

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 machten 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 ineinander greifende 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-

säure nach Bedarf regeln konnte, besonders, seit das sogenannte Kontaktverfahren eine technisch brauchbare Ausgestaltung gewonnen hatte; denn es war nunmehr nicht nur möglich, annähernd wasserfreie Schwefelsäure selbst in der Hand hatte und die Stärke der Schwefel-im-Stand war, erhebliche Mengen von Wasser zu binden, wobei es auf annähernd 100% iges Monohydrat zurückging. Dieser Umstand erleichterte natürlich die Verwendung von wasserhaltiger Salpetersäure und war deshalb wichtig, weil damals die technische Erzeugung annähernd wasserfreier Salpetersäure noch nicht wirtschaftlich möglich war.

Durch den Weltkrieg und seine Folgen ist nun aber ein Umschwung in allen diesen Verhältnissen eingetreten; denn heute ist es nicht mehr möglich, wenigstens in Deutschland nicht, Salpetersäure aus Chilesalpeter herzustellen, weil der Preis des Chilesalpeters kaum erschwingbar sein würde. Ein weiteres Hindernis besteht darin, daß in Deutschland nicht nur ein starker Mangel an Schwefelsäure vorhanden ist, sondern auch das Verhältnis des Preises der Schwefelsäure zu dem Preis des Produktes hat sich sehr stark verschoben, so daß es nicht mehr angängig ist, Schwefelsäure in die minderwertige Form des Bisulfates zu verwandeln. Die Fortschritte der anorganischen Technik haben es zuwege gebracht, daß jetzt Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft, sei es durch ihre direkte Verbrennung im elektrischen Flammenbogen, sei es auf dem Umwege über Ammoniak, in bedeutenden Mengen und infolge der technischen Vervollkommenung der Konzentrationsverfahren auch in einer früher nicht bekannten Stärke hergestellt werden kann. Für die Sprengstoffindustrie ergibt sich hieraus wieder die gleiche Situation wie zu Beginn ihrer Entwicklung, nämlich Bezug von Schwefelsäure und Bezug von Salpetersäure, vielleicht mit der Ausnahme, daß unter besonders günstigen Frachtabhängigkeiten der Bezug von Schwefelerzen und damit die Selbstherstellung von Schwefelsäure noch lohnend ist. Die unverhältnismäßig hohe Steigerung der Frachten macht aber einen Verkauf der dünnen Abfallsäure praktisch unmöglich oder sehr unwirtschaftlich, so daß, gestützt auf die schon erwähnten Fortschritte in der Säuretechnik, die Sprengstofffabriken dazu übergehen, sowohl Schwefelsäure als auch die Salpetersäure im eigenen Betriebe zu konzentrieren. Die Schwefelsäure vollführt in dem Betriebe nunmehr einen beständigen Kreislauf, und die Abfallsalpetersäure wird in solcher Stärke zurückgewonnen, daß sie dem Nitrierprozeß wieder zugeführt werden kann. Mithin verläßt kein Abfallprodukt die Fabrik, und der Bezug an beiden Säuren entspricht für Salpetersäure der in das Endprodukt tatsächlich eintretenden Menge zuzüglich eines gewissen kleinen Regenerationsverlustes, für Schwefelsäure nur dem Verlust, der bei der Konzentrierung entsteht und bei den modernen Verfahren sehr gering ist.

Die vorstehend geschilderte Entwicklung, die nur ein Beispiel für viele ist, beweist, daß die deutsche chemische Industrie nicht willens ist, sich unter irgendein fremdes Joch zu beugen, und daß sie stets kraft ihrer hohen Entwicklung und des deutschen Erfindergeistes Mittel und Wege finden wird, um allen noch so ungünstigen Verhältnissen ihren energischen Willen entgegenzusetzen und die Führung unter den wetteifernden Nationen zu behalten. [A. 23.]

## Die Entwicklung der Frage über die Bewertung der Sprengstoffe nach ihrer maximalen Arbeitsleistung in den letzten 50 Jahren.

Von H. KAST, Berlin.

Mitteilung aus der Abteilung für Sprengstoffe der Chemisch-technischen Reichsanstalt.

Das Bedürfnis für einen Vergleichsmaßstab zur theoretischen Bewertung der Sprengstoffe nach ihrer maximalen Arbeitsleistung ist so alt wie die Sprengstoffchemie. Es ist zuerst aufgetreten, als mit der Erfindung des Dynamits durch Alfred Nobel im Jahre 1866 dem Schwarzpulver ein stärkerer Nebenbuhler erwachsen war. Dieser Zeitpunkt fällt fast genau mit dem Geburtsjahr der Entwicklung der modernen Sprengtechnik, die gleichfalls durch eine Erfindung Nobels, die Sprengkapsel, eingeleitet worden war, und mit der Aufnahme der technischen Herstellung der Schießbaumwolle zusammen. Zuerst suchte man den Vergleich auf praktischer Grundlage durch Sprengversuche zu gewinnen, doch war dieses Verfahren zu umständlich und kostspielig und gab nur bei sehr großer Erfahrung in der Sprengarbeit einigermaßen brauchbare, aber nur sehr schwer zahlenmäßig ausdrückbare Werte. Es sind daher für die Herstellung und Begutachtung eines neuen Sprengstoffes theoretische Berechnungen

über die Leistungsfähigkeit, deren Ergebnisse durch geeignete Methoden nachzuprüfen sind, unentbehrlich.

