

Zeitschrift: Protar
Herausgeber: Schweizerische Luftschutz-Offiziersgesellschaft; Schweizerische Gesellschaft der Offiziere des Territorialdienstes
Band: 9 (1943)
Heft: 10

Artikel: Die Energievergrößerung von Sprengstoffen durch Aluminiumzusatz : ein Problem der Gegenwart und Zukunft. Teil 1
Autor: Stettbacher, Alfred
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-362969>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 18.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Vi invitiamo perciò cordialmente ad entrare subito nelle sezioni dell'ASUPA che stanno costituendosi.

Saluti camerateschi.

Per i promotori:

<i>I. Ten. Böhringer, Basilea</i>	<i>Maggiore König, Bienna</i>
<i>Cap. Diethelm, Wabern</i>	<i>Cap. Leuba, Losanna</i>
<i>Cap. Eichenberger, Zurigo</i>	<i>Cap. Lüthi, Burgdorf</i>
<i>Cap. v. Fels, San Gallo</i>	<i>Maggiore Notz, Ginevra</i>
<i>Cap. Janner, Locarno</i>	<i>Maggiore Schwegler, Lucerna.</i>

La costituzione dell'Associazione svizzera degli ufficiali di protezione antiaerea.

I promotori di questo costituendo sodalizio sanno che l'intenzione di riunire gli ufficiali di PA di tutta la Svizzera in un'associazione potrà trovare qua e là degli scettici. Essi sanno che in Svizzera non mancano associazioni delle quali la ragione di esistere è discutibile, perciò ritengono necessario fissare alcuni punti direttivi per l'attività morale ed organizzativa dell'ASUPA.

- 1° L'ASUPA intende collaborare con le autorità di PA, federali e cantonali, nonché con l'Associazione svizzera per la difesa aerea passiva.
 - 2° Sarà data particolare cura alla continuazione dell'istruzione degli ufficiali nelle sezioni, mediante conferenze, corsi, fornitura di opere, ecc.
 - 3° E' prevista quale organo sociale obbligatorio la rivista *Protar*.
 - 4° Il lavoro amministrativo nell'ASUPA e nelle sezioni deve esser ridotto al minimo: in particolare deve essere escluso fin da principio qualsiasi spirito di consorteria.
 - 5° Le tasse devono esser basse in modo che ogni ufficiale di PA possa far parte dell'ASUPA. La tassa annuale non supererà, compreso l'abbonamento alla *Protar*, l'attuale costo dell'abbonamento individuale a questa rivista.
- P. B.

Die Energievergrößerung von Sprengstoffen durch Aluminiumzusatz - Ein Problem der Gegenwart und Zukunft

Von Dr. Alfred Steffbacher, Zürich

I. Teil

Einleitende Vorbetrachtung.

Das Geheimnis der deutschen Untersee-Sprengstoffe, das in der diesjährigen Protar Nummer 2, S. 33—45, erstmals enthüllt worden ist, hat die Bedeutung des Aluminium-Metalls als Explosionsdruckverlängerer nach der erfolgreichen Sprengung zweier deutscher Talsperren durch englische Flieger erneut ins militärische Blickfeld gerückt. Man fragte sich damals, ob zu diesem Sonderzwecke — über die bloss brisanten deutschen Zusammensetzungen hinaus — nicht hochbrisantere Sprengstoffe mit grösserem Aluminiumzusatz angewandt worden wären, zumal ja britischerseits oft von «Dynamit» als Bombenladung die Rede ist und die Italiener seinerzeit offiziell erklärten, sie verwendeten neben dem knapper werdenden Trinitrotoluol das autarkische Pentrit.*)

Eine kurze Ueberlegung zeigt, dass die zwei genannten Hochbrisanz-Sprengstoffe: *Sprenggelatine* und *Pentrit* zufolge ihres höhern Sauerstoffgehalts bei der Detonation annähernd die doppelte Aluminiummenge umzusetzen vermögen im Vergleich zu den deutschen Minen- und Torpedokopf-

ladungen mit 16 % Aluminium. Der entstehende Energiezuwachs ist also nicht nur absolut, sondern auch relativ — im Verhältnis zum kleineren Sprengstoffanteil — grösser. Die stärkste Zunahme indessen ergeben die an sich seltenen *Sprengstoffe* mit *Sauerstoffüberschuss*, wie etwa das *Erythrit-tetranitrat*, das zuerst von den Russen benutzt worden sein soll.

Derartige, insbesondere mit Perchlorat kombinierte Leichtmetall-Sprengstoffe müssten zufolge ihrer bequem regulierbaren Abbrandgeschwindigkeit auch als *Raketentreibstoff* hervorragend geeignet sein (vgl. die kürzlich erfolgte Versenkung des italienischen Schlachtschiffes «Roma» durch eine — wie heisst es — vom Flugzeug aus gelenkte deutsche Raketenbombe).

Die folgende kurze *Zusammenstellung* aus der detaillierten Schlusstabelle soll übersichtlich zeigen, um was es sich mit dem Aluminiumzusatz bei den stärksten Sprengstoffen im Vergleich zum militärischen Universalsprengstoff Trinitrotoluol handelt.

Da in Bomben, wie auch im Bohrloch stets die räumlich unterzubringende Sprengstoffmenge als Mass der Zerstörungsenergie entscheidet, stellen die genannten *Aluminiumgemenge* die stärksten,

*) Vom Verfasser in den wichtigsten Staaten patentiert.

