

c) Le nombre des acides dans les limites de celui de la cire. Dans ce cas la cire peut être pure ou un mélange artificiel qui ne contient point de cire. Dans ce cas on est obligé de faire une analyse complète.

3) Nombre réfraktometrique supérieur à 28,5.

a) Le nombre des acides inférieur à 18; falsification par de la cire du japon ou de carnauba.

b) Le nombre des acides 18-20; la cire est falsifiée par de la cire du japon.

c) Le nombre des acides supérieur à 20; il y a du colophane comme fraude; le pourcentage du colophane se calcule d'après l'équation (2).

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Die monopolähnliche Stellung des Nitroglycerines in der Sprengstofftechnik, von Dr. phil. Phokion Naoum.* Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. **A. X. Βουργάζου.**

Seit Jahrhunderten war das Schwarzpulver bekannt und hatte als einziges verfügbares Treib- und Sprengmittel kriegerischen und friedlichen Zwecken gedient. Seine Einführung in die Kriegstechnik im 14 Jahrhundert hatte tiefgreifende Veränderungen des Kriegswesens bewirkt, ebenso wie die wesentlich später erfolgte Ausnutzung seiner Kraft als Sprengmittel Bergbau und andere Kulturaufgaben mächtig gefördert hatte. Seine Herstellung aus von der Natur dargebotenen Rohstoffen (Kohle, Schwefel, Salpeter) oder in primitiver Weise zu gewinnenden Grundstoffen (Plantagensalpeter) hatte keine chemische Industrie, keine chemische Technik zur Voraussetzung.

Da trat mit der Entwicklung der organischen Chemie, die zur Entdeckung der Salpetersäureester führte (und zwar 1846 der Schiessbaumwolle und 1847 des Nitroglycerines) und mit der industriellen Verwertung der neuen Erkenntnisse in der 2 Hälfte des 19 Jahrhunderts auch für die Schiess- und Sprengstofftechnik ein gewaltiger Umschwung ein. Die neuen Errungenschaften der aufblühenden Chemie wiesen dieser Technik ganz neue Bahnen, schufen ihr ganz neue Voraussetzungen, die ihr die Möglichkeit überraschender Leistungen gaben.

An die Stelle der relativ langsam sich umsetzenden mechanischen Pulvergemische traten die chemischen Explosivstoffe mit ihrer weit

* Φ. ΝΑΟΥΜ.—Ἡ μονοπωλιακὴ θέσις τῆς νιτρογλυκερίνης ἐν τῇ τέχνῃ τῶν ἐκρηκτικῶν ὑλῶν.

höheren Energieconcentration und der äusserst raschen Entfaltung dieser Energie, ihrer sogenannten «Brisanz», die sie zu vorher unbekanntem Sprengleistungen befähigte.

Während die Periode des Schwarzpulvers, dessen Energie durch einfache Flammenzündung ausgelöst wird, noch keine Trennung der Begriffe «Treibmittel» und «Sprengmittel» kannte, boten nunmehr die Erfindungen des grossen schwedischen Ingenieurs ALFRED NOBEL dieselben chemischen Grundstoffe als «rauchschwache Pulver» und als «brisante Dynamite» in verschiedener physikalischer Gestalt dar. Während die hornartigen Aggregate der «Pulver» im wesentlichen aus gelatinierter Nitrocellulose oder gelatinirten Gemischen von Nitroglycerin mit Nitrocellulose bestehen, durch Flammenwirkung gezündet werden und ihre treibende Kraft bei einer gegenüber den brisanten Sprengstoffen relativ langsamen Verbrennungsgeschwindigkeit von einigen 100 m pro Sekunde sich auswirkt, ist die Wirkungsweise der letzteren durch die ausserordentliche Plötzlichkeit ihrer chemischen Umsetzung charakterisiert, die in weniger als 1 Tausendstel Sekunde sich vollzieht, bezw. mit einer Geschwindigkeit von mehreren Tausend Metern pro Sekunde durch die Masse fortschreitet (Detonationsgeschwindigkeit).

Die Auslösung dieses chemischen Vorganges wird durch die sogenannte Initialzündung bewirkt, vermittelt der Sprengkapsel, gleichfalls einer Erfindung ALFRED NOBELS, der das alte Knallquecksilberzündhütchen zur Sprengkapsel ausgestaltete.

