

Geheim

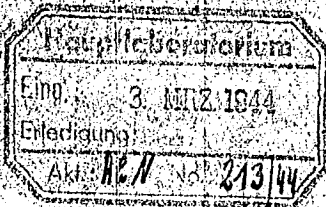
Seite 1

HAP 11  
Karlsruhe

Archiv Nr 110/13 8

Dieser Bericht umfaßt:  
7 Blatt  
mit 3 Zeichnungen  
und 3 Abbildungen

TD 393  
18.2.1944



4. Ausfertigung  
26. Februar 1944  
Dr. Heipertz  
Hf.

Labor - Sonderbericht 4

A.D.I. 00

3121

Gefrierpunkterniedrigung von U - Stoff

Anlaß:

Da die Frage des Behältermaterials auf Grund der bisherigen Korrosionsversuche mit Mischsäure noch zu keinem Ergebnis führte, wird die Verwendung von U-Stoff als Sauerstoffträger in Betracht gezogen.

Aufgabe:

Es soll ein Zusatzstoff gesucht werden, der den Erstarrungspunkt von U-Stoff auf  $-25$  bis  $-30^{\circ}$  erniedrigt. Der Zusatzstoff soll nicht als Ballast wirken.

Ergebnis:

Zur Erniedrigung des Erstarrungspunktes von U - Stoff haben sich Zusätze von organischen Nitro - oder / und Chlor - Verbindungen geeignet erwiesen.

Die meisten Vorteile bietet Nitromethan  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   
Im geringen Abstand folgt Methylnitrat  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ .

30 GT Nitromethan + 70 GT U - Stoff .... Ep =  $-42^\circ$

30 GT Methylnitrat + 70 GT U - Stoff .... Ep =  $-29^\circ$

In diesen Gemischen bleibt der gesamte Sauerstoff zur Verbrennung eines Brennstoffes verfügbar, da beide Zusatzstoffe für sich allein zur Verbrennung stöchiometrisch zusammengesetzt sind.

Hingegen ergeben Zusätze von höherem verbrennlichen Anteil z.B. Nitrobenzol ( 30 GT Nitrobenzol + 70 GT U - Stoff .. Ep  $-23^\circ$  ) monergole Treibstoffe.

Ein Zusatz von 30 % Methylenchlorid ergibt Ep =  $-29^\circ$ , doch bedeutet dieser Zusatz eine bedeutende Belastung des Treibstoffes mit Ballast. Ein solcher Zusatz könnte aber anteilig neben Nitroverbindungen zur Erhöhung der Explosionssicherheit der Gemische verwendet werden.

Nitromethan und Methylnitrat beeinträchtigen die Zündwilligkeit der U - Stoff - Hypergole nicht.

Die Gemische von U - Stoff mit organischen Verbindungen müssen noch auf Explosionsgefährlichkeit geprüft werden.

Vorschlag:

Zur Herabsetzung des Erstarrungspunktes von U - Stoff wird Nitromethan oder Methylnitrat vorgeschlagen. Bei der Entscheidung über beide Stoffe wird die Beschaffungslage ausschlaggebend sein. Patentanmeldung wird durchgeführt.

Allgemeines:

Die molare Gefrierpunktserniedrigung von U - Stoff beträgt  $4,2^\circ$ , d.h. dass ein Mol eines Zusatzstoffes zu 1000 g U - Stoff den Erstarrungspunkt desselben um  $4,2^\circ$  herabsetzt. Obgleich die Gesetze der Gefrierpunkterniedrigung nur im Bereich sehr verdünnter Lösungen Geltung haben, so kann man doch abschätzen, dass 3 - 4 Mol eines Zusatzstoffes erforderlich sein werden, um den Erstarrungspunkt von U - Stoff auf  $-25$  bis  $-30^\circ$  zu erniedrigen. Die folgende Tabelle zeigt, wie weit Berechnung und Messung

übereinstimmen.