		Höchste Ladedichte	Detonationswärme, bezogen auf die Lademenge im Raum 1 Liter			
			1 Kilo kcal/kg	kcal/l		
Dynamit (Sprenggelatine)		1,61	1612	2596		
Pentrit 75/4,2/20,8		1,64	1598	2620		
Erythritetranitrat		1,7	1468	2496		
Trinitrotoluol (Trotyl)		1,62	950	1540		
Maximalenergie mit Aluminium-Zusatz:			Zunahme in Prozent		Zunahme in Prozent	
Dynamit	68,7 + 31,3 %	1,92	2288	142	4393	169
Pentrit	70,0 + 30,0 %	1,96	2211	139	4334	166
Erythritetranitrat	67,8 + 32,2 %	1,99	2350	160	4676	187
Trinitrotoluol	81,8 + 18,2 %	1,78	1472	155	2620	170

konzentriertesten Sprengstoffe überhaupt dar — eine Tatsache, die nicht nur auf Grund thermochemischer Daten errechnet, sondern auch experimentell im Bleiblock und Unterwasserversuch bestätigt wird (die sogenannten «fünffachen» Propagandaladungen überlassen wir billigerweise jenen Zeitungsagenturen, die einer gutgläubigen Leserschaft gegenüber Reklame zu machen verpflichtet sind!). Es ist erstaunlich, dass auf diesem verheissungsvollen Gebiete bis heute, im fünften Kriegsjahre, nicht mehr geleistet und bekannt geworden ist, und dass anscheinend noch niemand daran gedacht hat, für die beängstigende Aluminiumproduktion nach dem Kriege eine Absatzmöglichkeit in dieser geeigneten Richtung zu finden. Wir denken da vor allem an Sprengstoffe für Unterwasserarbeiten, an Neukombinationen, die das Aluminium, statt in der leicht oxydierbaren Staubform, in der gröbern, jedoch lagerbeständigeren und gleichzeitig billiger herstellbaren Abart des «Alugrits» enthalten.

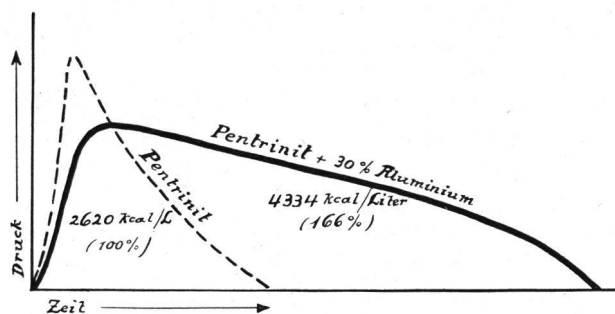


Abb. 1.

Schematische Darstellung der Druckentwicklung bei der Detonation von Pentrit, für sich allein und mit Zusatz von 30 % Aluminiumgries.

Die Druckverlängerung durch das verbrennende Aluminium erfolgt erst in der sekundären «Abkühlungs»-Periode der Detonation; infolge der Verdünnung mit 30 % Leichtmetall «kulminiert» der Druck hier tiefer als beim Pentrit allein.

Zum Verständnis der folgenden Sprengstoffstudie mit ihren chemischen und thermischen Berechnungen ist es unerlässlich, die dem Aluminium als Grundlage dienenden Hochbrisanzstoffe Dynamit und Pentrit zu kennen. Eine solche Kenntnis dürfte umso erwünschter sein, als das Dynamit literarisch von jeher vernachlässigt und von den zahlreichen Forschungsergebnissen der letzten Jahrzehnte wenig berührt worden war. Dasselbe gilt von den entscheidenden Kennzahlen

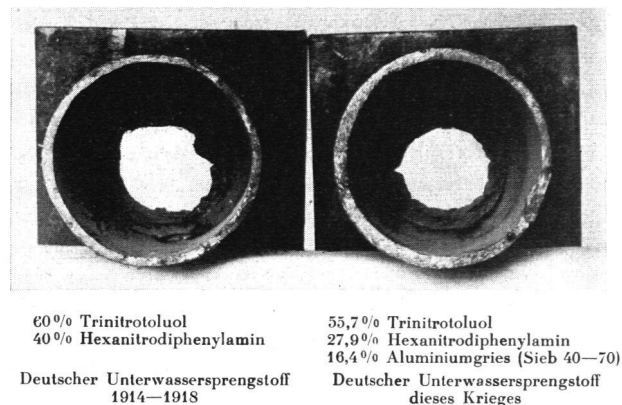


Abb. 2.

Detonation von 44-g-Ladungen in Eisentiegeln über 6-mm-Eisenplatten, aufgeschweisst auf einen Eisenzylinder 80 × 88 und 100 mm Höhe.

Hier tritt die Druckverlängerung durch den Aluminiumzusatz sehr deutlich in der Stauchung, in einer Verbreiterung der ringförmigen Zylinderstandfläche (rechts) hervor, während umgekehrt (links) die metallfreie Ladung mit etwas grösserer Brisanz ein nur wenig weiteres Loch durch die Eisenplatte schlug.

der Höchstladedichten, den Detonationswärmen und Detonationstemperaturen sowie den spezifischen Drucken, die hier zum ersten Male neu berechnet und in einer Schlusstabelle zusammengestellt werden. Manch Vorurteil und manch irrige Ansicht, die sich mangels genauer, vergleichbarer Angaben bis jetzt erhalten konnten, werden verschwinden und klaren Vorstellungen Platz machen.

1. Das heutige Dynamit.

Nach dem Kieselgurdynamit aus dem Jahre 1867 entdeckte Nobel 1875 das eigentliche Dynamit, die Sprenggelatine, ein nach Dichte und Energieinhalt heute noch unübertroffener Sprengstoff, wenn man von den übrigen, weniger glänzenden Eigenschaften, insbesondere des «Alterns» mit dem unerfreulichen Detonationsrückgang absieht. Mit dieser neuen, oxydativ ideal zerfallenden Kombination war Nobel zu einer völlig vergasbaren Zusammensetzung, zum 100%igen Dynamit gelangt, in dem sich die Eigenschaften zweier längst bekannter Sprengstoffe praktisch nicht nur in der denkbar besten Art vereinigten, sondern auch noch summierten. Diese eigenartig gequollene, elastische «Gelatine», in Schweden heute noch Sprenggummi genannt, war nichts anderes als eine kolloidale Auflösung von Collodiumwolle — einer besonders

hergestellten und löslichen Art von Schiessbaumwolle — in dickflüssigem Nitroglycerin oder Sprengöl. Dass bereits 7—8 % dieser löslichen Schiesswolle genügte, einen Sprengölanteil von 93—92 %, also die zwölfwache Flüssigkeitsmenge, gallertig zu binden, zu gelatinieren, erschien lange Zeit unerklärlich, bis es *Staudinger* innerhalb der beiden letzten Jahrzehnte bahnbrechend gelang, dieses merkwürdige Lösungsverhalten überraschend einfach zu deuten.

