

Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 461—468

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. IX.

22. August 1922, Nr. 67

Die Bedeutung des Nitroglycerins für die Sprengstofftechnik.

Von Dr. NAOUM, Schlebusch.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 8. Juni 1922 in der Hauptsitzung.

(Eingeg. 8./6. 1922.)

Unter den großen stofflichen und produktiven Problemen, vor die Weltkrieg die Technik unseres eingeschlossenen und vom Weltverkehr abgeschnittenen Volkes stellte, war die Beschaffung von Nobels Sprengöl eines der bedeutsamsten. Dasselbe blickt heute auf eine 75jährige Geschichte zurück. Nach Entdeckung des Nitroglycerins durch den Turiner Chemieprofessor Ascanio Sobrero im Jahre 1847 vergingen bekanntlich 15 Jahre, bis der schwedische Ingenieur Alfred Nobel seine technische Bedeutung erkannte und es als Sprengmittel anwandte. Hier in Hamburg befinden wir Sprengstoffchemiker uns auf klassischem Boden. Denn hier war es, wo Nobel zuerst volles Verständnis für seine Ideen und weitherzige Förderung seiner Bestrebungen fand.

Vor dem Jahre 1865, dem Geburtsjahr der heutigen Großtechnik der Sprengstoffe, war das Schwarzpulver das einzige verfügbare Sprengmittel und Treibmittel, so daß ein scharfer Unterschied zwischen diesen beiden Begriffen noch gar nicht existieren konnte. Nach diesem Jahre hat das Nitroglycerin, der dreifache Salpetersäureester des Glycerins, als Grundsubstanz der Dynamite und als wesentlicher Bestandteil der meisten hochbrisanten Sprengmittel die Technik dieser letzteren geschaffen und in ihr bis heute die führende Rolle gespielt.

Als dann die Erfindung der gelatinisierten Nitrocellulose die Technik der rauchlosen Treibmittel entstehen ließ und so zu einer Anwendung der hochexplosiven Stoffe führte, die von der als Sprengmittel völlig verschiedenen war, war es wiederum das energiegewaltige Nitroglycerin, das sich für die Leistungen der schweren Artillerie als dauernd unentbehrlich erwies.

Während die Erzeugung des Sprengöles im allergrößten Maßstabe, dank dem bereits vor dem Kriege zu höchster Vollkommenheit entwickelten Fabrikationsprozesse, nicht die geringsten Schwierigkeiten bot, verursachte die Beschaffung des Ausgangsstoffes, des Glycerins mit der zeitlichen Ausdehnung des Krieges der Kriegsleitung nicht geringe Sorgen.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen, die das rasche Aufblühen der Nitroglycerinindustrie unter dem tatkräftigen Impulse des genialen Alfred Nobel ermöglichte, war der Umstand, daß die Natur diesem willensstarken, von keiner Schwierigkeit und Gefahr abgeschreckten Manne seinen Rohstoff in unbeschränkter Fülle in Gestalt der pflanzlichen und tierischen Fette und Öle darbot. Er kam daher nie in die Verlegenheit, nach einer Synthese desselben Umschau halten zu müssen, sondern konnte seine ganze Kraft daran setzen, die mit der Herstellung des Sprengöles verbundenen Schwierigkeiten und Gefahren, sowie die seiner praktischen Anwendung entgegenstehenden Hemmnisse zu überwinden.

Das Problem der Glycerinsynthese oder doch das seiner Gewinnung aus anderweitigen, im Inland reichlich erzeugten Naturprodukten, rollte erst der Weltkrieg auf. Denn er schnitt uns die Zufuhr der glycerinreichen Öle und Ölfrüchte ab und bescherte uns durch den Viehfutter- und Düngestoffmangel die bekannten mageren Jahre, als die verfügbaren Fette gerade noch zu unseren 125-g-Portionen und schließlich 65-g-Ratiönchen pro Woche reichten und ein Kännlein mit Rüböl stark gestreckten Salatöles uns ein Schatz deuchte. Die anfänglich vorhandenen riesigen Glycerinbestände und die große belgische Kriegsbeute an Glycerin und Glycerinlaugen gingen zur Neige, aber Nitroglycerin mußte für die schwere Artillerie unter allen Umständen beschafft werden, und wenn wir ohne Rücksicht auf die Volksernährung die gesamte Butter hätten verseifen müssen, wie in einer der maßgebenden Beratungen ein Vertreter der Feldzeugmeisterei geäußert haben soll. Nun, so weit kam es nicht, Not macht erfunderisch, und ein Problem, welches schon lange in der Luft gelegen hatte, aber früher wohl nie recht ernstlich in Angriff genommen wurde, weil seine Lösung eben nicht dringlich war, wurde glatt gelöst. Es war schon lange bekannt, daß bei der alkoholischen Gärung stets kleine Mengen Glycerin nebenher entstehen. Es gelang nun, durch gewisse Nährsalze, unter denen das Natriumbisulfit eine besondere Rolle spielte, die Hefegärung des Zuckers so zu leiten, daß derselbe zu knapp einem Fünftel in Glycerin verwandelt wurde, während andere Reaktionen nebenher liefen, die ebenfalls zu verwertbaren Produkten führten¹⁾. Während also ein synthetischer Aufbau des Glycerins aus einfachen organischen Grundstoffen nicht gelang und eine noch heute in rationeller Weise nicht gelöste Aufgabe darstellt, gelang der biologische Abbau eines im Inlande reichlich erzeugten Naturproduktes zu dem so dringend benötigten Glycerin. Dem Vernehmen nach

soll ein recht erheblicher Bruchteil unserer Zuckererzeugung dazu gedient haben, den Glycerinbedarf zu decken.

Heute wird ausschließlich wieder das durch Fettspaltung gewonnene oder bei der Seifenfabrikation als Nebenprodukt abfallende Glycerin zur Herstellung des Nitroglycerins verwendet. Die Erzeugung der Bergbausprengstoffe, die während der Kriegszeit sich in der Anwendung dieses wirksamsten Explosivstoffes auf das notwendigste Maß beschränken mußte, ist wieder in weitem Umfange zu seiner Verwendung zurückgekehrt. Mit den Einschränkungen allerdings, die der hohe Preis der hochprozentigen Nitroglycerinsprengstoffe und die im Kriege geschöpften ökonomischen Erkenntnisse der Verbraucher bedingen.