Während bei der Zündung der Pulver, des Schwarzpulvers und der rauchschwachen Pulver, durch Flamme die Temperatur der wesentliche Faktor ist, ist es bei der sogenannten Initialzündung der Druck. In der Sprengkapsel explodiert eine kleine Menge des sog. Initialsprengstoffes, der durch die Fähigkeit, bei Zündung kleiner Mengen durch eine Flamme mit grösster Geschwindigkeit zu zerfallen, gekennzeichnet ist und übt auf die Umgebung einen plötzlichen gewaltigen Druck aus, der nach Tausenden von Atmosphären zählt. Dieser Druck bewirkt die explosive Umsetzung des benachbarten Sprengstoffes, der nunmehr die Explosion vermittelt einer «Explosionswelle» genannten Druckwelle durch seine ganze Masse fortpflanzt und zwar mit einer Geschwindigkeit, die für jeden einzelnen Explosivstoff charakteristisch ist, unter bestimmten physikalischen Bedingungen und äusseren Umständen einen maximalen konstanten Betrag

erreicht und somit eine physikalische Konstante desselben darstellt, seine «Detonationsgeschwindigkeit».

Die Initialzündung durch die Sprengkapsel ist es, die erst zur Klarheit über den Begriff «Explosivstoff» verholfen hat und viele chemische Substanzen und Gemische als Explosivstoffe oder brisante Sprengstoffe erkennen liess, die vorher als solche nicht bekannt und nicht erkannt waren, da sie durch eine Flamme entweder nicht entzündet werden, oder durch Erhitzen nicht oder nur schwierig zur Explosion gebracht werden können, wie z. B. die Pikrinsäure, das Trinitrotoluol, der Ammonsalpeter und die Gemische des Ammonsalpeters mit verbrennbaren Substanzen (die sog. Ammonsalpetersprengstoffe).

Als Explosivstoff betrachten wir also nunmehr jedes chemische System, sei es ein chemisches Individuum oder ein mechanisches Gemenge von mehreren solchen, welches einer exotherm verlaufenden chemischen Umsetzung unter Gasentwicklung fähig ist, sofern diese Umsetzung plötzlich entweder durch Flammenzündung oder durch Initialzündung (auch Initialimpuls genannt) ausgelöst werden kann. Diese letztere Fähigkeit der Reaktion bezeichnen wir als die Sensibilität des Systemes. Diese Sensibilität kann sehr verschieden gross sein. Sie ist von den chemischen Eigenschaften aber auch vom physikalischen Zustand des Systemes bedingt, und kann schliesslich auch von äusseren Umständen z. B. von der Festigkeit des den entstehenden Druck erhöhenden Einschlusses beeinflusst werden. Sie kann so gross sein, dass die Umsetzung durch die geringste mechanische Einwirkung (Schlag, Reibung, Druck) bewirkt wird, aber auch so gering, dass die gewöhnliche Sprengkapsel des Verkehrs zur Erregung der Detonation nicht ausreicht, sondern der gewaltige Druck einer explodierenden Sprengstoffladung (Initialladung) in Verbindung mit festem Einschluss nötig ist, um das träge System zur explosiven Umsetzung zu zwingen. Zu solchen trägen Explosivstoffen gehört z. B. der Ammonsalpeter, der 1921 in Oppau explodierte Ammonsulfatsalpeter, aber auch der erstarrte Schmelzfluss der in eine Granate gegossenen Ladung von Trinitrotoluol, die erst durch eine leichter erregbare Initialladung (Detonator) gezündet wird, die ihrerseits wiederum der Sprengkapsel zur Zündung bedarf.

Während derartige insensible Sprengladungen nur für die artilleristische Technik in Betracht kommen, befinden sich diejenigen Explosiv-

stoffe und Gemische, die als Sprengmittel für die civile Sprengtechnik vor allem den Bergbau brauchbar sind, auf einer schmalen Linie, die von der zulässigen Sensibilität einerseits und der zureichenden andererseits begrenzt wird. Das heisst die Sensibilität darf nur so gross sein, dass man mit dem Sprengstoff ohne besondere Gefahr bequem umgehen kann (Handhabungssicherheit). Sie muss aber andererseits so gross sein, dass die Explosion mit einfachen handlichen und bequemen Mitteln (Sprengkapsel) ohne complicierte Veranstaltungen herbeigeführt werden kann. Eine vollkommene chemische Stabilität des Sprengmittels bei den für die praktische Handhabung in Frage kommenden Temperaturen ist eine weitere selbstverständliche Voraussetzung der Brauchbarkeit.