Das binäre System *Nitroglycerin-Collodiumwolle* als die Grundlage aller Dynamite und einer unübersehbaren Zahl verwandter gelatinierter Sprengstoffe, hat bis jetzt nicht die Aufmerksamkeit gefunden, die ihm nach dem Stande der Forschung wie auch seiner explosivtechnischen Bedeutung zukommt. Ist doch die Sprenggelatine, ein in der ganzen Welt fortwährend benutzter Standardsprengstoff, heute kaum besser gekennzeichnet als vor 50 Jahren. So wird deren Dichte stets zu hoch angegeben. Auch hat bis jetzt niemand die Neugierde gehabt, die Detonationswärmen bei Verwendung von «Gelatinierwolle» wechselnden Stickstoffgehalts zu berechnen. Wo finden sich Angaben über den «Polymerisationsgrad» von Nitrocellulosen, die Nitroglycerin am besten gelatinieren? Und ist in der ganzen Literatur überhaupt eine Vorschrift bekannt zur Herstellung hochviscoser Collodiumwolle für Sprengzwecke?

Nitrocellulose für Sprengzwecke. Gelatinierwolle.

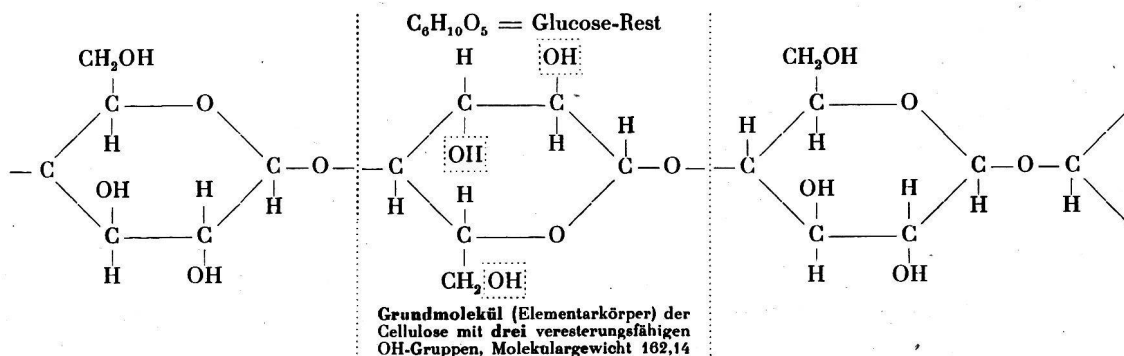
Unter dem Allgemeinbegriff «Nitrocellulosen» versteht man Salpetersäure-Ester der Cellulose, jenes pflanzlichen Zellstoffs, der — naturgewachsen — am reinsten in der *Baumwolle*, dann in andern Fasern und nicht zuletzt auch im Holz, vor allem der Fichte, vorkommt. Die natürliche, native Cellulose in der *Baumwolle* z. B. besteht aus einer grossen Zahl gleichförmiger, sehr feiner, parallel angeordneter Fibrillen, die fest miteinander verbunden sind. Die feinsten, übermikroskopisch sichtbar gemachten Fibrillen, die Grundfibrillen, haben Dicken bis herab zu $0,01 \mu\mu$ ($1 \mu\mu$ oder $m\mu = \frac{1}{1.000.000}$ mm) und werden auch als «Micellen» bezeichnet. Die in den Fibrillen oder Micellen enthaltenen «Elementarfäden» bestehen aus dem eigentlichen, nicht mehr weiter aufteilbaren *Cellulose-Fadenmolekül*, dessen chemische Konstitution und Gruppierung man sich wie folgt vorzustellen hat:

Natürliche, noch unveränderte Baumwollcellulose, die durch chemische Reinigung nicht abgebaut, nicht *depolymerisiert* ist, hat einen *Polymerisationsgrad* von über 3000, d. h. es sind wenigstens 3000 Glucosereste durch Hauptvalenzen fortlaufend nebeneinander zu einem *Fadenmolekül* mit dem Molekulargewicht $3000 \cdot 162,14 =$ rund $490'000$ vereinigt. Dieses Riesen- oder *Makro-Molekül* ist gleichzeitig ein «Linear-Kolloid», dessen Kettenlänge mit 3μ ($1 \mu = \frac{1}{1000}$ mm) bereits in das lichtmikroskopisch sichtbare Gebiet reichte, wenn sein Faden nicht so ungeheuer dünn, d. h. im Durchmesser 3000mal kleiner, also bloss etwa $10 \text{ \AA}$ ($= \frac{1}{1.000.000}$ mm; $1 \text{ \AA} = \frac{1}{10.000.000}$ mm) dick wäre. Die Dimensionen des *Glucose-Elementarkörpers* wurden kürzlich aus röntgenologischen Untersuchungen zu $8,35 \cdot 10,3 \cdot 7,9 \text{ \AA}$ berechnet, was einem Durchmesser des Fadenmoleküls von $10,3 \text{ \AA}$ an der dicksten Stelle entspricht.