Immerhin sprechen die Tatsachen für die unvermindert überragende Bedeutung des Nitroglycerins für die gesamte Bergbau- und Ingenieurtechnik, so daß es gerechtfertigt erscheint, sich die Gründe dieser heute noch bestehenden Ausnahmestellung unter all den zahlreichen explosiven Möglichkeiten der Chemie zu vergegenwärtigen.

Bevor ich hierauf eingeho, möchte ich ganz kurz den heutigen Stand der Technik und den Grad der Vervollkommnung dieses hochbedeutsamen Industriezweiges vor Augen führen.

Der Herstellungsprozeß unseres Produktes durch Einfüßenlassen von Glycerin in Salpeter-Schwefelsäure ist ja bekanntlich vom chemischen Gesichtspunkte aus außerordentlich einfach. Die Veresterung geht fast momentan vor sich, und die große Reaktionsgeschwindigkeit klingt nur gegen Ende der Nitrierung, mit zunehmendem Wasser- und abnehmendem Salpetersäuregehalt der Mischsäure etwas ab. Der ölige Ester scheidet sich in kurzer Zeit fast vollkommen über dem schwereren Säuregemisch ab, wird abgetrennt und mit Wasser, in dem er fast unlöslich ist, sowie mit dünner Sodalösung bis zur völligen Neutralität behandelt. Das Sprengöl, welches nur einige Zehntel Prozent Wasser aufnimmt, ist nun gebrauchsfertig und kann sofort zu Sprengstoffen oder Pulverrohmasse verarbeitet werden. Trotz dieser anscheinend großen Einfachheit weist die Geschichte seiner Industrie etappenförmig eine ganze Reihe von Verbesserungen auf, die bis in die jüngste Zeit hineinreichen und entweder die Wirtschaftlichkeit oder die Betriebssicherheit des Verfahrens betreffen. Die Wirtschaftlichkeit erforderte rationellste Auswertung des Glycerins und der Salpetersäure, die Betriebssicherheit anderseits verlangte bei den Prozessen innewohnenden Gefahren und der gewaltigen Zerstörungskraft des Produktes ein wohldurchdachtes System der Apparaturen und der ganzen baulichen Anlage.

Als Alfred Nobel im Jahre 1862 in Heleneborg bei Stockholm seine erste kleine Nitroglycerinfabrik gründete, die bereits 1864 durch Explosion völlig zerstört wurde, fehlten ihm noch so gut wie alle technischen Hilfsmittel, die heute die Herstellung größter Mengen mit einer Betriebssicherheit gestatten, die Unglücksfälle bei der eigentlichen Nitroglycerinfabrikation zur größten Seltenheit gemacht hat.

So hat es die Dynamitfabrik Krümmel der Dynamit A.-G., die erste, 1865 erfolgte Gründung Nobels auf deutschem Boden, im Weltkrieg zu einer Tagesproduktion von 20—25 000 kg Nitroglycerin gebracht, ohne daß bei dieser angespannten Kriegsleistung ein einziger Unfall vorgekommen wäre.

Nobel nitrierte noch in offenen Steinzeugkübeln, wobei in primitiver Weise von Hand gerührt wurde. Eine direkte Abtrennung des Sprengöls von der Abfallsäure war unbekannt. Vielmehr ertrankte man die Gesamtcharge unter völligem Verlust der konzentrierten Säuren in einem Wasserüberschüß und zog so das Nitroglycerin ab. Mit der Entwicklung der Gesamttechnik, im besonderen der Destillationstechnik und der Industrie der konzentrierten Säuren, schritten auch Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit der Sprengölfabrikation voran. Für letztere war u. a. die zunehmende Reinheit des Dynamitglycerins von hoher Bedeutung, während die bestmögliche Ausnutzung des Glycerines eine Frage der Konzentration der verfügbaren Säuren ist.

Da die Veresterung des Glycerins ein stufenweiser und reversibler Prozeß ist, wobei neben Nitroglycerin die säure- und wasserlöslichen niedrigeren Nitrate stets in kleinen Mengen mit entstehen, da ferner Nitroglycerin in der Abfallsäure zwar schwer löslich, aber nicht unlöslich ist, wobei Konzentrationsverminderung von einem gewissen Grade an den Abbau desselben, also die Umkehrung des Prozesses begünstigt, ist es klar, daß die Anwendung möglichst hochkonzentrierter Säuren anzustreben ist. Denn das höchstkonzentrierte Säuregemisch wird es gestatten, mit dem Minimum an Schwefelsäure auszukommen, die ja nur der Wasserentziehung dient, und so zum Minimum der Endsäure und damit auch zum Minimum des Lösungverlustes führen.

Ferner ist der Prozeß so zu leiten, daß nach Beendigung der Veresterung des Glycerins eine Endsäure von derjenigen Zusammensetzung entsteht, die das geringste Löse- und Abbauvermögen für Nitroglycerin besitzt. Alle diese Verhältnisse sind durch eingehende Studien geklärt, und somit ist die Fabrikation bis zur höchsten Stufe der Zweckmäßigkeit ausgebildet worden. Einen besonderen (wirt-

¹⁾ Die betreffenden Verfahren sind in den Patenten 298 593—596 und 347 604 der Ver. Chem. Werke, Charlottenburg, niedergelegt.

schaftlichen Fortschritt bedeutete es sonach, als um die Jahrhundertwende die großen deutschen und englischen Dynamitfabriken zur Erzeugung von rauchender Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren und damit wasserfreien Nitriersäuren übergingen. Die Nitroglycerin-ausbeute stieg damit sprunghaft um etwa 15% von 210—215 auf 225—227% des Glycerins. Eine weitere Erhöhung der Betriebssicherheit wie der Ausbeute brachte in jüngerer Zeit die Einführung der sogenannten künstlichen Kühlung bei der Nitrierung, wobei man statt Wasser stark gekühlte Soole durch die Kühlslangen des Nitrierzylinders zirkulieren lässt, und so die Nitriertemperatur von den üblichen 25—30° auf 12—15° herabgesetzt. Gut geleitete Fabriken erreichen heute eine Ausbeute von 230—231% des Glycerins. Wir sind also dahin gelangt, etwa 93,5% der theoretischen Ausbeute an gereinigtem Nitroglycerin zu gewinnen. Damit haben wir die praktische Grenze der Auswertbarkeit des Glycerins zurzeit erreicht. Ein weiterer Fortschritt von erheblicher Bedeutung für die Leistungsfähigkeit einer Anlage und die Verringerung des Gefahrmomentes war es schließlich, als man lernte, die Abscheidung des Nitroglycerins von der Säure willkürlich zu beeinflussen und auf einen Bruchteil ihrer normalen Dauer abzukürzen. Dies geschieht durch ganz geringfügige, ungefährliche Zusätze von Paraffinöl, Vaseline oder Fluornatrium-Kieselgurgemisch zur Nitriercharge²⁾. Wie die fein verteilten leichten Paraffinöltröpfchen durch ihren Auftrieb das Aufsteigen der Nitroglycerintropfen befördern, so wirkt in gleicher Weise das aus dem Fluornatrium-Kieselgurgemisch durch die Säure gebildete Kieselfluorwasserstoffgas.

