

Die Industrie des Nitroglycerins seit der Jahrhundertwende.

Von Dr. PH. NAOUM, Schlebusch-Manfort.

Die Industrie des Nitroglycerins, der Grundsubstanz der Dynamite, des wesentlichen Bestandteils der meisten hochbrisanten Sprengmittel und der wirksamen Basis zahlreicher, vor allem der plastischen schlagwetter- und kohlenstaub sicheren Sprengstoffe, hat ein Alter von 60 Jahren.

Der Entdecker des Glycerintrinitrates, der Turiner Chemieprofessor Ascanio Sobrero, erkannte wohl die dem Produkt innewohnende gewaltige Sprengkraft. Jedoch, sei es nun, daß dem Gelehrten die nötige Initiative fehlte, der Technik völlig neue Wege zu bahnen, sei es, daß die Zeit dafür noch nicht reif war, es dauerte vom Zeitpunkt der Entdeckung (1847) 15 Jahre, bis der zielbewußte und unerschrockene schwedische Ingenieur Alfred Nobel die praktische Bedeutung des Nitroglycerins voll erkannte und unter Überwindung zahlloser Schwierigkeiten, ungehemmt durch Mißerfolge und Unglücksfälle, einen neuen Industriezweig schuf, der sich im Laufe eines Jahrzehntes die Welt eroberte.

Die erste kleine Nitroglycerinfabrik, Heleneborg bei Stockholm, wo Nobel im Jahre 1862 zum ersten Male Nitroglycerin in größerem Maßstabe herstellte, ist die Geburtsstätte dieser Industrie.

Etwa fünf Jahre später schufen die Nobelsche Erfahrung der Sprengkapsel, die die sichere Detonation des Sprengöles und des aus ihm hergestellten Dynamites im gewünschten Augenblick gewährleistete, und die Entdeckung der Aufsaugbarkeit durch Kieselgur, die es ermöglichte, dasselbe aus der für die meisten Sprengarbeiten unbequemen flüssigen in eine handlichere feste, ja sogar plastische Form überzuführen, erst die wahren Voraussetzungen für die heutige Großtechnik der brisanten Sprengstoffe, die den damaligen Alleinherrschern im Sprengwesen, das jahrhundertealte Schwarzpulver weit überflügelten und in vielen Zweigen des Bergbaues und der Ingenieurtechnik schließlich völlig ersetzen.

Mit der Überführung des Nitroglycerins in einen kolloidalen plastischen Zustand durch Gelatinierung mit löslicher Nitrocellulose (Collodiumwolle) setzte dann Nobel seinen Erfunden im Jahre 1875 die Krone auf. Mit der Sprenggelatine und dem Gelatine-Dynamit schuf er so im Gegensatz zu dem noch in mancher Hinsicht unvollkommenen Gurdynamit¹⁾ nahezu ideale Sprengmittel von höchstem Energieinhalt und höchster Energiedichte. Gegen Feuchtigkeit unempfindlich gestaltet sie bequem auch Sprengungen unter Wasser auszuführen, und waren zahlreicher Abstufungen bezüglich der nötigen und gewünschten Kraftleistung fähig. Beim Durchbohren des festesten Urgesteins der Gebirgsmassive vollbrachten sie bislang ungekannte Wirkungen und konnten schließlich in entsprechender Gestaltung auch in wettergefährlichen Kohlengruben wertvollste Dienste leisten, wo eine Arbeit mit Schwarzpulver, das Grubengas leicht zündet, ausgeschlossen gewesen wäre.

In dem Maße nun, wie in den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Industrie des Dynamites rasch aufblühte, sich über alle Länder, zunächst Europas und über Nordamerika verbreitete und Begehr und Erzeugung der neuen Sprengmittel einen in starker Progression steigenden Umfang annahmen, entwickelte sich auch die Industrie des Grundstoffes, des Nitroglycerins in chemischer und technischer Hinsicht.

Der Herstellungsprozeß durch Einlaufenlassen von Glycerin unter Kühlung und Rührung in ein konzentriertes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure ist ja bekanntlich vom chemischen Gesichtspunkt aus sehr 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 einiger 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 und Pulverrohmasse verarbeitet werden.

Trotz dieser anscheinend großen Einfachheit des Prozesses weist seine Geschichte etappenförmig zahlreiche Vervollkommenungen auf, die bis in die jüngste Zeit hineinreichen und im wesentlichen Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit des Verfahrens betreffen.

¹⁾ Leichte Verdrängbarkeit des Sprengöles aus der Mischung durch Wasser und damit Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit, ferner Abdämpfung der Kraftleistung durch 25% eines toten Ballastes.

Die Wirtschaftlichkeit erforderte möglichst vollkommene Auswertung des Glycerins, welches, obwohl Abfallprodukt der Seifen- und Fettindustrie, durch seine umständliche Reingewinnung an sich nicht billig, bei der dauernd steigenden Nachfrage im Preise rasch stieg, ferner rationellste Ausnutzung der teuren Salpetersäure. Die Betriebssicherheit anderseits verlangte bei den dem Prozesse innewohnenden Gefahren und der gewaltigen Zerstörungskraft des Produktes ein wohldurchdachtes System der Apparaturen und der baulichen Anlage.

Ist doch die esterbildende Salpetersäure zugleich ein heftiges Oxydationsmittel, so daß neben der Veresterung stets eine geringe Oxydation herläuft, die um so mehr in den Hintergrund tritt, je vollkommener der Prozeß ausgebildet ist. Die bedeutende Reaktionswärme muß verteilt und abgeleitet werden. Das hierzu nötige Kühlwasser darf durch keinen Defekt der Apparatur mit der konzentrierten Säure in Berührung kommen, da sonst die entstehende Erhitzung eine stürmische Oxydation einleiten würde, die sehr leicht zur Explosion führt. Eine einmal eingeleitete Oxydation des Nitroglycerins beschleunigt sich durch die freiwerdende starke Oxydationswärme von selbst, so daß sehr schnell der Entzündungspunkt erreicht wird. Bei der Konstruktion der Apparatur und der ganzen baulichen Anlage muß schließlich auf die große Empfindlichkeit des Sprengöles gegen Stoß und Reibung Rücksicht genommen und dafür gesorgt werden, daß eine etwa entstehende Explosion auf ihren Herd beschränkt bleibt und möglichst geringe Zerstörungen anrichtet.

Alfred Nobel fehlten in den sechziger Jahren noch so gut wie alle technischen Hilfsmittel, die heute die Nitrierung größter Glycerinchargen von 250–500 kg mit einer Betriebssicherheit gestatten, die Unglücksfälle bei der eigentlichen Nitroglycerinfabrikation besonders in den letzten 25 Jahren zu einer kaum noch vorkommenden 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 20–25000 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 künstliche Ableitung der Reaktionswärme war unbekannt, so daß bei Anwendung höchstkonzentrierter Salpetersäure selbige dem Gemisch in Portionen zugesetzt und jedesmal geduldig gewartet wurde, bis sich die Mischung von selbst abkühlte, worauf der Glycerinzusatz fortgesetzt wurde.