Die natürliche Cellulose setzt sich wahrscheinlich aus Makromolekülen einheitlicher Länge zusammen; durch Altern, Luftsauerstoff und vor allem chemische Behandlung (Bäuchen, Bleichen) tritt Abbau, *Depolymerisation* in niedermolekulare Cellulosen von geringerer Fadenlänge und Viskosität ein. Der höchste Polymerisationsgrad*) — das längste Fadenmolekül — scheint mit Fichten-Sulfit-Cellulosenitrat bis zu 3200 erreicht worden zu sein; als mittlerer Polymerisationsgrad werden 1200 und als niedrigster 30 angegeben. Bei der technischen Nitrierung mit Salpeter-Schwefel-

*) Im Gegensatz zu diesen (seit über ein Jahrzehnt allgemein anerkannten) *viscosimetrischen Molekulargrössen-Bestimmungen* stehen die jüngsthin veröffentlichten, aufsehererregenden Zahlen *Svedbergs*, der durch Kombination von Ultrazentrifugalsedimentation und Diffusion einerseits und von Messungen der Strömungsdoppelbrechung andererseits übereinstimmend *Cellulose-Molekulargewichtswerte* erhielt, die durchwegs fünf- bis sechsmal höher als die bis jetzt gültig betrachteten sind. So erreichte *ungebleichte Baumwolle* ein Molekulargewicht von 2550000, entsprechend einem *Polymerisationsgrad* von 15700, *gebleichte Baumwolle* 7200000 ($P = 4400$), *Holzzellstoff* 850000 ($P = 5200$). — Die Messungen *Svedbergs* lassen ferner erkennen, dass die Fadenmoleküle stark abgebauter Cellulose ziemlich *geradlinig*, bei steigendem Molekulargewicht und zunehmender Länge aber mehr und mehr *gekrümmt* sind, ohne jedoch — wie man erwarten könnte — knäuelig zu werden.

Mit solch ausserordentlich gestreckten Stabmolekülen, die bis zu 15000mal länger als dick sind, lassen sich die Verdickungserscheinungen gelatinierenden Nitroglycerins durch bloss 6—7 % Collodiumwolle noch besser erklären als bis anhin. (*Cellulose-Chemie*, Bd. 21, S. 57, 1943.)



säuregemisch tritt unvermeidlich Depolymerisation — Aufspaltung des Molekülfadens in kleinere Stücke — ein; während bei der Nitrierung mit Phosphorsäure (oder P_2O_5)-Salpetersäure dagegen nur Nitrate von gleichem oder meist höherem Polymerisationsgrad erhalten werden, als der angewandten Cellulose entspricht.

Eine zu Gelatinierzwecken brauchbare Nitrocellulose muss vor allem *löslich* sein. Die Löslichkeitsbestimmung wird am besten mit *Aether-Alkohol*-Gemischen im Volumenverhältnis 4 : 3 oder auch von 2 : 1 ausgeführt. Eine nicht fast völlig lösliche Collodiumwolle ist zur Dynamitbereitung ungeeignet. Mit der Löslichkeit allein ist es aber noch nicht getan: Die Collodiumwolle sollte gleichzeitig möglichst *hochpolymer* sein, um für eine gegebene Konzentration möglichst verdickende, zähe, hochviscose Gelatinen mit Nitroglycerin zu liefern. Die Fabrikationsgeschichte zeigt, dass es sehr schwierig ist, eine «Gelatinierwolle» mit ausgeprägt beiden Eigenschaften herzustellen, gelingt es doch Betrieben mit langjähriger Erfahrung nur ausnahmsweise, dieselbe Gelatinierwolle mit derselben Ausgiebigkeit zu erhalten. Der Konsument wird daher jede Lieferung anhand der Gelatinierprobe auf ihre praktische Eignung prüfen, sucht man doch stets mit möglichst wenig Collodiumwolle auszukommen, einmal wegen des hohen Preises, dann aber auch, um die Sauerstoffbilanz nicht über den Idealpunkt Null hinaus mit überschüssigem Kohlenstoff-Wasserstoff zu verschlechtern.

Schon frühzeitig gewährte man, dass zwischen dem *Stickstoffgehalt* und der *Löslichkeit* der Nitrocellulosen eine Beziehung bestand; nach den späteren Untersuchungen von *Lunge* und *Bebie* sind die über 99 % löslichen Collodiumwollen an eine Stickstoff-«Breite» von 10,9—12,3 % gebunden, während die darüber und darunter liegenden Veresterungsgrade in der Löslichkeit rasch abfallen. Die Nitrierstufe und damit der N-Gehalt hängt zur Hauptsache von der Mischsäurekonzentration, oder genauer, vom *Wasseranteil* ab, der den Veresterungsprozess recht eigentlich steuert. Zur Darstellung von Collodiumwolle mit 11,7—12,3 % N ist ein Wassergehalt von 16,0 % am geeignetsten. Um gleichzeitig die erforderliche *hohe Viscosität* in Gestalt einer wenig abgebauten Nitratcellulose zu erhalten, wird chemisch nur wenig vorbehandelte, ungebleichte, grau bis gelb gefärbte Cellulose als Ausgangsprodukt verwendet. Wie weit dieser Abbau schon vor der Nitrierung gehen kann und welche schlechte Gelatinierwollen dann aus solchen Cellulosen hervorgehen, zeige die folgende Zusammenstellung, in der die Molekulargewichte sowohl nach der osmotischen als auch der viscosimetrischen Methode in guter Uebereinstimmung festgestellt wurden:

	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad
Baumwoll-Linters, schwach gebleicht .	427000	2640
„ „ stärker gebleicht .	184000	1140
„ „ stark gebleicht . .	79000	490
Viscose-Seide	52000	320

Trotz all dieser Kenntnis aber ist die laboratoriumsmässige Herstellung einer guten Gelatinierwolle ein Zufall, und soweit mir bekannt, ist dies Kunststück in der Fachliteratur auch noch nirgends beschrieben worden. Ebensowenig bin ich auf Angaben über den Polymerisationsgrad nitroglycerin-gelatinierender Nitrocellulosen gestossen, obschon gerade hier die Kenntnis eingrenzender Zahlenwerte der Praxis besonders willkommen wäre.