Ebenso wie man bezüglich der soeben geschilderten chemischen Seite des Prozesses bestrebt gewesen ist, einen immer höheren Grad der Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit zu erreichen,

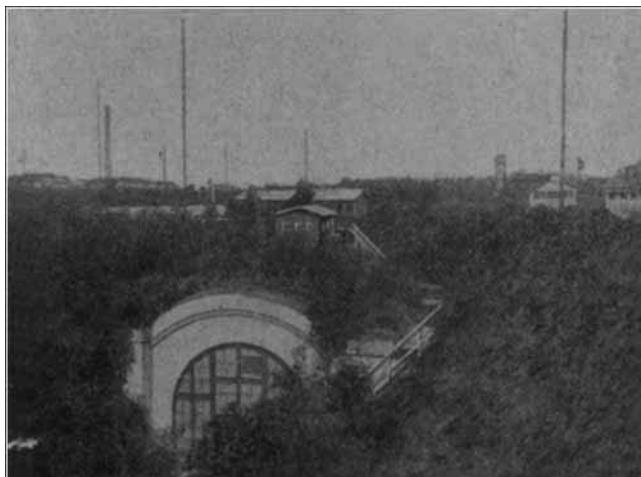


Fig. 1. Außenansicht eines sogenannten unterirdischen Gewölbes für Nitroglycerinfabrikation. Bewachsene Erdwälle. Erdeindeckung. Blitzableiter in Gestalt großer Auffangstangen.

trifft dies bezüglich der baulichen Anlagen der Nitroglycerinfabriken zu, wobei vor allem Rücksicht auf den übrigen Teil der Fabrikanlage sowie die nähere und weitere Umgebung maßgebend war.

Charakteristisch für eine Nitroglycerinfabrik waren von jeher die hohen und starken Erdwälle, die die einzelnen Gebäude umgeben und im Explosionsfalle die Umgebung vor horizontal wegfliegenden Schleuderstücken schützen. Die Räume, in denen Nitroglycerin hergestellt, gelagert und verarbeitet wird, waren bis in die neueste Zeit und sind vielfach heute noch leichte Bretterbuden. Sie haben neben billiger Herstellung den Vorteil, im Explosionsfall infolge völliger Zersplitterung keine schweren Schleuderstücke zu liefern. Anderseits sind sie wenig widerstandsfähig gegen herabfallende Trümmer und den Luftdruck benachbarter Explosionen. Durch letztere werden sie leicht eingedrückt, die Türen verklemmt, und so die Arbeitenden mitunter an rascher Flucht verhindert. Herabfallende Trümmer können durch ihren Aufprall oder ihre Hitze Brand und Explosion weiter tragen, und es ist keine Seltenheit, daß bei dieser Bauart eine Explosion nicht auf ihren Herd beschränkt bleibt, sondern zur mehr oder weniger vollständigen Zerstörung der ganzen Anlage führt.

In neuerer Zeit gab der verdiente, während des Krieges heimgegangene Bichel eine wertvolle Anregung zu grundlegender Änderung der Bauweise von Nitroglycerinanlagen. Er übertrug die schon vorher für Sprengstoffmagazine angewendete massive Bauart auf die Stätten der Fabrikation selbst. Diese bestand in einer tonnenartigen Gewölbeform aus Kiesbeton, wobei die Gewölbe mit einer Erdschicht überdeckt wurden. Bei der Anwendung in der Sprengstofffabrikation wurde für die eigentlichen Traggewölbe leichtes Schwemmsteinmauerwerk verwendet. Die Gewölbe gestatten im allgemeinen nur an einer Seite dem Tageslicht Zutritt, werden ganz im

Boden oder in hohen Umwallungen eingebettet und mit einer 1 m dicken Erdschicht bedeckt. Diese massive Konstruktion bietet folgende bedeutenden Vorteile:

1. Im Falle einer Explosion im Innern wird der Schwemmstein weitgehend zerstört, und es entstehen nur wenige und kleine Schleuderstücke.
2. Das einzelne Gebäude besitzt bei Nachbarexplorationen eine hohe Stabilität.
3. Die tief in der Erde liegenden Explosionsherde verbrauchen bei der Explosion einen sehr großen Teil der Energie zur Zerstörung der Bauwerke und zum Hochschleudern und Zerteilen des auflastenden Erdreiches. Mithin wird die Druckwirkung der Explosionsgase auf die Umgebung und dementsprechend der angerichtete Schaden geringer.
4. Die Blitzgefahr, die für Sprengstofffabriken im allgemeinen recht erheblich ist, wird durch die Erdüberschüttung nahezu beseitigt.
5. Eine Inbrandsetzung der Gebäude ist fast ausgeschlossen, da nur Türen und Fensterrahmen aus Holz bestehen, alle übrigen Teile des Gebäudes aber unverbrennlich sind.
6. Herabfallende Schleuderstücke bei Nachbarexplorationen werden von der Erdüberschüttung aufgefangen und können die Explosion nicht fortpflanzen, wie dies bei freistehenden, leichtbedachten Betriebsgebäuden sehr häufig vorkommen ist.

Nachteil ist nur eine gewisse Beeinträchtigung des Raumes und die Unmöglichkeit größerer Umänderungen und Reparaturen. Als besonders zweckmäßig hat es sich hierbei erwiesen, Nitrierung, Scheidung und Waschung des Nitroglycerins in ein einziges Gewölbe zu verlegen, wobei die Raumverhältnisse allzu große Chargen

allerdings nicht zulassen. Dafür legt man eine angemessene Zahl solcher kombinierter Systeme an und hat den Vorteil, daß falls eines der Einzel-systeme zerstört wird oder eine Betriebsstörung erleidet, nach Ausbesserung der Leitungen in den anderen Systemen die Fabrikation weitergeführt werden kann, während bei getrennter Ausführung der Operationen in verschiedenen Gebäuden die Zerstörung einer Teil-anlage naturgemäß die Außerbetriebsetzung der Gesamtanlage mit sich bringt. Eine Fortleitung von Nitroglycerin von Gebäude zu Gebäude findet bei dieser Art der Anlage überhaupt nicht statt, wo-



Fig. 2. Innenansicht des kombinierten Nitrier-, Scheide- und Waschhauses.

