

## Über die Explosionen in Zschornewitz und Bodio<sup>1)</sup>.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 12./2. 1922.)

In dieser Zeit, in der die schwere Explosion von Ammonsulfat-salpeter in Oppau alle Gemüter gefangen hält und die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Möglichkeit lenkt, daß noch manche bisher für harmlos gehaltene Substanzen sich unter Umständen als explosiv erweisen könnten, mag es angezeigt erscheinen, über zwei Explosionen zu berichten, von denen die Öffentlichkeit bisher nur wenig Kenntnis genommen hat, obwohl sie gerade dem Chemiker besonderes Interesse bieten. Die erste fand in der Kriegszeit, am 18. Juni 1917, in der Salpetersäurefabrik zu Zschornewitz bei Bitterfeld statt, die andere aus ähnlicher, aber nicht vollkommen gleicher Ursache am 21. Juli 1921 zu Bodio, Kanton Tessin (Schweiz). In beiden Fällen war es ein Gemisch von flüssigem Stickstoffdioxid,  $\text{NO}_2$  oder Tetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , mit einer brennbaren organischen Flüssigkeit, in Zschornewitz Toluol, in Bodio Benzin, das zur Explosion kam und gewaltige Verheerungen anrichtete.

Es ist allgemein bekannt, daß die Herstellung von Salpetersäure aus Luft durch Verbrennung des Luftstickstoffes im Flammenbogen den Wettbewerb mit der Verbrennung des Ammoniaks nur dann aushalten kann, wenn ganz besonders billige Kraft wie in Norwegen zur Verfügung steht. Während die Verbrennung des Ammoniaks fast quantitativ vor sich geht, und die Salpetersäure-Ausbeuten wohl 90% der Theorie überschreiten, gibt das Flammenbogenverfahren höchstens eine Luft mit 1—2% Gehalt an Stickoxyd; und dieser Nachteil ist so groß, daß er — bei hohen Strompreisen — den Vorteil, daß Luft nichts kostet, während Ammoniak teuer bezahlt werden muß, wettmacht. Unter dem Druck des Krieges suchte man aber die Nachteile des Flammenbogenverfahrens etwas zu beheben, indem man

1. an Stelle von gewöhnlicher Luft eine solche dem Flammenbogen aussetzte, die auf einen Sauerstoffgehalt von rund 50% gebracht war, wobei man bis auf 3% Stickoxyd kam;
2. das sich aus diesem Stickoxyd nach kurzer Zeit bildende Dioxid  $\text{NO}_2$  durch sehr starke Abkühlung in fester Form abschied;
3. dieses Dioxid nach Abscheiden mit Wasser und Sauerstoff (statt sonst mit Luft) zur Reaktion brachte, wobei man sofort viel stärkere Salpetersäure erhielt, als nach dem üblichen Verfahren.

Nach vorbereitenden Versuchen in Rheinfelden wurden im Jahre 1916 drei Fabriken auf dieser Grundlage errichtet, in Zschornewitz, wo man die mitteldeutschen Braunkohlen als Kraftquelle benutzte, in Rhina bei Klein-Laufenburg in Baden, wo die Kraft dem Rheinstrom entnommen wurde und in Bodio (Schweiz), wo man sich auf das Gefälle des Tessin stützte. In diesen drei Werken, die im wesentlichen gleich ausgestattet waren, herrschte sowohl auf der Flammenbogen-seite, wie auch auf der Salpetersäureseite ein vollkommener Kreislauf. Luft, die durch Sauerstoffzusatz auf 50% angereichert war, wurde tangential einem stehenden Zylinder oben zugeführt, in dem zwischen drei Eisenelektroden der Drehstrom-Flammenbogen übersprang. Sie begab sich in steter Rotation abwärts durch den Flammenbogen hindurch zum Zylinderboden, belud sich dabei mit Stickoxyd, trat unten in der Mitte aus und wurde nun zunächst zur Ausnutzung der ihr innewohnenden großen Wärmemengen den Heizrohren eines Dampfkessels zugeführt. Der erzeugte Dampf diente in einem Turbogenerator zur Herstellung von Drehstrom, der wieder in die Leitung zurückgeschickt wurde. Die Temperatur der Gase fiel so auf etwa 400°. Sie wurden dann weiter zuerst mit Luft und schließlich durch äußere Wasserkühlung auf gewöhnliche Temperatur gebracht und traten sodann in den Kernpunkt, aber leider zugleich schwächsten Teil der ganzen Anlage, in den Dioxidkühler.

