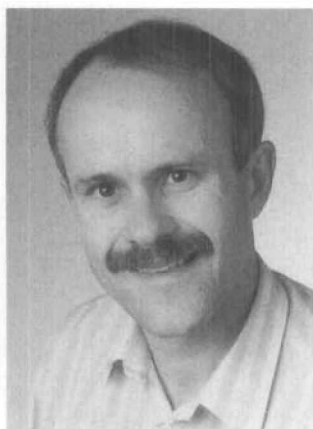


Chimia 52 (1998) 728–730

© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009–4293

# Industrielle Synthese und Umgang mit einem hochexplosiven Produkt am Beispiel des Nitroglycerins



Markus Sigrist\*

## Industrial Synthesis and Handling of a Highly Explosive Material – Nitroglycerine as Example

**Abstract.** The first synthesis of nitroglycerine was achieved by *Sobrero* in 1846 by treating glycerine with a mixture of sulphuric and nitric acid. It is a powerful explosive, but because of many accidents its use in a pure form was forbidden in 1873. *Alfred Nobel* solved the problem of the high sensitivity to shock by absorbing the liquid in kieselguhr – the dynamite was invented.

The risks of nitroglycerine can be summarised as follows:

- Risks during synthesis (overheating, incomplete reaction, instability under acidic conditions)
- Risks during handling (mechanical shock, rapid heating especially under confinement, freezing below 13°)
- Toxicological effects.

Most risks can be managed by the following means:

- Safety distances to endangered people
- Automatic safety systems for nitration plants
- Good neutralisation and washing of nitroglycerine
- Regular control of stability (*Abel Test*) and of pH
- Transportation only in diluted form, for short distances in emulsions with water
- Protection methods for the people exposed to nitroglycerine.

## 1. Geschichte der Nitroglycerinherstellung und -verwendung

### 1.1. Herstellung von Nitroglycerin

Nitroglycerin wurde 1846 erstmals durch *Sobrero* dargestellt. Dabei wurde Glycerin mit einer Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure versetzt, worauf sich die Substanz bildete, die in späteren Jahren so berühmt und berüchtigt werden

sollte. 1862 errichtete dann *Alfred Nobel* in Heleneborg bei Stockholm eine kleine Fabrik, wo zum ersten Mal Nitroglycerin (oder Glycerintrinitrat, wie es chemisch korrekt heisst) in grösserem Massstab hergestellt wurde. In der Folge wurde es weltweit als erster brisanter Sprengstoff eingesetzt, nachdem während Jahrhunderten in der Sprengtechnik fast nur Schwarzpulver verwendet worden war. Es gab jedoch

auch zahlreiche Rückschläge. Die Fabrik in Heleneborg wurde am 3. September 1864 durch eine Explosion vollständig zerstört [1].

Viele andere Unfälle mit Nitroglycerin führten schliesslich dazu, dass es ab 1873 in allen Industrienationen in reiner Form als Sprengstoff verboten wurde.

### 1.2. Dynamit – Alfred Nobels entscheidender Durchbruch

*Alfred Nobel* gab jedoch nicht auf. Schon in der Mitte des letzten Jahrhunderts entdeckte er, dass die hohe Schlagempfindlichkeit des Nitroglycerins massiv vermindert wird, wenn dieses in einem porösen Material aufgesogen wird. Weitere Versuche führten 1867 zur Erfindung des Dynamits, bei dem Kieselguhr als Trägermaterial für die hochempfindliche Flüssigkeit dient. Bis Mitte 1868 waren bereits 50 t des neuen Sprengstoffes verkauft [1]. Das Guhrdynamit hatte allerdings auch Nachteile. Das Kieselguhr, das zu 25–40% im Dynamit enthalten ist, ist nicht brennbar und setzt die sprengtechnisch bedeutsamen Werte markant herab. Ausserdem lässt sich das Nitroglycerin leicht durch Wasser aus dem Kieselguhr verdrängen. Dadurch ist das Guhrdynamit nicht wasserbeständig. Als alternatives Aufsaugmittel wurde per Zufall Kollodiumwolle oder Nitrozellulose entdeckt. Daraus konnte eine Gelatine mit 93% Nitroglycerin hergestellt werden, der bald zur Verbesserung der Eigenschaften Ni-

\*Korrespondenz: Dr. M. Sigrist  
Schweizerische Sprengstoff AG Cheddite  
Bauenstrasse  
CH–6466 Isleten  
Tel.: + 41 41 878 11 66  
Fax: + 41 41 878 13 47

trate, Holzmehl und weitere Stoffe zugefügt wurden – die gelatinösen Sprengstoffe waren erfunden.