Welches sind nun die Quellen der chemischen Energie, aus denen die Explosivstoffe ihre gewaltigen Kräfte schöpfen? Neben dem Zerfall wie z. B. Chlorstickstoff, Schwefelstickstoff, Aziden, Fulminaten, Azetyleniden u. s. w., die wegen allzu grosser Sensibilität und relativ geringem Energieinhalt meist garnicht oder wie die Fulminate und Azide nur beschränkt verwendungsfähig sind, ist es die Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser, die auch bei der chemischen Umsetzung der Explosivstoffe und Sprengmittel die höchsten Energiebeträge liefert.

Die theoretische möglichen Höchstmasse uns bekannter chemischer Energieentwicklung werden hierbei bei folgenden Umsetzungen erreicht, wobei die Endothermie bzw. freiwerdende Bildungswärme von einfachen Verbindungen wie Acetylen und Ozon mit berücksichtigt wird.

	Kalorien per 1 kg der stöchiometrischen Mischung
I. $C + O_2 = CO_2$	etwa 2200 Kal.
II. $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$	» 3240 »
III. $2 C_2H_2 + 5 O_2 = 4 CO_2 + 2 H_2O$	» 2940 »
IV. $3 C_2H_2 + 5 O_3 = 6 CO_2 + 3 H_2O$	» 3420 »
V. $3 C + 2 O_3 = 3 CO_2$	» 2680 »
VI. $3 H_2 + O_3 = 3 H_2O$	» 3800 »

Eine äquivalente Mischung von Russ mit flüssigem Sauerstoff liefert bereits 2200 Kal. per Kilogramm, also das 1 1/2-fache der 1485 Kal. betragenden Energie des Nitroglycerines. Flüssiger Wasserstoff, gemischt mit

flüssigem Sauerstoff, liefert 3240 Kal., also schon mehr als das Doppelte von Nitroglycerin.

Bei den folgenden flüssigen Mischungen kommt zur Verbrennungswärme von Kohlenstoff und Wasserstoff noch die beträchtliche negative Bildungswärme von Acetylen und Ozon, die frei wird.

Das absolute Höchstmass der uns bekannten Umsetzungsenergie wird von der Mischung: flüssiger Wasserstoff + Ozon entwickelt, die mit 3800 Kal. per Kilogramm reichlich das 2 1/2-fache der Energie des Nitroglycerins liefert.

Alle diese Mischungen teils verdichteter Gase, teils solcher mit Kohlenstoff, z. B. Russ, sind Sprengstoffe von furchtbarer Gewalt, die das Dynamit meist noch weit übertreffen. Von einem praktischen Sprengstoffideal sind sie allerdings gleichwohl weit entfernt. Es fehlt diesen flüchtigen Mischungen von tiefer Temperatur die nötige Handlichkeit und Handhabungssicherheit. Das zufällige Entstehen der höchstgefährlichen Mischung: Acetylen + flüssiger Sauerstoff hat in einer norwegischen Luftverflüssigungsanlage eine schwere Explosionskatastrophe zur Folge gehabt. Auf dem Wege der angesogenen Luft hatten Carbidrückstände gelagert und das mitangesogene Acetylen hatte sich mit der Luft kondensiert und allmählich angereichert.

Etwas besser steht es schon mit der zuerst genannten Mischung: flüssiger Sauerstoff + Russ, die mit etwa 2200 Kal. ebenfalls das Nitroglycerin an Energie übertrifft. Ihre praktische Anwendung als Oxyliquit, besonders im Weltkrieg mit seiner Knappheit an gebundenem Stickstoff, ist bekannt. Ihre Wirkung ist freilich von der im Augenblick des Schusses stets unkontrollierbaren Zusammensetzung abhängig. Ausserdem ist die Dichte der Sprengluftgemische relativ gering, sodass die tatsächliche Wirkung in der Praxis die der Nitroglycerinsprengstoffe nicht erreicht. Dazu kommt noch die Umständlichkeit der Handhabung des kalten und sehr flüchtigen flüssigen Sauerstoffs. Auch die Feuergefährlichkeit ist ein Nachteil. Die Sprengluftgemische haben daher trotz billiger Herstellung die festen Sprengstoffe, insbesondere die Dynamite, bisher nicht ersetzen und nur in wenigen Fällen verdrängen können.