Die Zustände bei der Lösung von Collodiumwolle.

Unter der Einwirkung eines Lösungsmittels auf den Fibrillenverband der Nitrocellulosefaser erfolgt zunächst eine *Quellung*, indem die kleinen, beweglichen Flüssigkeitsmoleküle in die Hohlräume und Spalten eindringen und so das ganze Kapillarsystem der Micellen erfüllen. Es bildet sich ein «Gel», worin die einzelnen Makromolekülfäden nur wenig beweglich und höchstens um ihre Längsachse drehbar sind. Bei weiterer Zugabe von Lösungsmittel entsteht aus dem Gel eine «Gel-Lösung», in der die kolloidlangen Fadenmoleküle zwar gelöst sind, sich aber in der Bewegung noch gegenseitig «behindern». Die von *Staudinger* in seiner Lehre von den «Hochpolymeren» vertretene Ansicht, dass es sich bei den Cellulosenitratlösungen «dreht», hat sich heute erfolgreich durchgesetzt. Auch in konzentrierten, über 10 %-igen Lösungen treten keine Associate (Bündel) von Hauptvalenzketten auf; vielmehr handelt es sich um ideale Lösungen, in denen die Moleküle des Lösungsmittels gleichmässig zwischen den Makromolekülen verteilt sind. Den unwiderleglichen Beweis für die kolloidale Beschaffenheit der Fadenmoleküle bildet die Tatsache, dass die Cellulosenitrate aus acetonischen Lösungen durch die feinstporigen *Cella-Membran-Filter* (Ultrafilter nach *Zsigmondy* mit Porenweiten bis zu $10 \mu\mu$) restlos zurückgehalten werden.

Durch weitere Verdünnung der Gel-Lösung tritt schliesslich der Zustand der «Sol»-Lösung, der vollständigen Solvatisation ein, ausgezeichnet durch die *freie Beweglichkeit* der bis 3000mal länger als dicken Fadenmoleküle. Welche Gestalt dabei diese Linearkolloide annehmen, ob sie die Flüssigkeit in Gestalt gerader, langgestreckter Dünnstäbchen (*Staudinger*) oder wollartig gekräuselter Fäden (*Kuhn*) erfüllen, bleibt vorläufig unbestimmt; indessen scheint mir, dass die Lösungsverhältnisse mit der Annahme geradliniger Kettenmoleküle genügend erklärt werden können. Das *Staudingersche Viscositätsgesetz*, wonach die Zäh- oder Dickflüssigkeit mit dem Quadrat der Fadenlänge zunimmt, gilt naheliegenderweise nur für reine, genügend verdünnte, unbehinderte Lösungen. Gleichzeitig übt die Temperatur einen starken Einfluss aus, indem nach den Untersuchungen von *Berl* und *Umstätter* die Zähigkeit der Nitrocelluloselösungen zwischen 20 und 48° mit dem Quadrat der Wärmegrade zunimmt. —

Nach französischen Untersuchungen wird ein Teil des Lösungsmittels unter geringer *Wärmebildung* von den Makromolekülen *adsorbiert*; bei Anwendung von Aceton wurden rund 80 cal Adsorptionswärme je Gramm Lösemittel gemessen. *Calvet*¹⁾ nimmt dabei eine monomolekulare Anlagerungsschicht von Aceton um den Glucosering an und findet, dass die NO₂-Gruppe die Bindungsenergie im Glucosankettenverband vermindere und so das In-Lösung-Gehen der Nitrocellulose erleichtere.

Die Viscosität der Cellulosenitrat-Lösungen in ein und demselben Lösungsmittel ist ausserordentlich verschieden, je nachdem es sich um *hoch-, mittel- oder niedrig-viscose* Collodiumwollen handelt, entsprechend der Staudinger'schen Klassifizierung der Nitrocellulosen in *Eukolloide* (Polymerisationsgrad 3000—500), *Mesokolloide* (500—50 wie bei Kunstseide, Cellophan) und *Hemikolloide* (50—10). So liefert die *Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G.*, Berlin, eine *höchstviscose Collodiumwolle*, die in 2,5%iger Lösung ebenso zäh ist wie eine 33 %ige Lösung der niedrigst fabrizierten Stufe. Hochpolymere Nitrocellulosen liefern schon in 1 %iger Lösung bis zu 1000mal grössere Viscositäten, als sie das Lösungsmittel für sich besitzt. Die niedrigsten Viscositäten ergeben die Lösungen in *Aceton*; weit höhere Werte erreicht die Zähflüssigkeit in dem viel schwereren und dickflüssigeren *Nitroglycerin*. Hochviscose (hochpolymere) Nitrocellulosen lassen sich übrigens nur in geringer Konzentration lösen; zufolge ihres Verdickungsvermögens gelatinieren sie Nitroglycerin — wie gewünscht — schon in kleinen Anteilen, sind umgekehrt aber zur Herstellung von Filmhäuten (Ueberzugslacken) nicht geeignet, weil sie nach Verdunsten des Lösemittels zu wenig Rückstand hinterlassen. Zu Auftragszwecken verwendet man daher möglichst tief abgebaute, niedrigviscose Nitrocellulosen in entsprechend höherer Konzentration, wie sie in der bereits angeführten 33%igen Lösung der WASAG enthalten sind.