Der erste, der den Versuch machte, einen Vergleich zwischen verschiedenen Sprengstoffen auf theoretischer Grundlage zu ziehen, war Berthelot<sup>1)</sup>, der nach der Begründung der Thermochemie während der Belagerung von Paris im Jahre 1871 die bei der Sprengstoffzersetzung entwickelten Wärmemengen für die Bewertung zugrundelegte. Er berechnete aus der mutmaßlichen Zersetzungsgleichung der damals bekannten Sprengstoffe die Wärme- und Gasmenge und schlug vor, das Produkt aus diesen beiden Werten als charakteristisch für einen Sprengstoff anzusehen, wobei er annahm, daß das Produkt aus Wärmemenge und mechanischem Wärmeäquivalent der vom Sprengstoff gelieferten Maximalarbeit proportional sei.

Wenn auch die so angestellten Berechnungen bei gleichartigen Stoffen brauchbare Vergleichswerte ergaben, so versagten sie doch in vielen Fällen. Es mußten also außer dem Gasdruck und der Energie, die in roher Weise in dem „charakteristischen Produkt“  $Q \cdot V$  und in der vielfach auch „Potential“ genannten „Maximalarbeit“ zum Ausdruck kommen, noch andere Faktoren für die Beurteilung der Stärke der Sprengstoffe maßgebend sein. Es war nun zwar bekannt, daß der Unterschied zwischen der Wirkung des Schwarzpulvers und der des Dynamits auf der viel schnelleren Zersetzung des letzteren beruhte und man unterschied nach der äußeren Erscheinung zwischen langsam wirkenden (treibenden) und brisanten (zerbrechenden) Sprengstoffen, wußte also, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit ein wichtiges Merkmal zwischen verschiedenen Sprengstoffen bildet, doch legte Berthelot dieser Tatsache keine besondere Bedeutung bei, vermutlich deshalb, weil die energiereichen Sprengstoffe unter sonst gleichen Bedingungen auch die brisanteren sind.

Auf diesen Mangel wies 1873 der österreichische Ingenieuroffizier Heß<sup>2)</sup> hin, der eine Begriffsdefinition für die Brisanz aufstellt und eine Reihe von Methoden beschrieb, mit denen die Größe der Brisanz ermittelt werden kann.

Heß schlug vor, als Brisanz die von der Gewichtseinheit des Sprengstoffs in der Zeiteinheit geleistete Arbeit und als Zahlenwert dafür den Quotienten aus dem Berthelotschen Produkt und der Zeitdauer der Explosion anzusehen, und war der Meinung, daß man diese Zeitdauer aus der experimentell bestimmten Explosionsgeschwindigkeit ermitteln könne, doch führte auch dieser Vorschlag zu keiner ganz befriedigenden Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch, weil die Begriffsbestimmung nicht ausreichte und daher auch eine kritische Prüfung der Meßmethoden nicht möglich war.

Noch viel weniger war diese Übereinstimmung mit der von Bichel<sup>3)</sup> aufgestellten Formel zu erzielen. Bichel nahm an, daß die Brisanz durch die lebendige Kraft der bei der Explosion in Bewegung gesetzten Explosionsprodukte ausgedrückt werden könne. Wenn auch dieser Gedanke nicht von der Hand zu weisen ist, so ist doch die von Bichel aufgestellte Formel völlig unzureichend, da er die kinetische Energie der Explosionsprodukte unmittelbar von der mechanischen Formel  $\frac{MV^2}{2}$  ableitete und  $M$  gleich der Masse des Sprengstoffs in Kilogramm,  $V$  gleich der Detonationsgeschwindigkeit setzte. Nach dieser Formel müßte die Brisanz proportional dem Quadrat der Detonationsgeschwindigkeit sein, was im Gegensatz zu dem Berthelotschen Ausdruck eine einseitige Bevorzugung des Zeitfaktors bedeutet.

Denselben Gedanken haben später Rüdenberg<sup>4)</sup> und R. Becker verfolgt. Besonders hat sich der letztere mit der Frage der Detonation in mehreren Abhandlungen<sup>5)</sup> beschäftigt. Er kommt, wenn ich seine Ausführungen richtig beurteile, zu einem Ergebnis, das mit dem unten vorgetragenen seinem Betrag nach weitgehende Ähnlichkeit zeigt, und will im Detonationsdruck, den er als Produkt aus Zerfall- und Schwadengeschwindigkeit sowie der Dichte der Explosionsprodukte definiert, ein wesentliches Merkmal der Brisanz erblicken.

Als ich mich selbst etwa im Jahre 1902 kurz nach Übernahme der Bearbeitung des Sprengstoffgebiets im ehemaligen Militärvorversuchamt mit dem Problem befaßte, schien mir die Verfolgung des Vorschlags von Heß vom praktischen Standpunkt aus am aussichtsreichsten zu sein. Es war mir dabei von vornherein klar, daß es

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (4) 23, 223 [1871] u. Berthelot, „Sur la force de la poudre et des matières explosives“, Paris 1871.

<sup>2)</sup> Mitt. Art. u. Gen. Wes. 4, 95 [1873].

<sup>3)</sup> Glückauf 41, 465 [1905].

<sup>4)</sup> Artill. Monatsh. Jan.—Juni, 239 [1916].

<sup>5)</sup> Ztschr. Elektrochem. 23, 40, 304 [1917]; Ztschr. f. Physik 8, 321 [1922]; Ztschr. f. techn. Physik 23, 152 [1922].