Allmählich folgte der Übergang von den zahlreichen kleinen Töpfen zu größeren gußeisernen, verbleiten und schließlich den großen zylinderförmigen Bleigefäßen, wie sie jetzt ausschließlich in Gebrauch sind. Konstruktionsmetall ist heute im Inland lediglich Blei, während Eisen tunlichst vermieden wird, einmal wegen der Schlagempfindlichkeit des Nitroglycerins zwischen harten Körpern, ferner weil Eisen im Falle der Explosion gefährliche Sprengstücke liefert, während die weichen Bleiapparate gewöhnlich nur verbeult und verbogen werden, aber nicht weit wegfliegen. In den Vereinigten Staaten werden allerdings vielfach noch große schmiedeeiserne Nitrierzyylinder verwendet.

Der Rührung von Hand folgte mit Vergrößerung der Chargen die mechanische Rührung, die wiederum von der Rührung mittelst komprimierter Luft fast völlig verdrängt wurde.

Verhältnismäßig spät, etwa um 1877, gelangte allgemein die direkte Scheidung des Sprengöles von den konzentrierten Säuren und damit die Wiederverwertung der letzteren in Aufnahme, was einen bedeutenden wirtschaftlichen und technischen Fortschritt darstellte. Bis dahin hatte man das Nitroglycerin durch Ersäufen der Gesamtcharge in einem großen Wasserüberschuß unter völligem Verlust der Abfallsäuren abgetrennt.

Für die wirtschaftliche Seite des Prozesses ist nun außer der möglichst restlosen Wiedergewinnung und verlustlosen Trennung der noch salpetersäurehaltigen Abfallsäure durch Denitrierung, die Ausbeutefrage, d. h. möglichst gute Auswertung des Glycerins von hohem Belang.

Die unverbrauchte Salpetersäure wird in den heutigen Denitrierungsanlagen mit sehr geringen Verlusten wiedergewonnen.

Das unausgenutzte Glycerin oder gelöst gebliebene Nitroglycerin dagegen ist unwiderbringlich verloren und wird bei der Denitrierung der Abfallsäure zerstört.

Abgesehen von höchster Reinheit des Dynamitglycerins, die eine völlige und glatte Ausscheidung des Sprengöles verbürgt und schon aus Gründen der Betriebssicherheit heute allgemein gefordert wird, ist die zweckmäßigste Zusammensetzung der Mischsäure und ihr Verhältnis zur Glycerinmenge für die Ausbeute von grundlegender Bedeutung.

100 Teile Glycerin liefern theoretisch 246,7 Teile Nitroglycerin, eine Ausbeute, die praktisch noch nie erreicht wurde und auch niemals erreicht werden kann. Denn einmal ist Nitroglycerin in Abfallsäure und Waschwasser zwar schwer löslich, aber nicht völlig unlöslich. Ferner wird bei den praktisch anwendbaren Temperaturen stets ein geringer Bruchteil des Glycerins oxydiert, und endlich ist seine Veresterung ein stufenweiser und reversibler Prozeß, so daß neben dem Glycerintrinitrat stets kleine Mengen der säure- und wasserlöslichen Dinitrate und Mononitrate entstehen. Dabei haben Schwefelsäure sowie auch Schwefelsäure-Salpetersäuremischungen die Eigenschaft, Nitroglycerin in gewissem Umfang zu niederem Nitraten, ja selbst Glycerinschwefelsäure unter Salpetersäureabspaltung abzubauen. Schließlich bilden 100 Teile Glycerin bei der Veresterung 58,7 Teile Wasser, welches die Abfallsäure verdünnt, und von einer gewissen Konzentrationsverminderung an den Abbau, also die Umkehrung des Prozesses, begünstigt.

Aus diesen Faktoren ergibt sich ohne weiteres, daß die Anwendung möglichst hochkonzentrierter Säuren anzustreben ist. Das höchstkonzentrierte wasserfreie oder sogar schwefeltrioxydhaltige Nitriersäuregemisch wird gestatten, mit dem Minimum an Schwefelsäure auszukommen, die ja nur der Wasserentziehung dient und so zum Minimum der Endssäure und damit auch dem Minimum des Lösungsverlustes führen. Ferner ist die Zusammensetzung und Menge der Nitriersäure so zu wählen, daß bei volliger Veresterung des Glycerins die Endssäure diejenige Zusammensetzung hat, die das geringste Lösevermögen und die geringste Abbaufähigkeit für Nitroglycerin besitzt. Praktische Erfahrung und besondere Studien haben im Laufe der letzten beiden Jahrzehnte ergeben, daß dieses Optimum von folgender Zusammensetzung der Endssäure dargestellt wird:

H ₂ O	15%
HNO ₃	15%
H ₂ SO ₄	70%
<hr/>	

100%

100 Teile einer so zusammengesetzten Säure lösen nur 2,36 Teile Nitroglycerin auf, während z. B. eine Endssäure von der Zusammensetzung

H ₂ O	20%
HNO ₃	10%
H ₂ SO ₄	70%
<hr/>	

100%

wie sie vor Einführung des Oleums erhalten wurde, auf 100 Teile 6 Teile Nitroglycerin auflöst.

Die ökonomischen Verhältnisse gestatten heute den meisten Fabriken die Erzielung einer Endssäure von:

H ₂ O	15%
HNO ₃	10%
H ₂ SO ₄	75%
<hr/>	

100%

mit einer Löslichkeit von 3,5 Teilen Nitroglycerin in 100 Teilen Säure.

Die seit der Jahrhundertwende noch erzielten Fortschritte und Verbesserungen der Nitroglycerinfabrikation erstrecken sich nun auf folgende Punkte:

1. Die Auswertung des Glycerins wurde durch die Einführung der rauchenden Schwefelsäure wesentlich verbessert.

2. Die Anwendung starker Abkühlung bei der Nitrierung brachte eine weitere Verbesserung der Nitroglycerinausbeute.

3. Eine durch künstliche Mittel bewirkte Abkürzung der Scheidungsdauer von Nitroglycerin und Abfallsäure erhöhte die Betriebssicherheit und Leistungsfähigkeit der Anlagen.

4. Die manchenorts eingeführte Scheidung durch Verdrängung ermöglichte eine gewisse Abkürzung des Prozesses und erhöhte die Sicherheit.

5. Die Einführung der sogenannten unterirdischen Bauweise der Nitroglycerinanlagen bewirkte eine bedeutende Sicherung der übrigen Fabrikteile und der Umgebung für den Fall von Explosionen.

