

Über die Entwicklung von Chloratsprengstoffen

Von Dr. Carl Rubin

Schweizerische Sprengstoff AG. Cheddite, Liestal-Isleten

Die Chlorat- und Perchloratsprengstoffe haben sich in den letzten Jahrzehnten derartig fortschrittlich entwickelt und ständig an Bedeutung gewonnen, daß es sich wohl der Mühe lohnt, dieselben einer näheren Würdigung zu unterziehen. Die Möglichkeit, Sprengstoffe zuzubereiten, welche Chlorate enthalten, ist seit über einem halben Jahrhundert ein viel erörtertes Ergebnis der chemischen Forschung. Wenn trotzdem die Sprengstoffindustrie sich den Chloratgemischen gegenüber bis vor einigen Jahrzehnten skeptisch, um nicht zu sagen abweisend, verhalten hat, so hatte dies hauptsächlich zwei wichtige Ursachen. Die eine derselben war der Preis dieser Salze, welcher nicht immer so günstig war wie in den letzten Jahrzehnten.

Preisgestaltung

Die hauptsächlich in der Praxis eingeführte Herstellungsmethode, die früher angewandt wurde, bestand in der Behandlung siedender Kalkmilch mit freiem Chlor, welches damals ebenfalls sehr teuer war und in obgenanntem Herstellungsprozeß ungünstig ausgenützt wurde. Infolgedessen waren die Chlorate teuer und konnten kaum mit den Nitraten konkurrieren. Dasselbe gilt in noch erhöhtem Maße von den Perchloraten, welche wiederum aus den Chloraten hergestellt wurden.

Mit der Einführung der elektrolytischen Arbeitsmethoden in der chemischen Industrie hat sich dies verändert. Durch die Elektrolyse heißer Lösungen von Kaliumchlorid bzw. Natriumchlorid wird dasselbe glatt in Kalium- bzw. Natriumchlorat übergeführt und dieselben Verfahren haben auch für

die Herstellung der Perchlorate Gültigkeit. Wie es heute möglich ist, den Luftstickstoff mittels Hilfe des elektrischen Stromes in Nitraten zu verwandeln, ebenso ist es möglich, durch dasselbe Agens die Alkalichloride zu Chloraten und Perchloraten zu oxydieren. Der Schwerpunkt dieser Verfahren liegt in der billigen Beschaffung von elektrischer Energie, aus welchen Gründen die elektrische Chloratindustrie auch hauptsächlich in den an Wasserkräften reichen Gegenden zu Hause ist.

Die Chlorate und Perchlorate gehören somit heute zu den leicht und in unbegrenzten Mengen zugänglichen Substanzen, zu deren Gewinnung zwei in unerschöpflicher Menge uns von der Natur dargebotene Hilfsmittel erforderlich sind, nämlich die immensen Vorräte an Alkalichloriden und die immer sich erneuernde Kraft des fließenden Wassers. Die gegen diese Salze früher geltend gemachten Bedenken zu hoher Fabrikationspreise sind daher heute ausgeschaltet.

Gefährlichkeit der Chlorate

Aber ein anderes Moment gegen die Einführung der Chlorate in die Sprengstoffindustrie war die Gefährlichkeit derselben, denn es unterliegt keinem Zweifel, daß in den Chloraten der Sauerstoff weit lockerer gebunden ist als in den Nitraten. Es ist längst bekannt, daß Gemische von Chloraten mit gewissen harmlosen Substanzen gefährlich sind, da dieselben schon bei Schlag oder geringer Erhitzung explodieren können. Solche Gemische als Sprengstoffe zu verwenden, war nicht ratsam. Die Spreng-

stofftechnik wandte sich schon damals der Herstellung von Sprengstoffen zu, welche nur durch Vermittlung von starken Initialzündungen zur Explosion zu bringen waren und welche gegen die im täglichen Verkehrsleben und bei Verwendung im Bohrloch vorkommenden Stoß-, Schlag- und Reibungswirkungen unempfindlich sind.

Die Erfindung ALFRED NOBELS, brisante Sprengstoffe durch eine aus Knallquecksilber bestehende Sprengkapsel zur Explosion zu bringen, veranlaßte dann im Jahre 1870 HERMANN SPRENGEL, diese Erfindung auch bei seinen von ihm erstmals hergestellten Chloratsprengstoffen anzuwenden.

