

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 29.

Ueber die Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Bombe.

Von A. Lange-Nieder-Schöneweide.¹⁾

Beim Umfüllen von flüssigem Stickoxydul aus einer grossen 22,8 l fassenden Flasche in kleine Gebrauchsflaschen explodirte in Berlin am 23. August 1900 die Vorrathsflasche und tödtete einen in dem Fabrikraum mit dem Anstreichen von Flaschen beschäftigten Arbeiter, während der das Umfüllen besorgende Meister eine starke Quetschung des Schultergelenks und einen Rippenbruch erlitt.

da sie ursprünglich 17 kg N₂O enthalten hatte, nur noch weniger als ein Drittel der ursprünglichen und zugleich zulässigen Füllung vorhanden sein. Die Explosion trat ein, nachdem die 14. kleine Flasche gefüllt und der Werkmeister gerade beschäftigt war, die Verschraubung des Verbindungsrohres an der kleinen Flasche zu lösen. Nach der Explosion waren die Ventile beider Flaschen geschlossen. Die kleine Flasche hatte die volle Füllung (870 g), an ihr befand sich das Verbindungsrohr mit zertrümmertem Manometer. Die grosse Flasche war in 3 Theile zerrissen, die an verschiedene Stellen des

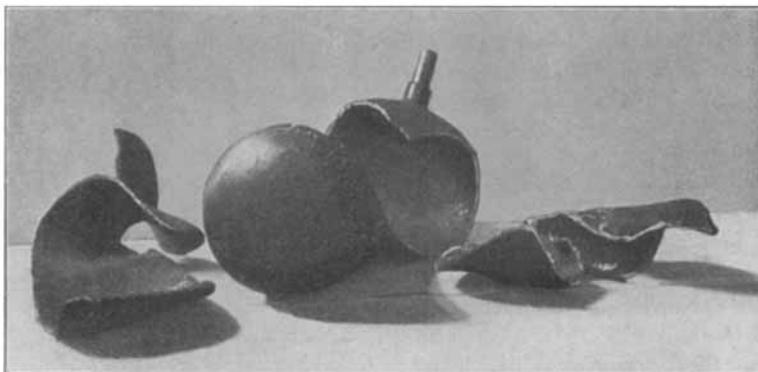


Fig. 1.

Zum Zwecke des Umfüllens war die Vorrathsflasche senkrecht an der Gebäudewand mit dem Kopfe nach unten befestigt, während die Gebrauchsflasche darunter auf einer empfindlichen Waage lag. Beide Flaschen waren durch ein ca. 5 mm weites, federndes Kupferrohr verbunden, in welchem sich ein Abzweig mit einem Manometer befand. Um eine Druckdifferenz zwischen beiden Flaschen herzustellen, wurde die Vorrathsflasche mit einer russenden Flamme leicht erwärmt. Das Manometer soll kurz vor der Explosion 75 Atm. angezeigt haben. Am 22. August waren auf die angegebene Weise 8 kleine Flaschen mit je 850 g Stickoxydul gefüllt worden und am folgenden Tage waren weitere 6 Flaschen entnommen, ehe die Explosion eintrat. In der Vorrathsflasche konnte also,

Raumes geschleudert worden waren. Von diesen geschossartig herumgeschleuderten Theilen soll der Arbeiter getötet, ihm der Kopf abgerissen worden sein; Blutspritzer waren aber an den Trümmern nicht sichtbar. Die Haken — kräftige Steinschrauben, etwa 25 cm tief eingegypst — an denen die Vorrathsflasche senkrecht stehend an der Mauer befestigt war, waren aus der Wand herausgerissen. In dem Arbeitsraume aufgestellte leere und mit Wasserstoff gefüllte Flaschen waren durcheinander geworfen. Eine gefüllte ca. 36 Liter fassende Wasserstoffflasche war im Mantel bis zur Hälfte zusammengedrückt. Das Ventil war am Zapfen abgebrochen und der Wasserstoff durch das Zapfenloch entleert. Eine andere gefüllte 10 Liter-Wasserstoffflasche hatte einen tiefen Eindruck im Mantel, war aber noch am anderen Tage gefüllt und zeigte 100 Atm. Druck. Die Scheiben der beiden Fenster, zwischen welchen der Abfüll-

¹⁾ Vortrag, gehalten im Märkischen Bezirksverein am 18. Juni 1902.

apparat an der Mauer aufgebaut war, waren zertrümmert worden; fast sämtliche Glasscheiben waren aber nicht nach aussen geworfen, sondern in den Explosionsraum hineingedrückt worden.

Die Flasche war in der Weise zertrümmert, dass aus dem Mantel 2 Stücke herausgerissen wurden (Fig. 1). Der stehengebliebene Mantel war flach abgerollt und in Folge dessen Boden und Kopf nach innen übergebogen. Während die Bruchflächen im Allgemeinen glänzend weiss erschienen, war ein kleines Stück am unteren Flaschenboden dunkel gefärbt, woraus zunächst auf schlechte Schweißung bez. einen Materialfehler geschlossen wurde.