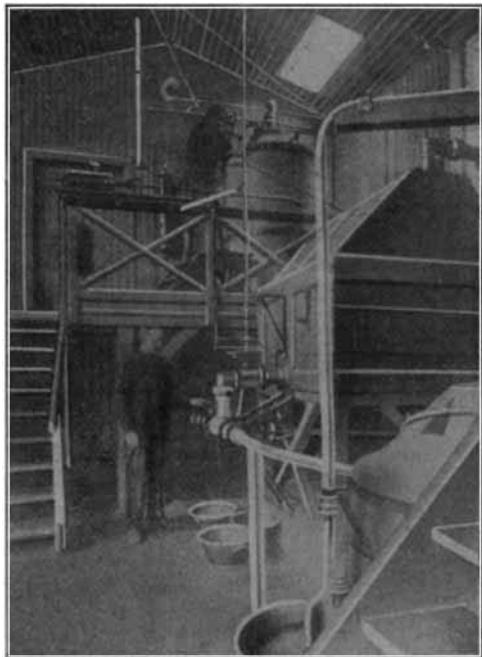


Fig. 3. Nitrier- und Scheidehaus der älteren leichten Bauart, für größere Chargen: im Inland in der Regel 200—250 kg Glycerin entsprechend 460—575 kg Nitroglycerin pro Operation. In Amerika werden bis zu 1000 kg Nitroglycerin in einer Operation erzeugt.

durch eine Explosionsübertragung auf diesem Wege ausgeschlossen wird.

Diese Bauweise ist inzwischen mit gutem praktischen Erfolge in einzelnen Fabriken zur Anwendung gekommen. Freilich hat man sich dabei zunächst auf kleinere Nitrierchargen von 100—150 kg Glycerin entsprechend 230—360 kg Nitroglycerin beschränkt, hat aber doch durch Errichtung einer entsprechenden Anzahl von Einzel-

systemen den betreffenden Fabriken eine recht beachtenswerte Leistungsfähigkeit verliehen. Bei der Explosion einer Charge von 360 kg Nitroglycerin in einer rheinischen Fabrik kurz vor Kriegsende hat sich das Prinzip dieser Konstruktion glänzend bewährt. Die Schäden in den benachbarten Fabrikteilen waren minimal, und in größerer Entfernung wurde überhaupt keinerlei Schaden angerichtet. Die Nachbarsysteme blieben völlig intakt und konnten nach Instandsetzung der abgerissenen Leitungen nach kürzester Frist wieder in Betrieb genommen werden³⁾.

Einige Abbildungen sollen Bauart und Einrichtung solcher Anlagen anschaulich machen.

Nachdem der heutige Stand der Technik geschildert worden ist, soweit die Fabrikation des Sprengöls in Frage kommt, die seit Nobels Zeiten mit der Entwicklung des Bergbaues und der gesamten Verkehrstechnik sowie auch der Kriegstechnik einen immer gewaltigeren Umfang in aller Herren Länder angenommen hat, soll nunmehr die Frage erörtert werden, warum dasselbe heute, 60 Jahre nach seiner Einführung, in vieler Beziehung noch durch nichts Besseres oder Zweckmäßigeres überboten oder verdrängt worden ist. Es sind zwar inzwischen an die Seite der Dynamite eine ganze Reihe anderer Sprengstofftypen getreten, wie die Ammonsalpeter-Chlorat- und Perchloratsprengstoffe und die aromatischen Nitrokörper, die entweder, wie letztere,

besonderen militärischen Zwecken dienen, oder sich für bestimmte Anforderungen des Bergbaues besonders eignen. So spielen z. B. die handhabungssicheren Ammonsalpetersprengstoffe in Steinbruch- und Kalibetrieben heute eine recht bedeutende Rolle, ebenso wie sich die schlagwetter- und kohlenstaub sicheren Ammonsalpetersprengstoffe für den Kohlenbergbau als besonders zweckmäßig erwiesen haben. Die Ammonsalpetersprengstoffe haben sich als geeigneter Dynamitersatz überall da bewährt, wo die hochbrisante, zer-

trümmernde Wirkung nicht das Hauptfordernis der Sprengarbeit, sondern eine mehr schiebende Wirkung vorzuziehen ist.

In dem so wichtigen Kohlenbergbau, der ganz besondere Eigenschaften von den Sprengmitteln verlangt und in unserem Lande ein Hauptkonsumt derselben ist, hat sich gerade das Nitroglycerin in gewisser Beziehung als unentbehrlich erwiesen, sei es nun als Grundsubstanz der plastischen Wettersprengstoffe, die im Nebengestein nicht zu entbehren sind, oder als, wenn auch geringer Zusatz, der die Detonation und Übertragung der zur Erzielung der Wettersicherheit abgeschwächten Ammonsprengstoffe erst sicherstellt.

Anderseits haben die Dynamite überall da ihren Vorrang behauptet, wo es gilt, die härtesten Erze und Gesteine zu sprengen und durch das Urgestein der Gebirgsmassen Verkehrswege zu bahnen.

Die soeben gestellte Frage führt zu folgenden weiteren Fragen: Ist Nitroglycerin ein ideales Sprengmittel? Welche Anforderungen sind an ein solches zu stellen? Inwiefern erfüllt Nitroglycerin diese Anforderungen? Was mangelt ihm dazu? Bietet die Chemie andere, genügend leicht zugängliche Explosivstoffe, die dem Nitroglycerin ebenbürtig sind oder es gar übertreffen, d. h. dem Sprengstoffideal näherkommen?

Alle Sprengwirkung gründet sich auf chemische Umsetzungsenergie, d. h. auf die Verwandlung der bei der chemischen Umsetzung freiwerdenden Wärme in Arbeit, die durch die Ausdehnung gebildeter Gase geleistet wird. Voraussetzung der Explosion ist also eine exotherme chemische Umwandlung unter Bildung von Gasen. Die bekannten Ausnahmen, die dieser Definition widersprechen, sind nur scheinbare Ausnahmen.

