare Antheile der Nitrocellulosen allmählich in wasserlösliche Verbindungen übergeführt und so entfernt.

Die neueren Erfahrungen aber, ich beziehe mich auf Arbeiten aus der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, über welche ich Ihnen vor einiger Zeit hier berichtet habe, zeigen nun¹⁾, dass die Nitrocellulose je nach der Zusammensetzung der Nitrirsäuren, welche bei ihrer Darstellung verwendet werden, einer sehr verschiedenen Reinigungsarbeit, also z. B. sehr verschiedener Kochdauer bedürfen, um den grösstmöglichen Stabilitätsgrad zu erreichen. Diese Reinigungsarbeit steht in einem ganz gesetzmässigen Zusammenhang zur Concentration der Nitrirsäure u. a. Solche Untersuchungen haben dann auch dazu geführt, sichere Kriterien zu finden für die Beurtheilung des Stabilitätsgrades der Nitrocellulosen. Hatte man bis dahin die Stabilität beurtheilt nach der Zeitdauer, welche erforderlich war, bis unter bestimmten Bedingungen, also Erwärmung auf eine bestimmte höhere Temperatur, die ersten minimalen Spuren einer Zer-

¹⁾ vergl. a. Lunge, l. c.

setzung des Nitrocellulosematerials beobachtet werden konnten, oder nach dem Gewichtsverlust, welchen die Schiesswollen nach einer gewissen Erhitzungszeit erlitten, so beobachtete man nun den Gang der Zersetzung, also den Fortschritt einer Zersetzung unter bestimmten Arbeitsbedingungen in der Zeiteinheit, während eines längeren Zeitintervalls. So wurde gefunden, dass gerade die Gleichmässigkeit der Zersetzung ein Characteristicum ist für eine gut stabilisirte Nitrocellulose. Weiter wurde gefunden, dass für jede, einer bestimmten Concentration der Nitrirsäure entsprechende, reine Nitrocellulose eine bestimmte Abspaltungsconstante existirt, d. h. dass sie in der Zeiteinheit unter den festgesetzten Versuchsbedingungen stets die gleiche Menge Stickstoff abspaltet, welche für den grösstmöglichen Stabilitätsgrad dieses Nitroproducts charakteristisch ist.

Schiesswollen, welche derart gereinigt waren, dass sie die ihrem grössten Reinigungsgrad entsprechende Abspaltungsconstante zeigten, sind mehrfach bei Temperaturen bis 135° so lange, bis sie auf $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts abgenommen hatten, erhitzt worden, ohne dass jemals eine Neigung zu plötzlicher Zersetzung hätte wahrgenommen werden können. Sie sind Jahre lang unter ungünstigen Bedingungen aufbewahrt worden, ohne dass sich die Abspaltungsconstante irgendwie verringert hatte. Solche Haltbarkeit und Gleichmässigkeit zeigen früher hergestellte Wollen nicht.

Ich habe hier, dank der Liebenswürdigkeit der Dynamit-Aktiengesellschaft, vormalig Alfred Nobel & Co., eine Nitrocellulose von Lenk, welche einer älteren Fertigung, etwa aus den 60er Jahren, entstammt. Es war zu vermuthen, dass solche Nitrocellulosen, welche hergestellt sind bei mehrmaligem Gebrauch desselben Nitrirbades unter Anwendung der sogenannten Nachnitrirung, ohne jedesmalige Neueinstellung der Säure und ohne Kenntniss der erforderlichen Reinigungsarbeit, nebeneinander Antheile von sehr wechselnder Stabilität enthalten würden. Der Versuch hat in der That ergeben, dass in derselben Masse neben Antheilen von bester Beschaffenheit und durchaus zuverlässiger Haltbarkeit sich Antheile beigemengt finden, welche durchaus nicht die Kriterien eines sicher haltbaren Productes geben.

Die nachstehenden Curven¹⁾ veranschaulichen die Resultate der Untersuchung. In der Abscisse sind die Zeiten der Erhitzung, in der Ordinate die Mengen abgespaltene Stickstoffs in Milligrammen wiedergegeben. Sie sehen, wie verschieden sich die Abspaltungen dreier derselben Flasche entnommener Proben der Lenk'schen Wolle verhalten.

