Zeitschrift für angewandte Chemie.

XVIII. Jahrgang.

Heft 48.

1. Dezember 1905.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

C. E. Bichel: Aluminium in Sprengstoffen 1889.

H. Rühle: Über Obst und Obstverwertung (Fortsetzung) 1892.

Georg Schliebs: Ventilatoren im Schwefelsäurekammerbetrieb 1900.

Badische Anlin- u. Soda-Fabrik: Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses (Zur Abhandlung von Dr. Winteler) 1902.

M. Dennstedt u. F. Haßler: Nochmals zur Schwefelbestimmung im Pyrit 1903.

Bericht über die 77. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte (Nachtrag und Berichtigung) 1903.

Sitzungsberichte.

Verein der Zellstoff- und Papierchemiker 1904.

Referate:

Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 1905.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschaу: Wien; — Bukarest; — Kapstadt; — Berlin 1911; — Handelsnotizen 1912; — Aus anderen Vereinen: VI. internationaler Kongreß für angewandte Chemie zu Rom 1906; — Sitzung der deutschen Sektion der internationalen Vereinigung der Lederindustrie-Chemiker 1913; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1914; — Patentlisten 1915.

Verein deutscher Chemiker:

Württembergischer Bezirksverein: J. Schmidt: Über Opiumalkaloide; — Untersuchungen auf dem Phenanthrengebiete; — Hofrat Dr. Hesse: Das Yohimbin; — Dr. O. Mezger: Ackermanns Rechenmasch. f. Milchanalysen 1920.

Aluminium in Sprengstoffen.

Von C. E. BICHEL-Hamburg.

(Eingeg. d. 3./8. 1905.)

Als zu Ende der 90er Jahre das Thermitverfahren des Dr. Goldschmidt bekannt wurde, lag es nahe, die Einführung des Aluminiums in die Sprengstofftechnik zu versuchen, um auch hier die Entwicklung der großen Wärmemengen aus dem Aluminium bei seiner Oxydierung nutzbar zu machen.

Es erschien eine Reihe von Patentgesuchen, in welchen die Zumischung von Aluminiumpulver als die Quelle einer ganz ungemeinen Erhöhung der Wirkung in Anspruch genommen wurde. Die Behauptungen dieses großen Einflusses des Aluminiums waren zumeist auf die Meßresultate mit dem Trauzlschen Bleiblock aufgebaut. Die Nachprüfung ergab, daß die Zumischung von 10—15% Aluminium zu Ammonsalpetersprengstoffen tatsächlich eine Erhöhung der Ausbauchung des Bleiblockes bis zu 65% bewirkte, und daß auch Nitroglycerinsprengstoffe eine Zunahme der Ausbauchung im Bleizylinder bis zu 20% aufwiesen. So wurde z. B. in einem englischen Patent Nr. 16 277

Jahrgang 1900, von Joseph Führer in Wien behauptet, daß 20 g Ammonsalpeter mit Kohle im Trauzlschen Bleiblock 800 ccm Ausbauchung ergäben, während eine Zusammensetzung aus:

72,00%	Ammoniumnitrat
23,50%	Aluminiumpulver
4,50%	Rotkohle

100,00%

eine Ausbauchung von 2000 ccm zeigte. Die Wirkung des ursprünglichen Sprengstoffes von 4,5% Rotkohle und 92,5% Ammonsalpeter war also durch den Ersatz von 23,5% Ammonsalpeter durch 23,5% Aluminiumpulver auf das Doppelte gesteigert worden, vorausgesetzt, daß die Messung durch den Trauzlschen Bleiblock zuverlässig war.

Es ist nicht verwunderlich, daß sich der Sprengstoffindustrie zunächst eine große Aufregung bemächtigte, als man von der Möglichkeit einer Steigerung der Wirkung von Sprengstoffen auf das Doppelte durch den Zusatz von Aluminium vernahm.

