

DIE EXPLOSIVSTOFFE

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG
DER NEUEREN PATENTE

VIERTES HEFT

AMMONSALPETERSPRENGSTOFFE

VON

DR. RICHARD ESCALES

MIT ZAHLREICHEN FIGUREN



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1909

AMMONSALPETERSPRENGSTOFFE

VON

DR. RICHARD ESCALES

MIT ZAHLREICHEN FIGUREN



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1909

Inhalt.

	Seite
Erster Abschnitt. Geschichtliches	1
Zweiter Abschnitt. Die Herstellung des Ammonsalpeters . .	17
A. Das Ammoniak	17
B. Fabrikation des Ammonsalpeters	23
C. Chemische Untersuchung des Ammonsalpeters	30
Dritter Abschnitt. Die Eigenschaften des Ammonsalpeters .	35
Vierter Abschnitt. Patente für Ammonsalpetersprengstoffe .	49
Fünfter Abschnitt. Die Fabrikation der Ammonsalpetersprengstoffe	88
A. Anlage der Fabrik	88
B. Betrieb der Fabrik	90
Sechster Abschnitt. Chemische und physikalische Untersuchung	112
a) Chemische Untersuchung	112
b) Physikalische Untersuchung	113
Siebenter Abschnitt. Prüfung auf Handhabungs- und Transportsicherheit	114
Achter Abschnitt. Empfindlichkeit gegenüber Initialzündung. Detonationsübertragung	129
Neunter Abschnitt. Explosionsprodukte	132
Zehnter Abschnitt. Detonationsgeschwindigkeit. Stoßkraft .	139
Elfter Abschnitt. Wärmeentwicklung	143
Zwölfter Abschnitt. Temperatur, Größe und Dauer der Stichflamme	146
A. Temperatur	146
B. Größe und Dauer der Stichflamme	150
Dreizehnter Abschnitt. Gasdruck	156
Vierzehnter Abschnitt. Arbeitsleistung	160
Praktische Proben zur Ermittlung der Arbeitsleistung. (Sprengwirkung)	163
Fünfzehnter Abschnitt. Zündsicherheit gegenüber schlagenden Wettern und Kohlenstaub	167
Versuchsstrecken	170

	Seite
Sechzehnter Abschnitt. Allgemeines	194
Siebzehnter Abschnitt. Sprengstoffe für Granatfüllung . .	198
Achtzehnter Abschnitt. Ammonsalpeter als Treibmittel. (Ammonpulver)	214
Neunzehnter Abschnitt. Verwendung von Guanidinsalpeter	220
Literatur	226
Patente	229
Autorenregister	231
Sachregister	234

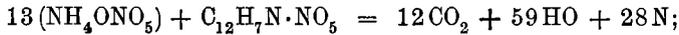
Erster Abschnitt.

Geschichtliches.

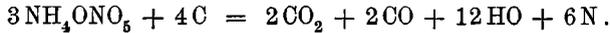
In den Jahren 1863 bis 1866 hatte der schwedische Ingenieur Alfred Nobel sich bemüht, das unter dem Namen Nitroglycerin bekannte Glycerintrinitrat anfangs als solches, dann in Gemenge mit Kieselgur als Dynamit in die Sprengtechnik einzuführen; Nobel hat auch, hauptsächlich durch Anwendung von Detonatoren (Sprengkapseln), sein Ziel erreicht, damit gleichzeitig den Weg für Verwendbarkeit anderer brisanter Sprengstoffe anzeigend. Das Interesse für Sprengstoffe war durch das Bekanntwerden der Nobelschen Versuche offenbar in Schweden ein besonders großes und veranlaßte auch andere Chemiker und Ingenieure, sich mit der Auffindung neuer Sprengmittel zu befassen. Auf Grund theoretischer Berechnungen kamen die beiden Chemiker Johan Ohlsson und Johan Henrik Norrbin zu der Erwägung, daß Gemenge von salpetersaurem Ammoniak mit Kohle oder kohlenstoffhaltiger Substanz sehr kräftige Sprengstoffe ergeben müßten, besonders wenn die Mengenverhältnisse so gewählt würden, daß als Endprodukte der Explosion Wasser, Kohlensäure und Stickstoff entstehen. Am 31. Mai 1867 erhielten Ohlsson und Norrbin ein schwedisches Patent auf acht Jahre für ein Verfahren zur Herstellung, Aufbewahrung und Entzündung von Sprengstoffen, das wie folgt beschrieben wird:

Die Hauptbestandteile unserer Sprengstoffe sind salpetersaures Ammoniak oder salpetrigsaures Ammoniak oder Mischungen derselben. Den Ammonsalpeter bereiten wir, indem wir schwefelsaures Ammoniak in Lösung mit Salpeter umsetzen; wendet man hierbei Natronsalpeter an, so kristallisiert beim Abdunsten zuerst Glaubersalz aus; wendet man Kalksalpeter an, so scheidet sich Gips aus; oder wir zersetzen kohlenensaures Ammoniak, das sich in den Ammoniakwässern der Gaswerke und anderer Fabriken findet, mit Salpetersäure oder salpetersaurem Kalk. In ähnlicher Weise bereiten wir salpetrigsaures Ammoniak durch Umsetzen mit salpetrigsauren Salzen oder Mischen mit salpetriger

Säure. — Einen kräftigen Sprengstoff bereiten wir, indem wir salpetersaures Ammoniak mischen mit Kohle, Sägspänen oder mit Kohlenwasserstoffen (Naphtalin) oder mit Nitrokohlenwasserstoffen; oder mit stickstoffhaltigen organischen Basen (Anilin, Pikolin u. a.) oder Verbindungen der letzteren mit Säuren; oder mit Karbolsäure, Pikrinsäure und deren Salzen oder auch mit Mischungen von zwei oder mehreren der erwähnten kohlenstoffhaltigen Materien oder mit Harzen. — Ein kräftigeres Sprengmittel stellen wir her, indem wir Salpeter oder andere salpetersaure Salze zumischen. — Das Verhältnis von Ammonsalpeter und kohlenstoffhaltiger Substanz wird so gewählt, daß möglichst aller Kohlenstoff zu Kohlensäure, aller Wasserstoff zu Wasser verbrennen soll; so werden 100 Gewichtsteile Ammonsalpeter mit 15 Gewichtsteilen salpetersaurem Pikolin gemischt zur Erzielung der Reaktion¹



100 Tle. Ammonsalpeter mit 7.5 Tle. Kohle reagieren nach der Formel $\text{NH}_4\text{ONO}_5 + \text{C} = \text{CO}_2 + 4\text{HO} + 2\text{N}$. — Für 100 Tle. Ammonsalpeter und 10 Tln. Kohle ergibt sich:



Die Mischungsoperationen werden nach der Beschaffenheit und der Konsistenz der Bestandteile vorgenommen; sind letztere alle löslich, so mischen wir die Lösungen und verdunsten dieselben; sind einige Komponenten fest, die andern flüssig oder gelöst, so tranken wir die ersteren mit den letzteren; sind alle in Pulverform, so mischen wir in geeignetem Verhältnis. Die Sprengmittel werden in kompakten oder hohlen Zylindern geformt oder auch als Pulver, Körner usw. geliefert. — Manche unserer Sprengstoffe neigen zur Feuchtigkeitsaufnahme; wir überziehen oder durchtränken daher die Sprengstoffe mit anderen Substanzen, z. B. mit Nitroglycerin, oder wir verpacken die Sprengstoffe in wasserdichten Hülsen. — Man kann einige unserer Sprengstoffe direkt mit einer Stubine entzünden; gewöhnlich ist aber stärkere und schnellere Erhitzung nötig; diese erreichen wir mittels Pulver, Nitroglycerin oder anderer geeigneter Explosivstoffe, die wir mit unsern Sprengstoffen entweder mischen oder die wir in die Sprengstoffe innen herein oder außen herum geben; je nach der Zusammensetzung nehmen wir dann einen passenden Zünder. — Nach unserer theoretischen Berechnung entwickelt Ammonsalpeter bei seiner augenblicklichen Zerlegung eine 5 mal so große Kraft als gewöhnliches Schwarzpulver; ein Gemisch von Ammonsalpeter mit Kohle oder dem Nitrat einer organischen Base ist 7 bis 7.5 mal so stark als Pulver, während die Kraft des Nitroglycerins nur 6 mal so groß ist als die des Pulvers. Zum Schluß weisen wir auf den billigen Preis und die verminderte Herstellungsgefahr unserer Pulver hin.“

¹ Es sind in der Patentschrift die früheren Formeln (O = 8) angegeben.