6. Das alte Problem, dem Nitroglycerin den Übelstand des leichten Gefrierens zu nehmen, wurde dadurch in befriedigender Weise gelöst, daß man ihm verwandte Sprengöle von ähnlicher Kraftleistung in gewisser Menge zusetzte und so Sprengölgemische erzeugte, die dem Nitroglycerin an Energie fast gleichkamen und bei den gewöhnlichen Wintertemperaturen nicht gefroren.

1. Gegen Ende der neunziger Jahre standen allgemein 93—94%ige Salpetersäure und günstigstenfalls etwa 96%ige Schwefelsäure zur Verfügung. Ein Säuregemisch von etwa 270—280 t dieser Salpetersäure und 420—440 t Schwefelsäure, zusammen also etwa 700—720 t von der ungefährten Zusammensetzung

37% HNO ₃
58% H ₂ SO ₄
5% H ₃ O

durfte in den meisten Fällen zur Nitrierung von 100 t Glycerin benutzt

worden sein. Man erzielte so in den Sommermonaten eine Ausbeute von 208—210, in den Wintermonaten von 213—215% des Glycerins an Nitroglycerin, d. h. 84—87% der theoretischen Ausbeute.

Ziemlich genau mit dem Beginn des neuen Jahrhunderts war die Vervollkommenung der verschiedenen Verfahren, Schwefelsäureanhydrid oder Oleum nach dem sogenannten Kontaktprozeß zu erzeugen, so weit gediehen, daß es der Explosivstoffindustrie wirtschaftlich erscheinen konnte, eine Schwefelsäure mit 20—25% Gehalt an freiem Schwefeltrioxyd für die Herstellung der Nitriersäuren zu verwenden. Ungefähr zu gleicher Zeit ging man in Deutschland, England und Frankreich hierzu über, und die großen Dynamitfabriken errichteten eigene Oleum-Anlagen, die sie mit den Jahren mehr und mehr erweiterten.

Es zeigte sich bald, daß man bei Anwendung der gleichen Salpetersäuremenge etwa 20% weniger an Schwefelsäure brauchte, um den günstigsten Effekt zu erzielen. Der Säureumlauf verringerte sich also nicht unerheblich, die verringerte Säuremenge gestattete in denselben Apparaten größere Chargen zu nitrieren, was in Verbindung mit der bedeutenden Verbesserung der Ausbeute auch die Leistungsfähigkeit der Anlagen erhöhte. 620—630 t Nitriersäure von der ungefährten Zusammensetzung:

40% HNO ₃
1% H ₂ O
59% H ₂ SO ₄

auf 100 t Glycerin wurden bald allgemein üblich, und dieses Verhältnis hat sich bis heute nicht wesentlich geändert, wenn auch stellenweise noch geringere Mengen noch konzentrierter Säuremischungen z. B. 580 t mit 41% Salpetersäure und 56% Schwefelsäure zur Anwendung gelangen. Die günstigste Zusammensetzung und Menge der Nitriersäure bestimmt sich jeweils nach der Konzentration der verfügbaren Komponenten unter Berücksichtigung der eingangs erörterten allgemeinen Gesichtspunkte.

Man erzielte nun Ausbeuten von 225—227% des Glycerins, also 91% der Theorie, wobei Temperaturunterschiede bei diesen wasserfreien Säuren nicht mehr so ins Gewicht fielen, wie früher. Schließlich erhöhten die wasserärmeren Abfallsäuren auch die Betriebssicherheit bei Scheidung und Nachscheidung, da sie besonders bei der höheren Temperatur der Sommermonate weniger leicht zu Oxydationsvorgängen neigen, als die wasserreicherden der früheren Nitrieransätze, die 20—21% Wasser enthielten, während heute 15—16% Wasser in der Abfallsäure das übliche sind.

2. In den letzten Jahren vor dem Kriege, als die Preissteigerung des Glycerins das Bestreben nach dessen höchstmöglicher Auswertung immer neu belebte, erwies es sich schließlich nach vorausgegangenen eingehenden Laboratoriumsstudien als wirtschaftlich, die bis dahin übliche Nitrierer Temperatur von 25—30° auf 12—15° herabzusetzen, indem man statt Wasser mit Kältemaschinen auf —10 bis —12° abgekühlte Salzlösungen in den Kühlschlängen des Nitrierzylinders zirkulieren ließ, wodurch man infolge Herabsetzung der Löslichkeit des Nitroglycerins und der Nebenreaktionen einen Ausbeutezuwachs von 4% erzielte und außerdem naturgemäß die Betriebssicherheit erhöhte.

Man erreicht heute in den bestgeleiteten mit künstlicher Kühlung ausgestatteten Fabriken eine Nitroglycerinausbeute von 230—231%, also etwa 93½% der theoretischen Ausbeute.

Bei noch tieferen Temperaturen zu nitrieren, verbietet sich wegen der Möglichkeit des Gefrierens des Nitroglycerins unterhalb 12°, auch würde die mit abnehmender Temperatur zunehmende Viscosität von Sprengöl und Säuren die Trennung der am Ende der Nitrierung vorhandenen Emulsion beider ungebührlich verzögern.

Kommt es vor allem darauf an, die Leistungsfähigkeit einer Anlage möglichst auszunutzen, so gestattet die künstlich gekühlte Sole bei der üblichen Nitrierer Temperatur von etwa 30° eine raschere Glycerinzugabe und eine bedeutende Abkürzung der Nitrierdauer, was naturgemäß die Produktionsfähigkeit entsprechend steigert.

Da in der kürzeren Nitrierzeit die Preßluft weniger Salpetersäure ausbläst, wird auch so bei gleicher Säure ein Ausbeutezuwachs oder umgekehrt eine Ersparnis an Salpetersäure erzielbar.

3. Einen großen Übelstand bildete noch vor zwanzig Jahren die oft ungebührlich lange Scheidungsdauer besonders bei großen Chargen.

Bei gewissen Verunreinigungen des Glycerins, bei durch Bleischlamm oder Eisenschlamm getrübten Mischsäuren, die bei Umänderungen und Reparaturen in den Oleumanlagen häufig geliefert wurden, ebenso wenn angestrebte Produktion es nicht zur Aufspeicherung und Abklärung von Nitriersäurevorräten kommen ließ, stand man dieser Erscheinung lange Zeit machtlos gegenüber und mußte dreiviertel ja eine Stunde warten, bis sich die Emulsion von Sprengöl und Säure getrennt, und ersteres sich völlig oben abgesondert hatte und abgelassen und unter Wasser gebracht werden konnte. Auch plötzlich heraufziehende Gewitter brachten die Belegschaft in nicht geringe Verlegenheit, da der Schei-

dungsvorgang ständig beobachtet werden mußte und ein Verlassen des Raumes erst angängig erschien, wenn das saure Sprengöl unter Wasser verbracht war.