Tabelle I

Zusatz	Mol. Gew.	Mol	Gew. %	Erstarrungspunkt	
				berechnet	gemessen
Methylnitrat	77	4	30,8	-26,8	-29,5
Nitrobenzol	123	3	36,9	-22,6	-29,8

Die Zusatzstoffe, die zur Erniedrigung des Erstarrungspunktes von U - Stoff in Frage kommen, lassen sich in drei grosse Klassen einteilen.

1.) Stoffe, die unverbrennbare Bestandteile enthalten, z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe wie  $CH_2Cl_2$ , sowie Stickoxyde mit niedrigerem Gehalt an Sauerstoff als U - Stoff.

2.) Stoffe, die verbrennbar sind, jedoch zur völligen Verbrennung Sauerstoff aus dem U - Stoff benötigen. Dazu gehören reine Kohlenwasserstoffe und nitrierte Kohlenwasserstoffe, die jedoch zur völligen Verbrennung zu wenig Sauerstoff im Molekül enthalten z.B. Benzin, Nitrobenzol, usw. Diese Stoffe bedeuten zwar keinen Ballast, da ja lediglich ein Teil des Brennstoffs in den Sauerstoffträger verlegt worden ist. Diese Mischungen können aber Sprengstoffcharakter haben und bei Brennversuchen zur Explosion führen. Brennversuche mit derartigen Stoffen sind hier noch nicht durchgeführt.

3.) Stoffe, die zur völligen Verbrennung genügend Sauerstoff im Molekül enthalten. In erster Linie kommen hier hoch nitrierte Kohlenwasserstoffe in Betracht. Diese Nitrokörper sind häufig Sprengstoffe, es ist jedoch wahrscheinlich, dass diese Eigenschaft in Verdünnung mit U - Stoff abgeschwächt wird.

U - Stoff hat einen niederen Siedepunkt mithin einen hohen Dampfdruck. Es ist daher wünschenswert, dass der Zusatzstoff einen höheren Siedepunkt als der U - Stoff aufweist.

Es werden mithin an den Zusatzstoff folgende Forderungen gestellt:

1. Niedriges Molekulargewicht ( besonders wichtig für die Körperklasse 1 )
2. Siedepunkt über  $22^{\circ}$
3. Hoher Gehalt an aktivem Sauerstoff ( geb. als  $NO_2$  )
4. Niedriger Gehalt an am Kohlenstoff oder Wasserstoff gebundenen Sauerstoff.
5. Geringer Gehalt an Stickstoff

} Ballast

6. Im Gemisch mit U - Stoff stabil und handhabungssicher
- keine Zerstörung beim Lagern
  - nicht stoss- und schlagempfindlich
  - nicht detonierbar.

Auf Grund dieser Forderungen kommt nur eine relativ geringe Anzahl Zusatzstoffe in engeren Betracht. Die nachfolgende Tabelle weist die Stoffe auf, mit denen Versuche angestellt worden sind.

Stoff	Tabelle II			% O <sub>2</sub> geb. an C, H	% O <sub>2</sub> akt. MG	Ep	Kp
	% C	% H <sub>2</sub>	% N <sub>2</sub>				
Nitromethan	19,7	4,8	23,0	-	52,5	61	102
Methylnitrat	15,7	3,9	18,2	20,5	41,7	77	65
Nitrobenzol	58,5	4,1	11,4	-	26,0	123	211
Dinitrobenzol	42,8	2,4	16,8	-	38,0	168	319
Pikrinsäure	31,4	1,3	18,3	7,3	41,7	222	96
Octan	84,2	15,8	-	-	-	114	-56 126
Stickoxyd	-	-	46,6	-	53,4	30	-167 -153
Methylenchlorid	14,1	2,3	( Cl <sub>2</sub> = 83,6 )		85	6	180

### Stickoxyd

Es ist der Vorschlag gemacht worden, dem U - Stoff NO zuzusetzen. Die Ammoniakwerke Merseburg schreiben dazu folgendes ( vgl. Bb. Nr. E. 360/44g ). "Theoretisch ist es möglich den Schmelzpunkt von U - Stoff durch Zusatz von NO sehr weit herabzusetzen. Die Produkte enthalten dann aber entsprechend weniger Sauerstoff und besitzen einen höheren Dampfdruck als der reine U - Stoff. Ein Produkt z. B., das bei -20 bis -25° erstarrt, hat bei +20° etwa 2 ata Dampfdruck, der Sauerstoffgehalt geht von 69,6 auf 67,3 % zurück. Einstweilen ist es den Ammoniakwerken nicht möglich dem U - Stoff NO grosstechnisch zuzusetzen. "Versuche im hiesigen Laboratorium konnten noch nicht durchgeführt werden, da es an geeigneten Apparaturen fehlt.