Für die Lieferung des zur Verbrennung bzw. Energieerzeugung nötigen Sauerstoffs kommen also praktisch in erster Linie solche Verbindungen in Betracht, die denselben in gebundener Form enthalten, aber wiederum

leicht abgeben, also labile Sauerstoffverbindungen oder auch Oxydationsmittel. Es sind dies in erster Linie die Oxyde des Stickstoffs und des Chlors, oder als mineralische Sauerstoffträger, die Salpeterarten oder Nitrate, die Chlorate oder Perchlorate. Dieselben vermögen Pulver, aber auch brisante Sprengstoffgemische zu liefern. In Form der Salze organischer Basen stellen sie chemisch einheitliche Explosivstoffe dar. Die energiereichsten Explosivstoffe liefern sie aber in Gestalt ihrer Säureester, sowie der Substitutionsprodukte der Salpetersäure, der Nitroverbindungen.

Während die salzartigen Verbindungen der Chlorsäure, Perchlorsäure und Salpetersäure mit den organischen Aminen entweder chemisch unbeständig sind wie die der Chlorsäure, oder wenig energiereich wie die der Salpetersäure, oder teils zu hygroskopisch und teuer herzustellen wie die der Perchlorsäure, sind es die Ester dieser Säuren mit den Alkoholen, die theoretisch die höchsten Leistungen als Explosivstoffe erwarten lassen. Zwar haben es von den Substitutionsprodukten der Salpetersäure die aromatischen Nitrokörper, besonders die Pikrinsäure und das Trinitrotoluol zu hoher Bedeutung gebracht, da sie grosse Unempfindlichkeit gegen mechanische Ansprüche mit grosser Energie und Schnelligkeit der Detonation vereinen. Sie spielen deshalb für militärische Zwecke eine sehr bedeutende Rolle. Andererseits ist es noch nicht gelungen, einem aromatischen Kern hinreichend viele Nitrogruppen einzuverleiben, um eine ideale Verbrennung und unschädliche Explosionsprodukte zu erzielen. Schliesslich nimmt die chemische Stabilität mit noch grösserer Anhäufung der Nitrogruppen, die sich bisher nur bei Aminen verwirklichen liess, ab. Die reinen Nitrokörper kommen daher für die civile Sprengstofftechnik im allgemeinen nicht für sich, sondern nur als Komponenten in Betracht.

Von den Estern lassen die der Chlorsäure und Überchlorsäure eine den Salpetersäureestern bedeutend überlegene Energieentfaltung erwarten, da jene Säuren endothermer Natur sind, während die Bildungswärme der Salpetersäure positiv ist. So würde das bisher unbekannte Glycerintrichlorat das Nitroglycerin unzweifelhaft an Energie und Brisanz bedeutend übertreffen. Während aber die Überchlorsäureester ähnlich wie die Schwefelsäureester unbeständig gegen Feuchtigkeit sind und deshalb keine geeignete Basis für praktisch brauchbare Sprengstoffe abgeben, ist es bislang nicht gelungen, Chlorsäureester darzustellen, da die Oxydationstendenz konzentrierter Chlorsäure die Tendenz der Esterbildung weit

überwiegt. Es ist wohl anzunehmen, dass bei sehr tiefen Temperaturen oder auf chemischen Umwegen die Bildung von Chlorsäureestern gelingen mag. Aber ebenso sicher kann vorausgesagt werden, dass solche Ester bei normaler Temperatur höchst empfindlich und gefährlich zu handhaben sind. Sehr wahrscheinlich werden sie auch chemisch unbeständig sein.

Es verbleiben also nur die Salpetersäureester, deren wichtigste Vertreter, die Nitrocellulose (Schiessbaumwolle) und das Nitroglycerin zugleich die ältesten, zuerst entdeckten hochbrisanten Explosivstoffe sind, von denen die Industrie der brisanten Sprengstoffe ihren Ausgangspunkt genommen hat.

Von diesen beiden ältesten Salpetersäureestern konnte die Nitrocellulose von Anfang an als Sprengmittel den Wettbewerb mit dem Nitroglycerin nicht aufnehmen, und zwar in erster Linie wegen ihrer unvollkommenen Verbrennungsformel und der infolgedessen bei der explosiven Umsetzung in reichlichen Mengen entstehenden giftigen und brennbaren Gase, Kohlenoxyd und Wasserstoff, ferner wegen ihrer voluminösen Form bezw. geringen Dichte, die für eine vorteilhafte Energieconcentration und Brisanzentwicklung die Anwendung der Nitrocellulose in hochgepresster Form, also in starren Körpern voraussetzt, während für die meisten Sprengarbeiten der Civiltechnik eine plastische schmiegsame Form der Sprengkörper (Patronen) erforderlich oder doch vorteilhaft ist, die sich den Bohrlochwandungen anpassen lässt und dieselben gut ausfüllt.