Dies der Thatbestand. Ich will im Folgenden versuchen, die Entstehungsursache der Explosion zu ergründen. Dazu muss ich zunächst feststellen, ob die Arbeitsbedingungen fehlerhaft gewählt waren. Entsprechend der Wichtigkeit, welche die Umfüllung verflüssigter Gase aus einem Behälter in einen anderen gelegentlich hat, werde ich mich mit dieser Arbeit etwas allgemeiner beschäftigen, dann die etwaige Möglichkeit einer plötzlichen Drucksteigerung besprechen und schliesslich die Frage des Materialfehlers berühren.

Für den Transport verflüssigter Gase werden allgemein cylindrische Gefässer aus Eisen oder Stahl benutzt, welche verhältnissmässig geringen Durchmesser haben. In eine Öffnung des einen der meist kugelrunden Böden ist das Ventil, durch welches das Füllen und Entleeren ermöglicht werden soll, eingeschraubt. Dieses Ventil erhält, damit der Verschluss sicher functionire, nur die sehr geringe Durchgangsöffnung von etwa 2 mm. Verbindet man nun eine auf den Kopf gestellte Flasche als Abgabeflasche mit der tiefer, und zwar aufrecht stehenden oder liegenden Empfangsflasche durch ein an beide Ventile geschraubtes Rohr, so ist die Abfüllvorrichtung fertig, welche am 23. August benutzt wurde. Es fragt sich zunächst, ob sich nach Öffnung beider Ventile die Empfangsflasche, wenn auch langsam, füllen muss, so dass man in der Lage ist, in jede Empfangsflasche die gleiche Menge des verflüssigten Gases eintreten zu lassen.

Stelle ich eine mit Wasser gefüllte Flasche über eine leere, indem ich beide durch einen Korken verbinde, in den eine Glasröhre gesteckt ist, welche sich an einer Stelle auf 2 mm verengt, so tritt kaum ein Tropfen Wasser aus der oberen in die untere Flasche, trotzdem der ganze Wasserdruk auf dieser ruht. Damit Wasser in die untere Flasche treten könnte, müsste die Luft aus derselben

durch das Verbindungsrohr und die Flüssigkeitssäule in die obere Flasche treten; der in der Verengung sitzende Wassertropfen adhäriert aber so fest, dass ein Durchgang der Luft an dieser Stelle nicht möglich ist.

Verflüssigte Gase stehen unter hohem Eigendruck, deshalb werden sich die Verhältnisse hier etwas verschieben. Beim Öffnen der Ventile strömt zunächst wegen des in der Abgabeflasche herrschenden Druckes Flüssigkeit in die Empfangsflasche, vergast dort und kühlst dadurch diese Flasche ab, so dass in ihr zunächst eine niedrigere Temperatur herrscht als in der Abgabeflasche. Es läuft in Folge dessen weitere Flüssigkeit nach. Diese muss aber das in der Flasche über der Flüssigkeit befindliche Gas zusammendrücken, wodurch Arbeit geleistet, also Wärme erzeugt wird. Inzwischen ist aber der Gasraum der Abgabeflasche durch das Auslaufen der Flüssigkeit grösser geworden, er hat sich sofort wieder mit Gas, welches aus dem verflüssigten Gase entwickelt wurde, gefüllt. Dadurch ist hier die Temperatur und in Folge dessen auch der Druck etwas gefallen und es tritt sehr bald ein Gleichgewichtsstadium in beiden Flaschen ein. Da, wie der Versuch mit Wasser gezeigt hat, das Gas aus der Empfangsflasche durch die Verengungen an den Ventilen nicht in die Abgabeflasche treten kann, so musste, falls die Empfangsflasche nicht vor Eintritt des Gleichgewichtsstadiums ganz gefüllt war, erst ein Theil des noch in der Empfangsflasche befindlichen Gases condensirt werden. Das ist aber nicht möglich, da zur Verrichtung dieser Arbeit kein Überdruck in der Abgabeflasche zur Verfügung steht. Der Erfolg muss also sein, dass in die Empfangsflasche zwar stets Flüssigkeit eintritt, dass diese Menge aber um so kleiner sein wird, je weniger Flüssigkeit in der Abgabeflasche vorhanden ist, weil sich der Gleichgewichtszustand des Druckes in diesem Falle rascher einstellen muss. Dass dabei auch noch andere Verhältnisse, wie z. B. das Vorhandensein von Luft in der Empfangsflasche, eine Rolle spielen, braucht hier nicht berücksichtigt zu werden. Es ist also klar, dass ohne Anwendung einer künstlich erzeugten Druckdifferenz die Empfangsflaschen je nach der Entleerung der Abgabeflasche eine verschiedene Füllung erhalten müssen. Der Handel verlangt aber stets gleichmässig gefüllte Flaschen. Ob es überhaupt möglich ist, vollkommen, d. h. den bestehenden Vorschriften gemäss gefüllte Empfangsflaschen zu erzielen, kann nur durch Versuche festgestellt werden.