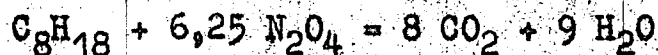
### Octan

Zu den Versuchen wurde Benzin verwendet, das nahe der Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> kommt. Eine Mischung von Benzin mit U - Stoff fällt unter den Begriff eines monergolen Stoffes.

Der Begriff eines monergolen Stoffes lässt sich etwa so definieren:

1. Ein Monergol ist ein Stoff oder Stoffgemisch, welches
  - a) für sich allein verbrennlich ist, also genug akt. Sauerstoff für die Verbrennung im Molekül enthält ( gebunden als  $\text{NO}_2$  )
  - b) mit einem Sauerstoffträger vermischt ist.
2. sich vom Sprengstoff durch seine besonderen technischen Eigenschaften unterscheidet, insbesondere durch eine genügend langsame Verbrennungsgeschwindigkeit, die ein Abbrennen in R - Düsen ermöglicht. Die Abgrenzung gegen Sprengstoff ist jedoch nicht scharf, da Sprengstoffe, die bei Initialzündung äusserst heftig detonieren, doch unter Umständen in R - Düsen ruhig abbrennen könnten.

Um nun den Erstarrungspunkt von U - Stoff durch einen Benzin-zusatz auf ungefähr  $-20^\circ$  zu erniedrigen, sind mindestens 20 % Benzin erforderlich. Nach der Gleichung



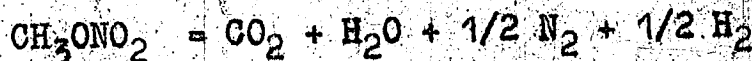
sind zur restlosen Verbrennung des Benzins auf 19 % Benzin 81 % U - Stoff erforderlich. Diese Mischung entspricht also dem stöchiometrischen Mischungsverhältnis. Mit einer Flamme gezündet, verbrennt sie äusserst lebhaft. Es handelt sich um ein Monergol, das für sich allein als Treibstoff gebraucht werden kann.

#### Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Pikrinsäure.

Dinitrobenzol und Pikrinsäure kommen als Zusatzstoffe nicht in Betracht, da sie im U - Stoff nur beschränkt löslich sind. Für Nitrobenzol gilt das gleiche wie für die Mischung mit Benzin. Das stöchiometrische Mischungsverhältnis liegt bei 30 % Nitrobenzol und 70 % U - Stoff. Der Unterschied gegenüber der Benzinmischung ist der, dass das Gemisch durch eine Flamme nicht entzündet werden kann. Es wird handhabungssicherer als die Benzinmischung sein.

Methylnitrat

Methylnitrat ist im reinen Zustand ein zur Explosion neigender Stoff. Es wurde im Laboratorium aus Methylalkohol, konz. Salpeter und Schwefelsäure hergestellt und durch Destillation gereinigt. Mit U - Stoff ist es in jedem Verhältnis mischbar. Lösungen, die bis zu 45 % Methylnitrat enthalten, sind durch eine Flamme nicht entzündbar. Wieweit solche Mischungen zur Explosion neigen, konnte nicht geprüft werden. Methylnitrat benötigt zu seiner Verbrennung gemäss Gleichung:



nur 1/4 Mol  $\text{O}_2$ . Der im U - Stoff des Gemisches enthaltene Sauerstoff bleibt zur Verbrennung anderer Brennstoffe frei, sodass die Menge des Brennstoffes nur etwa in dem Masse verringert werden muss, als Methylnitrat im Sauerstoffträger enthalten ist.