Im Jahre 1869 erschien in verschiedenen Zeitschriften¹ eine Mitteilung über das Ammoniakkrot, ein neues Sprengmittel, worin folgendes ausgeführt wird:

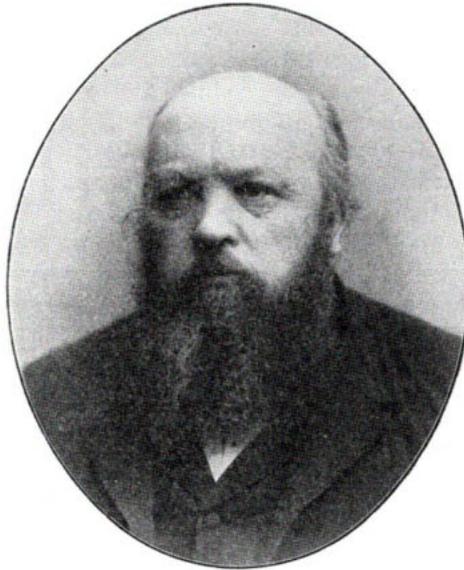
Die Masse, welche den Namen Ammoniakkrot (Ammoniakkpulver) erhalten hat, ist ein schwarzes, etwas teigartiges Pulver, verhältnismäßig schwer dem Gewicht nach; es fühlt sich feucht an und klebt leicht zusammen. Seine chemische Zusammensetzung wird einstweilen noch geheim gehalten, indessen werden Resultate von interessanten Versuchen konstatiert, welche in betreff seiner Entzündbarkeit und der ihm innewohnenden Sprengkraft vorgenommen wurden. Um erstere zu ermitteln und einen Vergleich mit anderen Sprengkörpern anstellen zu können, wurden auf einem Porzellantellerchen folgende Gegenstände entzündet: 1. Schießpulver, 2. Schießbaumwolle, 3. Nitroglyzerin (in festem Zustande), 4. Dynamit und 5. Ammoniakkrot. Die Entzündung geschah in der Weise, daß ein am Rande des Tisches befestigtes Pendel, an dessen Ende sich auf einem Brettchen eine brennende Lampe befand, in Schwingung gesetzt wurde, so daß die Stichflamme unter dem Teller wegstreichen konnte. Hierbei zeigte sich, daß die vier ersten Sprengkörper sich entzündeten, sobald nur die Flamme den Teller berührte; Nr. 5 dagegen fing erst nach zwanzigmaliger Pendelschwingung an, langsam zu sprühen und allmählich abzubrennen. Ein weiterer Versuch über die Entzündbarkeit mittels Schlag oder Stoß wurde durch einen eisernen Fallklotz von etwa 0,2 Kubikfuß, welcher auf einen Amboß fallen gelassen wurde, bewerkstelligt. Hierbei ergab sich die Entzündbarkeit des Schießpulvers bei einer Fallhöhe von 4 bis 5 Fuß, des Nitroglyzerins bei Fallhöhe von $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{4}$ Fuß, des Dynamits bei $2\frac{3}{4}$ bis $3\frac{1}{2}$ Fuß, dagegen die Entzündbarkeit des Ammoniakkrots erst bei 12 bis 15 Fuß Fallhöhe, woraus sich die größere Gefahrlosigkeit ergibt.

Um nun auch die dem Ammoniakkrot innewohnende Sprengkraft zu ermitteln, hatte man in einem, in dem Garten des Besitzers zutage tretenden Granitfelsen von beiläufig etwa 250 bis 300 Quadratfuß Oberfläche, dessen Mittelkuppe sich $3\frac{1}{2}$ bis 4 Fuß gegen die Ränder erhob, ein Bohrloch von 48 Zoll Tiefe und $\frac{5}{4}$ Zoll Durchmesser angebracht; in dasselbe wurde 13 Zoll hoch Ammoniakkpulver geschüttet; hierauf legte man ein größeres kupfernes Zündhütchen, welches am Ende der Zündschnur befestigt war, und stampfte dann nach Aufbringung von noch 1 bis $1\frac{1}{2}$ Kubikzoll Sprengmasse das Ganze mit einem hölzernen Ladestock fest zusammen; lose aufgeschütteter Sand füllte das Bohrloch bis zum Rande. Wenige Sekunden nach Anzündung der Zündschnur erfolgte die Explosion, bei welcher der Felsen vielfach zerbarst und einzelne Stücke (von $\frac{1}{2}$ bis 1 Kubikfuß) hoch in die Luft geschleudert wurden. — Die Kosten des neuen

¹ Bayr. Gewerbeblatt 1869, S. 25; Wiecks Gewerbezeitung S. 85 u. a.

gelegenheiten tätig gewesen; er war auch Mitglied der zweiten Kammer des schwedischen Reichstags und wurde mit dem Ritterkreuz erster Klasse des schwedischen Wasa-Ordens ausgezeichnet. Ohlsson lebt zurzeit in Hummersberg bei Stockholm.

Johan Henrik Norrbin, geboren den 29. August 1835 am Langholmen bei Stockholm, gestorben in Stockholm am 7. August 1907. — Schulunterricht erhielt Norrbin in der Clara-Schule in Stockholm und im Gymnasium in Hernösand; im Jahre 1855 wurde Norrbin Student an der Universität Upsala, besuchte als Hospitant die polytechnische Hochschule zu Stockholm 1855 bis 1858 und studierte



Johan Henrik Norrbin.

weiter in Deutschland und Frankreich 1859 und 1860. — In den Jahren 1862 bis 1864 arbeitete Norrbin auf dem Gebiet der Anilinfarbstoffe und war Mitarbeiter von Ohlsson bei dessen Teerdestillation; dann ging er zur Essigindustrie über und war bis zu seinem Tode Betriebsleiter in der Fabrik von Th. Winborg & Cie. in Stockholm.

Ohlsson und Norrbin stellten theoretisch folgende Tabelle auf, die wir in Originalform wiedergeben, wobei jedoch zu beachten ist, daß die früheren Formeln (z. B. $C_6H_5O_6(NO_4)_3$ statt $C_3H_5O_3(NO_2)_3$, NH_4ONO_5 statt NH_4ONO_2 u. a.) angegeben und ferner, daß die Dissoziationserscheinungen nicht berücksichtigt sind:

Sprengmittels werden nur auf die Hälfte einer die gleiche Sprengkraft besitzenden Menge Nitroglyzerin berechnet. —

Über die beiden Erfinder können wir folgende persönlichen Angaben machen.