Diese Apparate waren große Röhrenkühler von etwa 400 qm Kühlfläche und 6—7 Metern Rohrlänge. Die Röhren waren stehend angeordnet; oben und unten in eine schmiedeeiserne Wand eingewalzt, so daß sich an den Enden je eine Kammer für Zu- und Abfluß der Kühlflüssigkeit befand. Dieses Kühlmittel war Toluol, das durch Äthankühlmaschinen auf  $-70^\circ$  gebracht war. Die Beschaffung des Äthans für diese Maschinen, bei denen wegen der abnorm niedrigen Temperatur, die erreicht werden mußte, die üblichen Kälte-träger Ammoniak, Kohlensäure oder Schwefeldioxid nicht gebraucht werden konnten, war ein chemisches Problem für sich. Es wurde schließlich so gelöst, daß man aus Äthylalkohol nach der Methode von Ipatiew — Leiten der Dämpfe über hocherhitzte Tonerde — Äthylen herstellte und dieses katalytisch hydrierte.

Das nitrose Gas strömte in den Mittelteil des Kühlers, also um die Kühlröhren, setzte auf den Röhren seinen Stickstoffdioxidgehalt als weißen Schnee ab, verließ dann den Kühler, wurde mit Sauerstoff und Luft wieder angereichert und trat dann erneut in den Flammenbogen.

War im Kühler eine so große Menge festes Dioxid angesammelt, daß seine Kühlwirkung nicht mehr ausreichte (etwa 5000 kg), so wurde der Strom nitrosen Gases abgestellt und einem anderen Kühler zugeführt. Auch der Strom kalten Toluols wurde unterbrochen, und man leitete nun lauwarmes Toluol durch die Kühlröhren. Infolgedessen schmolz der Dioxidschnee zu flüssigem Dioxid zusammen, sammelte sich in der Mittelkammer des Kühlers unten an und wurde dort flüssig, aber immer noch mit einer Temperatur unter  $0^\circ$  abgelassen.

Dieses Stickstoffdioxid wurde nun der Salpetersäurefabrik zugeführt. Entweder, man ließ es direkt flüssig in die Rieseltürme tropfen zusammen mit Wasser, während von unten Sauerstoff entgegenströmte (Zschornewitz Rhina) oder man brachte es in einem Destilliergefäß von 100—200 l Inhalt, das mit lauwarmem Wasser geheizt wurde, zum Verdampfen und führte das reine Stickstoffdioxidgas den Rieseltürmen zu (Bodio). Letztere Arbeitsweise hat den Vorteil, daß Spuren von Eisen, die von den Elektroden her in das Dioxid gelangen, nicht in die Salpetersäure geraten können. Da kein Stickstoffgas in das System hineinkommt und der Sauerstoff vollkommen absorbiert wird, hatte man auch keine Abgase, konnte also in einer geschlossenen Apparatur arbeiten und bekam so höhere Ausbeuten als bei dem üblichen Luftoxydationsverfahren, wo die Abgase stets etwas Nitrose mit sich führen. Außerdem aber fiel die Salpetersäure weit stärker aus.

Man sieht, es handelt sich hier um ein theoretisch fein ausgeklügeltes und technisch tadellos durchgeführtes Verfahren; die Maschinenhäuser mit ihren Einrichtungen zur Erzeugung von Sauerstoff aus flüssiger Luft, mit ihren Ammoniak- und Äthankühlmaschinen waren Wunderwerke. Die neben ihnen liegenden Kühlräume, in denen die Aufgabe gestellt war, Gefäße mit einem auf  $-70^\circ$  abgekühlten Inhalt vor Wärmestrahlung zu schützen und die nötigen Schieber und Ventile trotz des starken Eisansatzes stets gangbar zu erhalten, waren wohl gelungen. Und trotzdem hat sich schließlich herausgestellt, daß die ganze Einrichtung an einer einzigen Wunde krankte, deren man nicht Herr werden konnte.

