



Grisoudynamite roche 2.

brauch derselben zu verzeichnen, die meist auf Lochpfeifer und mangelhafte Detonationsfähigkeit zurückzuführen waren. Während die belgischen Wettersprengstoffe den französischen ähnlich sind, gebraucht man in England nur zwei Typen, die unserem Wetterastralit

und unseren Wetternobeliten sehr nahekommen, teilweise allerdings nicht so hohe Sicherheiten aufweisen wie unsere Sprengstoffe. In den Vereinigten Staaten werden die genauen Zusammensetzungen der Wettersprengstoffe noch geheimgehalten. Die Prüfungsmethoden sind etwas schematisch, jedoch scheint man sich zurzeit den englischen Prüfungsmethoden anzupassen, die wiederum den unserigen ziemlich nahekommen.

Zum Schluß möchte ich meine Darstellung des heutigen Entwicklungsstadiums der deutschen Wettersprengstoffe dahin zusammenfassen, daß wir das Ziel, mit diesen Sprengstoffen eine möglichst hohe Kraftleistung zu erzielen, ganz haben fallen lassen. Unser Bestreben, wenn wir die Forderungen für die Sicherheit des Bergbaues formulieren und unsere Prüfungsmethoden ausgestalten, ist vielmehr, mit allen möglichen Anomalien der Schießarbeit und selbst mit der Außerachtlassung der Sicherheitsvorschriften seitens der Bergleute zu rechnen und demgemäß die Sprengstoffe bei der Prüfung den ungünstigsten Bedingungen auszusetzen und den schärfsten Anforderungen zu unterwerfen. Bei diesem bewußten Hochschrauben des Sicherheitskoeffizienten ist nach menschlichem Ermessen alsdann die Wahrscheinlichkeit eine äußerst geringe, daß die Arbeit mit unseren Wettersprengstoffen als solche Grubengas- oder Kohlenstaubexplosionen herbeiführt, und die Praxis mit ihrem ungeheuren Verbrauch dieser Sprengstoffe scheint dies auch zu bestätigen. [A. 71.]

## Über in Äthylalkohol lösliche Nitrocellulosen.

VON S. KÜHNEL HAGEN.

Chem. Laboratorium A. der Techn. Hochschule Kopenhagen.

(Eingeg. 14. März 1927.)

Die Löslichkeit der Nitrocellulosen in Äther-Alkohol ist vor allem von dem Nitriergrad des Produktes abhängig. Nach einer von H. Brunswig<sup>1)</sup> angegebenen Kurve, scheinen Nitrocellulosen mit 10,8–12,3% N die größte und ungefähr die gleiche Löslichkeit (90–100%) zu haben, während sie für Nitrocellulosen mit sowohl mehr als weniger Stickstoff stark abnimmt.

Erhöhte Temperatur des Nitrierbades ändert den Stickstoffgehalt nicht, sondern setzt die Viskosität der Lösungen und vermutlich auch die Molekulargröße herab<sup>2)</sup>. Möglicherweise kann man auch durch Erhöhen der Nitriertemperatur die Nitrocellulosen löslicher machen. Auch die dem Nitrierprozeß vorangehende Behandlung der Baumwolle hat für Löslichkeit und Viskosität Bedeutung. Wird die Baumwolle vor der Nitrierung auf 150–170° erhitzt, bekommt man nach Chardonnet<sup>3)</sup> und Berl<sup>4)</sup> alkohollösliche Nitrocellulosen. Jener erhitze unter Durchleiten von Luft, dieser unter Durchleiten von Stickstoff. Eine vorhergehende Mercerisierung ergibt leichtlösliche Nitrocellulosen<sup>5)</sup>.

Diese Arbeit ist ein Versuch, den Einfluß der vorhergehenden Mercerisierung und Erhitzung der Baumwolle auf Löslichkeit des Nitrierproduktes in Äthylalkohol zu beurteilen.