Johan Ohlsson wurde geboren am 4. August 1833 im Kirchspiel Ervalla, Provinz Nerike, in Schweden. Nach seiner Schulzeit war er in den Jahren 1850 bis 1855 zuerst als Gehilfe in dem Bureau eines Gerichtsschreibers tätig, dann in einer Privatbank in Westerås. Im Jahre 1855 bezog er die polytechnische Hochschule in Stockholm, welche er 1858 mit einem sehr guten Abgangszeugnis sowohl von der



Johan Ohlsson.

chemischen als der mechanischen Fachschule verließ; in den Jahren 1856 und 1857 hatte er sich auch an Kursen über Eisenbahnbau und Untersuchung von Torfmooren beteiligt. Nach seinem Abgang von der technischen Hochschule wurde Ohlsson zunächst Betriebsleiter in einer chemischen Fabrik, schon im nächsten Jahre (1859) wurde er selbst Fabrikant und stellte eine sich selbst putzende Talgkerze her. Im Jahre 1861 gründete Ohlsson die erste schwedische Fabrik zur Verarbeitung des Steinkohlenteers von Gasfabriken; er führte sein Unternehmen in großem Maßstabe und erhielt für seine Erzeugnisse mehrere hohe Ausstellungspreise. Im Jahre 1899 verwandelte Ohlsson sein Geschäft in eine Aktiengesellschaft, Johan Ohlsson's technische Fabrik in Stockholm. Ohlsson ist sehr viel in kommunalen An-

Tabelle von Ohlsson und Norbin.

Name des Sprengstoffes	Zusammensetzung	Äquivalentgewicht	Zersetzungsprodukte nach der Explosion	Spezifisches Gewicht bei + 25° C.	Volumeneinheit Gase auf Gewichtseinheit Sprengstoff bei 0° C.	Volumeneinheit Gase auf Gewichtseinheit Sprengstoff bei + 25° C.	Berechnete Verbrennungstemperatur bei Explosion im Bohrloch	Auf Verbrennungstemperatur berechnetes Gasvolum per Gewichtseinheit Sprengstoff	Volumeneinheit Gase auf Gewichtseinheit Sprengstoff bei Verbrennungstemperatur, oder Sprengkraft ausgedrückt in Atmosphären	Berechneter Sprengstoff, um eine Eisenkugel von 7.62'' Durchmesser zu sprengen bei einer Haltfestigkeit von 20.000	Bohrlochdurchmesser	
Schwarzpulver	$\text{KONO}_3 + 2\text{S} + 4\text{C}$	157	$2\text{CO}_2 + 2\text{CO} + \text{N} + \text{KS}_2$	1. —	357	390	4900° C.	5472	6829	—	—	65.80
Dynamit	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6(\text{NO}_2)_3 + \text{x}$	302.66	$6\text{CO}_2 + 5\text{HO} + \text{NO} + 2\text{N} + \text{x}$	1.52	513.30	780 21	19217	18016	27385	5.45	7.99	10.34 18.14
Ammonpulver Nr. 2	$4.02\text{NH}_4\text{ONO}_2 + 0.25\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6(\text{NO}_2)_3$	378.35	$1.5\text{CO}_2 + 17.33\text{HO} + 8.29\text{NO} + 0.5\text{N}$	1.48	810.29	1199.22	6099	19090	28253	5.14	7.55	9.77 17.13
Nitroglycerin	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_6(\text{NO}_2)_3$	227	$6\text{CO}_2 + 5\text{HO} + \text{NO} + 2\text{N}$	1.58	684.41	1081.36	9217	24022	37935	4.09	6.00	7.76 13.62
Ammonpulver Nr. 1	$10.52\text{NH}_4\text{ONO}_2 + 11.02\text{C} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6(\text{NO}_2)_3$	1134.72	$17.02\text{CO}_2 + 47.08\text{HO} + 24.04\text{N}$	1.50	863.03	1294.54	7896	26072	39108	3.76	5.52	7.15 12.54

Bei den praktischen Versuchen hatten Ohlsson und Norrbin Schwierigkeiten, die zum Zerfall des Ammonsalpeters nötige hohe Temperatur herbeizuführen; bei einem Gemisch von Ammonsalpeter und Kohle allein gelang dies nicht, es wurde daher Schwarzpulver, besser noch Nitroglycerin beigemischt¹; der erste praktische Versuch mit Ammoniakpulver wurde bei einer Bergsprengung in Stockholm veranstaltet; das Bohrloch war 14 Fuß tief und der Arbeitsleiter hatte berechnet, daß 4 Pfund Nitroglycerin zur Sprengung nötig wären. Das Bohrloch wurde mit 3 Pfund Ammoniakpulver und ein Pfund Nitroglycerin geladen, der Erfolg übertraf noch die Erwartung. — Jedenfalls waren sich die Erfinder der Wichtigkeit eines starken Initialimpulses bewußt und sie verwendeten — nach dem Vorgang Alfred Nobels — zur Einleitung der Detonation Knallquecksilber-Sprengkapseln; wahrscheinlich waren aber die von ihnen angewandten Sprengkapseln zu schwach, um ein Gemenge von Ammonsalpeter mit Kohle zur vollkräftigen Explosion zu bringen, deshalb erwies sich ein Zusatz von Nitroglycerin zur Sprengmasse als notwendig; ein Gemisch von 80 Teilen Ammonsalpeter, 6 Teilen Kohle und 14 Teilen Nitroglycerin scheint von den Erfindern vielfach angewandt worden zu sein. Tatsächlich verwendet man ja auch heute noch zum Empfindlichmachen von Ammonsalpetersprengstoffen vielfach Beimengungen von etwa 4% Nitroglycerin, die bei den jetzt für Ammonsalpetersprengstoffe benutzten stärkeren Detonatoren genügen, während Ohlsson und Norrbin einen größeren Zusatz von Nitroglycerin nötig hatten. — Ohlsson und Norrbin versuchten auch, ihre Ammoniakpulver durch Zusatz von chloresurem Kali empfindlich zu machen, derartige Mischungen sind aber nicht haltbar. Die Detonationseinleitung durch eine Knallquecksilber-Sprengkapsel ist in umstehender Figur 3 veranschaulicht, während die Figur 4 ein ebenfalls von Ohlsson und Norrbin angewandtes Verfahren zeigt, durch eine unten angeordnete Schwarzpulverpatrone die Explosion des Ammonsalpetersprengstoffes herbeizuführen.

Die neuen Ammonsalpetersprengstoffe wurden in verschiedenen schwedischen Bergwerken angewandt und man erzielte auch recht gute Resultate damit, hatte jedoch mit dem Übelstand zu kämpfen,

¹ In England nahmen Norrbin und Ohlsson erst am 18. Sept. 1872 das Patent Nr. 2766: Dry ammonium nitrate is mixed with charcoal, coal dust or other combustible substance, and nitroglycerine or other fulminate. The powder is kept in airtight zinc boxes or in bags made airtight and water-tight by means of a varnish made of india-rubber.

daß Ammonnitrat Feuchtigkeit anzieht und dadurch die Sprengstoffmischungen — besonders bei nicht sehr sorgfältiger Fabrikation — verderben; für den Bergbau sind aber lagerbeständige Sprengstoffe erforderlich.

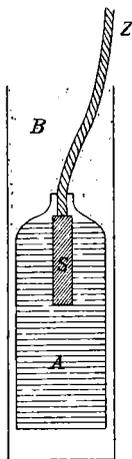


Fig. 3.
A Ammonsalpetersprengstoff-Patrone,
S Sprengkapsel (Detonator),
B Besatz,
Z Zündschnur.

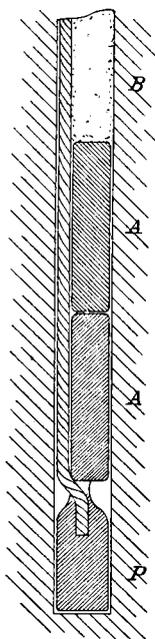
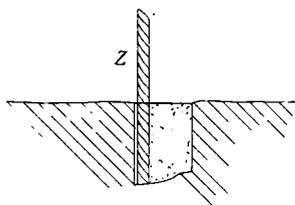


Fig. 4.
P Schwarzpulver-Patrone,
A Ammonsalpetersprengstoff-Patronen,
B Besatz,
Z Zündschnur.