Nitromethan

Nitromethan weist ähnliche Eigenschaften auf wie Methylnitrat. Die Mischung mit U - Stoff ist jedoch durch eine Flamme nicht zur Entzündung zu bringen. Welchem der beiden Stoffe mithin der Vorzug zu geben sein wird, ist auf Grund der Beschaffungslage zu entscheiden.

Methylenchlorid

Methylenchlorid unterscheidet sich von den anderen Zusatzstoffen in seinem hohen Gehalt an unverbrennbaren Bestandteilen. Ein Gemisch von 30 % Methylenchlorid mit 70 % U - Stoff hat einen Ballastgehalt von rund 25 %. Bemerkenswert ist, dass das Gemisch trotz dieses hohen Ballastgehalts mit HAP Stoff 520 ( HAP 520 = 35 % Optan + 65 % Visol 6 rein ) ohne sichtbaren Verzug zündet. Diese Eigenschaft ist um so erwähnenswerter als ein solcher Zusatz anteilig neben Nitroverbindungen zur Erhöhung der Explosionssicherheit der Gemische verwendet werden könnte.

Untersuchung

Die einzelnen Gemische wurden nach Gewicht hergestellt. Untersucht wurde die Gefrierpunkterniedrigung, Wichte in Abhängigkeit von Temperatur und Mischungsverhältnis, das Zündverhalten gegen Brennstoff HAP 520 sowie das Verhalten gegen eine Flamme. Lediglich die Mischungen mit Benzin liessen sich entzünden. Auf Detonierbarkeit konnte noch nicht geprüft werden, da dem Chemie - Labor die Einrichtungen zu solchen Untersuchungen fehlt. Diese Untersuchungen müssten an einer anderen Stelle gemacht werden. Zu diesem Zweck sowie zur Klärung anderer Fragen wird beabsichtigt einen 100 - kg - Ofen in Betrieb zu nehmen. Die Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen und Kurvenblättern zu entnehmen.

Tabelle III

Gefrierpunkterniedrigung und Zündverhalten von U - Stoff  
im Gemisch mit

Zusatz	Gew. %	Ep	Z.V. gegen HAP 520
Nitromethan	30	-42	ohne sichtbaren Verzug
Methylnitrat	15	-19	2,3
"	30	-29	2,7
"	45	-42	2,4
Nitrobenzol	20	-18,5	3,0
"	30	-23,5	3,3
"	40	-34	4,4
"	50	unter -40	keine Zündung
Dinitrobenzol	20	-17	ohne sichtbaren Verzug
"	40	entmischt sich	
Pikrinsäure	10	-14	ohne sichtbaren Verzug
"	20	-15	"
"	29	entmischt sich	
Benzin	10	-17	keine Zündung
"	20	-18	keine Zündung
Methylenchlorid	30	-29	ohne sichtbaren Verzug

Tabelle IV

Wichte der Gemische

Zusatz	Gew. %	Wichte			
		-20	-10	0	+20
Nitromethan	30	1,432	1,418	1,404	1,376
Methylnitrat	15	-	1,469	1,453	1,420
"	30	1,446	1,430	1,413	1,380
Nitrobenzol	30	1,420	1,409	1,398	1,375
"	40	1,398	1,386	1,375	1,352
Methylenchlorid	30	1,490	1,472	1,455	1,420
U - Stoff rein				1,487	1,459