1. Eine 13,5 l fassende, mit 10 kg flüssiger Kohlensäure gefüllte Flasche wurde auf

den Kopf gestellt und mit einer 11 l fassenden, senkrecht darunter stehenden Flasche verbunden. In die letztere traten bei 3 getrennten Versuchen 3,5, 4, 5 kg CO₂ über, trotzdem die Flaschen jedesmal mehrere Stunden mit einander verbunden blieben.

2. Eine 27 l fassende, mit 20 kg CO₂ beschickte Flasche wurde nach einander mit mehreren, 1,4 l fassenden, mit 1 kg zu füllenden Flaschen und dann mit einer Flasche verbunden, deren Füllung 4 kg betragen sollte.

a)	Nach 2 Min.	waren in die kleine Flasche übergetreten	900 g	
		Nach 12 Min.	waren in die kleine Flasche übergetreten	950 -
		Nach 1 Stunde	waren in die kleine Flasche übergetreten	950 -
b)	In eine andere Flasche	nach 2 Std.	900 -	
c)	- - -	2 Min.	800 -	
	- - -	1 Std.	850 -	
	- - -	4½	850 -	
d)	- - -	2	800 -	
e)	- - 4 kg-Flasche	- 4	2400 -	

3. Eine 27 l fassende, mit 14 kg NH₃ beschickte Flasche wurde mehrmals mit einer 1,4 l fassenden, mit 700 g NH₃ zu füllenden Flasche verbunden.

a)	Nach 5 Min.	waren übergetreten	330 g
	- 1 Std.	-	590 -
	- 8	-	590 -
b)	- 5 Min.	-	100 -
	- 1 Std.	-	100 -
	- 6	-	100 -
c)	- 6	-	100 -

Trotz verhältnismässig sehr langer Versuchsdauer, wie sie beim praktischen Arbeiten nicht eingehalten werden kann, haben also die Versuche keine vollkommene, vor Allem aber keine gleichmässige Füllung der Empfangsflaschen ergeben. Es ist deshalb der Schluss berechtigt, dass die Füllung von Empfangsflaschen aus einer Abgabeflasche ohne Temperatur- bez. Druckdifferenz zwischen beiden Flaschen technisch nicht möglich ist. Man muss also, um ein geregeltes Abfüllen zu ermöglichen und um die Empfangsflasche mit dem vorgeschriebenen vollen Gewicht zu füllen, eine Temperaturdifferenz herstellen entweder durch Abkühlung der Empfangsflasche oder durch Erwärmung der Abgabeflasche, oder man muss durch andere Mittel, z. B. Eindrücken einer Flüssigkeit oder eines indifferenten Gases eine Druckdifferenz zwischen beiden Flaschen erzeugen. Der letzte Fall bedingt aber, dass die Abgabeflasche zwei Öffnungen für den Eintritt des Druckmittels und den Austritt des flüssigen Gases habe, kommt also beim Umfüllen aus einer grossen Transportflasche in kleinere nicht in Frage.

Kühlt man die Empfangsflasche ab, so erzielt man bei mässiger Temperaturdifferenz zwischen beiden Flaschen ein sicheres Über-

füllen. Wird die Temperaturdifferenz zwischen beiden Flaschen zu gross, so tritt das verflüssigte Gas beim Öffnen der Ventile mit grosser Heftigkeit aus der vollen in die leere Flasche und dabei kann ein Theil in den Verengungen an den Ventilen fest werden und den weiteren Übertritt verhindern. Solche Verstopfungen durch feste Kohlensäure haben sich bei gelegentlichen Versuchen stundenlang erhalten. Nun ist es aber nicht bequem, die auf der Waage befindliche Empfangsflasche zu kühlen, außerdem ist der in der Abgabeflasche schliesslich übrigbleibende Rest grösser als bei dem Umfüllen durch Erwärmen der Abgabeflasche. Deshalb wird dieser Weg im Fabrikbetrieb ganz allgemein so benutzt, dass man die Flasche entweder in warmes Wasser stellt oder dass man sie mit einem Gasbrenner direct erhitzt. Zur Zeit der Explosion lagen keine Veröffentlichungen oder Erfahrungen vor, welche die directe Erhitzung mit der Flamme ausschliessen mussten. Allerdings besteht für den Stadtkreis Berlin eine Polizeiverordnung vom 18. Juni 1892, welche in § 6 folgende Bestimmungen enthält:

Die mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Behälter dürfen nicht geworfen werden und sind weder der Einwirkung der Sonnenstrahlen, noch einer unmittelbar ausstrahlenden Feuerwirkung auszusetzen, sowie mindestens 2 Meter von geschlossenen Heizkörpern (Öfen u. s. w.) entfernt zu halten.