Die Nitrocellulose kommt auch im Energieinhalt dem Nitroglycerin bei weitem nicht gleich, da die Cellulose nicht so viele Salpetersäurereste im Verhältnis zur Anzahl der Kohlenstoffatome aufnehmen kann, wie das Glycerin. Sie hat gleichwohl lange Zeit als militärisches Sprengmittel sehr gute Dienste geleistet, und zwar als nasse gepresste Ladung in Seeminen und Torpedoköpfen, wo Nitroglycerinpräparate wegen ihrer Unsicherheit gegen Beschuss nicht verwendbar sind. Auch hier ist sie aber schliesslich durch die wirksamere Pikrinsäure und zuletzt durch das noch unempfindlichere Trinitrotoluol in den meisten Staaten verdrängt worden.

Heute ist ihr überwiegendes Anwendungsgebiet die Fabrikation der rauchlosen Pulver, während ihre lösliche Form, die Collodiumwolle, in der civilen Sprengstofftechnik als Gelatinierungsmittel des Nitroglycerines, also für die gelatinösen Dynamite zwar eine wichtige Rolle spielt, der verbrauchten Menge nach aber unter den explosiven Bestandteilen oder

Kraftträgern der Sprengstoffe nur sehr wenig ins Gewicht fällt.

Die Salpetersäureester der Zuckerarten und der Stärke kommen aus ähnlichen Gründen wie die Nitrocellulose als Konkurrenten für Nitroglycerin nicht in Frage.

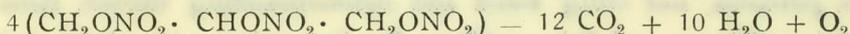
Im Vergleich mit allen bisher erwähnten Explosivstoffen und Sprengmitteln, die uns die Chemie darbietet, können wir die Vorzüge des Nitroglycerines, die ihm seine bekannte, schwer angreifbare Sonderstellung verschafft haben und es als ein nahezu ideales Sprengmittel erscheinen lassen, wie folgt, zusammenfassen:

Es entwickelt von fast sämtlichen bisher praktisch angewendeten Explosivstoffen bei weitem den höchsten absoluten Energiebetrag (1485 Kal. per kg). Da es bei der Explosion restlos in Gase zerfällt, ohne feste Rückstände zu hinterlassen, ist zugleich seine spezifische Energie, oder was gleichbedeutend ist, sein spezifischer Druck, d. h. der von der Gewichtseinheit in der Raumeinheit bei der Explosion ausgeübte Druck der höchste.

Sein hohes spezifisches Gewicht (1.60) gestattet hohe Concentration der Energie bei der Anwendung und bildet zusammen mit spezifischer Energie und hoher Detonationsgeschwindigkeit (7400 m. p. Sec.) einen integrierenden Faktor seiner hohen Brisanz.

Nach den neueren Untersuchungen des bekannten deutschen Sprengstoffforschers Professor Kast¹, gibt das Produkt der Dichte, spec. Energie und Detonationsgeschwindigkeit eines Sprengstoffes mit starker Annäherung einen Masstab für die brisante, zerschmetternde Wirkung desselben und wird daher gemeinhin als Brisanzwert bezeichnet.

Schliesslich liefert das Nitroglycerin infolge seiner günstigen chemischen Zusammensetzung bei der Explosion nur unschädliche nicht brennbare Gase, da es sogar etwas mehr Sauerstoff enthält, als zur völligen Verbrennung seiner Bestandteile zu Kohlensäure und Wasser nötig ist.



Infolge dieses geringen Sauerstoffüberschusses wird auch noch derjenige Betrag an Collodiumwolle völlig oxydiert, der zur Bildung der Sprenggelatine nötig ist, sodass auch eine Sprenggelatine der Zusammensetzung 92 % Nitroglycerin + 8 % Collodiumwolle vollkommen in Kohlensäure und Wasserdampf zerfällt.

¹ Verstorben 9. September 1927.