1903 wurde nach eingehendem Studium sämtlicher Faktoren, die die Scheidungsdauer beeinflussen, zuerst in der Dynamitfabrik Krümmel die Beobachtung gemacht, daß man durch gewisse Zusätze die Emulsion aufrecht erhalten, durch andere die Scheidung beschleunigen konnte. Durch Zusatz von nur etwa 0,5% des Glycerins an Paraffinöl oder Vaseline, die während der Nitrierung zugesetzt wurden und sich weder in Glycerin noch Säure lösten, gelang es, die Scheidungsdauer selbst großer Chargen von 30–40 auf 10–15 Minuten abzukürzen. 100 ccm Paraffinöl in einer Charge von 250 kg Glycerin und 1600 kg Säure verteilt, wirkten diesen Effekt. Die Paraffinöltröpfchen hefteten sich in eigentümlicher Weise an die großen Nitroglycerintropfen und rissen diese vermöge ihres größeren Auftriebes mit hoch. Beim Waschprozeß wurde dann das leichte Paraffinöl weggespült und störte den Prozeß an keiner Stelle.

Ein Jahr später entdeckte man in Amerika, daß Fluornatrium in geringer Menge eine ähnliche Wirkung hatte. Diese Wirkung war aber unregelmäßig, blieb oft aus und blieb der Ursache nach lange unaufgeklärt.

Die wissenschaftliche Aufklärung brachten erst etwa sieben Jahre später eingehende Versuche der Rheinischen Dynamitfabrik in Oppeln. Es zeigte sich, daß Flüssigsäure an sich und chemisch reines Fluornatrium gänzlich ohne Wirkung blieben. Nur mit Silicaten unreiniges technisches Fluornatrium brachte die gewünschte Wirkung hervor³⁾. Setzte man reinem Fluornatrium eine gewisse Menge Kieselgur zu, so trat der Effekt ein. Die Erklärung war, daß das aus der Freiheit gesetzten Flüssigsäure und Kiesel säure gebildete gasförmige Siliciumtetrafluorid das Agens war. Die feinen sich entwickelnden Gasbläschen von Siliciumfluorid übten eine ganz ähnliche Wirkung aus, wie die Paraffinöltröpfchen. Es ist deshalb auch notwendig, den Zusatz zu einem bestimmten Zeitpunkt vorzunehmen. Setzt man das Gemisch zu früh zu, etwa bei Beginn der Nitrierung, so wird das Fluorsiliciumgas während der Nitrierung schon entwickelt und durch die Luftröhre ausgetrieben, bevor der Scheidungsvorgang beginnt, setzt man es zu spät, etwa nach Schluß der Nitrierung, zu, so ist nicht mehr hinreichend Zeit zur Verteilung und Entwicklung des Gases vorhanden.

Manchmal werden das Paraffinöl- und das Fluornatrium-Kieselgurverfahren mit gutem Erfolg kombiniert angewendet.

Es versteht sich, daß diese Abkürzung der Scheidung auf einen Bruchteil ihrer gewöhnlichen Dauer die Leistungsfähigkeit einer Nitrieanlage ganz bedeutend zu steigern vermag. Auch vom Standpunkt der Sicherheit bedeutete sie einen Fortschritt, da mit dem Augenblick der Befreiung des Nitroglycerins von noch gelöster und anhaftender konzentrierter Säure durch Abtrennung und Wasserwäsche dasselbe in einen weniger gefährlichen Zustand übergeht.

4. In der englischen Staatspulverfabrik zu Waltham-Abbey wurde anfangs des Jahrhunderts ein kombiniertes Nitrier- und Scheideverfahren nach den englischen Patenten 15983 (1901) und 3020 (1903) eingeführt, welches beide Vorgänge in einen Apparat verlegte und so an Niveaudifferenz, die bei der Nitroglycerinfabrikation von ziemlicher Bedeutung ist, sparte. Der Apparat hat einen konischen Deckel, der in einem weiten mit Laterne versehenen Bleirohr endigt, von dem eine geneigte Bleileitung abzweigt, die nach dem Vorwaschbottich führt.

Nach beendeter Nitrierung braucht man nicht bis zur völligen Trennung von Öl und Säure zu warten, sondern läßt aus einem höherruhenden Vorratsgefäß sogenannte nachgeschiedene, das heißt sprengölfreie Abfallsäure allmählich von unten in den Apparat zufließen und verdrängt so das Nitroglycerin in dem Maße, wie es sich abscheidet, durch den seitlichen Abfluß.

Die längere Berührung einer großen Oberfläche sauren noch unreinen Nitroglycerins mit Luft, überhaupt eine längerwährende Anhäufung desselben, wie beides in den trichterförmigen Scheidegefäßen stattfindet, wird so vermieden.

Diese Einrichtung zur Scheidung durch Verdrängung ist auch im Inlande mit gutem Erfolg eingeführt worden, wenn auch der selbständige Nitrierapparat beibehalten worden ist.

5. Ebenso, wie in chemischer und wirtschaftlicher Hinsicht, hat das neue Jahrhundert auch bezüglich der Betriebssicherheit der allgemeinen baulichen und apparativen Anlagen weitere Fortschritte der Nitroglycerinindustrie gezeigt. Die Vorteile der sogenannten unterirdischen Bauweise hat Verfasser dieser Zeilen bereits auf der letzten

Hauptversammlung am 8./6. 1922 eingehend geschildert³⁾, so daß sie hier nur kurz wiederholt seien. Die statt der leichten Breiterbuden heute mehrfach benutzten tief in dicke Erdwälle eingebetteten und mit Erdreich bedeckten tonnenförmigen massiven Gewölbe mit Grundmauern aus Kiesbeton und Überwölbung aus Schwemmstein sind feuer- und blitzsicher, stabil bei Nachbarexplosionen, gegen deren herabfallende Trümmer sie ihre Erddeckung schützt. Bei Explosion im Innern wird der Schwemmstein zerstört und liefert nur kleine und wenige Schleuderstücke. Die Zerstörung der Bauwerke, das Hochschießen und die Zerteilung des aufliegenden Erdreiches verbraucht einen großen Teil der Explosionsenergie, wodurch die Druckwirkung der Explosionsgase auf die Umgebung und dementsprechend der angerichtete Schaden ganz bedeutend eingeschränkt wird. Dieses Konstruktionsprinzip hat sich bei zwei Explosionen in den letzten Jahren aufs beste bewährt, bei denen die Zerstörung so gut wie völlig auf den Explosionsherd beschränkt blieb.

Die bei dieser Bauart erstmalig angewendete Vereinigung von Nitrierung, Scheidung und Stabilisation in einem Gebäude vermeidet jede Fortleitung von Sprengöl von Gebäude zu Gebäude durch Rohrleitungen, und schließt somit auch eine Explosionsübertragung auf diesem Wege, die früher des öfteren vorkam, aus. Aber auch ohne Fortpflanzung verurteilte sonst eine Teilexplosion die ganze Anlage zum Stillstand, während bei der neuen Einrichtung die Zerstörung eines Systems nach kurzen Instandsetzungsarbeiten die Fortsetzung des Betriebes in den parallelen Systemen gestattet.