Dieser Wunde Punkt war die Beschaffenheit der Kühlerwände und namentlich der Kühlröhren. Während diese Röhren in Bodio sehr lange hielten, kamen in Rhina manchmal und in Zschornewitz noch häufiger Anfressungen dieser Röhren vor, die sich bis zur Entstehung von Löchern steigerten. Feuchtigkeitsgehalt der nitrosen Gase kann kaum die Schuld tragen: denn erstens wurde das Sauerstoff-Stickstoffgemisch nur absolut trocken zum Verbrennen gebracht, ferner aber hätte eine allenfalls übersehene Feuchtigkeitsspur in dem Kühler bei  $-70^\circ$  unfehlbar zu unschädlichem Eis erstarren müssen. Ich glaube eher, daß das Rohrmaterial unter dem Einfluß von Fabrikationsstörungen, wie sie der Krieg mit sich brachte, nicht zweifellos homogen war, und daß sich in dem Schmiedeeisen hier und da eingesprenkelt Teilchen von Gußeisencharakter befanden. Vom Gußeisen ist ja bekannt, daß es gegenüber konzentrierter Salpetersäure und wohl auch gegen Stickstoffdioxid sehr empfindlich ist, daß es diese Körper in sich aufnimmt und dann nach einiger Zeit so spröde wird, daß es oft freiwillig zerspringt. Hatte nun ein Kühlrohr ein Loch bekommen, so tat das der Wirksamkeit des Kühlers zunächst keinen Eintrag. Das Loch bedeckte sich mit Dioxidschnee, und die Zirkulation des kalten Toluols ging anstandslos weiter. Kam man aber nachher in die Auftauperiode, so schmolz der Dioxidschnee fort, das Loch lag frei und es trat dann eine mehr oder minder große Menge Toluol zum flüssigen Dioxid. Beim Ablassen aus dem Apparat zeigte sich dann das flüssige Dioxid toluolhaltig; in der Regel war zu Anfang des Ablassens noch wenig darin, es wurde aber mehr mit dem Fortschreiten des Ablassens, und die Menge steigerte sich gegen Schluß manchmal bis zu 25%.

Aber nicht nur an den Kühlröhren, sondern auch am Blechmaterial der Kühlerwände zeigten sich mehrfach Undichtigkeiten. Es trat hier und da flüssiges Dioxid nach außen, beschmutzte das Isoliermaterial und setzte es sogar zu Anfang, wo die Isolierung aus Kork bestand, in Brand. Daher wurde später nur noch Kieselgur als Kälteschutz verwandt. Auch Toluol trat manchmal an undichten Stellen der Endkammer zutage, und es bedurfte steter und besonders großer Aufmerksamkeit, um gerade diesen Teil der Anlage in betriebsfähigem Zustande zu erhalten. Denn beim Zusammentreffen beider Undichtigkeiten war der Fall nicht undenkbar, daß herausfließendes Dioxid irgendeine in der Nähe befindliche brennbare Substanz, etwa Putzwolle in Brand setzte und der Brand sich dann auf das Toluol übertrug.

Am 18. Juni 1917 scheint aber ein solches Zusammentreffen ungünstiger Umstände doch stattgefunden zu haben. An diesem Tage waren Störungen in der Fabrikation gewesen, so daß erst abends um 6 Uhr der regelmäßige Betrieb aufgenommen wurde. Bis gegen 9 Uhr abends arbeitete die Anlage normal, dann entstand in dem Kühlerhause ein Brand; man sah aus dem Raum eine helle Säule aufsteigen und hörte ein pfeifendes Geräusch, sah auch schon, daß Bruchstücke des Daches hochgeschleudert wurden. Ungefähr eine Minute später erfolgte eine heftige Detonation, die den ganzen Kühler-raum mitsamt der anstoßenden Maschinenhalle zerstörte. Nach kurzer

<sup>1)</sup> Vorgetragen im Oberrheinischen Bezirksverein zu Heidelberg am 19. 11. 21.

Zeit traten noch einige aber weniger heftige Explosionen ein, die den Rest der Fabrik in Schutt legten.