Bedenkt man noch, dass die an sich unbequeme und unhandliche flüssige Form des Nitroglycerines sich durch die Gelatinierung mit Collodiumwolle leicht in die bequeme plastische Form bringen lässt, die gegen Feuchtigkeit völlig unempfindliche Sprengstoffe liefert, dass die plastischen Dynamite mit relativ geringer Gefahr anwendbar sind, sich andererseits mit der Sprengkapsel sicher und zuverlässig im gewünschten Augenblick zur Detonation bringen lassen und eine bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei der Temperatur der heissen Länder praktisch unbegrenzte chemische Stabilität besitzen und berücksichtigt man den Umstand, dass das Ausgangsprodukt, das Glycerin, als Bestandteil der Oele und Fette, von der Natur in unbegrenzten Mengen zur Verfügung gestellt wird, so versteht man die epochemachende Bedeutung der Erfindung ALFRED NOBELS, der Initialzündung praktisch ausnützte, sowie die jahrzehntelange unumschränkte Alleinherrschaft, die das Nitroglycerin auf dem Gebiete der civilen Sprengstofftechnik ausgeübt hat.

Der einzige erhebliche Mangel des Nitroglycerines und der Nitroglycerinsprengstoffe ist ihre leichte Gefrierbarkeit, verursacht durch den relativ hohen Erstarrungspunkt des ersteren ($+ 13,2^{\circ}$), der die Sprengstoffe bei kalter Witterung zu steifen steinharten Massen erstarren lässt, die mit der Sprengkapsel nicht zur Detonation gelangen, sodass das Gefrieren der Dynamitpatronen zu Versagern und im Gefolge davon zu Unglücksfällen Veranlassung geben kann und daher vor dem Gebrauche ein umständliches Auftauen mit warmem Wasser notwendig macht, welches bei unvorsichtiger Hantierung wiederum zu Unfällen geführt hat.

Aber auch diese Unvollkommenheit gelang es nach langen mühevollen Forschungen am Anfang dieses Jahrhunderts zu beseitigen und das Problem, Dynamite herzustellen, die auch bei anhaltender Winterkälte nicht gefrieren, und völlig weich und detonationsfähig bleiben, dabei an Energieentfaltung und Brisanz hinter den Dynamiten aus reinem gefrierbarem Nitroglycerin nicht zurückstehen, ist seitdem in einer technisch vollkommenen Weise gelöst worden. Es gelang dies dadurch, dass man das Nitroglycerin mit naheverwandten oder homologen Salpetersäureestern vermischte, die ebenso wie Nitroglycerin hochbrisante Sprengöle darstellend, einen niedrigeren Erstarrungspunkt besitzen, und mit Nitroglycerin in allen Verhältnissen mischbar, mit demselben sogenannte eutektische

Gemische von sehr niedrigem Erstarrungspunkt und sehr geringer Kristallisationstendenz bilden.

Es sind dies das Dinitroglycerin (Glycerindinitrat), Dinitrochlorhydrin, Tetranitrodiglycerin und Nitroglykol.

Ein Zusatz von 30 % eines dieser Ester zum Nitroglycerin genügt, um dasselbe ungefrierbar zu machen, während andererseits Energie und Brisanz durch diese Zusätze nur ganz unwesentlich, oder wie beim Nitroglykol überhaupt nicht vermindert werden.

Während dieses Verfahren vom Dinitroglycerin seinen Ausgang nahm, wurde die Herstellung dieses letzteren, die wegen seiner Wasserlöslichkeit gewisse Unbequemlichkeiten bot, nach einigen Jahren wieder eingestellt und in der Folge bewährten sich hauptsächlich das Dinitrochlorhydrin (in Deutschland aus Monochlorhydrin hergestellt) und das Tetranitrodiglycerin (in den Ver. Staaten von Nordamerika durch Nitrierung von teilweise zu Diglycerin condensiertem Glycerin im Gemisch mit Nitroglycerin gewonnen) als praktische Mittel zur Herstellung ungefrierbarer Dynamite. In neuester Zeit wurden diese Ester durch das Nitroglykol abgelöst, einen in jeder Beziehung vollkommenen Ersatz für Nitroglycerin, von dem noch in einer weiteren Mitteilung die Rede sein wird.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐν τῇ μελέτῃ ταύτῃ ἐπεξηγεῖ ὁ συγγραφεὺς τὴν μεταξὺ βλητικῶν καὶ διαρκητικῶν ὑλῶν ὑπάρχουσαν διαφορὰν, ὡς καὶ τὸν μηχανισμόν τῆς διὰ φλογὸς ἐναύσεως τῶν πρώτων ἔναντι τῆς ἀκαριαίας καὶ βιαιοτάτης ἀποσυνθέσεως τῶν δευτέρων, δι' ἀρχικῆς φλέξεως. Εἶτα καθορίζει τὰ τῶν πολεμικῶν καὶ τεχνικῶν ἐκρηκτικῶν ὑλῶν ὡς πρὸς τὰς ιδιότητας καὶ κυρίως τὴν εὐπάθειαν, ὡς καὶ τὰ τῆς ἐν αὐταῖς παρακαταθήκης χημικῆς ἐνεργείας καὶ ἀθρόας αὐτῆς λύσεως κατὰ τὰς ἐκρήξεις.