6. Am Schlusse dieser Darstellung der chemischen und betriebs-technischen Fortschritte der Industrie des Nitroglycerins selbst mögen die Bemühungen geschildert werden, die darauf gerichtet waren, eine der Hauptvollkommenheiten des Nitroglycerins und der Nitroglycerinsprengstoffe zu beseitigen, nämlich ihre leichte Gefrierbarkeit. Diese Bemühungen waren zahllos und sind so alt, wie der Gebrauch des Sprengöles. Die Lösung des Problems, die Nitroglycerinsprengstoffe ungefrierbar zu machen, gelang erst um die Mitte des ersten Jahrzehntes dieses Jahrhunderts, und obwohl diese Lösung entgegen der Auffassung mancher Autoren eine in technischer Hinsicht vollkommene war (wenigstens für das europäische Winterklima, mit einer geringen Einschränkung vielleicht für den hohen Norden), ist merkwürdigerweise von dieser wichtigen praktischen Errungenschaft hinterher nur in relativ geringem Umfange Gebrauch gemacht worden. Der Grund hierzu war kein technischer, sondern ein rein wirtschaftlicher. Mit Rücksicht auf die neuen die Gefrierbarkeit herabsetzenden Zusätze, die den Einstandspreis der Ware erhöhten, sahen sich die Fabrikanten veranlaßt, für die ungefrierbaren Dynamite einen kleinen Preisaufschlag zu fordern, und nun zogen es viele Verbraucher vor, nachdem sie vorher wiederholt nach ungefrierbarer Ware verlangt hatten, wie bisher die gefrorenen Patronen in Warmwasserkästen aufzutauen, statt die kleine Preiserhöhung zu bezahlen. Der erstere Weg erschien ihnen vorteilhafter, und die Unbequemlichkeit, über die vorher so viel geklagt worden war, wurde nun gering geachtet. So scheiterte der durchgreifende Erfolg einer praktischen Verbesserung, deren Ausarbeitung erfinderisches Genie, Scharfsinn und sehr viel mühevoller experimenteller Arbeit erfordert hatte, an einer kleinen finanziellen Unvollkommenheit. Immerhin, das Problem, daß schon Nobel und nach ihm viele Chemiker beschäftigt hatte, ist heute gelöst, und es stehen für den Bedarfsfall ungefrierbare Dynamite zur Verfügung, die den Dynamiten aus reinem gefrierbaren Nitroglycerin an Wirksamkeit nichts nachgeben.

Nitroglycerin gefriert schon bei +13°. Seine Kristallisationsgeschwindigkeit ist zwar eine relativ langsame, besonders in Form gelatinöser Sprengstoffe; bei längerer Lagerung aber bei kühlerer Witterung, nicht nur im kalten Winter, gefrieren sämtliche Nitroglycerinpräparate oder die Patronen zu steinharten Massen, die nur langsam auftauen, und wegen ihrer Starrheit und schweren Detonierbarkeit sich nicht zum Sprengen eignen. Obwohl die theoretische Überlegung und das Experiment im Laboratorium die geringere Empfindlichkeit und Detonationsfähigkeit des gefrorenen gegenüber dem flüssigen Nitroglycerin ergeben, lehrt die Unfallstatistik das Gegenteil. Eine englische Unfallstatistik z. B. erwies 87% aller Unfälle mit Nitroglycerinsprengstoffen als in der kalten Jahreszeit entstanden⁴⁾. Eine Hauptschuld an diesem eigenartigen Zwiespalt mag die Anwendung unzweckmäßiger Auftaumethoden, überhaupt unvorsichtigen Hantieren mit gefrorenem Dynamit treffen. Möglicherweise erhöht auch der Umstand, daß beim Auftauen leicht etwas flüssiges Nitroglycerin aus den Patronen austritt, die Gefährlichkeit des Hantierens mit letzterem.

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 67, 462 [1922].

⁴⁾ Denker, Unfallstatistik von Sprengarbeiten, internationaler Kongreß 1903, Sektion 3b. Vortrag.

³⁾ Auch eine Verunreinigung der angewendeten Salpetersäure mit Kiesel säure, wie sie an manchen Stellen beobachtet und für die Verzögerung der Scheidung verantwortlich gemacht wurde, kann die Wirkung des Fluornatriums erklären.

Die meisten in früheren Zeiten vorgeschlagenen Zusätze, wie Nitrobenzol, Amylnitrat verfehlten in geringer Beimengung ihren Zweck, oder waren zu leicht flüchtig, wie Methyl- und Äthylnitrat.

In größeren Mengen zugesetzt, die tatsächlich die Gefrierbarkeit des Nitroglycerins wesentlich verminderten, pflegmatisierten sie daselbe derartig, daß Detonationsfähigkeit und Brisanz in unannehmbarer Weise herabgesetzt wurden.

Einen Fingerzeig, wie dem Problem beizukommen war, hätte das D. R. P. 58947 vom 17. 8. 1890 von Wohl geben können, der Glycerin polymerisierte und dann nitrierte. So hergestellte Sprengöle sind, wie wir gleich sehen werden, schwer gefrierbar, doch fand das Verfahren damals keine Beachtung.

Sigurd Nauckhoff hat die Frage der Gefrierpunkttherabsetzung des Nitroglycerins und der Dynamite einer gründlichen wissenschaftlichen Bearbeitung unterzogen⁵⁾, dieselbe weitgehend geklärt und gezeigt, daß und warum alle bis damals vorgeschlagenen Mittel ihren Zweck nicht völlig erreichen konnten, auf den richtigen Weg, der schließlich zum Ziele führte, wiesen aber seine Untersuchungen noch nicht. Er bestätigte, was eigentlich zu erwarten war, daß jeder im Nitroglycerin gelöste Stoff eine Senkung von dessen Gefrierpunkt hervorruft, die der Konzentration direkt und dem Molekulargewicht des Stoffes umgekehrt proportional ist, vorausgesetzt, daß der gelöste Stoff sich weder dissoziert noch komplexe Moleküle bildet. Dieses Gesetz gilt aber nur für verdünnte Lösungen. Die von Nauckhoff fürgefrierverhindernde Zusätze mit Rechtaufgestellten fünf Forderungen:

1. Löslichkeit in Nitroglycerin,
2. möglichst geringe Abschwächung von dessen Sprengkraft,
3. geringe Flüchtigkeit,
4. keine ungünstige Wirkung auf die Gelatinierbarkeit der Nitrocellulose,
5. keine ungünstige Wirkung auf die chemische Stabilität des Sprengstoffes

lassen erkennen, warum Zusätze wie Nitrobenzol oder Äthylnitrat nicht zum Ziele führen konnten.