Die Nachprüfung der Angaben des Patentbesitzers bestätigte die Steigerung der Wirkung im Bleiblock, wenn auch nicht in dem angegebenen Umfange. Die im Patent an-

gegebenen Zahlen können nur mit sehr dünnwandigen Bleiblocken erreicht sein. Bei Kugelform ergab sich aber immerhin eine Vergrößerung der Ausbauchung um 60% bei Anwendung von 20 g Sprengstoff. Die Nachprüfung im Bergbau bestätigte die Kraftsteigerung durch Aluminiumzumischung jedoch nur in kaum nachweisbarem Maße. Man mußte daher zu dem Schluß kommen, daß, da die Methode der Prüfung durch den Bleiblock für die Zumischung des Aluminiums von den Ergebnissen der Versuche im Bergbau abweichende Resultate ergab, die außerordentlichen Wirkungen des Aluminiums im Bleiblock sich aus dem Verhalten des Bleies gegenüber der großen Wärmeentwicklung, welche zweifellos durch die Zumischung des Aluminiums herbeigeführt wurde, zu erklären seien, und daß deshalb der Bleiblock für diese Prüfung nicht geeignet sei.

Diese erwiesene Unzuverlässigkeit des Trauzischen Bleizylinders für die Verhältnisse der Praxis war nicht zum wenigsten die Ursache, daß auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903 bestimmte Normalien für die Anwendung des Bleiblockes¹⁾ festgesetzt wurden, und ausgesprochen wurde, daß der Bleiblock nur zum Vergleich einander sehr ähnlicher Sprengstoffe dienen könne.

Eine vollkommene Aufklärung in bezug auf die Rolle, welche das Aluminiumpulver als Zumischung zu Sprengstoffen spielt, wurde weder damals, als der Aluminiumzusatz Gegenstand lebhafter Erörterungen war, noch auch inzwischen gegeben.

Es dürfte daher von Interesse sein, eine solche Klarstellung ziffernmäßig unter Anwendung eines von mir in früheren Veröffentlichungen mitgeteilten Untersuchungssystems²⁾ an dem konkreten Beispiel der oben erwähnten patentierten Zusammensetzung vorzunehmen.

Über dieses Untersuchungssystem sei hier erwähnt, daß es die Wirkungsweise der Sprengstoffe in eine Stoßwirkung und in eine Druckwirkung einteilt. Die Stoßwirkung ist proportional dem Quadrate der Detonationsgeschwindigkeit und der Menge der gebildeten Gase. Die Druckwirkung des Sprengstoffes im eigenen Volumen ist abhängig von der Menge der Gase, von der Explosionstemperatur und von der Dichte des Sprengstoffes. In bezug auf die Einzel-

heiten muß auf die genannten Veröffentlichungen verwiesen werden³⁾.

Das englische Patent Nr. 16 277 des Jahres 1900 geht von folgenden beiden Mischungen aus:

Mischung I besteht aus:
 95,5% Ammoniumnitrat
 4,5% Rotkohle
 100,0%.

Mischung II besteht aus:
 72,0% Ammoniumnitrat
 23,5% Aluminiumpulver
 4,5% Rotkohle
 100,0%.

Im Normalbleiblock ergaben 10 g der Mischung I im Durchschnitt aus 5 Versuchen 250 ccm Nettonormalausbauchung, während Mischung II als Mittel aus vier Schüssen 329 ccm Ausbauchung aufwies. Die Zunahme betrug durch die Hinzufügung des Aluminiumpulvers 79 ccm oder etwa 31,6% der ursprünglichen Ausbauchung.

Die Detonationsgeschwindigkeit der Mischungen betrug, im Mittel aus zwei Schüssen, in eisernen Rohren von 30 mm Durchmesser bestimmt:

bei Mischung I 3380 m pro Sek.
 bei Mischung II 3450 m pro Sek.

In der Detonationsgeschwindigkeit und damit auch in der Stoßkraft des Sprengstoffes ist also durch das Aluminiumpulver keinerlei wesentliche Änderung mit dem Sprengstoffe vorgegangen.

Die Dichte des Sprengstoffes betrug
 für Mischung I 0,8652
 für Mischung II 0,9003.