Die zweite Voraussetzung ist die Sensibilität des Systems, d. h. die exotherme Umsetzung muß momentan auslösbar sein und mit großer

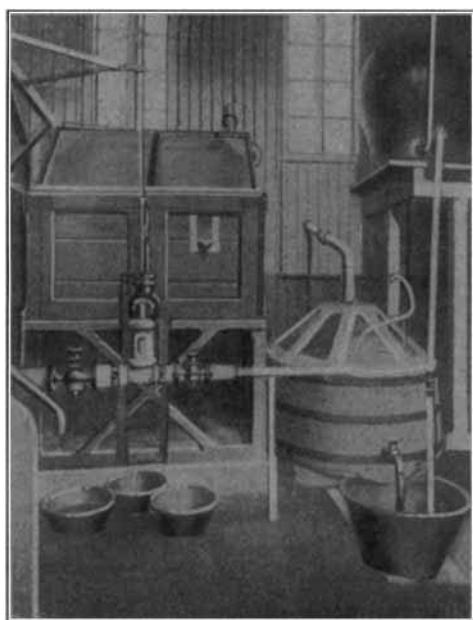


Fig. 4. Dasselbe: Vorderansicht von Separator und Vorwaschbottich.

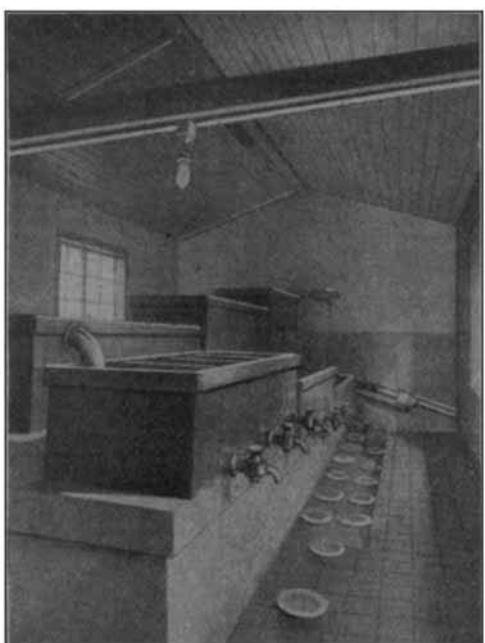


Fig. 6. Klärstation für Abwasser mit kaskadenartigen Steinzeuggefäßen (Überlaufgefäß).

besonderen militärischen Zwecken dienen, oder sich für bestimmte Anforderungen des Bergbaues besonders eignen. So spielen z. B. die handhabungssicheren Ammonsalpetersprengstoffe in Steinbruch- und Kalibetrieben heute eine recht bedeutende Rolle, ebenso wie sich die schlagwetter- und kohlenstaub sicheren Ammonsalpetersprengstoffe für den Kohlenbergbau als besonders zweckmäßig erwiesen haben. Die Ammonsalpetersprengstoffe haben sich als geeigneter Dynamitersatz überall da bewährt, wo die hochbrisante, zer-

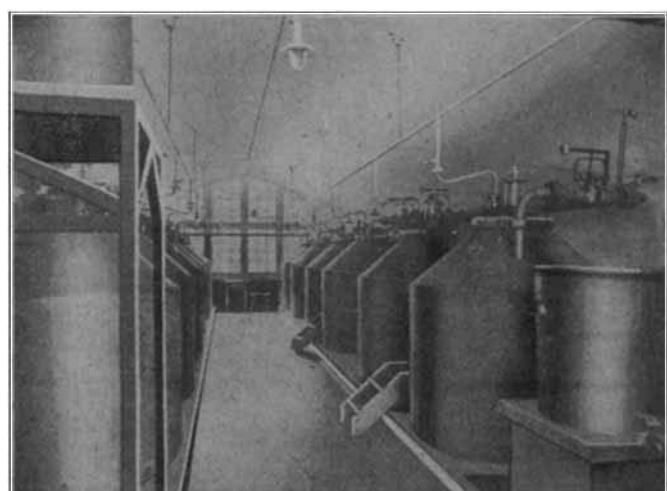


Fig. 5. Nachscheidung.

Geschwindigkeit verlaufen. Neben der chemischen Energie, der Explosionswärme, ist die Detonationsgeschwindigkeit der ausschlaggebende Faktor für die Sprengwirkung. Dies zeigt deutlich ein Vergleich von Schwarzpulver mit Trinitrotoluol, dem bekannten Granatfüllmittel. Die immanente Energie beider ist nicht allzu verschieden und beträgt für Schwarzpulver gegen 700, für Trinitrotoluol wenig über 900 Kal. per Kilogramm. Und doch, welcher Unterschied in der Sprengwirkung! Während die Trinitrotoluolmine ein Loch in den Schiffspanzer reißt, würde die Schwarzpulverladung kaum eine Beule hinterlassen. Freilich verhalten sich die Detonationsgeschwindigkeiten wie 6700 zu 330 m per Sekunde, also etwa wie 20 : 1.

Das Höchstmaß der uns bekannten Kraftentwicklung ist nun durch die bei der Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff entwickelte chemische Energie gegeben. Wir besitzen zwar in dem Wunderelement Radium einen Kraftträger von ungleich größeren Ausmaßen. Man hat berechnet, daß 1 g Radium bei seinem Zerfall 250 000 mal so viel Kalorien entwickelt wie 1 g Wasser bei seiner Bildung aus den Elementen. Gelänge es, diese Energie plötzlich, d. h. in der Detonationszeit der brisanten Sprengstoffe frei zu machen, so kämen wir zu Sprengleistungen, die mit den heutigen kaum zu vergleichen sind. 1 g Radium würde die Energie von 900 kg Nitroglycerin entwickeln. Da für derartiges bislang keine Aussicht vorhanden ist, wird das Höchstmaß der möglichen Energieentwicklung vorläufig von folgenden Umsetzungen geliefert:

	Kalorien per 1 kg
I. C + O ₂ = CO ₂	etwa 2200 Kal.
II. 2 H ₂ + O ₂ = 2 H ₂ O	" 3240 "
III. 2 C ₂ H ₂ + 5 O ₂ = 4 CO ₂ + 2 H ₂ O	" 2940 "
IV. 3 C ₂ H ₂ + 5 O ₂ = 6 CO ₂ + 3 H ₂ O	" 3420 "
V. 3 C + 2 O ₂ = 3 CO ₂	" 2680 "
VI. 3 H ₂ + O ₂ = 3 H ₂ O	" 3800 "

Eine äquivalente Mischung von Ruß mit flüssigem Sauerstoff liefert bereits 2200 Kal. per Kilogramm, also das 1½fache der 1480 Kal. betragenden Energie des Nitroglycerins. Flüssiger Wasser-

³⁾ Dasselbe Resultat ergab sich bei der kürzlichen Explosion eines Gelatinhauses, das in der gleichen Weise angelegt war. Auch hier blieb die Zerstörung völlig lokalisiert.

stoff, 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 2½ 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. Vom 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, so daß die tatsächliche Wirkung in der Praxis die der Nitroglycerinsprengstoffe nicht erreicht. Dazu kommt noch die Um-

weitgehender chemischer Stabilität, auch gegenüber Feuchtigkeit und höherer Temperatur kommt.