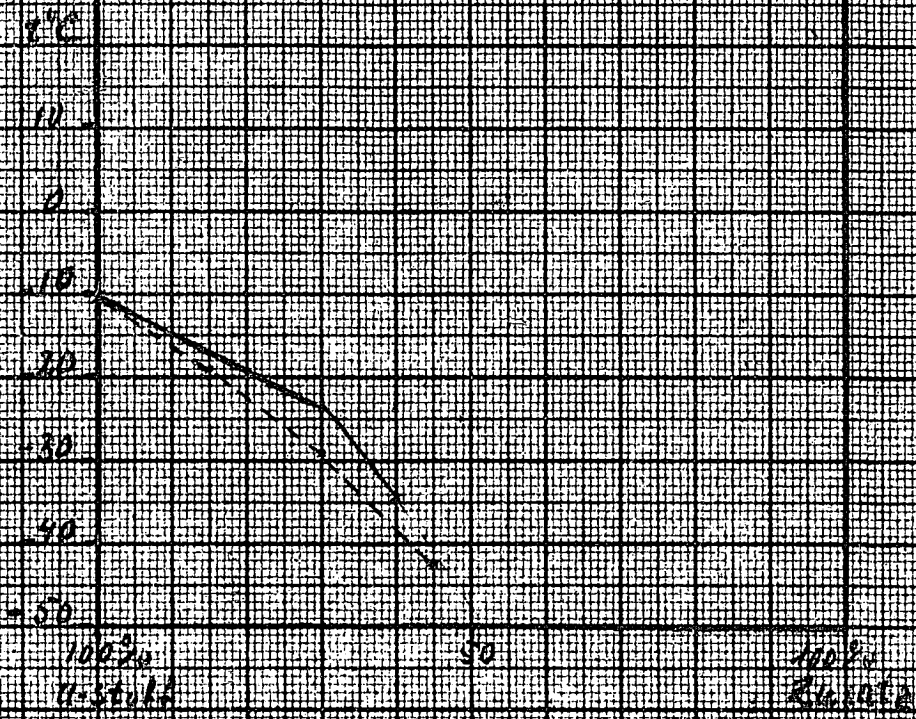
*Schubert*  
Sachbearbeiter

*Schubert*  
Laborleiter

*Schubert*  
Abteilungsleiter

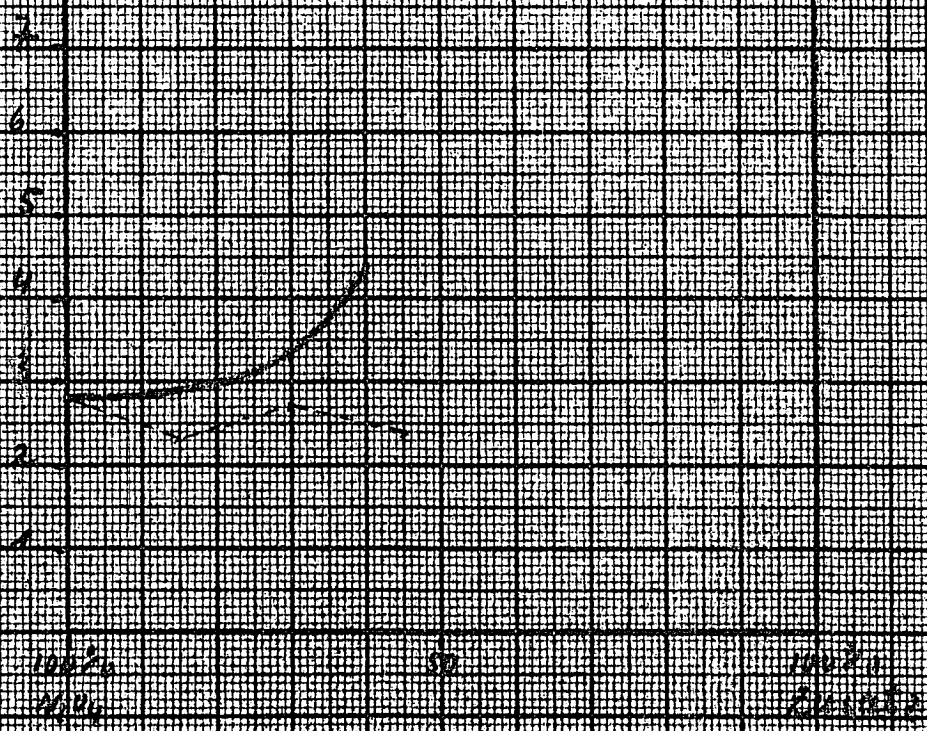
Erstarrungspunkt von U-Stoff + Zusatzstoff