Der von 1 kg Sprengstoff eingenommene Raum betrug danach 1,156 resp. 1,111 Liter. Mit dem Explosionskalorimeter wurden pro kg Sprengstoff

bei Mischung I 727,0 Kalorien,
 bei Mischung II 1600,5 „

gemessen.

Die Analyse zeigte für Mischung I und II folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Mischung I.

Kohlensäure (CO ₂)	13,14%
Wasser (H ₂ O)	49,60%
Sauerstoff (O)	2,60%
Stickstoff (N)	34,66%
	100,00%

¹⁾ Nähere Angaben über diese Normalien finden sich in der Chem.-Ztg. 1903, Nr. 74.

²⁾ Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preuß. Staate 1902, Heft 3. „Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe“ von C. E. Bichel.

³⁾ „Glückauf“, Berg- u. Hüttenm. Z. 1904, Nr. 35. „Über Zündung von Schlagwettern durch detonierende Sprengstoffe“ von C. E. Bichel. Dieselbe Z. 1905, Nr. 15. „Sprengwirkungen“ von C. E. Bichel.

Mischung II.

Kohlensäure (CO ₂)	7,00%
Kohlenoxyd (CO)	4,57%
Methan (CH ₄)	0,25%
Wasserstoff (H)	1,19%
Stickstoff (N)	28,47%
Wasser (H ₂ O)	14,14%
Aluminiumoxyd (Al ₂ O ₃)	44,38%
	100,00%

Bei der Schwadenanalyse der Mischung II sei hier gleich auf den großen Gehalt an Aluminiumoxyd aufmerksam gemacht.

Aus den Kalorien und der Schwadenanalyse wurde die Explosionstemperatur der Mischung I zu 1710° und die der Mischung II zu 3914,5° ermittelt. Die Explosionstemperatur hat sich also durch die Hinzufügung des Aluminiums mehr als verdoppelt.

Die Menge der Gase wurde durch die Anwendung des Druckmessers ermittelt und gefunden, daß die abgekühlten Schwaden der Mischung I bei 0° und 760 mm Luftdruck einen Druck von 2,4 kg pro qcm, und die der Mischung II einen solchen von 2,79 kg pro qcm für 100 g Sprengstoff ausüben. Ein Kilogramm der Mischung I entwickelte daher, wie durch Feststellung des spez. Gew. der Gase ermittelt wurde, 360 l Gas + 616,9 l Wasserdampf, welche im Moment der Explosion als mitwirkend angerechnet werden müssen, also 976,9 l Gesamtgas. Bei Mischung II entwickelten sich, ebenso berechnet, für 1 kg Sprengstoff 418 l Gase und 176 l Wasserdampf = 594 l Gesamtgas.

Da die Explosionsprodukte der Mischung I sämtlich gasförmig sind, so kommt für eine Explosion im eigenen Volumen bei Mischung I der von dem Sprengstoff eingenommene Raum von 1,156 l pro kg in Betracht, während bei der Mischung II 443,8 g Aluminiumoxyd pro kg in Abzug zu bringen sind, welche bei einem spez. Gew. des Aluminiumoxyds von 3,85 einen Raum von 0,115 l einnehmen. Es bleibt also für die vergasenden Bestandteile für die Explosion der Mischung II im eigenen Volumen ein Raum von 0,996 l.

Um die Gase von 1 kg Sprengstoff im eigenen Volumen unter Berücksichtigung der nicht vergasenden Bestandteile unterbringen zu können, würde für Mischung I ein Druck von 845,069 Atmosphären oder 873 kg, und für Mischung II ein Druck von 596,385 Atmosphären = 616 kg pro qcm erforderlich sein.

Hieraus ergibt sich ein Druck des Sprengstoffes im Moment der Detonation im eigenen Volumen unter Berücksichtigung des Raumes der nicht vergasenden Bestandteile nach der bekannten Formel:

Für Mischung I.

$$873 \left(1 + \frac{1710}{273} \right) = 6338 \text{ kg pro qcm.}$$

Für Mischung II.

$$616 \left(1 + \frac{3914,5}{273} \right) = 9425 \text{ kg pro qcm.}$$

Der Druck im eigenen Volumen hat also durch die Hinzufügung des Aluminiumpulvers sich von 6338 auf 9425 kg pro qcm, also um 48,7% gesteigert.