Wir betrachten also diejenigen reinen Explosivstoffe, die mit Kohlenstoff und Wasserstoff den Sauerstoffträger im gleichen Molekül vereinigt enthalten, wobei wir von gewissen hochexplosiven endothermen Stoffen absehen, die zwar tüchtig knallen, aber wegen zu geringen Energieinhalts und meist zu großer Sensibilität hier nicht in Betracht kommen.

Auch die Ozonide sollen übergegangen werden, da sie zwar, wie z. B. das Benzoltriozonid oder Oxobenzol $C_6H_5O_3$, Explosivstoffe von ungeheurer Brisanz darstellen, aber in der Handhabung zu gefährlich sind, um für unser praktisches Sprengstoffideal in Frage zu kommen.

Es verbleiben nunmehr für unsere Betrachtung die organischen Verbindungen der Salpetersäure, der Chlorsäure und der Überchlorsäure, d. h. die Nitrokörper, vornehmlich die aromatischen, sowie vor allem die Ester der genannten drei Säuren.

Von den Nitrokörpern haben es zwar besonders Trinitrotoluol und Pikrinsäure zu hohem Ansehen 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. Anderseits ist es noch nicht gelungen, einem aromatischen Kern hinreichend viele Nitrogruppen einzuverleben, 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 zivile Sprengstofftechnik im allgemeinen nicht für sich, sondern nur als Komponenten in Betracht.

Von den übrigen Verbindungen der Sauerstoffsäuren kommen für das gesuchte Sprengstoffideal nur die Ester in Frage, da ihre Salze mit organischen Basen nicht allen Anforderungen gerecht werden. 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 die Salpetersäureester, deren wichtigster Vertreter, das Nitroglycerin, uns zum Ausgangspunkt unserer Betrachtung zurückführt. Fassen wir dessen Vorteile und etwaigen Mängel aus dem Gesichtswinkel des praktischen Sprengstoffideals einmal kurz zusammen:

Es entwickelt einen im Vergleich zu den meisten bekannten Explosivstoffen sehr hohen Energiebetrag und gestattet durch sein hohes spezifisches Gewicht, denselben auf geringem Raum zu konzentrieren, was für die Bohrarbeit des Bergmannes von großer Bedeutung ist. Es liefert bei der Explosion nur Gase, und zwar infolge seiner günstigen Zusammensetzung nur unschädliche Gase. Seine an sich für die Anwendung unbequeme flüssige Form läßt sich durch Collodiumwolle leicht in eine handliche plastische Form bringen, die gegen Feuchtigkeit völlig unempfindliche Sprengstoffe liefert. Die Detonation läßt sich mit der Sprengkapsel leicht und zuverlässig auslösen und verläuft mit einer außerordentlichen Geschwindigkeit, die es gestattet, die härtesten Felsmassen und zähe Metalle zu sprengen. Auf der anderen Seite ist seine Sensibilität nicht allzu groß, so daß die praktische Anwendung, besonders in der Form der geschmeidigen elastischen Gelatinedynamite, relativ ungefährlich ist. Seine chemische Stabilität bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei den in heißen Ländern vorkommenden Temperaturgraden ist praktisch unbegrenzt. Sein einziger ins Gewicht fallender Mangel, die leichte Gefrierbarkeit, kann im Bedarfsfalle durch Zusätze, die die Wirkung nicht herabsetzen, beseitigt werden. Schließlich ist seine Gewinnung aus einem von der Natur unbeschränkt gelieferten Rohstoff einfach und wirtschaftlich.

Unsere Betrachtung hat nun zwar gezeigt, daß die Chemie Möglichkeiten weit höherer Energieentfaltung bietet. Unter den hinreichend stabilen, einfach anwendbaren Explosivstoffen liefern aber immerhin die Salpetersäureester das Höchstmaß an Energie.

Um die Monopolstellung des Nitroglycerins innerhalb dieser Estergruppe zu verstehen, müssen wir es mit seinen Homologen vergleichen.

Da ist zunächst das Methylnitrat, das mit 1605 Kal. per Kilogramm das Nitroglycerin um eine Kleinigkeit an Energie übertrifft. Es ist bezüglich Einfachheit der Gewinnung und Leistung als Sprengstoff letzterem völlig ebenbürtig. Der niedrige Siedepunkt indessen und die Flüchtigkeit schließen seine Anwendung für die meisten praktischen Zwecke aus.

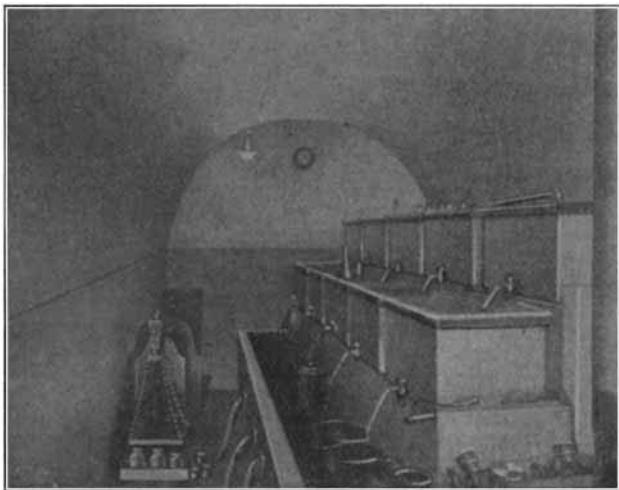


Fig. 7. Filterhaus, zur Befreiung des Nitroglycerins von schleimigen Verunreinigungen, ausgeschiedenen Fettsäuren und Feuchtigkeit.

ständlichkeit 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.