Inzwischen wies Dr. Anton Mikolajczak mit seiner Patentanmeldung vom 15. 8. 1903, betreffend die Herstellung von Dinitroglycerin den richtigen Weg, der alsbald von verschiedenen Sprengstofffabriken eifrig verfolgt wurde. Er gab ein Verfahren an, daß bis dahin so gut wie unbekannte Dinitroglycerin, über dessen Eigenschaften nur unklare Vorstellungen herrschten, in guter Ausbeute und ziemlich frei von Nitroglycerin herzustellen und eifriges Studium auch von anderer Seite (D. R. P. 181 385 und 175 751) brachte bald völlige Klarheit über den Gegenstand. Die nun einsetzende intensive Forschungsarbeit auf diesem Gebiete ergab, daß die mit Nitroglycerin homologen oder naheverwandten Salpetersäureester, wie Dinitroglycerin, Dinitrochlorhydrin, Acetyl dinitroglycerin, Tetranitrodiglycerin (oder Nitrate polymerisierter Glycerine), Dinitroglykol vermöge ihrer Eigenschaft, sich in allen Verhältnissen mit Nitroglycerin zu mischen, und ihrer dem letzteren nahekommenden Sprengkraft sich in passenden Mischungsverhältnissen zur Herstellung schwer gefrierbarer oder praktisch ungefrierbarer Sprengöle und Dynamite eigneten. Diese Ester erstarren sämtlich weit schwerer und bei tieferer Temperatur als Nitroglycerin und trotz ihres hohen Molekulargewichtes, das sie nach dem oben zitierten Gesetz als weniger geeignet erscheinen lassen mußte, geben sie mit Nitroglycerin eutektische Gemische von sehr tiefem Erstarrungspunkt oder einer so außerordentlich geringen Kristallisationsgeschwindigkeit, daß sie praktisch ungefrierbar sind oder doch, wo die Menge ihres Zusatzes nicht genügt, völlige Ungefrierbarkeit zu erreichen, im Gegensatz zu Nitroglycerin, bei Erhöhung der Temperatur sehr leicht wieder auftauen. Offenbar spielt der Grad der chemischen Verwandtschaft für den Erstarrungspunkt sogenannter eutektischer Gemische neben dem Gesetz der molekularen Gefrierpunktserniedrigung eine wesentliche Rolle.

So ist z. B. ein Gemisch von 25—30 Teilen Dinitroglycerin mit 75—80 Teilen Nitroglycerin sehr schwer, ein Gemisch von 40 zu 60 praktisch ungefrierbar. Ebenso sind Gemische von 30 Teilen Dinitrochlorhydrin oder Nitroglykol mit 70 Teilen Nitroglycerin praktisch ungefrierbar. Was für die Öle gilt, gilt ebenso für die aus ihnen hergestellten Sprengstoffe. Da jene Ester selbst recht sprengkräftige Substanzen sind, ergeben ihre Mischungen mit Nitroglycerin im Verhältnis von etwa 30:70 Sprengöle, deren Sprengkraft von der des reinen Nitroglycerins kaum zu unterscheiden ist.

Während das Dinitroglycerin, dessen Erforschung den Anstoß zu diesen Entdeckungen gegeben hatte, wegen der durch seine Wasserlöslichkeit bedingten etwas umständlichen Herstellung weniger in Aufnahme kam und nur von der Sprengstoff-Gesellschaft Castrop in Westfalen, später den Westdeutschen Sprengstoffwerken auf der Fabrik Rummenohl i. W. einige Jahre für die Herstellung schwefgefrierbarer Dynamite und schlagwetter sicherer Sprengstoffe erzeugt wurde, dient

das Dinitrochlorhydrin, dessen Verwendung der Dynamit-A.-G. vorm. A. Nobel & Co. patentiert wurde, noch heute zur Herstellung ungefrierbarer Dynamite, soweit solche begehrte werden. (Vgl. die einleitenden Bemerkungen über diesen Gegenstand.) Dinitrochlorhydrin wird durch Nitrierung des Monochlorhydrins erhalten, welches vorden nur als teures Präparat bekannt war. Nachdem aber seine technische Wichtigkeit erkannt war, fanden sich auch bald Verfahren, es in wirtschaftlicher Weise fabrikmäßig herzustellen. Tetranitrodiglycerin, dessen Herstellung der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg bei Potsdam patentiert wurde, fand wegen gewisser technischer Schwierigkeiten der Fabrikation, die dem Dinitrochlorhydrin den Vorrang verschafften, bislang in Deutschland keinen Eingang in die Praxis.

Nitroglykol (Glycoldinitrat), welches neben diesen Zusätzen in sprengtechnischer Hinsicht den hervorragendsten Platz einzunehmen berufen gewesen wäre, kam wegen der umständlichen synthetischen Gewinnung seines Ausgangsproduktes, des Glykols, damals noch nicht in Frage.

Die Nitroglycerin-Industrie in und nach dem Weltkriege.

Die im vorstehenden beschriebenen Vervollkommenungen der Nitroglycerinfabrikation waren in Wirksamkeit getreten, als der Weltkrieg kam und die höchsten Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Anlagen stellte. Der Export der hochprozentigen Dynamite fiel nun weg, dafür wurden bedeutende und mehr und mehr steigende Mengen von Nitroglycerin für die Herstellung der rauchschwachen Pulver erforderlich, die 25—40% davon enthielten. Die zahlreichen und hochentwickelten Anlagen erfüllten in angespannter Leistung alle Ansprüche. Ein Problem, und zwar eins der wichtigsten Rohstoffprobleme des Krieges überhaupt, lag nun in der Beschaffung des Glycerins, welches mit dem durch die Blockade verursachten Fett- und Ölangebot immer knapper wurde. Die Industrie der Bergbausprengstoffe mußte diese Glycerinknappheit während des ganzen Krieges fühlen und sich in der Anwendung dieser wichtigsten und wirksamsten Sprengstoffkomponente auf das notwendigste Maß beschränken, auch als das Problem der Glycerinbeschaffung durch die Vergärung von Zucker zu Glycerin gelöst war.

Anfänglich hatte man versucht, daß Glycerin mit Zucker zu strecken und nitrierte Lösungen von 20—25 Teilen Zucker in 80—75 Teilen Glycerin zu einem dem Nitroglycerin außerordentlich ähnlichen ihm an Wirksamkeit fast gleichkommenden Sprengöl von etwas höherer Viscosität, fast gleichem spezifischen Gewicht und 17,9—18,1% N. (Nitroglycerin enthält 18,5% N.) Dasselbe stellte eine Lösung von Heptanitrosaccharose in Nitroglycerin dar, die mit den üblichen Mitteln im Gegensatz zum reinen Nitrozucker hinzüglich stabilisiert werden konnte. Indessen ergaben einerseits die relativ geringe Glycerinversparnis, andererseits durch die Eigenart des Nitrozuckers bedingte erhöhte Säureverluste keine rechte Rentabilität des Verfahrens, so daß es wieder verlassen wurde.