Über die Entstehungsursache des Brandes war Bestimmtes nicht zu ermitteln, da sämtliche in den Räumen beschäftigten Personen umgekommen sind. Festgestellt wurde nur, daß zur Unfallszeit ein mit etwa 6000 kg flüssigem Dioxyd gefülltes Sammelgefäß in einer Grube vor den Kühlern lag und daß gerade an dieser Stelle nachher ein gewaltiger Sprengtrichter sich vorfand. Will, der wenige Tage später den Hergang untersuchte, stellte vor allen Dingen fest, daß flüssiges Dioxyd mit Toluol ein sprengkräftiges Gemisch ergibt, das bei 5% Toluolgehalt nur schwache Wirkung hat, aber bei 18% Toluol im Trauzl Ausbauchungen verursacht, wie sie starken Nitroglycerinsprengstoffen zukommen. Dioxyd selbst, auch im Gemisch mit Elektrodengas, konnte auch durch die stärkste Sprengkapsel nicht zur Explosion gebracht werden. Er wies darauf hin, daß einige Tage vor dem Unglück an einem der Kühler Ausbesserungen vorgenommen waren und machte sich daher über den Verlauf der Katastrophe folgendes Bild:

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei diesen Ausbesserungen Materialien verwandt wurden, die sich mit Stickstoffdioxyd entzünden wie ölige Putzlappen oder ölige Schmieren, und daß solche in dem Kühler verblieben sein mögen. Sie gerieten nach Wiederaufnahme des Betriebes in Brand. Der Brand verursachte ein Bersten der Eisenblechwände des Kühlers und nun ergossen sich brennendes Toluol und Dioxyd in die Grube, in der das genannte mit Dioxyd gefüllte Sammelgefäß stand. Hier nahm die Intensität der Verbrennung bis zur Explosion zu; bei dieser Explosion wurden die Kühlmaschinen zerstört, wodurch Äthan freigemacht wurde, das dann in Mischung mit Luft zu weiteren Gasexplosionen führte. Hiernach wurde also der Hauptschaden angerichtet durch Explosion eines Gemisches von Dioxyd mit Toluol, und die Initialzündung erfolgte durch einen Brand.

Die Feuerversicherungsgesellschaften, die hier in Betracht kamen, waren nach dem Verträge haftbar für allen Schaden, welcher durch Brand oder durch Explosionen von Leuchtgas aller Art, auch wenn es zu anderen als zu Beleuchtungszwecken dient, entsteht. In Erweiterung dieser Bestimmungen war vereinbart, daß die Versicherung sich auch auf Explosionsschäden anderer Art mit Ausschluß derjenigen durch Sprengstoffe erstreckte. Die Gesellschaften fanden einen chemischen Gutachter, der die Theorie aufstellte, in den Kühlern sei im Laufe der Zeit auf Grund von Salpetersäurebildung infolge von Feuchtigkeitsgehalt der Gase und wegen Zutritts von Toluol zum Dioxyd infolge undichter Röhren eine ansehnliche Menge von Nitrotoluolen entstanden, bis zum Trinitrotoluol hinauf. Von diesen seien die niedriger schmelzenden Mono- und Dinitrotoluole, im Maße wie sie entstanden, mit dem flüssigen Dioxyd abgelaufen, aber das hochschmelzende Trinitrotoluol — ein bekannter Sprengstoff — sei stets im Kühler verblieben und habe sich dort allmählich angereichert. Bei dem Brande sei dann dieses Trinitrotoluol zur Explosion gelangt und habe die Katastrophe verursacht. Es wurde also behauptet, es läge eine Sprengstoffexplosion vor, für die eine Haftung der Versicherung ausgeschlossen sei.

Ich wurde von der Fabrikleitung um ein weiteres Gutachten ersucht und konnte nach genauer Prüfung aller Verhältnisse den Darlegungen Will's nur zustimmen. Ich konnte zeigen, daß Trinitrotoluol in flüssigem Stickstoffdioxyd außerordentlich leicht und schnell löslich ist, ungefähr so, wie Zucker in Wasser, und daß daher schon aus diesem Grunde eine Anhäufung von Trinitrotoluol in den Kühlern ausgeschlossen war. Von den vielen sonstigen Gründen, aus denen eine Bildung dieses Sprengstoffes unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen unmöglich erschien, kann daher hier ganz abgesehen werden. Zweifellos ist also die erste schwere Explosion, welche den gewaltigen Sprengtrichter aufgeworfen hat, nicht dem Sprengstoff Trinitrotoluol, sondern dem sprengkräftigen Gemisch Toluol-Stickstoffdioxyd zuzuschreiben. Dieses Gemisch kann man aber nicht als Sprengstoff bezeichnen; es zählt nicht zu den Körpern, deren Explosion im Versicherungsvertrag als die Haftung der Gesellschaften aufhebend erwähnt ist. Diese Haftung war daher als gegeben anzusehen.