Diese Polizeiverordnung betrifft, wie ihre Überschrift sagt, den Transport und die Aufstellung der mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Flaschen. Sie bezieht sich also erstens auf geschlossene und zweitens gefüllte Behälter. Wenigstens das Letztere traf am Explosionstage nicht zu; die explodierte Flasche enthielt am Morgen jenes Tages etwa die Hälfte, zur Zeit der Explosion wenig mehr als ¼ ihrer Füllung. Nur für bis zur zulässigen Grenze gefüllte Flaschen aber kann eine Erwärmung bei geschlossenem Ventil gefährlich werden, weil sich die Flasche dann rasch mit der sich ausdehnenden Flüssigkeit vollständig füllt und durch den Flüssigkeitsdruck ein Überschreiten des Prüfungsdruckes hervorgerufen werden kann. Erhitzt man eine vollständig mit Wasser gefüllte geschlossene Glasflasche, so wird sie sehr bald zerspringen, während dieselbe Flasche bei nur der Hälfte der vorher angenommenen Wasserfüllung die Erhitzung ohne Weiteres ausgehalten hätte. Jene Polizeiverordnung kann sich also nicht auf Flaschen beziehen, deren Ventile geöffnet und deren Ausdehnungsraum, wie bei dem Umfüllapparat vergrössert worden ist.

Wurde das Erwärmen der Abgabeflasche zu weit getrieben, so konnte die Druckdifferenz zwischen beiden Flaschen leicht so gross werden, dass beim Überströmen aus der einen in die andere Flasche ein Theil des übergerissenen verflüssigten Gases in den Ventilverengungen fest wurde. Nur so ist mir die Anordnung der Fabrikleitung verständlich, dass beim Steigen des Druckes auf 80 Atm. sofort mit dem Umfüllen aufgehört und die Arbeit erst am nächsten Tage wieder aufgenommen werden sollte. Aus dieser Anordnung kann aber auch geschlossen werden, dass es gefährlich sein muss, den Druck auf 80 Atm. steigen zu lassen, dass also nur enge Grenzen für die Temperaturerhöhung gegeben seien. Da nun der Druck von etwa 75 Atm. als kritischer Druck des Stickoxyduls bekannt ist, so könnte die Gefahr nur aus dem plötzlichen Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand hergeleitet werden. Es müsste die kritische Temperatur die höchste zulässige Temperatur für die Erwärmung sein und bei deren Überschreitung müsste eine plötzliche Drucksteigerung eintreten, welche unter Umständen zur Zertrümmerung der Flasche führen könnte. Wäre dies tatsächlich der Fall, sagt Raydt²⁾ bei einer anderen Gelegenheit, so würden selbst in Deutschland, wo im heissen Sommer z. B. in den von der Sonne beschienenen geschlossenen Eisenbahnwagen, in denen Kohlensäure transportirt wird, die Temperatur häufig genug über jene Temperatur steigt, bereits so zahllose Explosionen vorgekommen sein, dass im Interesse der allgemeinen Sicherheit die Anwendung der flüssigen Kohlensäure zu gewerblichen Zwecken, sowie ihr Transport auf Eisenbahnen, Schiffen und durch sonstige Transportmittel längst entweder gänzlich verboten oder nur unter Anwendung der äussersten Sicherheitsmaassregeln gestattet sein würde. In heissen Ländern aber würde die — bekanntlich auch dort bereits in starkem Vorschreiten begriffene — Verwendung der flüssigen Kohlensäure wohl gänzlich als ausgeschlossen erscheinen müssen. Glücklicherweise ist aber die Annahme vom plötzlichen Anwachsen des Druckes beim Überschreiten der kritischen Temperatur irrig, wie die folgende Tabelle der Drucksteigerungen der Kohlensäure nach den Untersuchungen von Regnault ergiebt:

bei 20°	58,84	Atm.	bei 35°	82,17	Atm.
- 25°	66,07	-	- 40°	91,03	-
- 30°	73,84	-	- 45°	100,41	-

Die kritische Temperatur der Kohlensäure liegt bei 30,3°; es ist aber zwischen 30 und

35° keine plötzliche Drucksteigerung zu beobachten, sondern der Druck steigt allmählich und stetig weiter.