Die SPRENGELschen Sprengstoffe zeichneten sich dadurch aus, daß die Chloratmischung erst an der Verbrauchsstelle bereitet wurde, bis dahin aber die beiden den Sprengstoff bildenden Bestandteile Kaliumchlorat und Nitrobenzol getrennt aufbewahrt wurden. Von dieser Neuerung wurde in Italien und Frankreich eine Zeitlang praktischer Gebrauch gemacht. SPRENGEL hat dann später, wie auch eine Anzahl anderer Erfinder, eine große Anzahl Sprengstoffe durch Mischen von Kaliumchlorat mit verbrennbaren organischen Substanzen hergestellt. Da aber das Mischen des Kaliumchlorats mit festen verbrennbaren Substanzen mehr oder weniger gefährlich war, bedienten sich verschiedene Erfinder, um die Reibung beim Mischen zu umgehen, brennbarer Flüssigkeiten. Allein auch diese Sprengstoffe fanden ihrer allzu großen Empfindlichkeit gegenüber Schlag und Reibung und dem Nachlassen der Detonationsfähigkeit nach kurzer Lagerung wegen keinen Eingang in die Praxis.

Den Gedanken SPRENGELS, Sauerstoffträger und verbrennliche Substanzen unmittelbar in der Verwendung zusammenzubringen, wurde später in den sog. PROMETHE-Sprengstoffen wieder aufgenommen, wurden doch dieselben einerseits aus Kaliumchlorat und etwas Mangansuperoxyd und andererseits aus einem Gemenge von Nitrobenzol oder Terpentinöl zusammengesetzt. Die Mineure konnten sich aber mit einem derartigen, aus zwei Bestandteilen bestehenden Sprengstoff nicht befreunden und so sind auch die PROMETHE-Chloratsprengstoffe zu keiner nennenswerten Bedeutung gelangt.

Wenn nun auch eine große Anzahl Mischungen von Chloraten mit verbrennlichen Substanzen entstanden, so hafteten denselben doch stets noch die Fehler der allzu großen Empfindlichkeit gegenüber Stoß und Reibung usw. an, so daß leicht unbeabsichtigte Explosionen eintraten.

Die der Einführung von Chloratsprengstoffen entgegenstehende Schwierigkeit konnte mit der Zeit nicht als unüberwindlich betrachtet werden. Es hatte sich gezeigt, daß die Empfindlichkeit der Chloratmischungen gegen Schlag, Stoß und Reibung ganz außerordentlich herabgesetzt wurde, wenn man den

verbrennbaren Teil der Mischung aus Substanzen anfertigt, welche eine weiche, plastische oder schmiegsame Beschaffenheit haben.

Die auf diesem Prinzip basierende wichtigste Mischung war das sog. BRAUKSche Pulver, welches im Jahre 1890 entstand. Dieses heute nur noch historisch interessante Präparat bestand aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und Karnaubawachs und ist heute auch schon wieder aus dem Handel verschwunden. Immerhin lag ihm eine glückliche Idee zugrunde und diese ist in den modernen Chlorat- und Perchloratsprengstoffen in wesentlich vervollkommener Weise wieder verwertet worden. Aber diese modernen Erzeugnisse haben sich auch den großen Fortschritt zunutze gemacht, der für die Sprengstoffindustrie durch die Einführung der aromatischen Natronverbindungen gegeben war, welche einen großen Teil des zu ihrer Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs bereits in intramolekularer Bindung enthalten.

Cheddite und ähnliche Sprengstoffe

Nachdem nun aber bereits SPRENGEL, BRAUK und andere Erfinder Chloratsprengstoffe herstellten, welche durch die Sprengkapsel detonierten und nicht wie die früheren Mischungen durch direkte Zündung mit der Zündschnur, veranlaßten sie die neue elektrolytische Chloratindustrie zu neuem Wettbewerb zwecks Erlangung eines handhabungssicheren Chloratsprengstoffes.

Zu Anfang dieses Jahrhunderts glückte es dann dem französischen Chemiker STREET in Verbindung mit der elektrolytischen Chlorat erzeugenden Firma *Bergès, Corbin & Cie* in *Chedde*, einen Chloratsprengstoff von großer Beständigkeit und relativ großer Unempfindlichkeit gegenüber Schlag und Stoß herzustellen, welcher, nach der Ortschaft Chedde benannt, den Namen *Cheddite* erhielt.