Es ist freilich nicht zu leugnen, daß man über die Auslegung des Begriffes „Sprengstoff“ verschiedener Ansicht sein kann. Das deutsche Sprengstoffgesetz gibt eine solche Definition leider nicht. Aber dieser Mangel ist ersetzt worden durch eine Reichsgerichtsentscheidung<sup>2)</sup> vom 28. März 1898, die besagt, unter Sprengstoff sei ein Stoff zu verstehen, der bei seiner Entzündung eine gewaltsame Ausdehnung von Flüssigkeiten oder Gasen hervorruft und sich mit Rücksicht auf diese Eigenschaft zur Verwendung als Sprengmittel eignet. Es kann kein Zweifel daran sein, daß sich ein Gemisch von Toluol und Stickstoffdioxyd nicht als Sprengmittel eignet; es ist leicht veränderlich, indem das Dioxyd bald aus ihm abdunstet, es ist also nicht unverändert haltbar und nicht transportfähig; es ist also kein Sprengstoff. Dem Gewicht dieser Gründe konnten sich daher auch die Versicherungsgesellschaften nicht verschließen und sie übernahmen den Ersatz des Schadens.

Nach den trüben Erfahrungen, die man in Zschornewitz mit dem Toluol als Kälteüberträger gemacht hatte, wurde natürlich eifrig nach anderen Flüssigkeiten gesucht, die sich, ohne fest oder dickflüssig zu werden, genügend tief abkühlen ließen und die nicht brennbar waren. Es fand sich aber keine. Trotzdem ging man in Rhina und in Bodio

zum Ersatz des Toluols durch Benzin über, weil ersteres während des Krieges nicht mehr zu beschaffen war. In bezug auf Feuergefährlichkeit war natürlich durch diesen Wechsel nichts gebessert; immerhin aber war bei der größeren chemischen Indifferenz der Benzinkohlenwasserstoffe verglichen mit Toluol zu erwarten, daß selbst ein infolge von Kühlerundichtigkeiten etwa entstandenes Gemisch von Benzin und Stickstoffdioxyd (das natürlich durch eine Sprengkapsel ebenso sicher explodiert, wie ein Gemisch von Toluol mit Dioxyd) sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert halten und sich nicht durch innere Oxydation gefahrdrohend erwärmen würde. Inzwischen war nämlich am 21. August 1917 in Rhina ein Ereignis eingetreten, das in dieser Hinsicht zu denken gab. Dort war wieder auf die bekannte Weise ein Gemisch von Toluol mit Dioxyd entstanden: man hatte dies Gemisch von einem dicht unter dem Gebäudedach stehenden Hochreservoir aus in die Salpetersäuretürme laufen lassen und konnte damit einige Tage anstandslos arbeiten. Am Abend des genannten ungewöhnlich warmen Tages, etwa um 6 Uhr, bemerkte man aber, daß die Entlüftungsleitung dieses Hochreservoirs große Mengen roter Dämpfe entließ. Diese Entgasung wurde allmählich stärker und abends 11 Uhr erfolgte eine nicht besonders starke Detonation, bei der der Deckel dieses Reservoirs durch das Dach nach außen flog, während das Gefäß selbst herabfiel. Als sich die roten Dämpfe verzogen hatten, und man sich den Schaden besah, stellte sich heraus, daß er recht geringfügig war; außer einigen durch den Fall des Gefäßes verbogenen Trägern und zerbrochenen Dachziegeln war kaum etwas beschädigt. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß hier keine Explosion wie in Zschornewitz stattgefunden hat, sondern nur eine allmähliche innere Erwärmung des Reaktionsgemisches, infolge derer immer mehr und mehr Stickstoffdioxyd in Gasform überging. Schließlich reichte das schwache Entlüftungsrohr für diese Gasmengen nicht mehr aus; es entstand Überdruck im Hochreservoir, der schließlich so groß wurde, daß er den nur mit wenigen schwachen Schrauben gehaltenen Gefäßdeckel abriß und fortschleuderte. Die Erschütterung dabei lockerte auch das Gefäß selbst in seinem Lager, wahrscheinlich erfolgte auch das Abreißen des Deckels nicht auf dem ganzen Umfang gleichmäßig, sondern fing an einer Seite an und so kam ein seitlicher Druck hinzu, der das Gefäß hinabwarf. Ob nicht, wenn der Deckel nicht weggefliegen wäre, schließlich eine wirkliche Explosion von Sprengstoffcharakter, die das ganze Anwesen zertrümmert hätte, erfolgt wäre, bleibe dahingestellt. Sicher ist, daß eine solche hier nicht statt hatte, sicher aber auch, daß der Vorfall zeigte, daß — wenigstens an heißen Tagen — in Gemischen von Toluol und Stickstoffdioxyd die Bestandteile chemisch aufeinander einwirken und dabei gefährlich hohe Temperaturen annehmen können.