### 1.3. Heutige Methoden zur Herstellung von Nitroglycerin

Im Verlaufe der Zeit wurden mehrere Methoden zur Herstellung von Nitroglycerin benutzt. Allen gemeinsam ist die Chemie der Reaktion, nämlich die Veresterung von Glycerin mit Salpetersäure in Anwesenheit von Schwefelsäure. Beim einfachsten Batchverfahren wird Glycerin langsam zu einer ständig gerührten und gekühlten Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure gegeben. Dabei ist natürlich die produzierte Menge sehr klein. Heute werden meist kontinuierliche Verfahren angewendet. Bekannt sind zum Beispiel die Verfahren von *Biazzì*, *Schmid-Meissner* und Injektornitrieranlagen [2].

### 1.4. Verwendung des Nitroglycerins

Ursprünglich wurde das Nitroglycerin ausschliesslich für Sprengarbeiten verwendet. Später kam die Herstellung von zweibasigen Schiesspulvern dazu, welche Gemische aus Nitroglycerin und Nitrozellulose enthalten. In neuerer Zeit wird auch etwas Nitroglycerin zu pharmazeutischen Produkten verarbeitet, im speziellen zu Medikamenten für die Behandlung von *Angina pectoris*. Kürzlich wurden auch Versuche unternommen, Nitroglycerin und verwandte Salpetersäureester als Additive von Motorentreibstoffen einzusetzen.

## 2. Mögliche Gefahren

### 2.1. Einführung

Bei der Annahme der Gefährdung ging man von den bekannten Eigenschaften des seit Jahrhunderten verwendeten Schwarzpulvers aus. Man war sich zu Beginn der Nitroglycerin-Ära nicht bewusst, dass Nitroglycerin in gewissen Belangen harmloser, in anderen aber viel gefährlicher als das Schwarzpulver ist. Z.B. weist es eine äusserst geringe Reibempfindlichkeit auf, ja es wurde gesagt, dass man mit Nitroglycerin sogar Wagenachsen schmieren könne [3]. Dafür tauchten neue Gefahren wie Schlagempfindlichkeit und chemische Instabilität unter gewissen Bedingungen auf.

### 2.2. Gefahren bei der Synthese

Bei der Herstellung von Nitroglycerin wird Glycerin zu einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure gegeben. Die Reaktion erfolgt praktisch zu

100%, wenn die Edukte im richtigen Verhältnis zugegeben werden. Bei der Herstellung treten u.a. folgende Gefahren auf:

- Überhitzung: Da es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt, besteht die Gefahr des 'Durchbrennens' der Reaktion.
- Unvollständige Reaktion
- Instabilität: Nitroglycerin neigt in saurem Zustand zur Zersetzung. Die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte ihrerseits beschleunigen den Zersetzungsprozess noch mehr, was nach einem längeren Stehenlassen von saurem Nitroglycerin zu einer Explosion führt.

### 2.3. Gefahren bei der Handhabung, Lagerung und beim Transport

In diesen Bereichen stellen Schläge und plötzliche Erhitzung die weitaus grössten Gefahren dar.

Kleine Nitroglycerinmengen verpuffen in einer offenen Flamme ohne Explosion. Bei grösseren Mengen und besonders bei Einschluss des Nitroglycerins ist jedoch die Explosionsgefahr im Brandfall sehr gross.

Nicht zu unterschätzen sind aber auch langsam auftretende Instabilitäten, besonders bei leicht sauren Bedingungen oder bei ungenügender Reinheit des Nitroglycerins.

Eine Besonderheit ist die Gefahr bei Temperaturen unter ca. 13°, wo Nitroglycerin erstarrt und wesentlich schlagempfindlicher ist als in flüssigem Zustand.