¹⁾ Tabelle 6, S. 291.

Ich habe auch in Faversham im Jahre 1846 dargestellte Schiesswolle untersuchen können, welche über 40 Jahre lang nach der Explosion der ersten Schiesswollfabrik in der Erde gelegen hat. Ich verdanke die kleine Probe, die ich Ihnen hier vorzeigen kann, der Güte Sir Frederic Abel's. Sie ist noch vollständig sprengkräftig und bemerkenswerth stabil.

Im Bernouillanum in Basel wird auch noch Schiesswolle von Schönbein in einer grossen Pappschachtel vorgezeigt. Diese soll nun ganz stabil sein. Aber wie ich höre, ist auch ihr Stickstoff bis auf den der Bruns'schen Verbandwatte herabge-

gangen; auch soll ihre Menge nie weniger werden, trotzdem schon mancher Verehrer Schönbein's eine Probe davon zum Andenken mitgenommen haben soll. Darin verhält sie sich also ganz wie der berühmte Tintenklecks auf der Wartburg.

Aber bei Sprengstoffen, die in Ausstellungen oder vor grösserem Publicum gezeigt werden sollen, sind solche Präparate mitunter zweckmässig und erlaubt. Ich wenigstens darf mich darüber nicht aufhalten, sonst könnte mich einer der Herren dieser Versammlung auf die schöne Munition für die grossen Kanonen aufmerksam machen, die ich hierneben aufgestellt habe, die man auch wohl nicht allzugenu auf ihre Echtheit prüfen darf. Alles andere Pulver hier ist aber wirklich echt, und deshalb bitte ich die Herren, welche die Proben

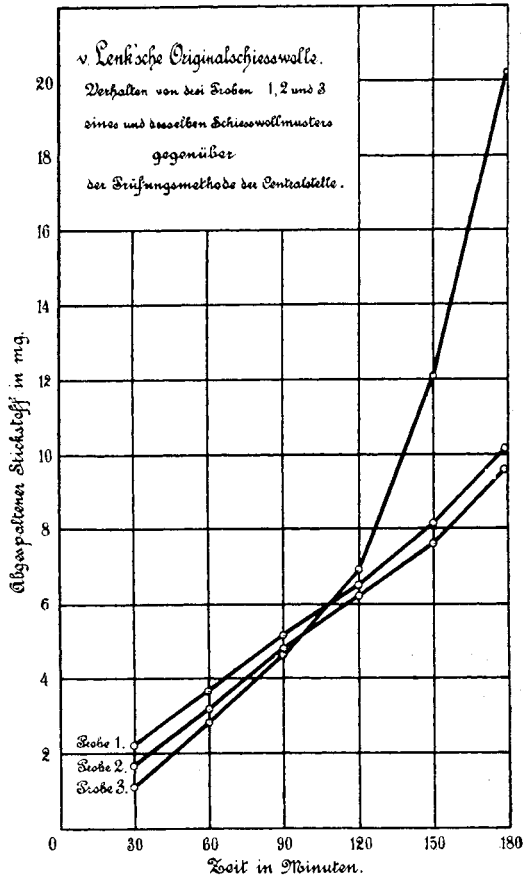


Tabelle 6.

etwa nachher näher besichtigen wollen, sie entsprechend vorsichtig zu behandeln.

M. H. Nach allem, was ich Ihnen hier vorgetragen habe, kann man wohl sagen, dass man seit Lenk und Abel erhebliche Fortschritte in der Herstellung haltbarer Nitrocellulosen gemacht hat, und dass heute die Fertigung einer unter normalen Bedingungen lagerbeständigen Schiesswolle genügend gewährleistet werden kann. Hinsichtlich der Stabilisirung des Nitroglycerins sind Schwierigkeiten bisher nicht beobachtet worden. Naturgemäss schliesst sich hier die Frage an, ob damit auch ohne weiteres die Erzielung genügend haltbarer Schiesspulver aus diesen Materialien gegeben ist.