Alfred Nobel kaufte das Erfindungsrecht von Ohlsson und Norrbin und setzte die Versuche nach einer etwas andern Richtung hin fort,¹ indem er Ammonsalpeter mit Schießbaumwolle und Kampfer vermischte; er erhielt eine feste, gegen Wasser beständige, ziemlich homogene Masse, die recht gut verwendbar schien. Bei der großen Vorliebe, die Nobel für das Nitroglycerin hatte, ist es aber begreiflich, daß er den Ammonsalpetersprengstoffen weniger Interesse entgegenbrachte, besonders da er bald darauf (im Jahre 1875) die hervorragenden Sprengstoffe Sprenggelatine und Gelatinedynamit erfand, die allen damaligen Ansprüchen genügten und denen er seine ganze Aufmerksamkeit zuwandte. Immerhin hatte Nobel den Ammonsalpeter

näher kennen gelernt und er stellte im Jahre 1879 Sprengstoffe her, welche Nitroglycerin und Ammonsalpeter nebeneinander enthielten;

¹ Zu erwähnen ist auch das engl. Pat. 1570 vom 30. April 1873, wonach Nobel einen Sprengstoff aus Ammonsalpeter, Nitroglycerin und einer festen Substanz (Ozokerit, Paraffin) anwandte, letztere zum Schutz gegen Feuchtigkeit und als Kohlenstoffträger.

es waren dies Extradynamite oder Ammongelatinedynamite von folgender Zusammensetzung:

a) 24 Nitroglyzerin, 1 Kollodiumwolle, 12 Kohle, 63 Ammonsalpeter;

b) 71 Nitroglyzerin, 4 Kollodiumwolle, 2 Kohle, 23 Ammonsalpeter.

Doch kehren wir zu Ohlsson und Norrbin zurück; es kommt diesen Beiden zweifellos das Verdienst zu, den Ammonsalpeter in die Sprengtechnik eingeführt und das Nobelsche Prinzip der Initialzündung bei demselben angewandt zu haben. Bekanntlich wurde in der Geschichte der Explosivkörper eine neue Ära begründet durch die von Nobel (in den englischen Patenten 1813 vom 20. Juli 1864 und 1345 vom 7. Mai 1867) beschriebene Anwendung von Detonatoren (Knallquecksilbersprengkapseln), welche dann (engl. Pat. 3115 vom 10. Okt. 1868) von Sir F. A. Abel und E. O. Brown auch bei Schießbaumwolle und andern explosiven Stoffen eingeführt wurden.

Wenn nun auch in der Patentschrift von Ohlsson und Norrbin die Anwendung von Sprengkapseln nicht ausdrücklich hervorgehoben ist, so ergibt sich doch aus dem Satze der schwedischen Patentschrift: „Je nach Zusammensetzung nehmen wir einen passenden Zünder“, so wie aus der Beschreibung der Versuche, daß Ohlsson und Norrbin mit Sprengkapseln gearbeitet haben.

Von verschiedenen Seiten wurde Hermann Sprengel als Erfinder der Ammonsalpetersprengstoffe bezeichnet unter Hinweis auf dessen englische Patente 921 vom 6. April 1871 und 2642 vom 5. Okt. 1871, sowie seine größere Arbeit in dem „Journal of the Chemical Society of London“ 1873, S. 769—808.¹ — In diesen Veröffentlichungen werden aber lediglich Gemische von Kohlenwasserstoffen (oder Nitrokohlenwasserstoffen) mit konz. Salpetersäure, sog. saure Sprengstoffe, beschrieben, ferner Chloratsprengstoffe; nebenbei ist die Fähigkeit der Pikrinsäure erwähnt, für sich einen Sprengstoff zu bilden, wenn sie mit Hilfe eines Detonators zur Explosion gebracht wird.

Die Arbeiten Sprengels sind zweifellos von größter Bedeutung, sie betreffen aber nicht die Verwendung des salpetersauren Ammoniaks für Sprengstoffe. Sprengel hatte allerdings — ohne die Arbeiten der schwedischen Chemiker zu kennen — die Anwendung des sauerstoffreichen Körpers Ammonnitrat für Explosivstoffe ins Auge gefaßt und es ist vielleicht nur ein Zufall, daß

¹ Deutsche Bearbeitung von Dr. Pleus in Zeitschrift Schieß-Sprengstoffe 1907, S. 184 und 206.

er es übersehen hat, neben Mischungen von Nitrokohlenwasserstoffen und Salpetersäure auch Mischungen von Nitrokohlenwasserstoffen und Ammonsalpeter als Sprengstoffe zu versuchen; nach seinen eigenen Angaben hat Sprengel sich bei Ammonsalpeter nur bemüht, die Triebkraft von Schwarzpulver, d. h. gewöhnlichem Schießpulver, zu erhöhen; er sagt darüber folgendes:

Es ist zu bedauern, daß Ammonsalpeter hygroskopisch ist; andernfalls würde derselbe mit Vorteil als ein Zusatz oder als ein Ersatzmittel für den Kalisalpeter beim gewöhnlichen Schießpulver verwendet werden können; diese Schwierigkeit dürfte wohl gehoben werden können durch Anwendung luftdichter Patronen und durch das Inkorporieren eines nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffes als Brennmaterie für diejenigen 20% Sauerstoff, welche nicht von dem Wasserstoff des Ammoniums zur Verbrennung in Anspruch genommen werden. Ich fand, daß durch einen Zusatz von Ammonium-Nitrat zu Jagdpulver die Anfangsgeschwindigkeit der Projektile in nachstehender Weise vermehrt wird:

Gewichtsmenge des Jagdpulvers	Gewichtsmenge des zugesetzten Ammoniumnitratpulvers	Gewicht des Projektils	Anfangs- geschwindigkeit pro Sekunde
4,92 g	—	31,49 g	410 m
3,69 g	+ 1,23 g (a)	„	431,5 „
2,46 g	+ 2,46 g (b)	„	452,2 „

(a) bestand aus 100 Ammonsalpeter + 7,5 Kienruß.

(b) bestand aus 80 Ammonsalpeter + 15 rotes Hartriegelholz.

Vor dem Füllen der Patronen wurden Jagdpulver und Ammonnitratpulver sorgfältig gemengt; etwas Jagdpulver wurde für sich zurückbehalten und um die Perkussionskapsel herumgeschüttet.

Etwas später als Ohlsson und Norrbin hat der schwedische Ingenieur E. A. Björkmann ebenfalls ein Patent genommen auf einen Sprengstoff Seranin, der aber ungefähr dasselbe gewesen zu sein scheint, wie das Ammoniakpulver von Ohlsson und Norrbin; als Zusammensetzung ist angegeben: 100 Tle. salpetersaures Ammoniak, 12 Tle. gereinigte Sägespäähne, 25 Tle. Nitroglyzerin und 1 Tl. Benzol oder 200 Tle. salpetersaures Ammoniak, 19 Tle. Kohle, 35 Tle. Nitroglyzerin und 1 Tl. Kreosotöl. Es scheint nicht, daß Björkmann die von ihm angegebenen Sprengstoffe praktisch herstellte; im Jahre 1876 wollte man eine Fabrik in Munkhammer anlegen, doch kam der Plan nicht zur Ausführung. — Erst im Jahre 1876 wurden wieder Ammonsalpetersprengstoffe in Schweden vorgeschlagen und zwar von A. W. Wahlenberg und K. J. Sundström (schwed. Pat. vom 19. Februar 1876 und 13. April 1877); das erste beschreibt Gemenge von salpeter-