## 3. Lösungsmöglichkeiten

### 3.1. Lage der Sprengstofffabriken

Bei der Einrichtung von Sprengstofffabriken wird in erster Priorität auf Abgeschiedenheit von grösseren Bevölkerungswerten gelegt. Im weiteren spielen möglichst kurze Transportwege zu den Verbrauchern eine Rolle. Hier ist insbesondere die Frage angebracht, ob es sinnvoller ist, Sprengstoffe von Billiglohnländern quer durch ganze Kontinente zu transportieren, oder ob es nicht doch weniger gefährlich ist, diese in der Nähe des Anwendungsortes zu produzieren.

### 3.2. Beherrschung der Reaktion

Der Gefahr des Überhitzens während der Reaktion kann einerseits durch eine genügend langsame Zugabe von Glycerin zur Nitriersäure, andererseits durch eine intensive Rührung und Kühlung begegnet werden.

Die kontinuierliche Messung des Redox-Potentials stellt sicher, dass die

Säurekonzentration genügend hoch ist, um eine vollständige Reaktion zu ermöglichen.

### 3.3. Massnahmen zur Beherrschung von Störungen in Nitrieranlagen

In gut eingerichteten Nitrieranlagen wird bei Störungen die Glycerinzufuhr augenblicklich gestoppt, was in den weitaus meisten Fällen ein Ende der Reaktion und eine Abkühlung des Reaktionsgemisches bewirkt. Sollte sich trotzdem eine Überhitzung im Reaktionsgefäss oder im Abscheider ergeben, wird der gesamte Inhalt in einen mit Wasser gefüllten Ertrückungstank eingefüllt, wo eine intensive Rührung mit Luft und ein verstärkter Wassereinlass die Lage stabilisieren.

### 3.4. Verminderung der mit dem Ausfrieren verbundenen Gefahren

Wie erwähnt, kann Nitroglycerin unter 13° gefrieren und ist in diesem Zustand viel gefährlicher. Muss reines Nitroglycerin verwendet werden, ist auf eine sorgfältige Temperaturkontrolle zu achten. In Sprengstoffen wird seit mehreren Jahrzehnten nicht mehr reines Nitroglycerin verwendet, sondern Gemische aus Nitroglycerin und Nitroglykol oder oft auch reines Nitroglycol. Diese haben wesentlich tiefere Schmelzpunkte, womit die Gefahr des Ausfrierens mindestens in unseren Breitengraden kaum mehr ein Problem darstellt.

### 3.5. Stabilisierung des Nitroglycerins nach der Synthese

Am wichtigsten ist eine sofortige Neutralisation des sauren Nitroglycerins. Ein Auswaschen der nicht vollständig veresterten Glycerinderivate sowie der Salzbestandteile in einem weiteren Schritt führt zu einem Produkt, das über Jahre ohne Probleme gelagert werden kann.

### 3.6. Regelmässige Analysen zur Überprüfung der Stabilität des Nitroglycerins

- *Abel*-Test: 1862 erkannte *Abel* gewisse Verunreinigungen als Ursache der Instabilität von Nitroglycerin. Bei der Zersetzung von Nitroglycerin werden Stickstoffoxide frei, welche mit Hilfe von Kaliumiodid-Stärkepapier nachgewiesen werden können.
- *Bergmann-Junk*-Test: Bei einem anderen Stabilitätstest, dem *Bergmann-Junk*-Test, wird die Menge der Zersetzungsprodukte bei 132° volumetrisch bestimmt.
- HPLC: Ideale Methode zur quantitativen Bestimmung von unvollständig veresterten Glycerinderivaten

### 3.7. Möglichkeiten für den sicheren Transport des Nitroglycerins

Über kleine Distanzen kann Nitroglycerin als Emulsion mit Wasser transportiert werden. Mit einer Wasserstrahlpumpe können auch kleinere Höhenunterschiede bewältigt werden. Emulsionen sind wesentlich weniger schlagempfindlich als reines Nitroglycerin. Für den Transport über grosse Distanzen wird die Sicherheit durch Aufnahme in Nitrozellulose, Kieselguhr, Alkohol, Lactose oder weiteren saugfähigen oder mischbaren Stoffen gewährleistet.