Schliesslich noch ein Wort über das «Altern» der Nitrocellulose, jener Erscheinung, die in einem langsam fortschreitenden Abbau, einer Kürzung des ursprünglich hochpolymeren Makromoleküls beim Lagern besteht und einen dementsprechenden *Viscositätsrückgang* zur Folge hat. Die Längenabnahme der Glucosanketten würde schon im Baumwollhaar nach dem Auswachsen der Pflanze erfolgen, und noch mehr wäre dies bei den chemisch behandelten und später nitrierten Fasern der Fall. Als ein irreversibler Vorgang kann der Depolymerisationsprozess nicht aufgehalten, wohl aber durch Anti-Oxydantien verzögert werden. Jahrelang aufbewahrte Gelatinierwolle wird deshalb etwas «zurückgehen» und Nitroglycerin z. B., statt wie anfänglich mit 7, jetzt erst mit 7,5 oder mehr Prozent durchgelatinieren. — Das Altern

¹⁾ Sur la constitution des gels de nitrocellulose à l'acétone, Annales de la Faculté des Sciences de Marseille, série II, XVI, fasc. I, 1942.

kann übrigens auf ganz neuem, mechanischem Wege, nämlich mit hochfrequentem *Ultraschall* bewirkt werden. Die von den Kurzwellen emittierte Energie geht von dem rascher schwingenden Lösungsmittel (Aceton) auf den trägen Fadenmolekül-Filz über und zerreibt so die Makromoleküle, merkwürdigerweise jedoch nur bis zu einem *mittleren Polymerisationsgrad*. Mit rein mechanischen Mitteln kommt es hier zu einer «echt chemischen» Trennung der Hauptvalenzen, allerdings ohne die Micellen in die Elementarfäden aufzulösen.²⁾

Aehnliche Effekte im Abbau von Riesenmolekülen werden in der *Schwingmühle* durch die Stosskraft von Kugeln erhalten. Die starke chemische Wirkung der Schwingmahlung kommt besonders in der Viscositätsverminderung zum Ausdruck; so konnte Cellulose nach 20stündiger Mahldauer bis auf den Polymerisationsgrad $P = 44$ abgebaut werden, welche Zahl allerdings die unterste Grenze, den Endzustand «schwingkolloidaler Teilchenzerkleinerung» darstellt.³⁾

Wie die vorstehenden Ausführungen zeigen, ist der Sprengtechniker heute ohne weiteres in der Lage, nicht nur die Gelatinierfähigkeit einer Collodiumwolle eindeutig zu kennzeichnen, sondern auch den ganzen Lösungsvorgang bis zur Versteifung und fertigen «Gummierung» des Nitroglycerins wissend zu verfolgen. Weniger überzeugend dagegen ist nach derselben Theorie die Deutung der Cellulosenitrat-Löslichkeiten in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt; die Erklärung wird erschwert durch die Tatsache, dass eine Collodiumwolle durch Behandlung mit wasserentziehendem Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisch — ohne die Nitrierstufe zu ändern — unlöslich wird. Umgekehrt aus dem Umstand, dass die lösliche Collodiumwolle nur mit mittelmässiger Mischsäure von rund 16 % Wassergehalt erhalten wird, wurde auf eine «Hydratisierung» des Glucoserests geschlossen und die Anlagerung eines Moleküls Wasser an jeden vierten Glucosering angenommen.⁴⁾ Wenn diese im Auftrag von *O. Poppenberg* durchgeführten Versuche *Kassaroffs* bestätigt würden, wäre die Löslichkeit der Collodiumwolle sehr einfach auf eine teilweise Hydratisierung (mit entsprechender Erhöhung des Molekulargewichts!) in der langen Glucosankette zurückzuführen.

Nach neueren Ansichten würde der *Löslichkeitsunterschied zwischen Schiesswolle und Collodiumwolle* auch ohne Wassereinlagerung erklärt werden können. Ausschlaggebend wäre die Verteilung und der Ersatz von Hydroxylen durch Nitrogruppen, wobei gleichzeitig zwei Effekte auseinander gehalten werden müssten:⁵⁾

²⁾ *G. Schmid*, Neues über die Anwendung von Ultraschall, Z. f. angew. Chemie, 1943, S. 67—71.

³⁾ *E. Steurer*: Schwingmahlung von hochmolekularen Stoffen, Die chem. Fabrik, 1943, S. 1—3.

⁴⁾ Zur Kenntnis der Nitrocellulose, Z. f. Schiess- u. Sprw., 1940, S. 25, 49, 74, 97.

⁵⁾ Nach Prof. Dr. R. Signer, Bern.

Elementar-Cellulose	Teilweise nitrierte Cellulose	Theoretisch völlig nitrierte Cellulose
$C_6H_7O_2(OH)_3$ $= C_6H_{10}O_5$	$C_6H_7O_2(OH)_n(ONO_2)_{3-n}$ Elementarkörper mit	$C_6H_7O_2(ONO_2)_3$ $C_6H_7N_3O_{11}$ (14,143 %N)
162,14	niedrigstem Molekulargewicht	297,14

1. Bei teilweise nitrierten Glucosanketten, bei denen das n zwischen 0 und 3 liegt, sind die Moleküle wegen der statistischen (wahllos über den langen Faden verteilten) Nitrierung unregelmässig gebaut. Die Moleküle können sich nicht so dicht zu Kristallgittern zusammenlagern wie die der nicht nitrierten oder die der vollständig nitrierten Cellulose. Es gibt also Lockerstellen im Gitter bei den Produkten mit mittlerem N-Gehalt, und diese erleichtern — wie auch der vorerwähnte Calvet annimmt — die Auflösung. Nähert man sich der vollständigen Nitrierung, so nehmen diese Lockerstellen ab, und man kommt zu den geringen Löslichkeiten der Schiesswolle (vgl. Abb. 3).

2. Der zweite, kaum weniger wichtige Effekt ist bedingt durch die verschiedenen *Lösungsaffinitäten* des Lösungsmoleküls zu den Hydroxyl- und den Nitrogruppen. Bei zunehmender Nitrierung ist also auch eine Veränderung der Lösungskraft eines bestimmten Lösungsmittels für das Cellulosemolekül zu erwarten.