Die Maassnahmen zur Umwandlung des Nitrocellulosebreis in gelatinirte Pulver sind so einfacher Art, dass auf den ersten Blick diese Frage scheint bejaht werden zu müssen. Zunächst wird die Nitrocellulose mit dem Gelatinierungsmittel, also einer neutralen Flüssigkeit, gemischt. Dies kann heute schon ohne vorheriges Trocknen geschehen, seitdem man gelernt hat, das Wasser durch Alkohol zu verdrängen oder im Falle der Nitroglyceringelatinirung die Mischung in wässriger Suspension nach dem vortrefflichen Verfahren von Lundholm und Sayers vorzunehmen¹⁾. Dann wird durch ein Knetverfahren innig gemischt und hierauf die Masse in Walzen gedichtet und geschnitten oder auch mittels hydraulischer Pressen unter Anwendung geeigneter Matrizen geformt. Schliesslich wird bei einer Temperatur, welche die reine Nitrocellulose ohne Schaden aushält, getrocknet.

Trotz alledem sind Fälle beobachtet worden, in welchen aus ganz stabilen Nitrocellulosen nicht ebenso haltbare Pulver erhalten wurden. Bei näherer Betrachtung erkennt man auch eine Reihe von Ursachen, durch welche lose Nitrocellulose kaum schädlich beeinflusst wird, die aber auf die Haltbarkeit gelatinirter Pulver ungünstig einwirken können.

Wird z. B. durch die Gegenwart einer Verunreinigung irgend einer Art eine geringe Zersetzung innerhalb der gelatinirten Masse eingeleitet, etwa wie sie in dem von Simon Thomas auf dem letzten Congress für angewandte Chemie als Folge der Verunreinigung eines Nitroglycerinpulvers durch einen eisernen Nagel nachgewiesen wurde, dann kann die Reactionswärme ebenso wie die Zersetzungsproducte aus der Gelatine nicht entweichen, und die Reaction vermag sich weiter zu steigern. Bei loser Schiesswolle würde eine solche locale Anhäufung die weitergehende Zersetzung fördernder Momente nicht in gleichem Grade eintreten können. Ausgeschlossen ist auch nicht, dass sich gewisse Zersetzungsproducte der Gelatinierungsflüssigkeiten, wie sie unter dem Einfluss von Luft, Licht und Feuchtigkeit entstehen,

¹⁾ D. R.-P. No. 53 296 (12. 9. 89).

wie Aether- oder Aceton-Superoxyde oder ähnliche ungünstig bemerkbar machen können. Hier ist noch ein Feld für weitere chemische Forschung, durch dessen Ausbau vereinzelt Beobachtungen ungenügender Haltbarkeit von gelatinirten Pulvern erklärt und die Mittel zur Abhülle geliefert werden dürften. In Bezug auf Gefahrlosigkeit der Herstellung und Handhabung haben die Nitrocellulosepulver unbestreitbare Vorzüge vor dem Schwarzpulver. —

Schiesswolle und Nitroglycerin haben entsprechend ihrer Bedeutung für die Sprengtechnik den Hauptantheil der mir zur Verfügung stehenden Zeit in Anspruch genommen. So muss ich mich nun bezüglich der übrigen Gebiete der Sprengtechnik sehr kurz fassen.

So gross auch die Zahl der auf dem Gebiete der organischen Chemie aufgefundenen explosionsfähigen Substanzen ist, für die Sprengtechnik hat die Mehrzahl keine Bedeutung gewonnen. Vor allem sind all' die organischen Superoxyde, die Azokörper, die Acetylenverbindungen, theils zu empfindlich, theils zu theuer, um irgend für diese Technik in Betracht zu kommen. Die Hoffnungen, welche man in die Verwendung der Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen gesetzt hat, haben sich bis jetzt in keiner Weise erfüllt.