Um nun den durch die Erhitzung wahrscheinlich erzeugten Druck, welcher von der Grösse der Füllung abhängig ist, genauer festzustellen, muss berichtet werden, dass die zuletzt gefüllte 14. kleine Flasche, welche von der Explosion der grossen Flasche nicht berührt wurde, 870 g Füllung enthielt, dass also deren Füllung vor Eintritt der Explosion beendet war. Ferner ist zu erwähnen, dass das Verbindungsrohr ca. 40 g Stickoxydul fasste. Es kann also angenommen werden, dass für jede Füllung einer kleinen Flasche mindestens 900 g der grossen Flasche entnommen worden sind. Am 22. August sind 8 kleine Flaschen mit 7,2 kg abgefüllt worden, so dass die Abgabeflasche am Morgen des 23. August noch 17 — 7,2 = 9,8 kg N₂O enthalten hat. Nachdem weitere 6 Flaschen abgefüllt waren, enthielt sie kurz vor der Explosion noch 9,8 — 5,4 = 4,4 kg. Es ist von Wichtigkeit, welchen Druck die mit 17, 9,8 und 4,4 kg gefüllte Flasche bei verschiedenen Temperaturen zeigen musste. Leider habe ich keine Erfahrungen über diese Verhältnisse für Stickoxydul und muss deshalb auf analoge Versuche mit Kohlensäure zurückgreifen. Eine Flasche, welche 11 l fasste, war nacheinander mit 8,2, 4,8 und 2,4 kg CO₂ gefüllt, d. h. mit Mengen, welche den vorher ermittelten Stickoxydulmengen im Verhältniss zum Flaschenraum (22,8 l) der explodirten Flasche ziemlich genau entsprechen. Die ermittelten Drucke giebt die folgende Tabelle:

20°	61,8	Atm.	59	Atm.	59	Atm.	
25°	82	-	68	-	65	-	
30°	105	-	76	-	71	-	
35°	129	-	85	-	76	-	
40°	154	-	95	-	82	-	
			.				
			60°			95	-

Es zeigt sich also, dass die volle Flasche bei 30°, einer beim Transport im Sommer sicher überschrittenen Temperatur, einen höheren Druck zeigen musste, als die schon stark entleerte Flasche bei 60° zeigen konnte. Der Druck des Stickoxyduls ist geringer als der der Kohlensäure, deshalb war die Gefahr, den Prüfungsdruck zu überschreiten, noch geringer. Da aber bei 30° bei der geringsten Füllung nur ein Druck von 71 Atm. beobachtet wurde, der Druck des gesättigten Dampfes bei dieser Temperatur 74 Atm. hätte betragen müssen, so ergiebt sich, dass in der Abgabeflasche überhaupt keine Flüssigkeit mehr vorhanden gewesen ist, sondern dass der ganze Raum nur mit Gas ausgefüllt

²⁾ Mineralwasserfabrikant 1899, 374.

war, dessen Druck bei steigender Temperatur nur sehr allmählich steigen konnte, so dass bei etwa 120° erst der Druck erreicht werden konnte, welchen die volle Flasche bei 35° zeigen musste. Beim Schliessen des Ventils der zuletzt gefüllten kleinen Flasche soll ein Druck von 85 Atm. am Manometer abgelesen worden sein, das Manometer soll aber nicht richtig gezeigt haben, so dass in der That zu jener Zeit der Druck nur 75 Atm. betragen hätte. Das würde nach der Tabelle für Kohlensäure aber nur einer Temperatur von 35° oder, wenn wir das Manometer als richtig zeigend annehmen, von 45° entsprechen; da Stickoxydul etwas geringeren Druck zeigt, so würden die entsprechenden Temperaturen etwa 40 bez. 60° betragen. Eine Zersetzung des reinen Stickoxyduls tritt aber nach Versuchen von Dr. M. Altschul selbst bei 100° nicht ein. Die Explosion ist also nicht nur auf zu hohes Erhitzen der Flasche zurückzuführen, sondern es muss noch ein anderes Moment hinzutreten sein.

Es ist nun erörtert worden, dass die Flasche einen Materialfehler gehabt habe. Da die Flasche während des Transportes, wie vorher erwähnt wurde, einen höheren Druck als den kurz vor der Explosion herrschenden ausgehalten hatte, so wäre beim Vorhandensein eines Materialfehlers nur denkbar, dass die Flasche durch etwaige bei der einseitigen Erwärmung eingetretene Materialspannung gerade an jener fehlerhaften Stelle aufgerissen sei. Bei den geringen in Frage kommenden Temperaturdifferenzen ist die Möglichkeit der Materialspannung sehr unwahrscheinlich. Wäre durch solche Spannung die Flasche an der schadhaften Stelle aufgerissen, so würde sie sich entweder Maulförmig geöffnet haben, oder sie wäre aufgerissen und platt gedrückt worden sein; Stücke hätten aus der Flasche aber nur herausgerissen werden können, wenn das Material der Flasche sehr spröde gewesen wäre. Die verschiedentlich eingerissenen und verbogenen Bruchstücke der Flasche zeigen aber, dass ein weiches Material vorlag. Ich hatte Anfangs erwähnt, dass die Bruchflächen im Allgemeinen glänzend weiss erschienen und nur eine kleine quer gerissene Fläche am unteren Flaschenboden dunkel gefärbt erschien. An dieser Stelle befand sich eine auf der Photographie deutlich sichtbare, scharf ausgezackte Stelle, mit Hülfe deren es möglich wurde, den davon abgerissenen Lappen anzupassen. Dabei zeigte sich, dass der scheinbar rostigen Fläche des Hauptstückes eine fast ganz blanke Stelle des Lappens entsprach, dass dieser Lappen aber

an einer anderen Stelle, die im Hauptstück blank war, eine etwas gebräunte, scheinbar rostige Stelle zeigte. Daraus geht hervor, dass die Bräunung einzelner Flächen offenbar nach der Explosion durch äussere Einflüsse stattgefunden hat.