Nach diesen gemischt konstitutionellen und kolloidchemischen Darlegungen gehen wir jetzt zur *stöchiometrischen* und *thermochemischen* Behandlung der Cellulosenitrate über, um die Grundlagen für die *Berechnungsgleichungen* zu schaffen.

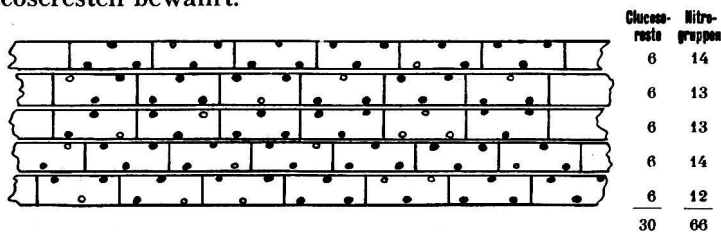
Die Salpetersäure-Veresterung erfolgt «statistisch», d. h. regellos längs des ganzen Molekülfadens, wobei unveränderte OH-Gruppen da und dort stehen bleiben und sich stellenweise ansammeln können. Abb. 3 veranschaulicht schematisch eine derartige Verteilung der Nitrogruppen (schwarze Ringpunkte) und der OH-Gruppen (Hellringe).

Auf insgesamt 30 Glucoseringen befinden sich demnach 66 Nitrogruppen und $30 \cdot 3 = 66 = 24$ unveränderte OH-Gruppen, was einer Formel $C_{180}H_{210}(OH)_{24}(ONO_2)_{66}$ mit 7834,20 Molekulargewicht und 11,80 % Stickstoffgehalt entspricht. Will man solche Formeln auf die einfache Basis der Elementarglucose reduzieren, erhält man für die Gruppen-Indices n und $3 - n$ unvermeidlicher-

weise gebrochene Zahlen, für die obige Formel (dividiert durch 60):

$C_6H_7(OH)_{0,5}(ONO_2)_{2,2}$ Collodiumwolle mit 11,80 % N

Für die Aufstellung stöchiometrischer Verbrennungsgleichungen und sonstiger Berechnungen hat sich die alte Darstellung der *Pyroxyline* (um diesen frühern trefflichen Sammelnamen für Cellulosenitrate erneut zu gebrauchen) mit vier Glucoseresten bewährt.



Molekulargewicht eines „Micellen“-stückes aus 30 Glucose-Resten:

$$C_{180}H_{210}O_{90}(OH)_{24}(ONO_2)_{66} = 7834,20 = \frac{14,008 \cdot 66 \cdot 100}{7834,2} = 11,80 \% N$$

Abb. 3.

Statistische Verteilung der Nitrogruppen (schwarze Punkte!) auf sechsmal 5 Glucoseringen in Gestalt einer gebrochenen Micelle oder Fibrille, bestehend auf fünf parallel laufenden Fadenmolekülstücken.

Für die Berechnung des *Stickstoffgehaltes* sowie des fehlenden Sauerstoffes zur restlosen Verbrennung geht man am besten von einem Molekülverband mit ganzzahligen Atomen aus, z. B. für das Gemenge aus 1 Mol Deca-Nitrocellulose und 6 Mol Ennea-Nitrocellulose von



oder noch besser — als Bruttoformel dargestellt — von $C_{168}H_{216}N_{64}O_{208}$ Molekulargewicht 7419,92.

Die *Sauerstoffbilanz* errechnet sich dann für dieses Gemenge wie folgt:

168 C benötigen 336, 216 H 108 = zusammen 444 Atome O; 268 Atome O sind im Molekül bereits vorhanden, fehlen also $444 - 268 = 176$ Atome O. Zur vollständigen Verbrennung dieses Gelatinierungsgemenges fehlen demnach

$$\frac{176 \cdot 16 \cdot 100}{7419,92} = 37,952 \%$$

Sauerstoff oder als O-Bilanz: — 37,952 %.

Auf Grund der neuesten Atomgewichte haben wir die obigen Werte absichtlich auf drei Stellen genau berechnet, einmal um die Zusammenhänge klar hervortreten zu lassen, sodann um die Unter-

Uebersicht einiger Cellulose-Nitrate

auf Glucosegerüst von der Formel $C_{24}H_{28}O_8(OH)_{12}$, Molekulargewicht 648,56

		Molekular-Gewicht	N-Gehalt in Prozent	Sauerstoff-Bilanz in Prozent
Cellulose-Dodeca-nitrat	$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12}$	1188,56	14,143	— 24,231
„ -Endeca-nitrat	$C_{24}H_{28}O_8(OH)(ONO_2)_{11}$	1143,56	13,474	— 28,682
„ -Deca-nitrat	$C_{24}H_{28}O_8(OH)_2(ONO_2)_{10}$	1098,56	12,751	— 33,498
„ -Ennea-nitrat	$C_{24}H_{28}O_8(OH)_3(ONO_2)_9$	1053,56	11,966	— 38,726
„ -Octo-nitrat	$C_{24}H_{28}O_8(OH)_4(ONO_2)_8$	1008,56	11,111	— 44,420

Gelatinierungsgemenge aus

2 Mol Deca- + 2 Mol Ennea-nitrat	$C_{24}H_{28}O_8(OH)_{22/3}(ONO_2)_{91/3}$	1068,56	12,235	— 36,934
1 „ + 4 „	$C_{24}H_{28}O_8(OH)_{24/5}(ONO_2)_{91/5}$	1062,56	12,129	— 37,645
1 „ + 6 „	$C_{24}H_{28}O_8(OH)_{26/7}(ONO_2)_{91/7}$	1059,99	12,082	— 37,952

schiede bei den spätern thermochemischen Vergleichen scharf genug heraus zu bekommen, und nicht zuletzt auch, um dem Kaufmann, der die Collodiumwolle nur nach dem Preis beurteilt, und dem Praktiker, der seit Nobels Zeiten mechanisch drauflos gelatiniert, einige Richtlinien an die Hand zu geben.