Μία τῶν νεωτέρων ἐκρηκτικῶν ὑλῶν ἢ κληθεῖσα Oxyliquid, ἧτοι ἰσοδύναμον μίγμα αἰθάλης καὶ ρευστοῦ δξυγόνου, χρησιμοποιηθὲν κατὰ τὸν μέγαν πόλεμον, εἶναι κατὰ 1 1/2 φορὰν κραταιότερα τῆς δυναμίτιδος, ἧς ὅμως δὲν ἔχει τὴν εὐστάθειαν καὶ τὴν ὁποῖαν δὲν δύναται νὰ ἀντικαταστήσῃ.

Οἱ ἐστέρες τοῦ χλωρικοῦ, ὑπερχλωρικοῦ καὶ νιτρικοῦ ὀξέος μετὰ διαφόρων πνευμάτων πρέπει κατὰ θεωρίαν νὰ ἀποτελῶσι τὰς ἰσχυροτέρας ἐκρηκτικὰς ὕλας· ὄντως δὲ νιτροαρωματικαὶ ἐνώσεις ὡς ἡ μελινίτις καὶ ἡ τροτύλη ἔχουσι μεγίστην στρατιωτικὴν σημασίαν, δὲν ἐφαρμόζονται ὅμως μόναι πρὸς ἄλλους τεχνικοὺς σκοποὺς ὡς ἐκ τῆς ἀτελοῦς αὐτῶν καύσεως καὶ κατ' ἀκολουθίαν τῆς γενέσεως βλαβερῶν καπνῶν.

Χλωρικοὶ καὶ ὑπερχλωρικοὶ ἐστέρες ὡς ἐκ τῆς ἐσωθερμικῆς φύσεως τῶν ἀντι-

στοίχων οξέων θὰ ἦσαν ἰσχυρότεροι καὶ τῶν νιτρικῶν. Ἄλλ' οἱ μὲν ὑπερχλωρικοί εἰσιν ἀσταθεῖς ἔναντι τῆς ὑγρασίας, ἡ δὲ τριχλωρική γλυκερίνη δὲν ἔχει εἰσέτι παρασκευασθῆ. Ἐφαρμόζονται ἔθεν μόνοι οἱ νιτρικοί ἐστέρες, ἐξ ὧν ἡ νιτροκυτταρίνη καὶ ἡ νιτρογλυκερίνη εἰσὶν αἱ σπουδαιότεραι διαρρηκτικαὶ ὑλαί. Ἡ νιτροκυτταρίνη ὡς ἐκ τῆς χημικῆς αὐτῆς δομῆς καίεται ἀτελῶς, γεννῶσα οὕτω ἀέρια καύσιμα καὶ τοξικά, εἶναι ἐξ ἄλλου ὀγκώδης καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐφαρμόζεται ἐν μορφῇ πιεσμάτων, ἅτινα δὲν εἶναι πλαστικά οὐδὲ κάψιμα. Ὑπολείπεται δὲ κατὰ τὴν ἐνέργειαν τῆς νιτρογλυκερίνης καὶ χρησιμεύει σήμερον κυρίως πρὸς παρασκευὴν τῆς ἀκάπνου πυριτίδος καὶ ὑπὸ τὴν διαλυτὴν αὐτῆς μορφήν, τὴν τοῦ κολλοδιοδάμβακος, πρὸς πήκτωσιν τῆς νιτρογλυκερίνης.