Wir kehren also zurück zum Sauerstoff in seiner gebundenen Form, d. h. den Verbindungen, die ihn zur Verbrennung leicht abgeben, und suchen weiter nach dem Idealsprengstoff.

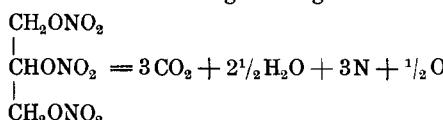
Als mineralische Sauerstoffträger kommen da die Nitratoate, die Chlorate und Perchlorate in Betracht. Sie liefern Pulver und mechanische Sprengstoffgemische, die verschiedene Zwecke erfüllen, aber nicht den idealen Sprengstoff, da sie, abgesehen von den spezifisch leichten Ammonsalzen, neben Gasen auch feste Rückstände, toten Ballast hinterlassen, der unnütz Wärme und bei der Zersetzung Arbeit verschluckt.

Der Idealsprengstoff soll aber nur Gase liefern, er soll möglichst dicht sein, d. h. höchste Energiekonzentration auf engem Raum gestatten, und thermochemisch so beschaffen sein, daß von der Verbrennungswärme seiner Bestandteile ein möglichst geringer Betrag für seine Bildungswärme abgeht. Denn die verfügbare Energiemenge eines Explosivstoffs ist bekanntlich die Differenz von Bildungswärme der Verbrennungsprodukte und Bildungswärme des Ausgangsstoffs.

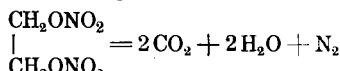
Das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits und Sauerstoff anderseits soll ferner eine völlige Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser und damit möglichst hohe Energieentwicklung gewährleisten und gesundheitsschädliche Explosionsprodukte, wie Kohlenoxyd, ausschließen, eine für den Bergbau besonders wichtige Forderung. Weiterhin muß die Sensibilität des Idealsprengstoffs einen Grad erreichen, der die Detonation mit einfachen Mitteln zuverlässig auszulösen gestattet. Sie darf anderseits nicht zu groß sein. Der Sprengstoff muß bei Transport und Hantierung auch einen einigermaßen rauen Umgang vertragen, wozu noch das Erfordernis

Das Nitroglykol dagegen, der zweifache Salpetersäureester des Äthylenglykols, weist eine Reihe von Eigenschaften auf, die es dem Nitroglycerin noch als überlegen erscheinen lassen.

Während des letzteren Zerfallsgleichung:



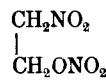
ein Zuviel von 3,5% ungenutzten Sauerstoffs erkennen läßt, zerfällt Nitroglykol vollkommen ideal glatt auf in:



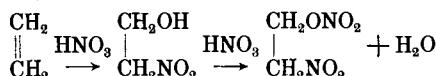
Kohlensäure, Wasser und Stickstoff und liefert den höchsten Energiebetrag der Salpetersäureester, nämlich etwa 1700 Kal. bei flüssigem Wasser. (Nitroglycerin liefert 1580 Kal. per Kilogramm.)

Bezüglich Sprengkraft, Detonationsgeschwindigkeit und Sensibilität gegen Initialimpuls übertrifft es das Nitroglycerin um einen gewissen Betrag. Anderseits ist es weniger empfindlich gegen mechanische Einflüsse und Hitze und chemisch stabiler in der Wärme. Auch gefriert es äußerst schwer und liefert praktisch ungefrierbare Sprengstoffe, während die leichte Gefrierbarkeit einen bekannten Mangel der Nitroglycerinsprengstoffe bildet. Es kommt also in mancher Beziehung dem praktischen Sprengstoffideal näher als Nitroglycerin. Einen kleinen Mangel bildet die etwas geringere Dichte von 1,5 gegen 1,6 bei Nitroglycerin, einen erheblichen Nachteil dagegen die größere Flüchtigkeit, die seine Verwendung für die gelatinisierten Treibmittel ausschließt und auch für die Verwendung als Sprengstoff gewisse Erschwernisse darbietet. Dieselben bestehen in der Hauptsache darin, daß der hygienische Übelstand des Nitroglycerins, durch Berührung mit der Haut und durch seinen Dampf Kopfschmerzen zu erzeugen, bei Nitroglykol naturgemäß in erhöhtem Maße auftritt. In allen übrigen Punkten ist vollkommene Übereinstimmung vorhanden. Über die Fabrikation ist kaum ein Wort zu sagen. Bei der stöchiometrischen Analogie zwischen Glykol und Glycerin gleicht die Herstellung des Nitroglykoles der des Nitroglycerins aufs Haar und findet in derselben Anlage mit derselben Nitriersäure statt. 100 kg Glykol liefern hierbei 220 kg Nitroglykol.

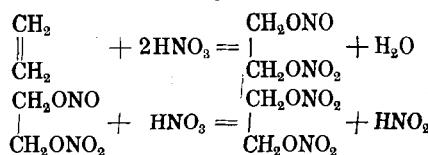
Letzteres läßt sich mit Collodiumwolle ebenso gelatinieren wie Nitroglycerin und liefert gelatinöse Dynamite. Es bietet infolge seiner geringeren Empfindlichkeit gegen Schlag und Hitze sogar die Möglichkeit, handhabungssichere plastische Sprengstoffe herzustellen, die auf der Eisenbahn als gewöhnliches Stückgut befördert werden dürfen. Wenn gleichwohl das Nitroglykol bisher nur geringen Eingang in die Sprengstofftechnik gefunden hat, so hat dies wohl hauptsächlich wirtschaftliche Ursachen und lag in der schweren Zugänglichkeit des Glykols. Während Glycerin von der Natur in unbegrenzter Fülle dargeboten wird, muß das Glykol mühsam durch Synthese aus Alkohol auf dem Wege über Äthylen und Äthylenchlorid aufgebaut werden. Erst der Glycerinmangel im Weltkrieg bot Veranlassung, diese bis dahin wenig bekannte Synthese in wirtschaftlicher Weise auszubilden. Glykol in ansehnlichem Umfang dargeboten zu haben, ist das Verdienst der Arbeiten Matters und der Firma Goldschmidt. Während des Krieges ist dann tatsächlich Nitroglykol in beträchtlicher Menge hergestellt und als sprengtechnisch vollwertiger Nitroglycerinersatz zu plastischen Sprengstoffen verarbeitet worden. Zurzeit ist seine Verwendung wieder mehr in den Hintergrund getreten, da Glycerin wieder unbeschränkt zur Verfügung steht. Nach neueren Patenten⁴⁾ soll das Nitroglykol unter Umgehung der Glykolsynthese direkt aus Äthylen gewonnen werden, indem man letzteres in Salpeter-Schwefelsäure einleitet. Das hierbei entstehende, schon von Kekulé untersuchte, allerdings nicht identifizierte Öl ist nach Wieland ein Gemisch von Nitroglykol und Nitroäthylnitrat:



welches durch Anlagerung von 1 Molekül Salpetersäure an Äthylen und Veresterung des so gebildeten Nitroäthylalkohols durch ein weiteres Molekül Salpetersäure entsteht.