Für jede sprengtechnische Verwendung der Pyroxyline, gleichgültig, ob löslich oder unlöslich, ist vor allem der Stickstoffgehalt massgebend. Wohl die meisten N-Bestimmungen werden im Nitrometer von Lunge durch Zersetzung der eingewogenen Probe zu NO und Messung des gebildeten Gasvolumens bestimmt. Die Genauigkeit erreicht 0,2, allerhöchstens 0,1 % N. Enger ist die Fehlergrenze nach der Methode von Devarda, wobei man jedoch die Oxydation (z. B. mit H₂O₂) wegen kleiner Verluste umgeht und direkt in alkalihydroxydischer Lösung zu Ammoniak reduziert. Durch Auffangen des Ammoniaks in ¼-n-Schwefelsäure und Rücktitration der nicht verbrauchten Säure mit ¼-n-Bariumhydroxydlösung rechnet man das erhaltene Ammoniak auf elementaren Stickstoff um, z. B.:

0,807 g Gelatinierwolle — 48 h über frisch gebranntem CaO oder konzentrierter Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet — lieferten so viel NH₃, dass 28,3 ccm n/4-Schwefelsäure neutralisiert wurden, was

$$\frac{28,3 \cdot 14,008 \cdot 100}{0,807 \cdot 4 \cdot 1000} = 12,28\% \text{ N}$$

entspricht. Parallelbestimmungen dazu ergaben 12,26 und 12,29 %, also nur wenige Hundertstels-Prozent Unterschied. Dasselbe gilt für Schiess- und Collodiumwollen, gleichfalls nach Devarda bestimmt zu 13,39 und 13,42 und zu 11,92 und 11,87 %. Doch ist auch hier, wie bei allen andern N-Bestimmungsmethoden, nicht bloss auf relativ — unter sich — stimmende Zahlen zu achten, sondern die Werte müssen möglichst absolut sein, was durch Kontrolldestillationen mit ähnlich unlöslichen organischen Estern, z. B. mit reinem, dipentaerythrit-hexanitrat-freiem Pentaerythrit-tetranitrat (17,723 % N) zu erreichen ist.

Einen kurzen orientierenden Beitrag über die Genauigkeit der einzelnen Stickstoffbestimmungsmethoden in Cellulosenitrat haben A. Schmid und F. Becker⁶⁾ geliefert.

Die Berechnung der Sauerstoff-Unterbilanzen chemisch definierter Nitrocellulosen und deren Gemenge ist bereits gezeigt worden. Diese Bestimmung versagt jedoch, sobald es sich um Gemische irgendwelchen Stickstoffgehalts handelt, für die keine Bruttoformel aufstellbar ist. Da aber die Sauerstoffmangelzahl für das ideale Gelatinierverhältnis mit Nitroglycerin unerlässlich ist, habe ich schon bei früherer Gelegenheit eine Linear-gleichung aufgestellt,⁷⁾ nach welcher die Sauerstoffbilanz für jeden N-Gehalt berechnet werden kann. Die Formel lautet — entsprechend den neueren Atom- und Molekulargewichten:

Sauerstoffbilanz:

$$- 0\% = \text{N}\% (- 6,6480) + 118,27748.$$

Als Probe angewandt auf ein Nitrocellulosegemisch von 1 Mol Deca- und 6 Mol Ennea-Nitrat zu 12,082 % N

$$- 0\% = 12,082 \cdot - 6,6480 + 118,27748 = 37,95,$$

welche Zahl mit der aus der Bruttoformel gewonnenen sehr gut übereinstimmt. — Dieser Weg der Nitroglyceringelatinen-Berechnung über die Sauerstoffbilanz ist entschieden einfacher, als die getrennt-prozentuelle Ermittlung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs aus dem Stickstoffgehalt nach den Formeln von Prettre.⁸⁾ Das Verfahren ist aber unentbehrlich für die Berechnung der Bildungswärmen aus den Verbrennungswärmen einer Nitrocellulose von bekanntem Stickstoffgehalt.

Um nun für eine chemisch allein durch den N-Gehalt definierte Gelatiniermisch-Collodiumwolle das ideale Mischungsverhältnis zu Nitroglycerin unter oxydativ restlosem Zerfall beider Komponenten zu erhalten, hat man einfach die kleinere Bilanzzahl des Nitroglycerins, multipliziert mit 100, durch die grössere der Nitrocellulose zu dividieren:

$$\begin{aligned} &\text{Nitroglycerin} + 3,523\% \text{ Sauerstoff} \\ &\text{Gelatinierwolle (12,082\% N)} - 37,952\% \quad » \\ &\frac{3,523 \cdot 100}{37,952} = 9,28 \text{ g Nitrocellulose auf 100 g Nitroglycerin, oder} \\ &\frac{100 \cdot 100}{109,28} = 91,51\% \text{ Nitroglycerin} + 8,49\% \text{ Gelatinierwolle.} \end{aligned}$$

(Schluss folgt.)

Bombenwurf

Aufgabe der Besatzung eines Bombenflugzeuges ist es, die Bomben derart fallen zu lassen, dass deren Flugbahn durch das Ziel geht.

Das ist eine sehr einfache Feststellung, die auf mathematischen Grundlagen beruht. Betrachten wir aber die verschiedenen Faktoren, von welchen die Flugbahn abhängig ist, so müssen wir er-

kennen, dass die Aufgabe gar nicht so einfach ist. Im luftleeren Raum hätten wir eine reine Wurfparabel, welche die Resultante darstellte aus den beiden Komponenten Höhe einerseits und Richtung und Geschwindigkeit des Flugzeuges ander-

⁷⁾ Schiess- und Sprengstoffe, 2. Aufl., Leipzig, 1933, S. 127.

⁸⁾ Mémorial des Poudres, 24, S. 223 ff. (1930—1931).

⁶⁾ Z. f. Schiess- u. Sprw., 1933, S. 281.