— Mikrobenzol  
 — Methylnitrat



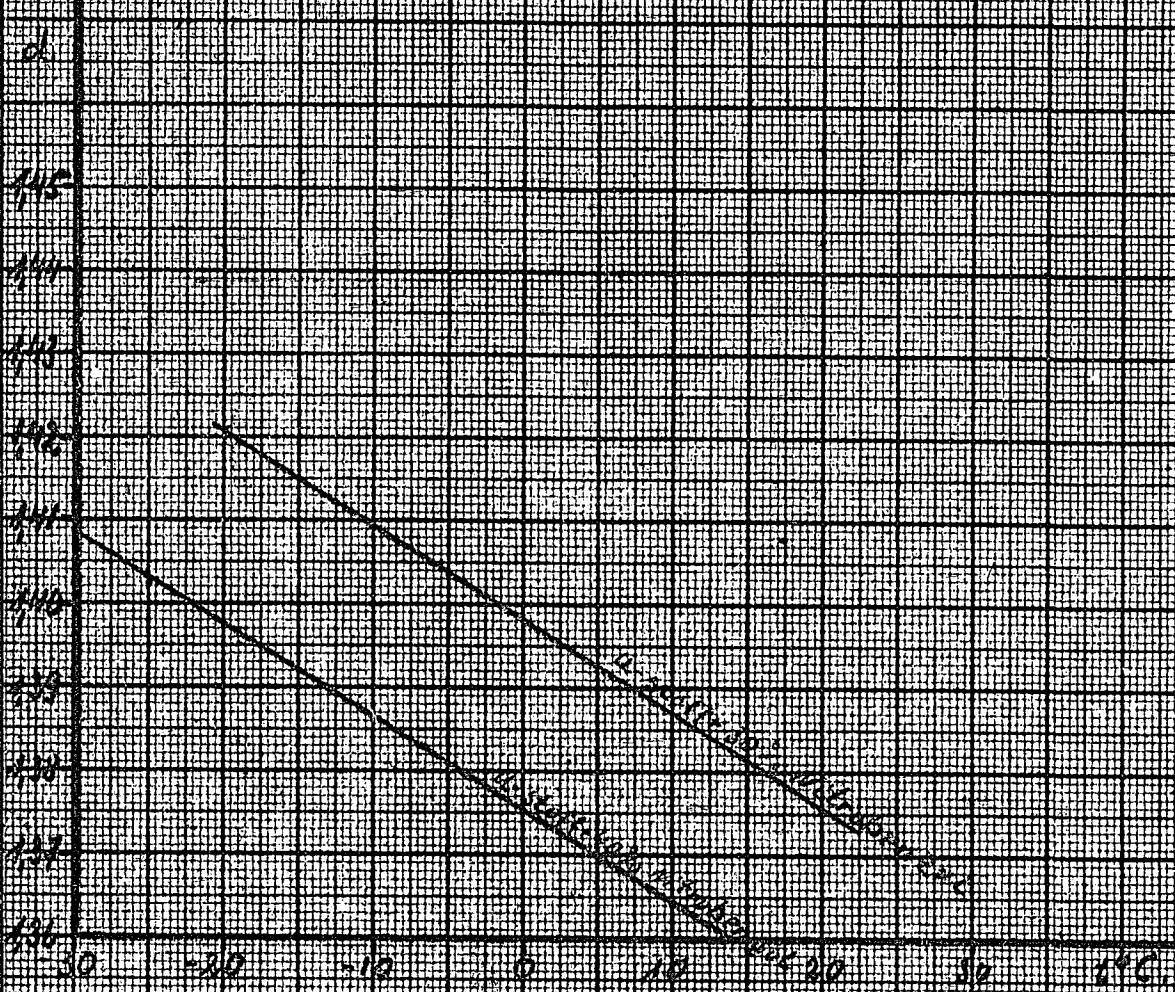
Änderung von U-Stoff + Zusatzstoff

E.V. Thos.