Aus den bisherigen Überlegungen geht hervor, dass die Explosion der Flasche nicht durch die Arbeitsweise bedingt worden ist, es ist auch bewiesen, dass der Druck, welcher in der Abgabeflasche durch die Spannung der Dämpfe des Stickoxyduls herrschten musste, die Flasche nicht zertrümmert haben konnte; auch der Materialfehler der Flasche ist sehr unwahrscheinlich gemacht worden. Es bleibt also nur die Möglichkeit einer chemischen Explosion, bei welcher die am Schlusse der Umfüllarbeit am höchsten gestiegene Temperatur eine Rolle gespielt haben muss. Da Stickoxydul eine endotherme Verbindung ist, so ist es verständlich, dass sich dasselbe unter Wärmeentwicklung und Volumvergrösserung in seine Bestandtheile zersetzen kann. Da anderseits durch die directen Versuche festgestellt worden ist, dass reines Stickoxydul sich selbst bei einer Erhitzung auf 100° nicht zersetzt, diese Temperatur aber am Explosionstage kaum an einer Stelle der Flasche erreicht sein dürfte, so bleibt nur die Möglichkeit, dass durch Verunreinigungen des Stickoxyduls, welche, an der Flaschenwand sitzend, über ihre Zersetzungstemperatur erhitzt wurden, ein plötzlicher Zerfall des Stickoxyduls, damit eine momentane Wärmeentwicklung und Vervielfachung des ursprünglichen Druckes und schliesslich die Explosion und Zertrümmerung der Flasche herbeigeführt worden ist. Es wäre natürlich von grösster Wichtigkeit gewesen, einen näheren Anhalt über die Art der Verunreinigung zu erhalten. Leider hat sich darüber nichts Bestimmtes ermitteln lassen. In Stickoxydulflaschen ist häufig Glycerin, von der Schmierung der Compressoren herrührend, enthalten. Es ist also nicht undenkbar, dass gelegentlich auch Nitroglycerin in die Flaschen käme; dessen Zersetzungstemperatur liegt aber höher, als hier in Frage kommen kann. Durch Reibung beim Schliessen des Ventils könnte dieselbe eingetreten sein. Dann aber könnte man sich nicht erklären, warum sich die Explosion so weit ab vom Ventil äusserte, ohne dieses zu verletzen. Wenn wir so zwar über die Natur des Erregers der Explosion im Unklaren sind, so wissen wir aus Versuchen von Pictet allgemein, dass ein Zerfall des Stickoxyduls bei Gegenwart eines Sauerstoff aufnehmenden Körpers eintreten kann, und ferner, dass die Explosionswelle sich mit der Geschwindigkeit

der Gase ausdehnt, die durch das Dynamit erzeugt werden.

Ich fasse meine Ansicht über die Explosionsursache noch einmal kurz zusammen.

Durch die Beobachtung des Gasdrucks in Behältern, welche mit verschiedenen Mengen Kohlensäure gefüllt waren, ist festgestellt, dass die explodierte Flasche zweifellos während des Transportes einem höheren Druck ausgesetzt war, als der normal zu erreichende Arbeitsdruck bei dem Umfüllapparat betragen konnte. Es ist festgestellt, dass, solange Flüssigkeit in der Abgabeflasche vorhanden war, ein zu grosser Arbeitsdruck möglicherweise sogar Verstopfungen hätte hervorrufen müssen und dass er vermutlich schon deswegen vermieden wurde. Selbst wenn aber die Temperatur der Flasche kurz vor der Explosion auf die kaum discutirbare Höhe von 100° gestiegen wäre, so hätte der Druck, weil in der Flasche selbst bei 30° nicht mehr vollständig gesättigtes Gas vorhanden war, nicht über 100 Atm. steigen können. Diesen Druck aber hatte die Flasche wieder während des Transportes im Sommer ausgehalten. Ich schliesse daraus, dass die Flasche durch etwa allmählich zu hoch gestiegenen Druck allein nicht geplatzt sein kann, ganz gleich, ob sie einen Materialfehler hatte oder nicht.