### 3.8. Schadenbegrenzung im Ereignisfall

Hier ist vor allem eine Beschränkung der Lagermengen und die Wahrung genügender Sicherheitsdistanzen von entscheidender Bedeutung. In den Fabrikationsorten ist zudem für eine Beschränkung der Anzahl der anwesenden Personen an einem Ort zu sorgen.

### 3.9. Alternativen zum Nitroglycerin

Nitroglycerin und das verwandte Nitroglykol haben hervorragende Eigenschaften, auf die auch heute noch in vielen Fällen nicht verzichtet werden kann. Dennoch werden seit längerer Zeit Alternativen gesucht, die die Gefahren beim Umgang mit Nitroglycerin vermeiden.

Seit 1955 wird das sogenannte ANFO, ein Gemisch aus Ammoniumnitrat und Heizöl, verwendet. Dieser Sprengstoff weist eine wesentlich geringere Schlagempfindlichkeit als die nitroglycerinhaltigen Explosivstoffe auf.

Ab 1956 gelangten die ersten Sprengschlämme auf den Markt, sogenannte Slurries oder Watergels. Diese bestehen aus Nitratlösungen und brennfähigen Materialien, die mit gewissen Stoffen sensibilisiert werden.

Ab 1969 wurde in den USA eine weitere Sprengstoffgeneration, die Emulsionssprengstoffe, entwickelt. Bei diesen handelt es sich um Emulsionen, bestehend aus einer gesättigten Nitratlösung, einem Mineralöl und geeigneten Emulgatoren, die mit Gasblasen oder mit Glashohlkugeln sensibilisiert sind. Der Vorteil ist, dass sie keine explosionsfähigen Bestandteile enthalten. Allerdings ist es auch bei Emulsionssprengstoffen schon zu mehreren grösseren Unfällen gekommen, vor allem, weil die Empfindlichkeit von heissen Emulsionen oft unterschätzt wird.

Im weiteren werden besonders im Untertagebau Sprengstoffe häufig durch Tunnelbohrmaschinen ersetzt.

Aus diesen Gründen ist die Herstellung von Nitroglycerin rückläufig. Den-

noch wird es vermutlich auch in einigen Jahrzehnten noch Anwendungen geben, wo nicht auf diesen Stoff verzichtet werden kann.

### 3.10. Analyse von Unfällen

Jeder Unfall ist einer zuviel. Noch schlimmer ist es, wenn nicht alles getan wird, damit ein ähnlicher Unfall nie wieder passieren kann. Aus diesem Grund ist es wichtig, geschehene Unfälle sofort genau zu analysieren und die entsprechenden Lehren daraus zu ziehen.

Eine wichtige Organisation, die sich dieser Aufgabe widmet, ist die SAFEX, die sämtliche gemeldeten Unfälle im Zusammenhang mit Sprengstoffen auswertet und die daraus gezogenen Lehren den Anwendern und Herstellern zugänglich macht.

## 4. Ausblick

Die Gefahren des Nitroglycerins sind im wesentlichen bekannt, ebenso die Massnahmen, mit denen Risiken vermindert werden können. Entscheidend ist in jedem Fall, dass die gewonnenen Erkenntnisse sofort in die Tat umgesetzt werden. Der Schulung des bei der Herstellung und Handhabung von Nitroglycerin beschäftigten Personals muss grosse Bedeutung zugemessen werden. Insbesondere muss auch die nicht zu unterschätzende Gefahr der Routine beachtet werden. Bei Beachtung von allen notwendigen Massnahmen kann heute gesagt werden, dass der Umgang mit Nitroglycerin verantwortet werden kann.

Eingegangen am 11. September 1998

- [1] P. Naoúm, in 'Nitroglycerin und Nitroglycerinsprengstoffe', Springer, Berlin, 1924.
- [2] 'Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie', Band 21, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1982, S. 656-657.
- [3] E. Bergengren, 'Alfred Nobel. Eine Biographie', Bechtler Verlag, München, 1965.