saurem Ammoniak mit chlorsaurem Kali und Nitrokohlenwasserstoff; in dem zweiten werden Sprengstoffe angegeben bestehend aus 30 bis 70 % Ammonsalpeter, 5 bis 20 % Kohle und 20 bis 50 % Nitroglycerin. Hierbei sind zwei Neuerungen vorgenommen; einmal ist das Ammonnitrat zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit 10 bis 50 % seines Gewichts Nitrozucker imprägniert, der als wasserdichter Überzug die Ammonsalpeterkristalle gegen Feuchtigkeit schützen soll; ferner hat das Nitroglycerin einen Zusatz von 2 bis 10 % Orthonitrotoluol erhalten, wodurch der Erstarrungspunkt des Nitroglycerins von $+8^{\circ}$ auf -20° herabgedrückt wurde, um einem Gefrieren des Sprengöls in den Sprengstoffpatronen vorzubeugen; auch wurde dem — damals noch nicht sorgfältig genug fabrizierten — Nitroglycerin zur Hintanhaltung von Selbstzersetzungen $\frac{1}{2}$ bis 10 % einer organischen Base zugefügt. — In den englischen Patenten 2420 und 2422 vom 12. Juni 1876 beschreibt A. W. Wahlenberg sein Verfahren, Ammonsalpeter durch Stearin oder Paraffin gegen Feuchtigkeit beständig zu machen und solches dann in Gemisch mit Nitrobenzol und chlorsaurem Kali als Sprengstoff zu verwenden. — Das engl. Pat. 3055 vom 28. Juni 1882 der Soc. Anonyme Dynamite Nobel, wonach feste Sprengstoffpatronen zunächst mit einer Mischung von Paraffin, Ozokerit, Wachs usw. mit fetten Körpern überzogen und dann erst mit Papier umwickelt werden, dürfte sich auch auf Ammonsalpetersprengstoffe beziehen. — Im allgemeinen ist zu konstatieren, daß die Ammonsalpetersprengstoffe in den ersten 17 Jahren nach ihrer Erfindung wenig praktische Bedeutung erlangten und außerhalb Schwedens während dieser Epoche so gut wie unbekannt blieben. In Schweden selbst hat nach einer Mitteilung von Professor A. Werner Cronquist die Sprengstoff-Fabrik in Gyttorp — die im April 1868 von August Emanuel Rudberg gegründet worden war, um Nitroglycerin nach Rudbergs Verfahren zu erzeugen und in Explosion zu bringen (mit Pulver) — die fabrikmäßige Herstellung von Ammonpulver aufgenommen und solches besonders in Zinkerz- und Kupfererz-Gruben geliefert, wo man einen kräftigeren Sprengstoff als Schwarzpulver und weniger brisanten als Dynamit wünschte.

Mittlerweile trat eine neue Forderung an die Sprengstoffe heran, die der Wettersicherheit. Die zahlreichen Unglücksfälle in Kohlenbergwerken führten dazu, daß in verschiedenen Staaten Kommissionen eingesetzt wurden, um speziell den Einfluß zu studieren, welchen die Anwendung von Sprengstoffen auf die Entzündung schlagender Wetter haben könnten. Am 26. März 1877 wurde eine französische Kommission eingesetzt, welche im Jahre 1880

einen Bericht dahin erstattete, daß die Entzündung der schlagenden Wetter schon bei 600 bis 700° stattfände und es wohl keine Sprengstoffe gäbe, bei deren Anwendung die Zündung vermieden würde. Etwas später als die französische Kommission wurde eine englische ernannt, die unter Leitung von Sir F. Abel stand und im Jahre 1886 ihre Untersuchungen mit dem Resultat beendete, daß Schwarzpulver immer zünde, bei brisanten Sprengstoffen (Dynamit) aber dies nicht der Fall sei, wenn man mit Wasser gefüllte Zylinder als Besatz anwandte. Die im Jahre 1880 eingesetzte preußische Schlagwetterkommission errichtete in den Jahren 1884/5 eine Versuchsstrecke in Neunkirchen und dehnte ihre Versuche auch auf Zündungsgefahr des Kohlenstaubs aus. Während man anfangs aus den Versuchen schloß, daß sehr brisante Nitroglyzerinsprengstoffe (Sprenggelatine u. a.) genügend sicher seien, wenn man nur hinreichend starke Detonatoren verwende, stellte Bergrat Lohmann bald die Gefährlichkeit der brisanten Sprengstoffe fest und wies nach, daß Gurdynamit, Gelatinedynamit, Sprenggelatine und Schießbaumwolle den Schlagwettern und dem Kohlenstaub gegenüber äußerst gefährlich sind und Anwendung von Wasserbesatz zu umständlich ist.

Anfang September 1885 begann die Versuchswetterstrecke in Neunkirchen unter Leitung von Margraf ihre Tätigkeit; man erprobte zunächst einen sauren Sprengstoff nach dem Sprengelschen Typus, ein als Hellhoffit bezeichnetes Gemenge von Salpetersäure und Nitrobenzol; dieser Sprengstoff war aber zu unhandlich und es trat an seine Stelle der von Schmidt und Bichel gelieferte Sprengstoff Karbonit (schwacher Mischdynamit mit 25 bis 30% Sprengöl, 25 bis 40% Roggenmehl und ebensoviel Natron- oder Kalisalpeter), der sich als sicher erwies und heute noch als Sicherheitssprengstoff eine große Rolle spielt. Außerdem wurden stärkere Dynamite versucht, denen man kristallwasserhaltige oder vergasbare Salze (kristallisierte Soda, Ammonoxalat, Natriumbikarbonat, schwefelsaure Magnesia) zusetzte; auch diese sog. Sodawetterdynamite erwiesen sich als genügend sicher, sind aber in Deutschland zu keiner Bedeutung gelangt. Dagegen bestanden in den Jahren 1886/7 die Ammonsalpetersprengstoffe Sekurit und Roburit (Gemenge von Ammonsalpeter und Nitrokohlenwasserstoffen) in der Neunkirchener Versuchsstrecke die Probe auf Wettersicherheit; dadurch wurden diese Sprengstoffe für den Bergbau von großer Bedeutung und die Entwicklung der Sicherheitssprengstoffe vollzog sich in Deutschland bald in den beiden Gruppen der Karbonite und der Ammonsalpetersprengstoffe.