Auch die als Oxyliquit bezeichneten Mischungen von flüssiger Luft mit verbrennlichen Körpern haben eine über das Versuchsstadium hinausgehende Verwendung noch nicht erfahren. Den Chloratsprengstoffen und Perchloratsprengstoffen, die seit Berthollet nie ganz ausser Acht gelassen wurden, wird neuerdings wieder mehr Aufmerksamkeit geschenkt, seitdem das chlorsaure Kalium nun so billig auf elektrischem Wege gewonnen wird. Abzuwarten ist, wie die sogenannten Aluminiumsprengstoffe — Sprengstoffe, bei welchen die Wirkung und Zündfähigkeit durch Zusatz feingepulverten Aluminiums erhöht werden soll — sich einführen werden.

Wichtig geworden sind aber eine Reihe von an sich relativ sehr unempfindlichen Nitroverbindungen, deren Sprengkraft überhaupt erst mit Hülfe der Methode der Initialzündung mit Knallsalzen nach Alfred Nobel erkannt und ausgewerthet werden konnte. Hier hat die Arbeit von Hermann Sprengel bahnbrechend gewirkt. Dieser hat im Jahre 1873¹⁾ gezeigt, dass eine sehr grosse Reihe von Mischungen sauerstoffreicher Verbindungen mit verbrennlichen Körpern durch eine Sprengkapsel zu kräftiger Detonation gebracht werden. Dahin gehören Gemenge von organischen Substanzen aller Art, wie Kohlenwasserstoffe, deren Nitroproducte, Nitrophenole u. a. mit Salpetersäure oder, wenn man feste Sprengstoffe erhalten will, Kuchen aus

¹⁾ On a new Class of Explosives which are not explosive during their Manufacture, Storage and Transport, Journ. Chem. Soc. 25, 796 [1873].

chlorsaurem Kalium, welche mit organischen Flüssigkeiten, wie Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleum getränkt sind, endlich Ammoniaksalpetermischungen mit Pulver etc. In dieser Arbeit ist auch zuerst gezeigt, dass die Pikrinsäure unter dem Einfluss einer Knallquecksilber-Initialzündung sich als mächtiger Sprengstoff erweist.

Der Weiterausbau dieser Sprengel'schen Mittheilung hat nach zwei Seiten werthvolle Früchte gezeitigt. Einerseits hat die Pikrinsäure, bis dahin nur für Farbzwecke hergestellt, als Sprengstoff grosse Bedeutung erlangt¹⁾. Die Einfachheit der Reindarstellung, die grosse Unempfindlichkeit gegen Stoss und Schlag, wie gegen gewöhnliche Zündung neben der gewaltigen Energie, welche man mit einer Sprengkapsel beliebig auslösen kann, lassen sie für Sprengzwecke der Militärtechnik als besonders geeignet erscheinen. Sie wird heute in Hunderttausenden von Kilogrammen hierfür im Grossbetriebe dargestellt und hat vielfach die wasserhaltige Schiesswolle auf diesem Gebiete verdrängt. Zu ihrer Darstellung²⁾ dient noch immer die Nitrirung der Phenolsulfosäure, wenn auch schon andere Wege, wie die Herstellung aus Chlorbenzol durch Nitrirung, Ersatz des Chlors durch Hydroxyl³⁾ und nochmalige Nitrirung als gangbar nachgewiesen sind. Neben Pikrinsäure haben die verwandt wirkenden Nitroverbindungen, wie namentlich Trinitrotoluol und die nitrirten Kresole, technische Bedeutung erlangt. Viel wichtiger aber noch hat sich der Ausbau der Sprengel'schen Arbeiten auf dem Gebiete der als Sicherheitsprengstoffe bezeichneten Explosivstoffe entwickelt. Sprengel hat für seine Sprengstoffmischungen geltend gemacht, dass sie eine grosse Sicherheit der Handhabung böten, da auf einfache Weise, z. B. durch Aufsaugen des flüssigen, organischen Körpers im Chloratwürfel erst am Ort des Verbrauches, die Bildung des Sprengstoffs bewerkstelligt werden könne. Dies Princip der Herstellung der Sprengstoffe vor Ort hat sich nicht eingeführt, trotz der anscheinend einfachen Methode Sprengel's, wenn es auch in einigen Fällen, so bei der Hellgate-Sprengung im New Yorker Hafen, mit Vortheil in Anwendung gekommen ist.