Ich kann auch nicht glauben, dass die Flasche zerrissen ist durch Spannungen innerhalb des Materials. Auch dafür halte ich die zur Zeit der Explosion nur durch Erwärmung von aussen noch erreichbare Druckgrenze von 100 Atm. für zu niedrig und nehme an, dass in diesem Falle ein Bersten, nicht die Zerstückelung des Flaschenmantels eingetreten sein würde. Die in der Flasche zur Zeit der Explosion vorhandenen 4,4 kg = 2,2 cbm würden dem ca. 500 cbm fassenden Maschinenraum zwar rascher zugeführt worden sein, als die gleichfalls ausgestromten 3,6 cbm Wasserstoff, sie würden sich aber doch verhältnismässig harmlos erwiesen und nicht das Bild der Zerstörung gezeitigt haben, welches die Unglücksstelle bot. Dieses erklärt sich meiner Meinung nach nur durch eine Gaseexplosion. Die Zertrümmerung der Flasche, das Zerreissen und Zerbiegen der losgetrennten Stücke, das Durcheinanderwerfen einer Flaschenbatterie, die Tötung des Arbeiters, dessen Kopf abgerissen und an die Wand geschleudert wird, während die Zunge getrennt davon aufgefunden wird — alle diese Punkte im Verein mit der Beobachtung, dass die Fensterscheiben nach innen gedrückt wurden, drängen geradezu zu der Annahme, dass eine plötzliche Explosion, veranlasst durch den unter Wärmeabgabe möglichen

Zerfall des Stickoxyduls mit der Heftigkeit und Plötzlichkeit der Dynamitexplosionen eingetreten sei. Eine so schnell sich fortbewegende Explosionswelle kann den weitab stehenden Arbeiter erfassen und tödten, während sie den an der Explosionsstelle arbeitenden Meister nur zur Seite drückt. Diese Welle muss aber auch hinter sich ein Vacuum erzeugen, so dass der äussere Luftdruck die Fenster in den Raum hineindrückt.

Weshalb ist die Explosion nicht früher eingetreten? Weil die Temperatur, die zu ihrer Einleitung nötig war, erst am Ende der Umfüllarbeit erreicht worden ist. Ich habe berechnet, dass man unter Zugrundelegung der Angaben des Meisters annehmen muss, die Innentemperatur der explodirten Flasche habe nach Beendigung der Füllung der 14. kleinen Flasche 40° , oder, wenn sein Manometer richtig zeigte, 60° betragen. Er hat beide Ventile geschlossen und war beschäftigt, die kleine Flasche wegzunehmen, als die Explosion eintrat. Entweder hat nun die der äusseren Flaschenwand zugeführte Wärme erst während dieser Manipulation den Explosionserreger, welcher in der Flasche vorhanden sein musste, auf die Zersetzungstemperatur erwärmt, oder aber die beiseite gelegte, nicht ausgelöschte Flamme hat weiter den Mantel erwärmt. Welche Temperatur zur Einleitung der Explosion nötig war, wissen wir nicht, da wir den Explosionserreger nicht kennen, wohl aber können wir sagen, dass eine Temperatur von 40° sicher dafür nicht genügt habe.

Um die Wiederholung solcher Explosion zu vermeiden, ist von der Gewerbeinspektion nach dem Jahresbericht der preussischen Regierungs- und Gewerberäthe und Bergbehörden für das Jahr 1900³⁾ namentlich angeordnet worden, dass die Umfüllung der Flaschen im Freien zu geschehen habe, dass das Empfangsgefäß von der Abgabeflasche durch eine starke gemauerte Trennungs- und Schutzwand geschieden werde und die Erwärmung der zu entleerenden Flasche soweit als nötig durch ein Wasserbad geschehen müsse.

Diese Anordnung scheint mir in ihrem ersten Theil zu weit, im zweiten nicht weit genug zu gehen. Ist die Explosion so eingetreten, wie ich es geschildert habe, so würde die Ausführung der Umfüllarbeit im Freien wenig an den etwaigen Folgen geändert haben; die Trennung der Abgabe- von der Empfangsflasche aber erschwert die Aufsicht, ja sie kann geradezu dahin führen, die Abgabeflasche in dem sicheren Gefühl

³⁾ Chem.-Ztg. 1901, 745.

der schützenden starken Trennungswand zu überhitzen und diese Überhitzung muss vor Allem vermieden werden. Deshalb halte ich es nach der eingetretenen Explosion für gerechtfertigt, beim Umfüllen von Stickoxydul die Benutzung der freien Flamme zur Erhitzung zu verbieten; ich meine aber, man sollte noch weiter gehen und verlangen, dass die Abgabeflasche nicht über 40° erwärmt werde und ferner, dass diese Temperatur nicht durch den in der Flasche herrschenden Druck, sondern durch die Temperatur des Wasserbades, oder des über die Flasche rieselnden warmen Wassers gewährleistet werde. Durch eine solche Anordnung ist noch ein anderer, bisher nicht zur Sprache gebrachter Grund für Explosionen eliminiert. Es ist nämlich sehr leicht möglich, dass die enge Ventilöffnung der auf den Kopf gestellten Abgabeflasche sich durch Ablösen eines Hammerschlagsplitters von der inneren Wand der Flasche oder durch Schmutztheile verstopft. Das ausserhalb der Flasche angebrachte Manometer zeigt dann keine Drucksteigerung an, trotzdem sich der Druck voller Flaschen, wie Anfangs gezeigt, durch fortgesetzte Erwärmung stark erhöhen kann. Ist für Stickoxydul die Grenze der Erwärmung bei 40° festgelegt, so wird im ungünstigsten Falle der Druck auf 150 Atm. steigen, während die Flaschen auf 250 Atm. geprüft sind.