Die Bildung von Nitroglykol hat man sich in der Weise zu denken, daß 2 Moleküle Salpetersäure mit Äthylen unter Wasseraustritt Glykolnitritnitrat bilden, während ein drittes Molekül HNO_3 die salpetrige Säure austreibt und Nitroglykol bildet:



Beide Reaktionen gehen offenbar nebeneinander vor sich.

Das Nitroäthylnitrat hat schwach sauren Charakter und ist unstabil. Es wird zur Gewinnung des Nitroglykols entfernt.

Über die Wirtschaftlichkeit des Prozesses wird die Zukunft Aufschluß geben. Dieselbe wird unter anderem davon abhängen, für das Äthylen eine billigere Quelle als Alkohol zu finden, und bei der Zerstörung des Nitroäthylnitrates wertvolle Nebenprodukte zu gewinnen.

Wenn ich nun noch darauf hinweise, daß die Schießbaumwolle wegen ihrer unvollkommenen Verbrennungsformel und ihrer geringen Dichte von Anfang an den Wettbewerb mit Nitroglycerin nicht hat aufnehmen können, und daß die höheren Homologen des letzteren, wie Nitroerythrit, Nitropentaerythrit und Nitromannit wegen schwerer Zugänglichkeit und teilweise auch geringerer Stabilität als Konkurrenten ausscheiden, habe ich die chemischen Ersatzmöglichkeiten für Nitroglycerin erschöpft. Für Nitrozuckerarten und Nitrostärke gilt bezüglich Energieinhaltes Ähnliches wie für Schießbaumwolle. Die Nitrozuckerarten sind außerdem schwierig stabil zu erhalten. Es bleibt zu erwähnen, daß auch das Glycerindinitrat, das sogenannte Dinitroglycerin und das Dinitrochlorhydrin als Ersatzmittel für Nitroglycerin vorgeschlagen und eingeführt worden sind.

Das Dinitroglycerin hat auf die Dauer keine Bedeutung erlangen können, weil seine Wasserlöslichkeit die Herstellung kompliziert. Außerdem hat es vor Nitroglycerin keine Vorteile, da es ärmer an Energie, aber fast ebenso empfindlich wie dieses gegen mechanische Einflüsse ist. Den einzigen Vorteil, ungefrierbare plastische Sprengstoffe zu liefern, teilt es mit Dinitrochlorhydrin, welches einfacher herzustellen ist und den Vorzug hat, sehr viel handhabungssicherer zu sein. Dieses spielt daher heute eine bedeutende Rolle als Grundsubstanz plastischer ungefrierbarer und handhabungssicherer Sprengstoffe, die in vieler Beziehung das alte Gelatinedynamit zu ersetzen geeignet sind.

Wir haben gesehen, daß es ein vollkommenes Sprengstoffideal nicht gibt. Wie überall, gibt es auch hier Licht und Schatten, Vorzüge und Nachteile!

Immerhin kommt das Nitroglycerin den früher aufgestellten Forderungen unter all den aufgezählten chemischen Möglichkeiten relativ noch am nächsten, zumal auch das Problem, seinen einzigen erheblichen Nachteil, die leichte Gefrierbarkeit, zu überwinden, durch die Einführung der Beimischung von Dinitrochlorhydrin seit längerer Zeit gelöst ist. Sein einziger ernsthafter Konkurrent als Kraftträger und Basis für plastische Dynamite ist, wie wir sahen, das Nitroglykol, während für die rauchlosen Geschützpulver das Nitroglycerin heute noch konkurrenzlos dasteht. Die höchste Stufe erreichbarer chemischer Energie stellt es nicht dar. Diese Stufen sind uns aber bekannt, und wir sahen, warum sie mit Nitroglycerin nicht konkurrieren können.

Wenn man daher in Zukunft wieder einmal in der Zeitung lesen sollte, daß in Amerika, Japan oder Venezuela ein Sprengstoff erfunden worden ist, der an Kraftleistung unser altes Nobelsches Dynamit um ein Mehrfaches übertrifft, so sei hiermit empfohlen, diese Nachricht mit der entsprechenden Skepsis aufzunehmen. [A. 131.]

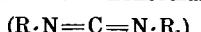
Studien über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen. II.

Beschreibung eines neuen Verfahrens zur Darstellung synthetischer Harze.

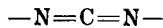
Von WALther HERZOG und J. KREIDL, Wien.

Aus dem wissenschaftl. Laboratorium der Vereinigten Chemischen Fabriken, Wien XXI.
(Eingeg. 8./6. 1922)

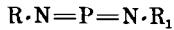
In einer früheren Abhandlung¹⁾ hat der eine von uns durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus den symmetrisch disubstituierten Thioharnstoffen und von Wasser aus den entsprechenden Harnstoffen durch Erhitzen derselben über deren Schmelzpunkt die Darstellung einer großen Klasse harzartiger Verbindungen beschrieben. Hierbei erleiden die zunächst entstehenden monomeren Carbimide infolge der thermischen Einwirkung eine weitgehende Polymerisation zu harzartigen Produkten von der Zusammensetzung:



Da diese Verharzung ausnahmslos bei den zahlreichen untersuchten Harnstoffderivaten erfolgte, war die Annahme wohl berechtigt, der Harzcharakter aller dieser Verbindungen sei der Anwesenheit der Atomgruppierung:



zuzuschreiben, weshalb diese Gruppe in Anlehnung an die Nomenklatur in der Farbenchemie als "resinophore Gruppe" angesprochen wurde. In gleicher Weise mit dem Phosphanolid ausgeführte Versuche ergaben ebenso harzartige Verbindungen: Es war mithin auch der Atomkomplex



¹⁾ W. Herzog, Öst. Chem. Zeitung 24, 76 [1921]. Revue des produits chimiques 24, 693 [1921].