Die zu den Versuchen benutzte Baumwolle war kurzfasrige Linters, weiß, mit 6% Feuchtigkeit und 0,25% Asche, zum Nitrieren direkt verwendbar. Vor sämtlichen Versuchen

wurde die Baumwolle bis zu konstantem Gewicht bei 100–103° getrocknet und in paraffinverschlossenen Gläsern mit Glasstöpseln aufbewahrt.

Die Erhitzung wurde in Gläsern im Ölbad von 155° vorgenommen, unter Durchleiten eines langsamen Stromes von gewöhnlichem komprimierten Stickstoff (der bekanntlich ganz wenig Sauerstoff enthält). Der Stickstoff wurde im Ölbad vorgewärmt, nachdem er eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passiert hatte. Die Erhitzung des Ölbad geschah durch Gas mit Temperaturregulator. Die Temperatur schwankte während des Versuches etwa 2° auf beiden Seiten von 155°. Die Erhitzungsgläser mit etwa 5 g trockener Baumwolle wurden zu je vier ins kalte Ölbad gesetzt, und ein kräftiger Stickstoffstrom wurde, um Luft im Laufe der Erhitzung auszutreiben, durchgeleitet. Bei 155° wurde der Stickstoffstrom in der Schwefelsäure bis zu 30 Blasen pro Minute abgeschwächt. Die Erhitzungszeit wird von diesem Augenblick ab gerechnet. Nach beendeter Erhitzung wurde das betreffende Glas herausgenommen und abgekühlt, stets in Stickstoffstrom. Der Inhalt wurde in dem paraffinverschlossenen Glas aufbewahrt.

Die Mercerisierung wurde vorgenommen, indem die trockene Baumwolle (etwa 5 g) in einen konischen Kolben (500 ccm) gebracht wurde. Es wurden 200 ccm 20%ige Natronlauge zugesetzt und dreiviertel Stunde in Eiswasser unter häufigem Schütteln gekühlt. Darauf wurde soviel als möglich von der Lauge ausgegossen und die Baumwolle in demselben Kolben dreimal je 5 Minuten mit 400 ccm kaltem Wasser ausgewaschen. Darauf wurde sie 15 Minuten mit 500 ccm destilliertem Wasser im Becherglas ausgekocht, dann noch einmal nach Abpressen mit der Hand 15 Minuten in 500 ccm destilliertem Wasser + 10 ccm 4/n-Essigsäure (saure Reaktion) und noch viermal mit Wasser. Nach jedem Auskochen wurde mit der Hand abgepreßt.

Das Nitrieren wurde mit einer Säuremischung von 62% Schwefelsäure, 20% Salpetersäure und 18% Wasser vor-

<sup>1)</sup> Explosivstoffe, 1923, S. 162.

<sup>2)</sup> G. Lunge, Ztschr. angew. Chem. 19, 2056.

<sup>3)</sup> Belg. Pat. 90110.

<sup>4)</sup> D. R. P. 199885.

<sup>5)</sup> Clement-Rivière, Die Cellulose. Deutsche Bearbeitung von Dr. K. Bratring, 1923.

genommen, wobei nach Clement-Rivière<sup>6)</sup> bei 400 und 3 Stunden Nitrierdauer eine Nitrocellulose mit 11,2% Stickstoff zu erwarten ist. Die Säure wurde vor und nach sämtlichen hier besprochenen Versuchen durch Analysen kontrolliert, die in beiden Fällen den folgenden im Laufe der Versuche unveränderten Gehalt zeigte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 62,3%,  $\text{HNO}_3$ : 19,6%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 18,1% (als Rest). Die Salpetersäurebestimmung wird hier wie für alle Stickstoffbestimmungen dieser Arbeit mit Hilfe eines einfachen Lunge-Nitrometers ausgeführt. Obgleich die Zusammensetzung dieser Säure recht nahe an der angestrebten liegt, und obgleich nur eine Stunde statt drei nitriert wurde, zeigten sämtliche Nitrierprodukte einen bedeutend größeren Stickstoffgehalt als nach Clement-Rivière erwartet wird, nämlich im Mittel 11,9%.