C. E. Bichel¹ sagt darüber folgendes:

„Es entstanden Sicherheitssprengstoffe mit Nitroglyzerin (wie Kohlenkarbonit und ähnliche Zusammensetzungen) oder mit Ammonsalpeter (Roburit, Dahmenit, Westfalit, Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver, Progressit usw.), oder schließlich Ammonsalpeter mit einer geringen Beimengung von Nitroglyzerin (Ammonkarbonit, Donarit) als Grundlage. Die Nitroglyzerinsprengstoffe zeigen den Vorteil der großen Dichte, der gesicherten Detonation und der Haltbarkeit gegen den Angriff der Feuchtigkeit, während der Ammoniakalpeter sich wegen der großen Wasserbildung bei der Detonation zur Verwendung in Sicherheitssprengstoffen sehr eignet, aber den Nachteil der geringen Dichte, der Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit, sowie der unregelmäßigen Detonation aufweist. Die Hinzufügung einer geringen Menge Nitroglyzerin zu Ammonsalpetersprengstoffen bezweckt den Ausgleich dieser Vor- und Nachteile, doch lassen sich auch schon durch die Fabrikationsmethoden die Schwierigkeiten bei der Verwendung von Ammonsalpeter mildern. Zwischen dem Nitroglyzerin und dem Ammonsalpeter als Grundlage von Sicherheitssprengstoffen hat sich ein Kampf entwickelt, der vielleicht mit der Vereinigung von beiden enden wird. Das Nitroglyzerin bietet durch seine flüssige Form und seine größere Dichte in der Verwendung zu Sprengstoffen die Vorteile der Plastizität und der besseren Wirkung infolge der vollkommenen Ausfüllung eines geringeren Raumes; dagegen ist es bisher nicht gelungen, Sicherheitssprengstoffe mit mehr als etwa 30 % Nitroglyzerin anzuwenden, weil bei höheren Zusätzen die Sicherheit stark herabgeht. Es besteht bei Sicherheitssprengstoffen nämlich ein festes Verhältnis zwischen Schlagwettersicherheit und Wirkungsgröße; verstärkt man letztere, so nimmt erstere ab und umgekehrt; durch Versuche läßt sich aus gegebenem Rohstoff ein günstiges Verhältnis nach beiden Richtungen, stärkste Wirkung und größte Sicherheit, erzielen. — Ammonsalpetersprengstoffe sind gegen Feuer, Schlag und Stoß sehr unempfindlich, dagegen machen sie die Sprengstoffe so leicht, daß ihre Wirkung bedeutend schwächer als die der Nitroglyzerinsprengstoffe ist; deshalb sind sie nur da, wo die Bohrkosten weniger ins Gewicht fallen und in weicherem Gebirge zu verwenden. In härterem Gestein kann man nicht genug Ammoniakalpetersprengstoff hineinbringen, da ein gewisser Teil des Bohrloches für den Besatz übrig bleiben muß und der Schwerpunkt der Ladung zu weit nach der Mündung des Bohrloches rücken würde. Es gibt Fälle, wo Ammoniakalpetersprengstoffe die gestellte Aufgabe deshalb überhaupt nicht zu lösen vermögen, während Nitroglyzerinsprengstoffe sich sehr gut bewähren.“

In Frankreich wurde am 12. Februar 1887 — auf die in Preußen erzielten Resultate hin — eine zweite Kommission eingesetzt, welche theoretisch und praktisch (in Sevrans-Livry) die

¹ Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe, Berlin 1902, S. 5.

Zündungsgefahr schlagender Wetter durch Sprengstoffe studierte und ihre Ergebnisse im Herbst 1888 in den Annales des mines publizierte. Mallard und Le Chatelier hatten früher die Entzündungstemperatur der schlagenden Wetter auf etwa 650° bestimmt; die neue Kommission legte nun — im Gegensatz zu der früheren — großen Wert auf die sog. Explosionsverzögerung, welche bei 650° ungefähr 10 Sekunden beträgt, d. h. das Schlagwettergemisch muß erst 10 Sekunden lang auf 650° erwärmt sein, ehe es sich entzündet; nun kühlen sich aber — infolge ihrer raschen Ausdehnung — die unter hohem Druck stehenden heißen Explosionsgase so rasch ab, daß die Anfangstemperatur der letzteren schon ziemlich hoch sein muß, wenn eine Entzündung erfolgen soll; experimentell fand man, daß erst bei einer Explosionstemperatur von ungefähr 2200° C eine Entzündung der schlagenden Wetter stattfindet. Man bestimmte daher, daß die Anfangstemperatur der Explosionsgase jedenfalls unter 2200° liegen müsse, da hier — unter Berücksichtigung der durch die Ausdehnung und Arbeitsleistung erfolgenden Abkühlung — die Grenze für die Entzündung liege; der Vorsorge halber setzte man die praktisch zu verlangende Grenze niedriger an, nämlich auf 1900° bei Gesteinsarbeiten und auf 1500° bei Sprengarbeiten in der Kohle selbst; d. h. die französische Bergverwaltung verlangt,¹ daß die (rechnungsmäßig festzustellende) Explosionstemperatur eines für den Kohlenbergbau zuzulassenden Sicherheitssprengstoffes im Maximum 1500° C betragen soll.

Wir werden später sehen, daß es nicht richtig ist, die Explosions- oder Flammentemperatur eines Sprengstoffes als alleiniges Kriterium für Wettersicherheit anzunehmen. Jedenfalls war man in Frankreich bestrebt, den bisher meist angewandten brisanten Sprengstoffen mit hoher Explosionstemperatur (Nitroglycerin ca. 3200° , 75%iges Dynamit ca. 2940° , Schießbaumwolle ca. 2600° , Kollodiumwolle ca. 2060°) einen Explosivstoff mit niedriger Explosionstemperatur beizumengen, um eine mittlere Explosionstemperatur zu erzielen; als Sprengstoff mit niedriger Explosionstemperatur wurde Ammonsalpeter genommen, dessen Flammentemperatur ca. 1130° beträgt. Nachstehend geben wir die von der französischen Kommission ermittelten Kurven für Mischungen von

- a) Dynamit mit Ammonsalpeter,
- b) elffach nitrierte Schießbaumwolle mit Ammonsalpeter,
- c) achtfach nitrierte Kollodiumwolle mit Ammonsalpeter.

¹ Französ. Ministerialverordnung vom 1. August 1890.

Außer den Kurven für die Explosionstemperatur t sind auch die Kurven für den spezifischen Druck f (als Maß für die Kraft der Sprengstoffe) gegeben; die Abszissen geben den Anteil des Ammonsalpeters in Zehnteln der Gesamtmischung. (Fig. 5 bis 7.)

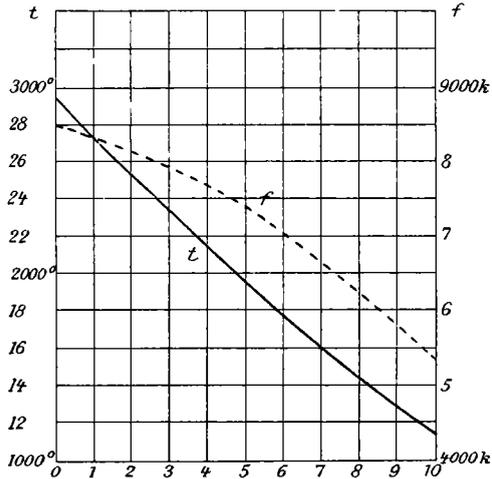


Fig. 5. Mischung von Dynamit mit Ammonsalpeter.

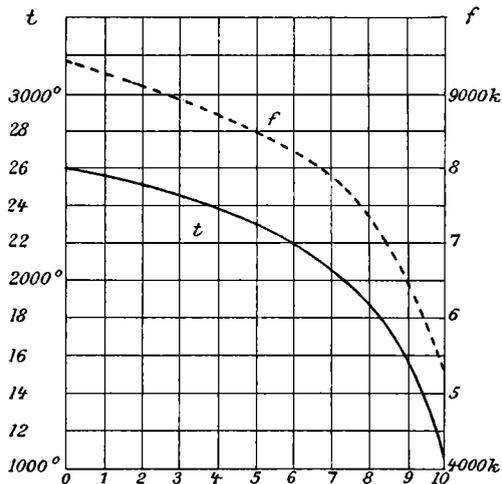


Fig. 6. Mischung von elffach nitrierter Schießbaumwolle mit Ammonsalpeter.

Ferner untersuchte man Ammonsalpetersprengstoffe, die kein Nitroglycerin und keine Nitrozellulose, dafür aber nitrierten

Kohlenwasserstoff (Di- und Trinitronaphtalin, Dinitrobenzol usw.) enthielten und zwar besonders in der von Favier angegebenen

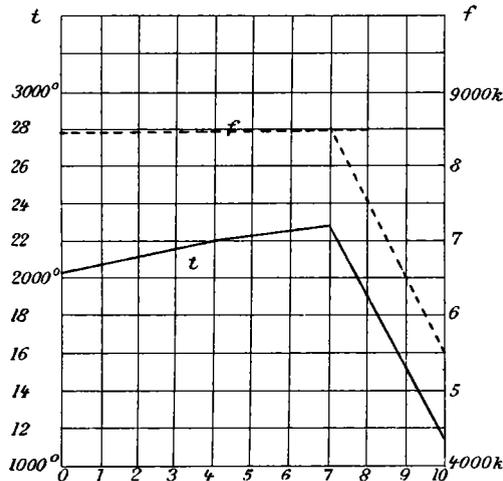


Fig. 7. Mischung von achtfach nitrierter Kollodiumwolle mit Ammonsalpeter.