Das aus Zucker vom Jahre 1916 an in großen Mengen erzeugte sogenannte Protoglycerin war zwar nicht ganz so rein wie bestes Dynamitglycerin und gab etwas geringere Ausbeuten, bereitete aber bei der Nitroglycerinfabrikation keine Schwierigkeiten. Es enthielt häufig als sekundäres Nebenprodukt der Gärung etwas Trimethylenglykol, welches bei der Nitrierung in das sprengkräftige und durchaus stabile Trimethylenglycoldinitrat überging und wenn in geringer Menge (wenige Prozente) vorhanden, den Nitrierprozeß nicht störte. Sein niedriger Siedepunkt: 210° (Glycerin 290°) gestattete seine Entfernung der Hauptsacke nach bei der Rektifikation des Glycerins.

In den Bergbausprengstoffen fand in der Zeit der Beschlagsnahme des Glycerins das Nitroglycerin teilweise einen in sprengtechnischer Beziehung vollwertigen Ersatz im Nitroglykol, welches aus Glykol in vollkommener Analogie zum Nitroglycerinprozeß gewonnen wurde. Hergestellt wurde das Glykol aus Alkohol und Chlor auf dem Wege über Äthylen und Äthylenchlorid.

Die Freigabe des Glycerins nach dem Kriege, der hohe Preis des Alkohols und die umständliche Synthese des Glykols drängten das Nitroglykol vorläufig wieder in den Hintergrund. Vorteile, höhere Handhabungssicherheit und Nachteile, bedingt durch höhere Flüchtigkeit, halten sich bei ihm die Wage.

Seine große chemische, physikalische und sprengtechnische Ähnlichkeit mit Nitroglycerin regen Erwägungen über die eigentümliche Monopolstellung des letzteren unter den hochbrisanten Explosivstoffen und die Frage seiner Ersetzbarkeit durch Gleichwertiges oder Besseres an. Diese ebenso sehr wirtschaftliche wie praktisch-chemische Frage ist vom Verfasser an dieser Stelle bereits eingehend erörtert worden, so daß hier davon abgesehen werden kann⁶⁾.

⁵⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1915, S. 11 u. 53.
⁶⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1922, S. 461 ff. „Die Bedeutung des Nitroglycerins für die Sprengstofftechnik.“

Zurzeit hat die Nitroglycerin-Industrie ihre Bedeutung noch voll bewahrt, wenn auch die Not der Zeit und der Zwang zur Sparsamkeit auf allen Gebieten den Bergmann gelehrt hat, auch mit diesem hochwertigen Produkt sparsamer umzugehen, d. h. vielfach niedrigerprozentige Nitroglycerinsprengstoffe anzuwenden, als er es früher gewohnt war.

[A. 17.]

Bedeutung der Säurewirtschaft in der Sprengstoffindustrie.

Von Dr. h. c. HARRY PAULING, Berlin.

Die Entwicklung aller industriellen Prozesse gründet sich im allgemeinen darauf, daß zu den Anfangszeiten der betreffenden Industrie Rohstoffe vorhanden waren, die infolge ihres hohen Gehalts an dem angestrebten Produkt einerseits und des Fehlens störender Beimengungen anderseits eine besonders einfache Gewinnung des Produktes ermöglichten. Das hatte weiterhin zur Folge, daß auch die Hilfsstoffe meist sehr einfach in der Zusammensetzung sein konnten und ihre Menge verhältnismäßig nicht groß zu sein brauchte. Diese Umstände erleichterten das Entstehen der betreffenden Industrie sowohl in wirtschaftlicher als auch in technischer Hinsicht, da die für beide Ziele maßgebenden Faktoren verhältnismäßig leicht zu überblicken waren. Z. B. gründete sich die Möglichkeit des Entstehens der Eisen- und Stahlerzeugung auf die Tatsache, daß einerseits sehr reiche und einfach zusammengesetzte Eisenerze als Rohstoffe, anderseits die aschenarme und wirksame Holzkohle als Hilfsstoff reichlich und billig zur Verfügung standen. Das hatte zur Folge, daß verhältnismäßig geringe Mengen von Schlacken entstanden, deren Beseitigung keinen besonderen Einfluß auf die technische und wirtschaftliche Seite des Verfahrens ausübte. In dem Maße jedoch, als der Bedarf an Stahl und Eisen zunahm, wurden die vorhandenen Lagerstätten an Eisenerz und an Holzkohle immer mehr erschöpft, und die Industrie war gezwungen, auch die minderwertigeren Lagerstätten und Brennstoffquellen in Anspruch zu nehmen, wozu sie wiederum durch die inzwischen bei der Verhüttung der reichen Erze gewonnenen technischen Erfahrungen befähigt war. Dieser notwendige Übergang zu verhältnismäßig unreinen Materialien hatte aber zur Folge, daß größere Mengen von unerwünschten Bestandteilen des Roherzes zu beseitigen waren, wodurch ganz von selbst der Brennstoffbedarf in die Höhe ging; weiter aber mußten auch minderwertige Brennstoffe benutzt werden, wodurch gleichfalls der Brennstoffaufwand stieg, und beide Umstände wirkten zusammen, die Menge der an sich nicht angestrebten Abfallprodukte erheblich zu vergrößern. Hierzu kam noch, daß weitere Hilfsstoffe eingeführt werden mußten, um die unerwünschten Bestandteile zu verschlacken, und auf diesem Wege komplizierte sich das ursprünglich sehr einfache Verfahren in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht derart, daß die besondere Berücksichtigung dieser Nebenumstände bei der gewaltigen Ausdehnung, die diese Industrie heute genommen hat, einen immer steigenden Einfluß auf die Erzeugungskosten gewann, derart, daß sie unter Umständen ausschlaggebend für die Existenzmöglichkeit der Industrie sind.

Ähnlich verhält es sich bei jeder einfachen Dampferzeugung, wo man gezwungen ist, die Selbstkosten durch Verwendung minderwertiger und daher billigerer Brennstoffe zu vermindern. Durch die große räumliche Ausdehnung der modernen Dampferzeugungsanlagen und die vermehrte Schlackenmenge machten sich nun Einrichtungen notwendig, welche die Handarbeit bei der Schlacken- und Aschenbeseitigung durch mechanische Hilfsmittel entbehrlich machen und so ganz wesentlich zur Hebung der Rentabilität der Dampferzeugung beitragen.