Die Nitrierung wurde in einem 300 ccm fassenden Kolben ausgeführt, in dem ein Korkstopfen mit Abzugsrohr und ein bis zum Boden reichendes Thermometer angebracht war. Es wurde in den Kolben von der Säure 40mal das Gewicht der Baumwolle eingewogen, die stark getrocknete Baumwolle so schnell als möglich eingebracht und durch starkes Schütteln sorgfältig mit der Säure durchfeuchtet. Der Kolben wurde in ein Wasserbad von 40° gebracht. Das ganze Nitrieren dauerte eine Stunde. Im Laufe der ersten 15 Minuten stieg die Temperatur bis etwa 33°, in den nächsten bis auf 39–40°. Jede Viertelstunde wurde der Kolbeninhalt durch kräftiges Schütteln 1 bis 2 Minuten lang durchmischt. Gegen Schluß des Nitrierens entwickelten sich öfters „rote Dämpfe“, Entzündung fand in keinem Falle statt.

Nach beendeter Nitrierung wurde viermal mit Wasser sehr schnell ausgewaschen, indem die Säure und das Waschwasser jedesmal mit einem Spatel abgepreßt wurden. Darauf wurden noch zehn Auswaschungen wie folgt vorgenommen: Nr. 1, 2, 3 und 4 je mit 250 ccm kaltem Wasser, kräftigem Schütteln von 1 Min. und 5 Min. langem Stehen, Abfiltrieren und Abpressen mit der Hand. Nr. 5 und 6 je mit einem viertelstündigen Auskochen mit  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser, Filtrieren und Abpressen. Nr. 7: Halbstündiges Stehenlassen mit 500 ccm 0,2%iger Sodalösung, häufiges Rühren. Die Sodalösung muß zu Anfang kochen. Sie soll schließlich noch alkalische Reaktion zeigen. Filtrieren und Abpressen. Nr. 8, 9 und 10: Auskochen wie bei 5 und 6. Die Nitrocellulosen wurden zuletzt luftgetrocknet. Die Behandlung mit Sodalösung war, was die Proben Nr. 1 und 2 betrifft, etwas abweichend, indem in diesen beiden Fällen eine Viertelstunde mit 2%iger Lösung gekocht wurde. Die Lauge wurde dabei sehr stark bräunlich gefärbt, die Ausbeute an Nitrocellulose wurde nur gering und das Produkt pulverig. Die Nitrocellulosen, von den anderen acht Proben hergestellt, hatten alle in größerem oder kleinerem Grad die ursprüngliche Struktur der Baumwolle beibehalten.

Eine Analysen und Löslichkeitsversuche vorgenommen wurden, wurden die entsprechenden Proben zuerst 24 Stunden bei 40–45° im elektrisch erwärmten Trockenschrank und darauf 24 Stunden im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet. Die Analysenmethode wurde früher erwähnt. Unter den vorhandenen Umständen kann die Fehlergrenze zu 0,06% N geschätzt werden. Nur die Proben 3, 5 und 10 wiesen größere Abweichungen von der Mittelzahl auf, die jedoch ziemlich klein und anscheinend ganz zufällig sind. Die Löslichkeitsversuche wurden nach A. Mattheschatsky<sup>7)</sup> ausgeführt, jedoch in mit Korken verschlossenen Zylindern mit etwa 1 g Nitrocellulose und zweimal 50,00 ccm abs. Alkohol (Analyse: 99,5 Gew.-%). Es wurden 50,00 ccm Lösung herausgenommen, in ein gewogenes Becherglas gebracht, bis zur Trockene auf Dampfbad eingedampft, darauf im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator bei 40–45° in 24 Stunden getrocknet und gewogen. Die Löslichkeit ist wie gewöhnlich in Prozenten gelöster Nitrocellulose, bezogen auf die gesamte Menge Nitrocellulose, ausgedrückt. Die Resultate der zehn Versuche gehen aus Tafel Nr. 1 hervor.