Fabrikationsweise. Das Resultat war, daß in Frankreich drei Arten von Sicherheitssprengstoffen eingeführt wurden:

1. Grisoutine (Gemenge von Ammonsalpeter und Nitroglyzerin);
2. Sprengpulver P (Gemenge von Ammonsalpeter und Kollodiumwolle),
3. Grisounite (Gemenge von Ammonsalpeter und Nitrokohlenwasserstoff, besonders die Favierschen Sprengstoffe aus Ammonsalpeter und nitriertem Naphtalin).

Wir haben vorstehend den Einfluß geschildert, welchen die Frage der Wettersicherheit auf die Entwicklung der Ammonsalpetersprengstoffe genommen hat; nicht minder wichtig ist aber die Frage der Handhabungssicherheit; infolge ihrer Unempfindlichkeit gegen Schlag und Stoß werden die Ammonsalpetersprengstoffe in unbeschränkter Menge zum Stückgutverkehr auf Eisenbahnen zugelassen und auch dieser Umstand hat zu dem großen Aufschwung dieser Sprengstoffe wesentlich beigetragen.

An dieser Stelle wollen wir auf die Detailausarbeitung, die Erfindungen, welche sich auf Herstellung praktisch verwendbarer Ammonsalpetersprengstoffe in Deutschland, Frankreich u. a.

beziehen, nicht näher eingehen, sondern nur betonen, daß die im Jahre 1867 erfundenen Ammonsalpetersprengstoffe erst von etwa 1884 ab praktisch wichtig wurden, wie dies auch in der Patentliteratur zum Ausdruck kommt; die einzelnen Patente sollen später Erwähnung finden. Jedoch mögen in großen Zügen die Punkte hervorgehoben werden, welche bei der praktischen Ausgestaltung dieser Sprengstoffklasse in Betracht kommen:

1. Beseitigung der Hygroskopizität des Ammonsalpeters durch a) Umhüllen der Salzkörner mit schützendem Überzug von Kohlenwasserstoff, Verkleistern usw. und b) geeignete Patronierung;

2. Zusatz von Stoffen, welche die Wettersicherheit, Detonationsfähigkeit (Empfindlichkeit) und das Detonationsübertragungsvermögen erhöhen sollen;

3. Zusatz von Stoffen, welche (wie z. B. Aluminium) die Sprengkraft erhöhen;

4. Herstellung von Ammonsalpetersprengstoffen in plastischer Form, und

5. zweckmäßigere Detonationseinleitung, indem die Detonation nicht durch eine Sprengkapsel, sondern eine Sprengschnur bewirkt wird.

Zweiter Abschnitt.

Die Herstellung des Ammonsalpeters.

A. Das Ammoniak.

Fast alles Ammoniak wird aus der Steinkohle gewonnen; Schilling stellte den Stickstoffgehalt verschiedener Kohlenarten nach der Kjeldahlschen Methode fest und erhielt im Mittel folgende Resultate: Westfälische Kohle 1.50 %, Saarkohle 1.06 %, Schlesische Kohle 1.37 %, Böhmisches Kohle 1.36 %, Sächsische Kohle 1.20 %, Englische Kohle 1.45 %, Pilsener Cannelkohle 1.49 % und Böhmisches Braunkohle 0.52 %. — Da wo die Kohle wirklich verbrannt wird, entweicht der Stickstoff in elementarer Form, da die Temperatur viel zu hoch für die Bildung und das Bestehen des Ammoniaks ist; dagegen wird in den Gasanstalten und in den modern eingerichteten Kokereien, in denen trockene Destillation der Kohlen stattfindet, Ammoniak gewonnen, jedoch wird nur ein kleiner Teil des Stickstoffgehaltes der Kohlen in Ammoniak umgewandelt, nämlich je nach der Natur der Kohlen

beziehen, nicht näher eingehen, sondern nur betonen, daß die im Jahre 1867 erfundenen Ammonsalpetersprengstoffe erst von etwa 1884 ab praktisch wichtig wurden, wie dies auch in der Patentliteratur zum Ausdruck kommt; die einzelnen Patente sollen später Erwähnung finden. Jedoch mögen in großen Zügen die Punkte hervorgehoben werden, welche bei der praktischen Ausgestaltung dieser Sprengstoffklasse in Betracht kommen:

1. Beseitigung der Hygroskopizität des Ammonsalpeters durch a) Umhüllen der Salzkörner mit schützendem Überzug von Kohlenwasserstoff, Verkleistern usw. und b) geeignete Patronierung;

2. Zusatz von Stoffen, welche die Wettersicherheit, Detonationsfähigkeit (Empfindlichkeit) und das Detonationsübertragungsvermögen erhöhen sollen;

3. Zusatz von Stoffen, welche (wie z. B. Aluminium) die Sprengkraft erhöhen;

4. Herstellung von Ammonsalpetersprengstoffen in plastischer Form, und

5. zweckmäßigere Detonationseinleitung, indem die Detonation nicht durch eine Sprengkapsel, sondern eine Sprengschnur bewirkt wird.

Zweiter Abschnitt.

Die Herstellung des Ammonsalpeters.

A. Das Ammoniak.

Fast alles Ammoniak wird aus der Steinkohle gewonnen; Schilling stellte den Stickstoffgehalt verschiedener Kohlenarten nach der Kjeldahlschen Methode fest und erhielt im Mittel folgende Resultate: Westfälische Kohle 1.50 %, Saarkohle 1.06 %, Schlesische Kohle 1.37 %, Böhmisches Kohle 1.36 %, Sächsische Kohle 1.20 %, Englische Kohle 1.45 %, Pilsener Cannelkohle 1.49 % und Böhmisches Braunkohle 0.52 %. — Da wo die Kohle wirklich verbrannt wird, entweicht der Stickstoff in elementarer Form, da die Temperatur viel zu hoch für die Bildung und das Bestehen des Ammoniaks ist; dagegen wird in den Gasanstalten und in den modern eingerichteten Kokereien, in denen trockene Destillation der Kohlen stattfindet, Ammoniak gewonnen, jedoch wird nur ein kleiner Teil des Stickstoffgehaltes der Kohlen in Ammoniak umgewandelt, nämlich je nach der Natur der Kohlen