Entsprechende Verhältnisse herrschen auch in fast allen chemischen Industrien vor, vielleicht noch in ausgesprochenerem Maße, weil es heute kaum mehr möglich ist, Rohstoffe zu beschaffen, die nur oder ganz überwiegend den angestrebten Körper enthalten. Dann sind aber nicht nur wenige Hilfsstoffe und ineinandergreifende Arbeitsprozesse, sondern unter Umständen eine ganze Anzahl davon erforderlich, und die Verarbeitung der an sich ursprünglich gar nicht angestrebten Nebenprodukte wird unter Umständen Trägerin der Rentabilität des Hauptprozesses. Aus dem Gebiete der uns hier besonders interessierenden chemischen Industrie sei zur Erläuterung der Verhältnisse die moderne Sprengstoffindustrie gewählt, bei welcher die eben besprochenen Umstände besonders klar zu erkennen sind, bei der sich aber auch ein Wandel in den Vorbedingungen besonders in den letzten Jahren eingestellt hat, der wiederum ganz neue Gesichtspunkte für die Bewertung des Einflusses der Hilfsstoffe und Nebenprodukte mit sich brachte.

Betrachten wir zum Beispiel die Verhältnisse bei der Dynamiterzeugung als einer Industrie, die lange Zeit auf gleichen Grundlagen arbeiten konnte, ehe der erwähnte Wandel eintrat, so ergeben sich zunächst folgende leitende Punkte:

Das direkte Rohmaterial ist das Glycerin, und sein Preis einerseits und die Vollständigkeit seiner Ausnutzung anderseits sind überwiegend wichtig für die Selbstkosten des erzeugten Produktes. Als zweiter Rohstoff wird Salpetersäure benötigt, die aber auch zum Teil als Hilfsstoff anzusprechen ist, insofern, als sie nicht vollständig in das Endprodukt übergeht, sondern nur zum großen Teil, während der andere Teil in einer minderwertigeren Form als Abfallprodukt übrigbleibt. Als reiner Hilfsstoff ist dagegen die Schwefelsäure anzusehen, die ja lediglich den Zweck hat, das bei der Reaktion entstehende Wasser zu binden und auf diese Weise eine Verdünnung der Salpetersäure möglichst weitgehend zu verhindern, wodurch eine Steigerung der direkten Ausnutzung der Salpetersäure erzielt wird. Für eine hohe Ausbeute an Nitroglycerin ist es also notwendig, das Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch in möglichst hochkonzentrierter Form, d. h. möglichst frei von Wasser anzuwenden. Das Resultat ist aber, daß als Abfallprodukt eine wässrige Schwefelsäure entsteht, welche einen erheblichen Teil Salpetersäure enthält. Dieses Gemisch muß nun zunächst seiner Gefährlichkeit entkleidet werden, weil in ihm noch immer geringe Mengen von Nitroglycerin enthalten sind, und dies geschieht durch den bekannten Denitrierprozeß, wobei noch vorhandenes überschüssiges Nitroglycerin und Glycerin zerstört und die Salpetersäure teils in Form von nitrosen Gasen, teils in Form von wässrigem salpetersäurehaltigem Dampf aus der Schwefelsäure ausgetrieben wird. Bei dem hohen Wert der Salpetersäure kann man aber die nitrosen Gase nicht einfach in die Atmosphäre entweichen lassen, sondern man muß sie zu Salpetersäure regenerieren, was aber nur zu verdünnter Salpetersäure führt. Man hat also zwei Abfallprodukte, nämlich Schwefelsäure von etwa 70 % und Salpetersäure von etwa 50–60 % Monohydrat zu verwerten, und der Erlös wirkt natürlich um so stärker auf die Selbstkosten des Nitroglycerins ein, je größer der Preisunterschied zwischen der schwachen und der starken Form der einzelnen Säuren, bezogen auf den Monohydratgehalt, ist; außerdem spielt aber auch die Versandmöglichkeit eine gewisse Rolle, weil wässrige Salpetersäure nur in Glasballons oder Topfwagen und die Schwefelsäure nur in Kesselwagen verfrachtet werden kann, so daß also auch die Beschaffung der Transportmittel wirtschaftlich zu berücksichtigen ist.

Frühzeitig gingen nun aber die Dynamitfabriken dazu über, die Salpetersäure selbst herzustellen, weil sie sich auf die Salpetersäure liefernde Industrie nicht allein verlassen wollten, und auch die Verfrachtung starker Salpetersäure möglichst umgangen werden sollte. Gleichzeitig wollte man natürlich durch die Eigenerzeugung die Salpetersäure auch verbilligen; aber man führte hierdurch zwei neue Hilfsstoffe ein; denn die Salpetersäure wurde zunächst aus Chilesalpeter und Schwefelsäure hergestellt und ergab wiederum ein neues Abfallprodukt, und zwar eine gewisse Menge dünne Salpetersäure, den sogenannten Vor- und Nachlauf, weiterhin aber Natronbisulfat, welches nun gleichfalls so gut als möglich verwertet werden mußte. Früher nahm die Glaubersalz-Salzsäureindustrie große Mengen von Bisulfat auf; der Preis für das Bisulfat schwankte aber je nach der Lage dieser Industrie so stark, daß das Bisulfat oft überhaupt nicht abzusetzen war und infolgedessen gelagert werden mußte, wodurch natürlich wiederum beträchtliche Mehrkosten sowohl an Einrichtungen als auch an Löhnen entstanden. Es würde nun naheliegen, die aus der Nitrierung stammende verdünnte Schwefelsäure anstatt frischer Schwefelsäure zur Erzeugung der Salpetersäure aus Natronsalpeter zu verwenden. Das gelingt aber nicht unmittelbar, weil in diesem Fall die Salpetersäure nicht in der erforderlichen hochkonzentrierten Form, sondern nur in erheblich verdünntem Zustande gewonnen werden kann. Um also den Bezug von frischer Schwefelsäure für die Salpetersäuredarstellung und zugleich den Versand der dünnen Schwefelsäure zu vermeiden, blieb nichts übrig, als die wässrige Schwefelsäure zunächst an Ort und Stelle zu konzentrieren, um mittels dieser starken Schwefelsäure starke Salpetersäure zu gewinnen. Damit wurde ein Teil des Hilfsstoffes Schwefelsäure entbehrlich, anderseits das Nebenprodukt dünne Schwefelsäure für die Herstellung des Rohstoffes Salpetersäure nutzbar gemacht. Abgesehen von gewissen Mängeln der damals üblichen Schwefelsäurekonzentrierungseinrichtungen war somit ein Zustand erreicht, der im allgemeinen befriedigen konnte. Große Fabriken gingen aber noch einen Schritt weiter und erzeugten auch die Schwefelsäure selbst, so daß anstelle des Bezuges der Schwefelsäure der Bezug von Schwefelerzen trat. Es wurde somit nicht ein Hilfsstoff ausgeschaltet, sondern nur durch einen anderen ersetzt. Aber die neue Maßnahme brachte den Vorteil, daß man nunmehr die Erzeugung der Schwefelsäure selbst in der Hand hatte und die Stärke der Schwefel-