Solche Reaktionen waren für Gemische von Benzin mit Dioxyd nicht zu erwarten, und in Bodio wurde, als nach jahrelangem ungestörten Betrieb wieder einmal Mitte Juli 1921 ein Kühlerrohr undicht wurde, und infolgedessen ein Gemisch von etwa 4500 kg Stickstoffdioxyd und 1500 kg Benzin aus dem Kühler in das Sammelgefäß abfiel, dieses nicht unschädlich gemacht, sondern es wurde versucht, es aufzuarbeiten. Das Unschädlichmachen wäre damals auch beinahe unmöglich gewesen, denn man hätte dies Gemisch nur so vernichten können, daß man es in sehr große Mengen fließenden Wassers einlaufen ließ. Der Tessin, der am Werk vorüber fließt, hatte aber damals kein Wasser, da seine gesamte Wasserführung von dem oberhalb des Werkes liegenden Werkkanal des Elektrizitätswerkes aufgenommen und erst an viel tieferer Stelle wieder in das Flußbett zurückgegeben wurde.

Man drückte also das Benzin-Dioxydgemisch in einen etwa 50 m entfernt liegenden Vorratsbehälter, drückte von dort wieder einen Teil in ein hochstehendes Zwischengefäß und ließ es von dort den Verdampfern zufließen. Diese Verdampfer bestanden aus kleinen Eisengefäßen, die durch umfließendes lauwarmes Wasser geheizt wurden. Hier entwickelte sich das gasförmige Dioxyd, das in die Salpetersäuretürme geleitet wurde, und hier sollte nach Annahme der Fabrikleitung das Benzin zurückbleiben. Mehrtägige eingehende Laboratoriumsversuche ließen die Erwartung, daß sich auf diese Weise das Gemisch in seine Bestandteile auftrennen und so werde unschädlich machen lassen, berechtigt erscheinen.

In der Tat lief der Betrieb etwa einen Tag anstandslos, und ungefähr zwei Drittel vom Inhalt des Zwischengefäßes waren aufgearbeitet, als man am 21. Juli 1921 beobachtete, daß der Restinhalt dieses Gefäßes sich erwärmte und große Mengen roter Dämpfe entließ. Der leitende Chemiker war im Begriff, einen Wasserschlauch an einen Hydranten in der Nähe zu legen, um das Gefäß von außen durch Bespritzen mit kaltem Wasser zu kühlen. Es kam aber nicht so weit; es trat eine heftige Explosion ein, die das Zwischengefäß zertrümmerte, etwa eine Sekunde später eine zweite, die von dem durch eine Leitung mit dem Zwischengefäß verbundenen Vorratsbehälter ausging. Dabei kamen sämtliche Personen in der Nähe um, Benzinfässer wurden zerstört und es flog brennendes Benzin herum, so daß noch mehrere Gasexplosionen folgten und schließlich ein Brand entfaltete wurde, der alles, was von dem Anwesen noch stand, in Asche legte.

Hier hat zweifellos eine Explosion von Sprengstoffcharakter stattgefunden; wo aber die Initialzündung zu suchen ist, bleibt unklar. Möglicherweise ist es der große Teil aus Eisenoxyd bestehende Elektrodengas, wie er stets im Dioxyd enthalten ist, dem man eine Katalysatorrolle zuschreiben muß. Es ist denkbar, daß dieser Staub eine Reaktion des Dioxys auf Benzin, die sonst nicht oder nur in unmerklicher

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chemie 1912, S. 1091.

Weise stattfindet, einleitet oder so beschleunigt, daß schließlich Explosionstemperatur erreicht wird. Daß es aber eine Reihe von Tagen dauerte, bis eine solche Reaktion zu beobachten war, daß sie sich bei Kleinversuchen überhaupt nicht beobachten ließ, das gehört zu den Rätseln, die uns derartige Ereignisse so oft aufgeben, und deren Lösung der Zukunft vorbehalten bleiben muß.