Aus diesen Resultaten geht mit großer Deutlichkeit hervor, daß sämtliche Proben mit derselben Nitriersäure

Tafel 1.

Probe Nr.	abs. getrocknete Baumwolle g	Luft- getrocknete mercerisierte Baumwolle g	abs. getrocknete mercerisierte Baumwolle g	Nach dem Erhitzen bei 155° g	Erhitzungs- dauer Std.	Erhitzungs- verlust %	Luft- getrocknete Nitro- cellulose g	Stickstoff in abs. getrockneter Nitrocellulose %	Löslichkeit in 99,5 %igem Alkohol %
1	4,71			4,70	6	0,2	4,55	11,84	60
2	4,71			4,68	12	0,6	4,84	11,91	53
3	4,74			4,69	24	1,1	6,70	11,80	75
4	4,71			4,65	48	1,2	7,48	11,86	68
5	4,70						7,69	12,1	28
6	4,72	5,06	4,43				7,05	11,89	86
7	4,67	5,08	4,45	4,42	6	0,7	7,15	11,89	98
8	4,70	4,91	4,27	4,21	12	1,6	6,79	11,85	99
9	4,73	5,14	4,44	4,37	24	1,6	6,90	11,89	97
10	4,74	5,23	4,46	4,43	48	0,7	6,93	11,77	97

Produkte mit genau demselben N-Gehalt geben, ganz abgesehen von einer sehr kräftigen Vorbehandlung der Baumwolle.

Daß der Nitriergrad so sehr von dem von Clement-Rivière für eine ähnliche Säuremischung angegebenen abweicht, kann möglicherweise seinen Grund darin haben, entweder daß Clement-Rivière eine andere Stickstoffbestimmungsmethode benutzt haben, oder daß die Säure im Laufe des dreistündigen Nitrierprozesses so viel Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hat, daß der Nitriergrad rückgängig geworden ist. Der Prozeß ist reversibel; sehr schnell stellt sich — besonders bei der hohen Temperatur — ein von dem Dampfdruck der Säure abhängiges Gleichgewicht ein.

Es zeigt sich, daß eine vorherige Behandlung der Baumwolle den größten Einfluß auf die Alkohol-löslichkeit des Nitrierproduktes hat. Während die nicht behandelte Baumwolle eine Nitrocellulose mit einer Löslichkeit von 28% gibt, steigt die Löslichkeit durch vorausgehendes sechsständiges Erhitzen bis zum Doppelten, während längeres Erhitzen ferner eine Steigerung bewirkt. Vollständige Löslichkeit wird durch diese Methode nicht erreicht. Auch eine vorausgehende Mercerisierung erzielt nicht vollständige Löslichkeit, obgleich die Einwirkung hier eine kräftigere ist als selbst durch 48ständiges Erhitzen. Dagegen gibt eine mercerisierte und darauf erhitzte Baumwolle schon nach sechsständigem Erhitzen ein vollständig lösliches Produkt. Der Einfluß einer weiteren Wärmebehandlung der mercerisierten Cellulose läßt sich durch diese Versuche nicht verfolgen. Deshalb wurden einige Löslichkeitsversuche in verdünntem Alkohol vorgenommen. Der Alkohol wurde durch Verdünnung mit destilliertem Wasser aus dem oben benutzten dargestellt. Der verdünnte Alkohol ergab durch eine Bestimmung des spezifischen Gewichts ein Gehalt von 94,1 Gewichtsprozenten. Die Versuchsergebnisse sind auf Tafel 2 dargestellt.

Tafel 2.

Probe- Nr.	Erhitzungs- dauer (Stunden)	% Stickstoff in abs. getr. Nitro- cellulose	Löslichkeit (%) in 94,1 %igem Alkohol
5	0	12,01	4,8
6	0	11,89	4,9
7	6	11,89	4,2
8	12	11,85	4,7
9	24	11,89	5,9
10	48	11,77	9,6

Die Nitrocellulosen aus nicht vorbehandelter und aus nur mercerisierter Baumwolle zeigen merkwürdiger-

<sup>6)</sup> loc. cit.

