

Die Energievergrößerung von Sprengstoffen durch Aluminiumzusatz : ein Problem der Gegenwart und Zukunft. Teil 1

Autor(en): **Stettbacher, Alfred**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Protar**

Band (Jahr): **9 (1943)**

Heft 10

PDF erstellt am: **23.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-362969>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

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 Protarnummer 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 hochbrillante 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-

*) Vom Verfasser in den wichtigsten Staaten patentiert.

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.

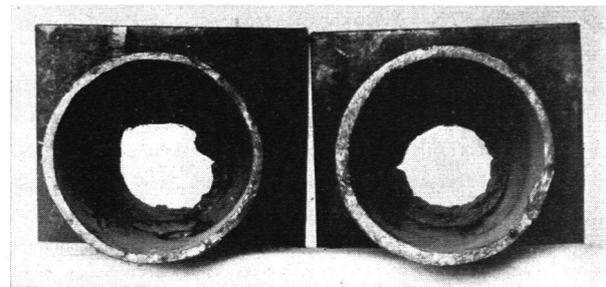
Derartige, insbesondere mit Perchlorat kombinierte Leichtmetall-Sprengstoffe müssten zufolge ihrer bequem regulierbaren Abbrandgeschwindigkeit auch als *Raketentreibstoff* hervorragend geeignet sein (vgl. die kürzlich erfolgte Versenkung des italienischen Schlachtschiffes «Roma» durch eine — wie heisst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

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



60% Trinitrotoluol
40% Hexanitrodiphenylamin
Deutscher Unterwassersprengstoff
1914—1918

55,7% Trinitrotoluol
27,9% Hexanitrodiphenylamin
16,4% Aluminiumgries (Sieb 40—70)
Deutscher Unterwassersprengstoff
dieses Krieges

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.

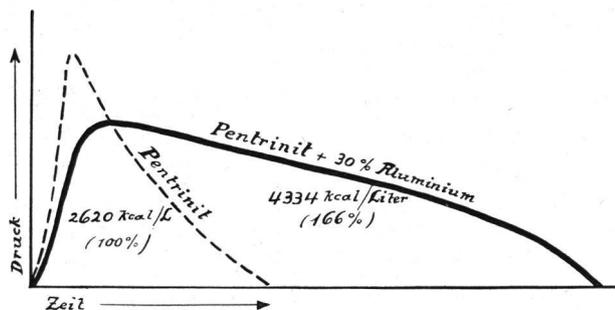


Abb. 1.

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

der Höchstladedichten, den Detonationswärmern 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*.

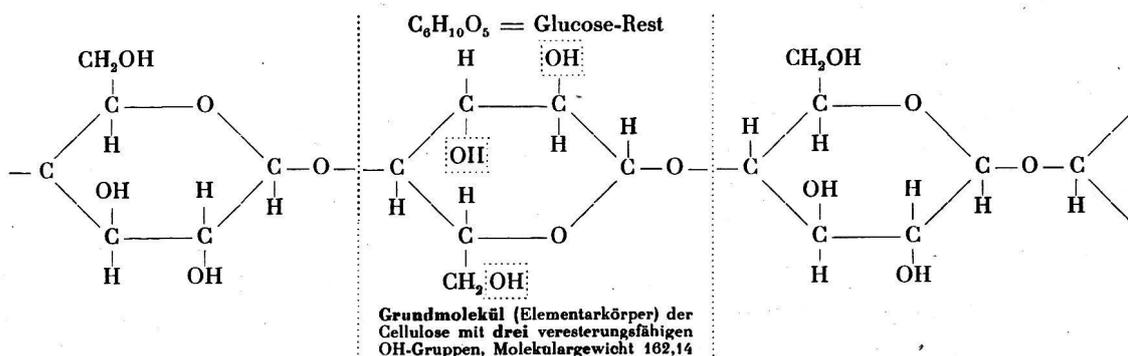
Nach dem Kieselgur*dynamit* aus dem Jahre 1867 entdeckte *Nobel* 1875 das eigentliche *Dynamit*, die *Sprenggelatine*, ein nach *Dichte* und *Energieinhalt* heute noch unübertroffener Sprengstoff, wenn man von den übrigen, weniger glänzenden Eigenschaften, insbesondere des «*Alterns*» mit dem unerfreulichen 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 genügen, 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-Colloidiumwolle* 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 Colloidiumwolle 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 $3000 \cdot 162,14 = \text{rund } 490'000$ 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 \AA ($= \frac{1}{1000.000}$ 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, aufsehenerregenden 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 ($P = 4400$), *Holzstoff* 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% Colloidiumwolle 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 höheren 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. Calvet¹⁾ 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 trägern 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 mittelkonzentrierter 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 niedrigstem Molekulargewicht	$C_6H_7O_2(ONO_2)_3$ $C_6H_7N_3O_{11}$ (14,143%N)
162,14		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).

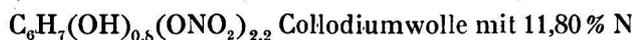
2. Der zweite, kaum weniger wichtige Effekt ist bedingt durch die verschiedenen *Lösungsaffinitäten* des Lösungsmoleküls zu den Hydroxyl- und den Nitrogruppen. Bei zunehmender Nitrierung ist also auch eine Veränderung der Lösungskraft eines bestimmten Lösungsmittels für das Cellulosemolekül zu erwarten.

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.

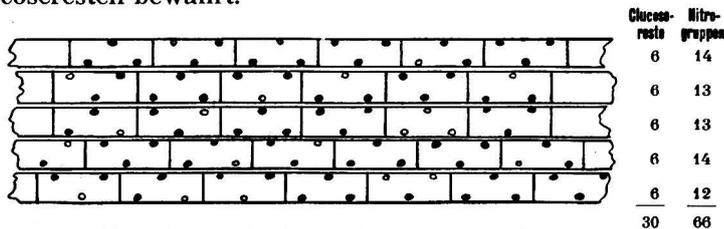
Die Salpetersäure-Veresterung erfolgt «statistisch», d. h. regellos längs des ganzen Molekülfadens, wobei unveränderte OH-Gruppen da und dort stehen bleiben und sich stellenweise ansammeln können. Abb. 3 veranschaulicht schematisch eine derartige Verteilung der Nitrogruppen (schwarze Ringpunkte) und 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 $C_{180}H_{210}O_{60}(OH)_{24}(ONO_2)_{66}$ 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):



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:
 $C_{180}H_{210}O_{60}(OH)_{24}(ONO_2)_{66} = 7834,20 = \frac{14,008 \cdot 66 \cdot 100}{7834,2} = 11,80 \% N$

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 Gelatinierwollgemenges 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

Gelatiniergemenge 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 „	$C_{24}H_{28}O_8(OH)_{24/3}(ONO_2)_{91/3}$	1062,56	12,129	— 37,645
1 „ - + 6 „	$C_{24}H_{28}O_8(OH)_{26/3}(ONO_2)_{91/3}$	1059,99	12,082	— 37,952