Ἡ νιτρογλυκερίνη ἀναπτύσσει, ἐξ ὧν τῶν μέχρι ὥρας πρακτικῶς ἐφαρμοσθεῖσων ἐκρηκτικῶν ὑλῶν, τὴν μεγίστην ἀπόλυτον ἐνέργειαν (1485 Cal. κατὰ χιλιόγρ.). Ἐκρήγνυται ἄνευ ὑπολείμματος καὶ δὲν παράγει ἀέρια καύσιμα καὶ τοξικά. Ἐχει τὴν μεγίστην εἰδικὴν πίεσιν, καὶ ταχύτητα ἐκπυροσροκότησεως 7400 μέτρων κατὰ δεύτερον λεπτόν.

Ὡς ἐκ τῆς περισσεΐας τοῦ ἐν αὐτῇ ὀξυγόνου ὀξειδοὶ τελείως τὴν μικρὰν ἀναλογίαν (8%) τοῦ ἐν τῇ πηκτώδει δυναμίτιδι εἰσερχομένου κολλοδιοδάμβακος Διὰ τῆς πηκτώσεως δὲ ταύτης καθίσταται εὐχεύριστος, εἶναι πλαστικὴ, ἀπρόσβλητος ὑπὸ τῆς ὑγρασίας καὶ χημικῶς εὐσταθῆς καὶ ἐν αὐτῇ τῇ θερμοκρασίᾳ τῶν θερμῶν χωρῶν.

Τὸ μόνον αὐτῆς μειονέκτημα ἔγκειται εἰς τὸ οὐχὶ ταπεινὸν σημεῖον πήξεως (+ 13,2°), καθ' ὃ μεταβάλλεται εἰς τραχυτάτην μάζαν, ἣτις διὰ τοῦ ἐμπυρίου δὲν δύναται πλέον νὰ ἐκραγῆ. Ἡ ἀτέλεια ἕμως αὕτη διωρθώθη πρὸ πολλοῦ, χωρὶς οὐδεμίαν τῶν ἀρετῶν τῆς νιτρογλυκερίνης νὰ πάθῃ, διὰ προσθήκης ἐν αὐτῇ ποσότητος (λ. χ. 30%) ὑλῶν συγγενῶν, μεθ' ὧν σχηματίζει μίγματα πολὺ ταπεινότερου σημείου πήξεως. Τοιαῦται οὐσαί εἰσὶν ἡ δινιτραγλυκερίνη, ἡ τετρανιτροδιγλυκερίνη, ἡ δινιτροχλωρυδρίνη καὶ ἰδίως τὸ νιτρογλυκόλιον, ὅπερ εἶτε ὡς σύμβλητον εἶτε ὡς ἀντέμβλητον τῆς νιτρογλυκερίνης ἀπέκτησε κατὰ καὶ μετὰ τὸν τελευταῖον πόλεμον σπουδαιοτάτην σημασίαν, περὶ ἧς θέλει ἐν ἐκτάσει πραγματευθῆ προσεχῆς ἀνακοίνωσις τοῦ κ. Ναοῦμ.

ΕΠΙΓΡΑΦΙΚΗ.— Κρίσις χώρας Ἐπιδαυρίων καὶ Ἐρμιονέων, ὑπὸ τοῦ κ. Φριδερίκου Χίλλερ. Ἀνεκoinώθη ὑπὸ τοῦ κ. Γεωργ. Π. Οἰκονόμου, διαβιβασθεῖσα ἐκ Βερολίνου ὑπὸ τοῦ κ. Ἰωάννου Καλιτσουνάκι.

Κατὰ τὰς ἐν τῇ Ἱερῷ τῆς Ἐπιδάουρου δαπάναις τῆς Ἀρχαιολογικῆς Ἑταιρείας ἀπὸ τοῦ 1881 ὑπὸ τοῦ Καθβαδία διευθυνομένης ἀνασκαφῆς εὐρέθησαν πρὸ πολλῶν ἐτῶν τέσσαρα θραύσματα στήλης, ἧς τὸ πάχος 0.175 (C) Τὰ γράμματα καλῶς καὶ σαφῶς ἐγκεκολλημένα, φαίνονται τῶν ἀρχῶν τοῦ Β' π. Χ. αἰῶνος ἢ ὀλίγῃ πρότερα: A E M N καὶ N, Γ, Σ, τὰ O O Ω εἶναι τῶν ἄλλων ὀλίγῃ μικρότερα. Πρῶτος ὁ Baunack ἐξέδωκε τὸ A καὶ D, ἐν Philol. LIV, 1895, 61, 2 καὶ ἰδιαιτέρως τὸ