<sup>7)</sup> Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 9, 105 [1914].

weise die gleiche Löslichkeit in verdünntem Alkohol. Erst nach dem Mercerisieren und längerem Erhitzen zeigt sich eine merkbare Löslichkeitssteigerung.

Es kann von Interesse sein, zu untersuchen, wie man konzentrierte Lösungen nach den oben genannten Methoden darstellen kann. Systematische Versuche dieser Art sind nicht hier unternommen worden. Nur ein einzelner orientierender soll hier erwähnt werden. Von Probe Nr. 7 wurden ca. 4 g luftgetrocknete Nitrocellulose bei Zimmertemperatur mit 50 ccm 99,5%igem Alkohol eine Woche lang unter häufigem Schütteln hingestellt. Darauf wurde der Inhalt zentrifugiert. Es gelang dadurch die aufgeschlemmten Partikel zum Sedimentieren zu

bringen, aber die klare Lösung war durch die geringe Erwärmung der Zentrifuge vollständig gelatinisiert. Durch freiwilliges Abkühlen wurde sie wieder fließend und dann nach Trockengehalt analysiert. Die Lösung zeigte einen Gehalt an Nitrocellulose von 4,6%. Die Viskosität dieser Lösung war etwas größer als die der gewöhnlichen Kollodiumlösungen von derselben Konzentration in Äther-Alkohol.

Von einigen zufällig gewählten Lösungen wurden durch freiwilliges Verdampfen in der Luft Häute auf Glasplatten gebildet. Die Häute befestigten sich stark an den Platten, waren vollkommen klar und gut zusammenhängend. [A. 37.]

## Produktion und Verbrauch der Welt an künstlichen Düngemitteln.

Von Priv.-Doz. Dr. KURT RITTER, Berlin.

(Eingeg. 16. April 1927.)

Die weltwirtschaftliche Bedeutung der künstlichen Düngemittel ist in den letzten Jahrzehnten gewaltig gestiegen. In immer weiteren Teilen der Erde ist man darauf bedacht, durch ihre Anwendung erhöhte Ernten zu erzielen. Auch in den Tropen und Subtropen haben sie erheblich an Wichtigkeit gewonnen. Doch liegt das Schwergewicht ihrer Verwendung weiter in den dichtbesiedelten Kulturländern Europas, weil es rentabler ist, dem wachsenden Nahrungsmittelbedarf dieser Menschenmassen durch Produktionssteigerung auf den seit jeher genutzten Böden zu genügen, statt die noch in großem Maße in der Welt zur Verfügung stehenden Flächen Neulandes der Nutzung zu erschließen. Die Steigerung des Verbrauchs der Welt an Kunstdüngemitteln wird auch künftig zunächst vor allem durch zunehmende Verwendung in den alten Kulturländern Europas vor sich gehen. Die bisher hier unter Nutzbarmachung der Errungenschaften der modernen Wissenschaft gedüngten Flächen machen nur einen kleinen Bruchteil des für die künstliche Düngung überhaupt in Betracht kommenden Gesamtareals aus. Die rationelle Düngung stellt besondere Anforderungen an die naturwissenschaftlichen Kenntnisse des Landwirts. Es ist daher erklärlich, daß bislang nur ein geringer Prozentsatz von Betrieben einen hohen Stand in der Düngerverwendung erreicht hat. Besonders in den mittel- und kleinbäuerlichen Wirtschaften ist sehr häufig ein recht verständnisloser Gebrauch von Kunstdünger festzustellen, soweit man sich überhaupt schon zu dieser Art der Düngung entschlossen hat und nicht bei der abschließlichen Verwendung von Wirtschaftsdünger stehen geblieben ist. Es ist jedoch damit zu rechnen, daß durch die in allen europäischen Ländern mit Eifer betriebene Aufklärungsarbeit unter den Landwirten weiterhin schnelle Fortschritte verzeichnet werden können. Ferner wird auch die Herstellung neuartiger Düngemittel, wie sie jetzt in der I. G. Farbenindustrie A.-G. im Volldünger Nitrophoska I und II auf den Markt gebracht sind, zur vermehrten Kunstdüngerverwendung gerade in der bäuerlichen Landwirtschaft führen, weil die Anwendung dieser Düngemittel, welche die drei Kernnährstoffe (Stickstoff, Phosphorsäure und Kali) in einem bestimmten Zusammensetzungsverhältnis enthalten, nur geringe Anforderungen an die naturwissenschaftlichen Kenntnisse des Landwirts stellt.