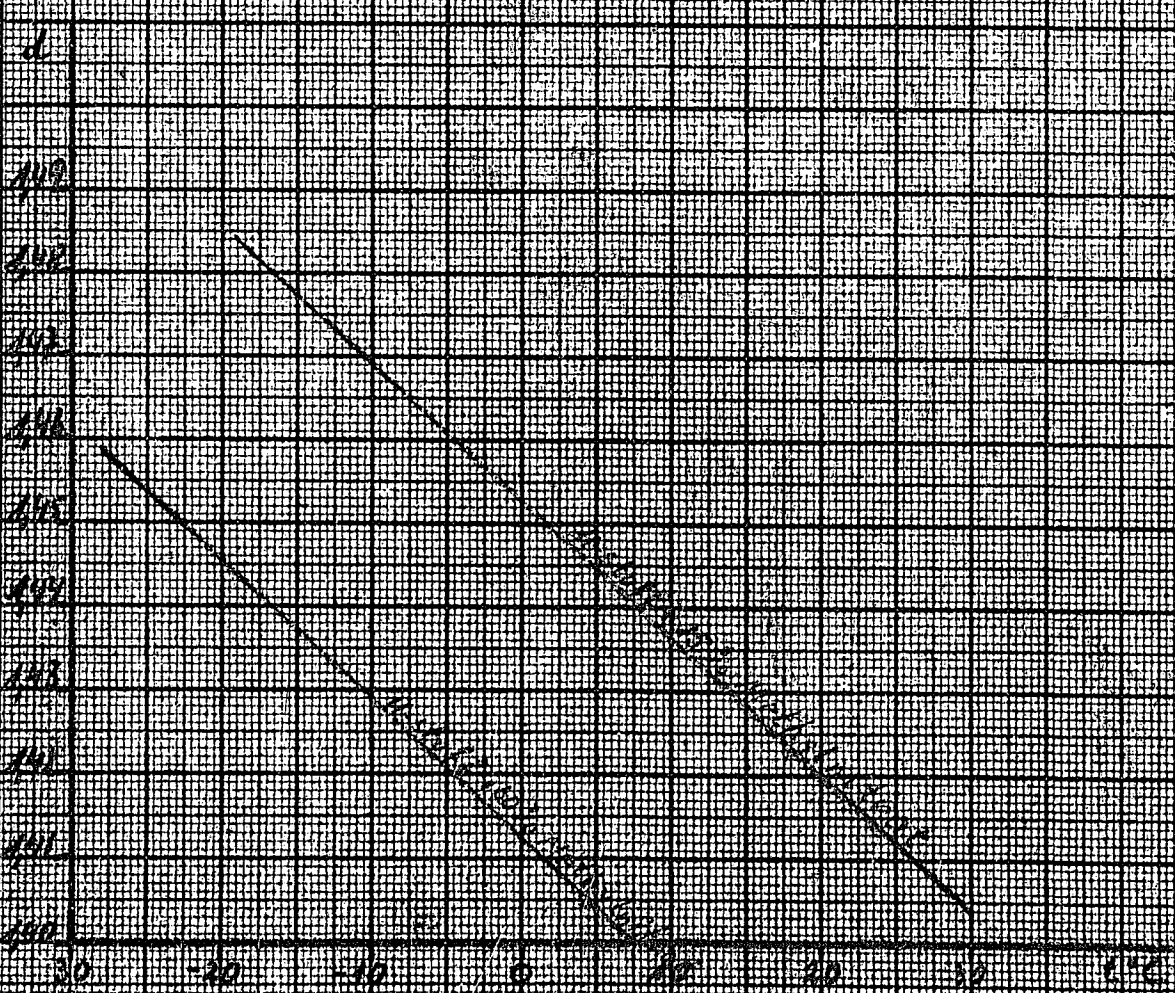




Wichte von H-Stoff + Nitrobenzol



Wichte von H-Stoff + Methylnitrat



Wichte in Abh. vom Mischungsverhältnis  
bei 20°C

152

145

140

135

130

125

120

100%  
U-Stahl

100%  
Methylmethacrylat