Beim Umfüllen anderer verflüssigter Gase, bei denen man mit der freien Flamme erwärmen darf, sollte entweder ein Sicherheitsventil im Innern der Flasche unabhängig von der Zapfenöffnung des Ventils angebracht sein, oder wenigstens sollte an diese Öffnung ein Rohr mit seitlicher Öffnung angelötet sein, so dass etwa von den Seitenwandungen herabfallende feste Körper sich ablagern können, ohne die Ausflussöffnung zu verstopfen.

Ueber die beim Abfiltriren von Schwefelzink entstehenden Trübungen.

Von Dr. Otto Mühlhäuser.

Bekanntlich kann Zink aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgeschieden werden, wenn man zunächst jeden Überschuss an freier Salzsäure mit Ammoniak neutralisiert und ausserdem dafür sorgt, dass die bei der Fällung entstehende Salzsäure sofort nach ihrem Entstehen mit Ammoniak abgestumpft wird.

Man kann diese während dem Einleiten von H_2S auszuführende Neutralisation umgehen, wenn man die salzsaurer Zinklösung mit einem Überschuss von Ammoniak versetzt

und mit Essigsäure ansäuerst, in welch letzterer ZnS unlöslich ist.¹⁾

Ich verfahre bei Zinkbestimmungen derart, dass ich die salzsaurer Lösung in der Kälte zunächst mit Ammoniak neutralisiere, dann mit überschüssigem Ammoniak versetze, mit Essigsäure sauer mache und in die auf ca. 90° erwärmte Flüssigkeit in raschem Tempo und unter Umschwenken der Flasche ca. 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff einleite. Man erhält dann einen Niederschlag, der beim Abfiltriren regelmässig trüb durchs Filter zu gehen scheint. Weder heisses noch kaltes Abfiltriren, noch längeres Stehenlassen des Niederschlags vor der Filtration lassen eine klare Flüssigkeit erhalten. Auch nützt die Anwendung eines doppelten Filters ebenso wenig, wie ein mehrfaches Filtriren. Stets erhält man ein trübes Filtrat oder ein solches, das zwar Anfangs klar erscheint, aber sich nach kurzer Zeit trübt. Dieses Verhalten kann den Glauben erwecken, es gehe Schwefelzink durchs Filter. Es schien mir daher angezeigt, zu ermitteln, ob die Trübung durch Schwefelzink oder — was auch möglich sein konnte — durch Schwefel²⁾ verursacht wurde. Um die Frage zum Entscheid zu bringen, konnte man entweder die Zusammensetzung der die Trübung verursachenden Substanz ermitteln oder aber, von einer bestimmten Menge Zink ausgehend, dieses auf die oben beschriebene Weise in Schwefelzink überführen, filtrieren und sehen, ob der auf dem Filter gesammelte Niederschlag ganz oder theilweise der angewandten Menge Metall entspricht. Ich habe letztere Methode gewählt.

Zur Ausführung der Versuche wurde eine salzsaurer Lösung — 7,5 g Zink im Liter enthaltend — dargestellt und mit Ammoniak genau neutralisiert. Auf diese Zinklösung wurde eine Lösung von Ferrocyanalkalium aufs Genaueste eingestellt, so dass 10 ccm der letzteren 10 ccm der ersten entsprachen, also 10 ccm Ferrocyanalkaliumlösung 75 mg Zink auszufällen im Stande waren. Die Versuche selbst wurden wie folgt ausgeführt: Ich lies je 10 ccm der Zinklösung = 75 mg

¹⁾ Das ZnS fällt nicht aus, wenn die Dissoziation des H_2S zu dessen Ungunsten durch die starke Salzsäure (Acidität = 100) in hohem Maasse beeinflusst wird. Es fällt aber leicht aus der essigsaurer Lösung aus, zumal wenn die an und für sich schon geringe Wasserstoff-Ionen-Menge der Essigsäure (Acidität = 0,4) durch Zusatz von Ammonium-Aacetat noch weiter verringert und die Zahl der S^- -Ionen noch mehr erhöht wird.

²⁾ Gemäss $2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$ bzw. $H_2S + O_2 = SO_2 + H_2$
 $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2$
 $H_2 + O_2 = H_2O_2$
 $2H_2O_2 + 2H_2S = 4H_2O + S_2$.