Wohl aber ergab sich, dass viele der nach Sprengel's Vorschlägen herstellbaren Sprengstoffmischungen, so namentlich die Mischungen mit Ammoniaksalpeter, sowohl in Folge ihrer Schwerentzündlichkeit gegen Stoss und Schlag, als auch noch nach einer

¹⁾ Turpin, D. R.-P. 38734 vom 12. Januar 1886.

²⁾ Häusermann, Sprengstoffe und Zündwaaren 1894, 36.

³⁾ Mittheilung von Prof. Lepsius aus der Chemischen Fabrik Griesheim a/M.

anderen Richtung hin, grössere Sicherheit im Bergwerks-Sprengbetrieb boten.

Der Sprengbetrieb in Kohlengruben verlangte mit dem Wachsthum der Förderung und mit dem Vorrücken des Abbaus in grössere Tiefen immer zahlreichere Opfer' an Menschenleben in Folge von Schlagwetter oder Kohlenstaubexplosionen, welche grösstentheils durch die Sprengstoffe zur Zündung kamen¹⁾. Ein völliges Verzichten auf die Sprengarbeit in solchen Bergwerken ist bislang ausgeschlossen. So wurde man darauf hingewiesen, zu prüfen, ob es nicht möglich sei, die Gefahren durch Anwendung Wetter nicht zündender Sprengstoffe zu beseitigen oder wenigstens zu verringern. Diese wichtige Aufgabe wurde, nachdem man ihr wiederholt, sowohl privatim, wie von Staatswegen, näher getreten war, vom Jahre 1877 an in eingehender Weise von einer Reihe staatlicher Commissionen studirt.

Zunächst erschien eine günstige Lösung der Frage wenig aussichtsvoll. Die Schlagwetter haben eine Entzündungstemperatur von 600—700°. Die Sprengstoffe aber erzeugen Gase von einer Explosionstemperatur von mindestens 1400°. Aber das eingehendere praktische Studium hat doch schliesslich ganz hervorragende Erfolge ergeben.

Gestützt auf die Arbeiten von Mallard und Le Chatelier hat die französische Prüfungscommission²⁾ auf die Bedeutung der Explosionstemperatur eines Sprengstoffs für die Beurtheilung seiner Zündfähigkeit für Schlagwetter und auf den Einfluss der Thatsache, dass eine gewisse Zeit zur Zündung der Schlagwetter durch den explodirenden Sprengstoff erforderlich ist, aufmerksam gemacht und die Wirkung eines Zusatzes von Ammoniaksalpeter zu Dynamiten aller Art zur Verminderung der Schlagwettergefahr empfohlen. Schwarzpulver,

¹⁾ In den Jahren 1880—1889 beträgt die Zahl der Opfer, welche auf Entzündung von Schlagwettern durch Anwendung von Explosivstoffen zurückzuführen ist, 90 pCt. der bei Minenexplosionen Verunglückten.

²⁾ Franz. Commission, eingesetzt durch Gesetz vom 26. März 1877,
 engl. » » » » » 12. Februar 1879,
 belg. » » » » » 28. Juni 1879,
 sächs. » » » » » 11. Januar 1880,
 preuss. » » » » » 18. October 1880,
 » » » » » 20. April 1881,
 österr. » » » » » 15. Juli 1885.

Vergl. Hauptbericht der preussischen Schlagwettercommission von Haslachner 1887. Annales des Mines 1888 u. 1889, S. 209, p. G. Chesnau. Hatou de la Goupilliere, Ber. d. franz. Schlagwettercommission, Annales des Mines 1880. Fr. Abel, Journ. of. the soc. of Arts, 20. November 1885. Le Chatelier, le grisou.