Der damalige Cheddite setzte sich aus ca. 80 % Kaliumchlorat und 20 % Dinitrotoluol, Nitronaphthalin und Rizinusöl zusammen. Die beiden Nitrokörper sollten den intramolekularen Sauerstoff in den Sprengstoff hineinbringen und dadurch, daß nicht bloß einer von ihnen, sondern zwei verwendet wurden, wurde ein günstig eutaktisch herabgesetzter Schmelzpunkt erzeugt. Diese Herabdrückung wurde noch gesteigert und gleichzeitig eine gewisse Zähigkeit bewirkt durch den Zusatz des außerordentlichen dickflüssigen, aber selbst bei niedriger Temperatur zum Erstarren durchaus nicht geeigneten Rizinusöls.

Man muß zugeben, daß einem derartigen Gemenge, welches in seiner komplexen Natur fast an die mühselig herausprobierten Gemische der vergangenen Tage rein empirischen Schaffens erinnert, ein wertvoller Erfindungsgedanke zugrunde lag, welcher den heutigen in den langen Jahren weiter ausgebauten Chedditen zu Nutzen kommt.

Ein weiterer namentlich in Deutschland ziemlich verbreiteter Chloratsprengstoff, *Silesia* genannt, beruht auf der Mischung von Chloraten und nitrierten Harzen. Da die gewöhnlichen Harze gewisse Mengen von aromatischen Verbindungen enthalten, so sind sie befähigt, bei einer Behandlung mit Salpetersäure eine gewisse Menge von Nitroverbindungen zu erzeugen. Das so entstandene Gemisch läßt sich chemisch nicht leicht definieren, aber es entspricht jedenfalls der Forderung, ein plastisch weiches Material zu sein, welches im Gemenge mit Chloraten eine genügende Unempfindlichkeit gegen Schlag und Stoß besitzt.

Von neuzeitlichen Chloratsprengstoffen, welche im deutschen und österreichischen Bergbau großen Absatz finden, sind noch die *Chloratite*, Gemenge von Chloraten mit Nitroverbindungen des Toluols oder Naphthaline, Ölen oder Fetten und teilweisem Zusatz bis zu 5% Nitroglycerin zur Sicherung der Explosionsübertragung, zu erwähnen, ferner der *Miedziankit*, ein Gemenge von Kaliumchlorat, Petrol oder Paraffinöl und Holzmehl, welcher in den letzten Jahren eine zunehmende Verbreitung im Kaliberbergbau gefunden hat.

In neuester Zeit bemüht man sich ebenfalls, den höheren Sauerstoffgehalt der Perchlorate in ähnlicher Weise für den Aufbau von Sprengstoffen auszuwerten, wie es für die Cheddite bzw. Percheddite geschah. Im Gegensatz zu den Chloratsprengstoffen, die für Kriegszwecke eine weniger wichtige Rolle spielen und im wesentlichen als Handgranaten- und Minenfüllungen verwendet wurden, nehmen die Perchlorate auch in der Kriegstechnik einen wichtigen Platz ein.

Schl u ß f o l g e r u n g e n

Fragt man sich, was mit den Chloratsprengstoffen erreicht wurde, so kommt man an dem beststudierten Beispiel der Cheddite zu der Überzeugung, daß wir heute über Chloratsprengstoffe verfügen, welche gegen Schlag-, Stoß- und Reibungsangriffe, wie man sie im Erwerbsleben erwarten darf, als sehr wenig empfindlich bezeichnet werden können.

Auch Fälle, in denen Cheddite den Wirkungen des Feuers ausgesetzt wurde, wie es doch in den Wechselfällen des gewerblichen Lebens sich auch ereignen kann, haben nach genügend vielseitigen Erfahrungen im allgemeinen recht günstige Resultate ergeben. Die Eisenbahnverwaltungen, welche als Träger des Verkehrs in allererster Linie dazu berufen sind, die Frage nach der Transportsicherheit von Sprengstoffen zu untersuchen, haben nicht gezögert, auch zu dieser Errungenschaft Stellung zu nehmen. Sie sind zu der Ansicht gekommen, daß die modernen Chloratsprengstoffe nicht dasjenige Mißtrauen verdienen, welches man ihnen zunächst auf Grund der bösen Erfahrungen mit den alten Chloratpulvern entgegenbrachte. Dieselben sind daher für den Eisenbahntransport wie die Ammonsalpetersprengstoffe seit vielen Jahren zum unbedingten Stückgutverkehr zugelassen.

Der Schritt, den die Sprengstoffindustrie in der Bekämpfung der natürlichen Bösartigkeit der Chloratsprengstoffe bereits getan hat, ist ein so großer und wichtiger, daß man bei Betrachtungen über die uns für die Zukunft bevorstehende Entwicklung sich der Hoffnung nicht verschließen kann, daß es gelingen wird, noch weiter Fortschritte in der gleichen Richtung zu machen.