Während also die Detonationsgeschwindigkeit und damit auch die Stoßwirkung der Mischungen I und II nahezu dieselbe ist, nahm die Druckwirkung der Mischung II gegen Mischung I um fast 50% zu. Diese Steigerung der Druckwirkung beruht auf einer mehr als verdoppelten Detonationstemperatur. Sie würde noch größer gewesen sein, wenn nicht durch die Umwandlung des Aluminiums in Aluminiumoxyd die Gasmenge ganz erheblich verringert worden wäre, und deshalb eine geringere Gasmenge während der Explosion in Spannung versetzt würde.

Aus diesen Vorgängen ist die Erklärung für die verschiedene Wirkung der Sprengstoffe im Bleiblock und im Bohrloch des Bergmanns ohne weiteres herzuleiten. Das Blei schmilzt infolge der höheren Detonationstemperatur in größerer Menge und ergibt deshalb einen größeren Ausbauchungsraum. Das Erz, Gestein oder Kohle, welches durch Schießen gewonnen werden soll, wird von der höheren Temperatur der Explosionsprodukte nicht angegriffen. Die den Gasen erteilte höhere Spannung nimmt infolge der Abkühlung an den Bohrlochswänden sehr schnell nach ihrer Bildung ab. Die im Bohrloch geäußerte Wirkung des mit Aluminium versetzten Sprengstoffes ist deshalb nur sehr wenig stärker als ohne diese Beimischung.

Daß die oben durchgeführte theoretisch-experimentelle Bestimmung der Druckwirkung richtig ist, läßt sich auch noch mit Hilfe des bereits erwähnten Druckmessers nachweisen.

Rechnet man nämlich den Druck der beiden Mischungen I und II, wie er durch Rechnung auf Grund experimentell ermittelter Unterlagen bestimmt wurde, auf den Explosionsraum, welcher für die Druckkammer des Meßapparates angewendet zu werden pflegt, nämlich auf einen Explosionsraum von 15 l und auf eine Menge von 100 g nach dem Gay-Lussacschen Gesetz um, so ergibt sich für Mischung I ein Druck von 48,84 kg pro qcm und für Mischung II ein solcher von 62,85 kg pro qcm.

Die Druckmessung in dem genannten Druckmesser ergab nach Ausschaltung des Einflusses der Oberflächenabkühlung für Mischung I einen Druck von 40,6 kg pro qcm, für Mischung II einen solchen von 54,42 kg pro qcm.

Diese Zahlen bleiben in absoluter Höhe hinter den errechneten zurück, weil die aus dem Patent entnommenen Mischungen infolge ihrer Zusammensetzung ohne Einschließung überhaupt nur unvollkommen detoniert werden können. Es tritt die höchstmögliche Spannung der Zersetzungsprodukte bei der Explosion nicht ein. Eine Einschließung, durch welche eine Detonation sich erzwingen ließe, kann in dem Druckmesser nicht wohl angebracht werden, ohne störende Momente einzuführen.

Die absolute Größe der Steigerung des Druckes, um die es sich hier besonders handelt, ist im Falle der Rechnung 14,01 kg, im Falle der Messung 13,82 kg, also nahezu gleich. Die Steigerung des Druckes der Mischung II gegen Mischung I ist also auf dem Wege der Messung in nahezu gleicher Höhe festgestellt.