überhaupt Sprengstoffe von hoher Verbrennungswärme und nicht zu kurzer Verbrennungsdauer, erwiesen sich als besonders gefährlich. Winkhaus¹⁾ hat die Methode der Beurtheilung der Schlagwetter-sicherheit nach der Ladegrösse, also der Gewichtsmenge des Sprengstoffs, welche mindestens vorhanden sein muss, damit Zündung eintritt, experimentell durchgeführt. Wichtiges Material zur Frage, welche Bedeutung die Brisanz der Sprengstoffe, die Wirkung der Compression der Schlagwettergase u. a. für die Sicherheit gegen Zündung in Kohlengruben haben, verdankt man weiter vor allen den Mittheilungen von Heise²⁾, denen die schönen Arbeiten von Watteyne³⁾ auf diesem Gebiete folgten. Erwähnt werden müssen die Versuche, die Explosionstemperatur der Sprengstoffe zu vermindern durch vorgelegte Wasserpatronen⁴⁾, nassen Moosbesatz u. ähnl., die Settle-sche Wasserpatrone, die Grisoutite, die sogen. Wetterdynamite von Emil Müller⁵⁾, enthaltend Zusätze von krystallwasserhaltigen Salzen, wie sie dann nachher auch von Bergrath Lohmann⁶⁾ studirt wurden.

Bei all diesen Sprengstoffen liegt die Idee zu Grunde, die Explosionswärme herabzudrücken durch die Wärmeentziehung, welche das Verdunsten des Wassers während der Explosion bewirkt, sei es, dass dasselbe in flüssiger Form oder in Form hydratwasserreicher, fester Verbindungen zugegeben war. Thatsächlich erwies es sich als möglich, mit solchen Sprengmitteln auch in Schlagwetterluft innerhalb gewisser Grenzen ohne Zündung zu sprengen.

Mehr Erfolg aber noch hatten die Ammoniaksalpeter-Sicherheits-sprengstoffe, Mischungen von Ammoniaksalpeter mit organischen Nitroverbindungen oder Kohlenwasserstoffen etc. und neben ihnen auch ammoniaksalpeterfreie nitroglycerinhaltige Gemische von hervorragender Sicherheit gegen Schlagwetterzündung wie z. B. die Kohlen-carbonite.

Solche Sprengstoffe sind etwa seit dem Jahre 1887 im Handel, und ihre Production hat sich etwa seit dem Jahre 1889 gewaltig entwickelt, nachdem von Seiten der Regierungen die Anwendung, vor

1) Glückauf, 1895 u. 1896 etc.

2) Vergl. Glückauf, 1898, 1899 u. A.

3) *Emploi des Explosives dans les mines de Houille de Belgique 1896—1903, Annales des mines de Belgique, Bd. IV, V, VII etc. Bulletin de l'Industrie minerale 1901.*

4) Macnab, Vortrag in d. Manchester Geolog. Soc., November 1880.

5) Müller, belg. Pat. Nr. 78865; vergl. auch vom 13. September 1887. Engl. Pat. Nr. 12424 vom 13. September 1887.

6) Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen 1887 und 1888; vergl. auch die Arbeiten von Bergrath Meyer.

allen des Schwarzpulvers, theilweise auch der nitroglycerinreichen Dynamite in Kohlengruben verboten ist. Man hat mit diesen Sicherheitsprengstoffen die Katastrophen nicht beseitigt, aber man hat die Gefahren der Sprengarbeit ganz wesentlich vermindert, wie die sorgfältige Statistik auf diesem Gebiete zweifellos darthut¹⁾. So ging die Zahl der in Belgien nur durch Schlagwetterzündungen bei Anwendung von Sprengstoffen getöteten Arbeiter trotz erheblich wachsender Förderung der Minenarbeit in den Jahren 1890—1899 zurück auf 23 pCt. der Opfer in den Jahren 1880—1889.

Ferner habe ich aus einer statistischen Zusammenstellung über die Zahl der Schlagwetteruntersuchungen in Preussen ersehen, dass, trotzdem die Förderung von

52,8 Millionen Tonnen (1885) auf

72,6 » » (1895) gestiegen ist,

also in der Zeit, in welche die Einführung der Sicherheitsprengstoffe fällt, die Zahl der Explosionen von 100 auf 72,2 zurückgegangen und die Förderung, auf je einen Todesfall berechnet, von

539 600 Tonnen auf

1 100 000 » gestiegen ist.