Die in der künstlichen Düngung im Laufe des letzten Jahrzehnts stattgehabten tiefgreifenden Umwandlungen sind in erster Linie auf die Ausgestaltung der Stickstoffindustrie zurückzuführen. Man darf die Landwirtschaft aller Länder der Welt in diesem Zusammenhang als

Nutznieser des Krieges betrachten. Durch die auch heute noch in manchen Staaten feststellbaren Bestrebungen, sich aus militärischen Erwägungen genügende Stickstoffmengen aus der Erzeugung im eigenen Lande zu sichern, ist in der Welt ein für die Landwirtschaft günstiges Mißverhältnis zwischen Produktionskapazität und tatsächlicher Produktion eingetreten. Die Weltproduktion an Reinstickstoff jeder Art wird auf 1 245 000 t (zu 2240 lbs.) veranschlagt; die gesamte Kapazität der synthetischen Anlagen beläuft sich auf etwa 900 000 t Stickstoff jährlich, die tatsächliche Erzeugung aber nur auf 650 000 t. Es ist damit zu rechnen, daß die Produktionskapazität der Welt weiter den Absatzmöglichkeiten voraneilt, solange in zahlreichen Ländern noch militärische und nicht wirtschaftliche Erwägungen hinter den Plänen zur Neueinrichtung oder Erweiterung von Stickstofffabriken stehen. Nicht alle Staaten sind gezwungen, bei der Stickstoffherstellung nach rein wirtschaftlichen Erwägungen vorzugehen, wie es das durch den Krieg verarmte Deutschland tun muß. Dieses Mißverhältnis zwischen Produktionskapazität und tatsächlicher Produktion der Welt hat eine Senkung der Stickstoffpreise weit unter den Vorkriegsstand im Gefolge gehabt, welche ohne die Entwicklung der synthetischen Stickstoffindustrie niemals zustande gekommen wäre. Zeigt sich doch heute noch, daß der Chilesalpeter infolge hoher Gewinnungskosten und der von der chilenischen Regierung festgelegten Ausfuhrabgaben unverhältnismäßig viel teurer ist, denn frei deutscher Station kostet in ihm das Kilogramm Stickstoff etwa 1,73 RM., wohingegen sich der Preis des schwefelsauren Ammoniaks auf 1.— RM., im Kalksalpeter auf 1,15 RM., im Kalkstickstoff gar nur auf 0,92 RM. beläuft. Bei den Phosphorsäure- und Kalidüngemitteln ist eine derartige, für den Landwirt günstige Preisgestaltung nicht festzustellen. Der deutsche Preis für Phosphorsäure im Thomasmehl liegt 10%, im Superphosphat 6% über dem Vorkriegsstand, der Preis für Kali sogar 20% darüber. In anderen Ländern ist die Preisgestaltung ähnlich, denn bei allen drei Düngemitteln handelt es sich um Welthandelsartikel. Es ist demnach verständlich, daß gerade der Verbrauch von Stickstoff in der Landwirtschaft der Welt eine erhebliche Zunahme erfahren hat, während man bei der Phosphorsäure und beim Kali eine ähnliche Entwicklung nicht festzustellen vermag. Auch die Wandlungen auf dem Düngemittelweltmarkt in der nächsten Zeit werden in hervorragendem Maße durch den Stickstoff bestimmt werden. Die Anwendung von Düngemitteln wie Nitrophoska verstärkt die Stellung des