Was den wirtschaftlichen Wert der Beimischung von Aluminium zu Sprengstoffen angeht, so ist er nach Feststellung der tatsächlichen Druckerhöhung vom Preise des Aluminiums abhängig. Bei heutigen Preisen dürfte es sich kaum lohnen, die geringe für die Ausnutzung im Bergbau erreichbare Mehrwirkung durch Beifügung von Aluminium herbeizuführen, zumal dadurch in der Stoßkraft des Sprengstoffes, also in seiner Brisanz, wie sie für hartes Gestein und militärische Zwecke in Frage kommt, ein Gewinn nicht erzielt wird. Dazu kommt, daß nur die an und für sich mit niedrigen Explosionstemperaturen behafteten Sprengstoffe, wie z. B. die Ammonsalpetersprengstoffe einer erheblichen Temperaturerhöhung fähig sind. Die Nitroglycerinsprengstoffe, die Schießbaumwolle, die Pikrinsäure und ähnliche Körper detonieren schon an sich mit Temperaturen, die sich der Detonationstemperatur, die durch Aluminiumzusatz erreicht wird, nähern. Hier fällt der Nachteil des Verlustes an Gasmenge durch Bildung fester Körper, welche nicht spannungsfähig sind, besonders ins Gewicht.

Ob sich der Übelstand der leichten Oxydierbarkeit des Aluminiums, namentlich des feinen Aluminiumpulvers, durch ein sorgfältiges Trocknen der Materialien und durch eine gute Verpackung beseitigen oder so weit vermindern läßt, daß ein starkes Nachlassen der Wirkung des Aluminiumpulvers mit der zunehmenden Oxydation

nicht eintritt, muß durch die Erfahrung festgestellt werden. Die Feinheit des Aluminiumpulvers ist für die schnelle und vollständige Vollziehung des Umsetzungsprozesses einerseits wünschenswert, andererseits wegen der leichten Sauerstoffaufnahme während der Aufbewahrung des Sprengstoffes schädlich.

Über Obst und Obstverwertung.

Von Dr. H. RÜHLE-Stettin.

(Fortsetzung von S. 1852.)

2. Obstarten.

Unter Obst⁸⁾ versteht man durch Zucht veredelte, fleischige und saftige, an Zucker und Pflanzensäuren reiche Früchte von Gewächsen zahlreicher Familien, namentlich der Rosaceen, welche roh, getrocknet oder in sonstiger Zubereitung als Nahrungsmittel dienen, sowie eine Reihe trockener Früchte und Samen, die besonders an Stärkemehl und Fett reich sind, häufig auch erhebliche Mengen von stickstoffhaltigen Bestandteilen enthalten, und welche wie jene für sich oder als Zutat zu verschiedenen Speisen Verwendung finden. Gemeinhin unterscheidet man Kernobst, Steinobst, Beerenobst und Schalenobst, und es umfassen die drei ersten Kategorien die saftigen, die letzten die trockenen Früchte und Samen. Im folgenden ist bei den ausländischen für unseren Markt in Betracht kommenden Früchten das Ursprungsland in Klammern beigefügt.

a) Kernobst.

Hierher gehören: 1. die Äpfel, von *Pirus Malus* L. und die Birnen, von *Pirus communis* L., beide in zahllosen Arten vorkommend.

2. Die Vogelbeeren, die roten Früchte der Eberesche (*Pirus* [*Sorbus*] *aucuparia*), insbesondere deren süße Abart, die Früchte der süßen Mährischen Eberesche, welche alljährlich in nicht unbedeutenden Mengen aus Mähren bei uns eingeführt werden, aber auch bereits bei uns, veredelt auf den Stämmen der ersteren, vorkommen. Hier sind auch zu nennen die Elsbeeren (Atlasbeeren), die lederfarbenen Früchte des Elsbeerbaumes (*Pirus* [*sorbus*] *torminalis* D. C.), sowie die Speierlinge (Arschützen, Zirbelen), die roten oder gelben, birnen- oder äpfelförmigen Früchte der Garteneberesche (*Pirus* [*sorbus*] *domestica* Sm.). Die beiden letzteren werden durch Lagern oder Frost leigig-weich und erhalten einen angenehmen, süß säuerlichen Geschmack.

3. Die Quitten, von *Cydonia vulgaris* Pers., die erst durch Kochen genießbar werden.

4. Die Mispeln, von *Mespilus Germanica* L., sie werden durch Lagern teigig-weich und angenehm süß schmeckend.

5. Die japanischen Mispeln, von *Eriobotrya Japonica* Lindl. (Mittelmeerländer, Nord-

⁸⁾ Nach Vogl, die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel, Berlin-Wien 1899, S. 221.