Verhältnissmässig noch günstiger sind die Zahlen für 1900 und 1901²⁾. Solche Erfolge erwecken das Vertrauen auf weiteren Fortschritt. So ist die Frage der Prüfung und Verbesserung der Schlagwittersicherheit ein Gebiet, auf welchem eifrig weitergearbeitet wird³⁾. Hervorzuheben sind hier noch die Untersuchungen von Siersch über die Flammenphotographie, die schönen Arbeiten von General Hess, besonders über die Stauchwirkung der Explosionsgase und die von Hrn. Bichel veröffentlichten Versuche über Explosionsgeschwindigkeiten, die Flammendauer der Sprengstoffe u. a. mehr. Dass Erfolge bei diesen Bestrebungen nur erlangt werden können, wenn man nicht allein die Natur der Sprengstoffe, sondern gleich sorgfältig die Initialzündung überwacht, ist selbstverständlich. Durch eine unsichere Zündung, die etwa nöthig wird durch Anwendung zu unempfindlicher Sprengstoffe, wird natürlich auch wieder die Schlagwittersicherheit in Frage gestellt, und so sind Bedingungen, wie die Art des Besatzes des Bohrlochs, die Möglichkeit einer Funkenbildung beim Schuss und Weiteres von erheblicher Bedeutung.

¹⁾ *Emploi des Explosives dans les mines de Houille de Belgique, statistique comparat. p. V. Watteyne und L. Denoel, 1899 und 1900.*

²⁾ *Priv. Mittheilung von Professor Heise.*

³⁾ *Vergl. Hess, Mittheilungen des techn. Militär-Comités, Glückauf, No. 13, 1900; Bichel, Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe, Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen, 1902. Photographie im Dienste der Sprengtechnik, Oester. Zeitschr. f. Berg- u. Hütten-Wesen, 44, 4 [1896].*

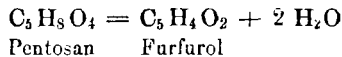
In meinen heutigen Ausführungen konnte ich dies Gebiet nur streifen. Hier ist noch mancher schöne Erfolg zu erwarten und reicher Segen in der Sicherung der schweren Arbeit, der wir die Förderung der im Erdinnern in Form von Kohle aufgesammelten Energie verdanken.

46. A. Mütter: und B. Tollens. Ueber die Producte der Hydrolyse von Seetang (Fucus), Laminaria und Carrageen-Moos¹⁾.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

Die Veranlassung zu dieser Arbeit war ausser dem Wunsch der näheren Erforschung der Eigenschaften der Fucose, welche von Günther und Tollens²⁾ vor längerer Zeit aus Seetang, sowie von Widtsoe und Tollens aus Traganth hergestellt worden ist, und welche als Hydrolyisationsproduct anderer Seegewächse ebenfalls entstehen konnte, besonders auch das Bestreben, über die Ursachen der Entstehung der Fucosols, welches bekanntlich nach den fast gleichzeitig erschienenen Mittheilungen von Bieler und Tollens⁴⁾, Maquenne⁵⁾, sowie Oliveri und Peratoner⁶⁾ ein Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol ist, näheren Aufschluss zu gewinnen.

Das Methylfurfurol entsteht bekanntlich aus dem Fucosan des Seetangs, d. h. der Muttersubstanz der Fucose; aber der Stoff, welcher das Furfurol liefert, war unbekannt, obgleich es als sehr wahrscheinlich betrachtet werden konnte, dass der Seetang neben dem Fucosan, also einem Methyl-Pentosan, auch ein Pentosan enthält, welches beim Destilliren mit Säuren nach der Gleichung



zerfällt.

¹⁾ Aus der Göttinger Dissertation von Dr. A. Mütter 1903, s. a. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zucker-Ind.

²⁾ Diese Berichte 23, 1753 u. 2585 [1890], Ann. d. Chem. 271, 86.

³⁾ Diese Berichte 33, 132 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 22, 3062 [1889], Ann. d. Chem. 253, 111.

⁵⁾ Compt. rend. 109, 571, 603. ⁶⁾ Gazz. chim. ital. 19, 663.