und der Art des Erhitzens $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$ vom Gesamtstickstoff, ein bis zwei Drittel des Stickstoffs bleiben in dem Koks zurück, viel geht als Stickgas fort (teilweise wohl aus zunächst gebildetem Ammoniak, welches bei 600 bis 800° zu zerfallen beginnt), endlich destilliert ein kleiner Bruchteil als Blausäure, Pyridin und in anderer organischer Verbindung ab. Aus dem Strom der Destillationsprodukte wird das Ammoniak infolge seiner Löslichkeit in Wasser leicht gewonnen, allerdings zunächst in sehr unreiner und verdünnter Form; im Durchschnitt beträgt die Ausbeute aus 100 kg Steinkohlen 0.25 bis 0.3 kg Ammoniak. — In der Kokerei ist die Gewinnung des Ammoniaks (und der anderen Nebenprodukte) noch neueren Datums, speziell in Deutschland seit etwa 25 Jahren eingeführt, nachdem schon früher Carvès in Frankreich die bei den Leuchtgasanstalten gebräuchlichen Apparate zur Kühlung und Waschung der Kohlendestillationsgase mit dem Koksofenbetrieb verbunden hatte. Zu erwähnen wären noch die neueren Bestrebungen, aus Hochofen- und Generatorgasen Ammoniak zu gewinnen sowie das Verfahren von Mond, die Destillation der Steinkohle bei Gegenwart von Wasserdampf und Einhaltung niedriger Temperaturen vorzunehmen; es wird hierbei die Hälfte des Stickstoffs der Kohle als Ammoniak gewonnen, und zwar direkt als Ammonsulfat, indem man das Gasgemisch durch Waschapparate mit Schwefelsäure leitet; das Mondsche Verfahren wird auch zur Gewinnung von Ammoniak aus Torf angewandt. Auch Woltereck, sowie Frank und Caro haben Verfahren ausgearbeitet, den im Torf befindlichen Stickstoff als Ammonsulfat zu gewinnen; von den letzten beiden Chemikern rührt ferner ein Verfahren her, durch Einwirkung von Wasser auf Metallcyanide oder Metallcyanamide bei erhöhten Temperaturen Ammoniak herzustellen. Endlich sind die neueren Bestrebungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik erwähnenswert, Ammoniak aus Stickstoffverbindungen des Titans zu gewinnen.

Das in den Gasanstalten und Kokereien erhaltene „Gaswasser“ oder „Ammoniakwasser“, welches sich in den Kühlern und mehr noch in den Waschapparaten ansammelt, enthält 1.5 bis 3% Ammoniak, an verschiedene Säuren gebunden, von welchen die Kohlensäure vorherrschend ist. Das kohlen-saure Ammon wird, ebenso wie das Schwefelammonium, aus der Lösung durch bloßes Kochen — ohne Zusatz von Kalk oder Natron — ausgetrieben und daher als flüchtiges Ammoniak bezeichnet; daneben kommt aber stets auch Ammoniak als Chlorid, Rhodanid, Thiosulfat, Ferrocyanid usw. vor, welches nicht durch bloßes Kochen austreibbar ist und als fixes Ammoniak bezeichnet wird.

Zur Ammoniakbestimmung im Gaswasser für technische Zwecke geben Lunge und Berl¹ folgende Methoden an:

1. Das spezifische Gewicht (Grädigkeit) in Beaumé-Graden; dasselbe liefert keinerlei brauchbare Anzeige für den Ammoniakgehalt.

2. Zur Ermittlung des flüchtigen Ammoniaks (d. h. des schwach gebundenen und freien) läßt man 10 ccm des Gaswassers in ein Becherglas fließen, das mit 20 ccm Wasser und 2 Tropfen Methylorangefärbung (1 : 1000) beschickt ist und titriert sofort unter Umrühren mit N-Salzsäure, zuletzt mit Vorsicht, da der Indikator durch Schwefelwasserstoff zerstört wird (eventuell setzt man einen weiteren Tropfen zu); 1 ccm N-Salzsäure = 0.01703 g NH₃.

3. Gesamt-Ammoniak. Man bringt 20 ccm Gaswasser mit 20 ccm Wasser in den $\frac{1}{2}$ -Literkolben *A*; in die Vorlagen *B* und *C* (hauptsächlich in *B*) bringt man 30 ccm Normalsäure und verdünnt auf

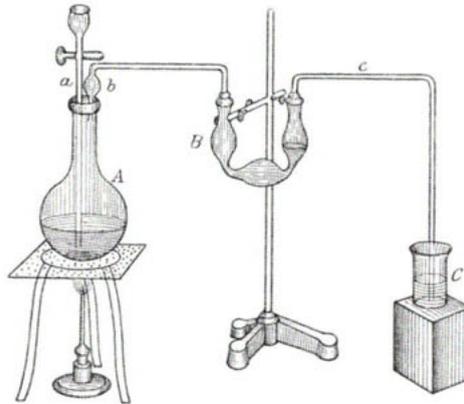


Fig. 8. Bestimmung des Gesamt-Ammoniaks im Gaswasser.

60 ccm. Dann läßt man durch den Hahntrichter *a* 3 ccm konzentrierte Natronlauge einlaufen, erhitzt, läßt 1 bis 2 Stunden sacht kochen, um alles Ammoniak nach *B* überzutreiben, vereinigt den Inhalt von *B* und *C* und titriert mit $\frac{1}{2}$ -N-Natron zurück; gebraucht man hiervon *a* ccm, so zeigt $30 - \frac{a}{2}$ die verbrauchte Normalsäure an, welche — wie in 2 — auf Ammoniak verrechnet wird.

Das Gaswasser wird stets in Kolonnenapparaten destilliert, wie solche von Feldmann, Solvay, Grüneberg und Blum,

¹ Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. 4. Aufl. Berlin 1907, J. Springer.

der Berlin-Anhaltischen Maschinenbauanstalt, Hirzel, Otto & Ruppert u. a. konstruiert wurden. Man arbeitet entweder auf freies Ammoniak (Ätzammoniak, Salmiakgeist) oder auf konzentriertes Ammoniakwasser oder auf Ammonsulfat, seltener auf Salmiak. — Zur Herstellung von Ätzammoniak wird das Gaswasser von vornherein mit soviel Ätzkalk versetzt, daß alle Säuren (auch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) gebunden werden; das übergehende Ammoniakgas wird gereinigt, getrocknet und dann durch Druck und Abkühlung verflüssigt; das gasförmige Ammoniak findet besonders in der Kälte-Industrie ausgedehnte Anwendung. — Für Herstellung von konzentriertem Ammoniakwasser, das in großen Mengen bei dem Solvayschen Ammoniak sodaprozeß und auch zur Herstellung von Ammonsalpeter verbraucht wird, destilliert man das Gaswasser zunächst für sich (bis die flüchtigen Ammonsalze abgetrieben sind), dann mit einer dem nicht flüchtigen Ammoniak entsprechenden Menge Kalkmilch. Die übergehenden Dämpfe ergeben eine wäßrige, gelbliche Flüssigkeit mit 15 bis 20 % Ammoniak, zum Teil an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff gebunden. — Zur Gewinnung von Ammonsulfat leitet man die übergehenden Dämpfe in Schwefelsäure von 42 bis 45° Bé; das Ammonsulfat scheidet sich ziemlich rein in den Schwefelsäurekästen in Kristallen aus; es wird möglichst trocken geschleudert und so in den Handel gebracht.

Zur Wertbestimmung des konzentrierten Ammoniakwassers wird folgendes Verfahren mitgeteilt: 10 ccm konzentriertes Wasser werden mit der 10-ccm-Pipette in einen Meßkolben für 500 ccm gebracht und bis zur Marke mit destilliertem Wasser angefüllt, der Stöpsel aufgesetzt und durch Umschwenken gut gemischt. Von der erhaltenen Lösung werden mit der 50-ccm-Pipette 50 ccm, also einem Kubikzentimeter konzentrierten Ammoniakwasser entsprechend, in den Kochkolben gebracht und mit 20 ccm Normalsäure mittels der 20-ccm-Säurepipette versetzt; nach Aufsetzen eines kleinen Glastrichters auf den Kochkolben wird durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und die Flüssigkeit durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser gekühlt. Nach Zusatz einiger Tropfen Rosolsäurelösung wird aus der Bürette Normallauge so lange zufließen gelassen, bis die gelbe Farbe in rot übergeht. Werden hierzu z. B. 5·8 ccm Lauge gebraucht, so wurden $20 - 5·8 = 14·2$ ccm Säure von Ammoniak gebunden; der Ammoniakgehalt der betreffenden Lösung beträgt somit

$$\frac{14·2 \times 1·7}{1·0516} = 22·9 \text{ } \%$$