Jedenfalls war es angebracht, daß nach solchen Erfahrungen auch Rhina seine Abscheidung des Stickstoffdioxids auf dem Abkühlungswege nicht beibehielt. Die Kühler wurden abgeschaltet, und das durch Luftverbrennung entstehende dioxydhaltige Gas wird jetzt direkt in die Salpetersäuretürme geleitet. Natürlich gehen damit eine Menge Vorteile verloren, die mit der Isolierung des Dioxids und der Oxydation der reinen Substanz zu Salpetersäure verbunden waren. Aber die Sorge um die Sicherheit der Anlagen und der darin beschäftigten Personen mußte vorgehen.

So ist ein bemerkenswerter chemischer Prozeß, ein Verfahren, das auf das feinste ausgearbeitet und mit allen Hilfsmitteln der modernen Maschinentechnik in die Praxis übersetzt war, nach jahrelangem Kampfe zum Erliegen gekommen, weil es nicht gelang, eine chemisch harmlose Flüssigkeit zu finden, die bei  $-70^{\circ}$  als Kälteüberträger dienen konnte. Zu Nutz und Frommen der Fachgenossen, die sich vielleicht mit ähnlichen Aufgaben tragen, habe ich die Mißerfolge geschildert, die der Lohn gewesen sind für die dauernde Arbeit derjenigen, die sich in den Dienst dieser Sache gestellt haben. Der Achtung, die man vor dieser Arbeit haben muß, tun sie keinen Eintrag. [A. 39.]

## Über die Bestimmung geringer Zinkmengen im technischen Nickel.

Von Ing. Dr. K. BREISCH und Ing. Dr. K. CHALUPNY.

Mitteilungen aus der metallurgischen Versuchsanstalt der Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp, A.-G., Berndorf, N.-O.

(Eingeg. 15./2. 1922.)

Die zur Trennung des Zinks vom Nickel am häufigsten verwendeten Methoden beruhen auf der Fällung des Zinksulfides in schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Wir haben nun zwecks Bestimmung geringer Mengen Zinks neben viel Nickel fast sämtliche Verfahren durchprobiert und konnten feststellen, daß nur durch mehrmals wiederholte Fällung reines Zinksulfid erhalten werden konnte, da bei nur einmaliger Fällung desselben erhebliche Mengen Schwefelnickel mitfallen und man bei vollständiger Abscheidung des Zinks stets ein völlig geschwärztes Sulfid erhält. Unsere diesbezüglichen Versuche beschäftigten sich hauptsächlich mit der Fällung aus ameisensauren Lösungen, in welcher die Trennung am weitestgehenden durchzuführen ist. Wir erhielten jedoch auch hier schon bei einem Verhältnis  $\text{Zn}:\text{Ni} = 1:5$  völlig geschwärztes Zinksulfid. Interessant ist auch die Beobachtung, daß bei der von Hampe<sup>1)</sup>, v. Berg<sup>2)</sup>, Funk<sup>3)</sup> usw. angegebenen Ameisensäurekonzentration (auf 100 ccm Flüssigkeit 3–4 ccm Ameisensäure, Dichte 1.2) das Zink bei Abwesenheit von Nickel durch Schwefelwasserstoff völlig ausfällbar ist, dagegen bei Gegenwart großer Nickelmengen (Zink:Nickel = 1:100) kein Zinksulfid fällt. Erst auf Zusatz einer gewissen Menge Ammonformiat (etwa 2 g) beginnt das Zinksulfid rasch auszufallen, bleibt auch bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff weiß, doch ist die Fällung nicht vollständig. Gibt man nun noch mehr Ammonformiat zu, so bekommt man Sulfidfällungen, welche rasch grau, bei längerem Stehen vollständig schwarz werden. Dieselbe Wirkung, die das Nickelchlorid auslöst, erreichten wir auch durch Zusatz der äquivalenten Menge Natriumchlorid, jedoch nicht im selben Maße. Ist nun die Aussicht, geringe Zinkmengen von viel Nickel auf diese Weise zu trennen, durch das Verhalten des Salzgemisches nicht sehr groß, so kommt bei der Untersuchung technischen Nickels noch dazu, daß man durch die Neutralisation der überschüssigen, zur Lösung verwendeten Säure Alkali- oder Ammonsalze in unbekannter Menge in Lösung hat, was dann eine Dosierung des nötigen Ammonformiatzusatzes völlig unmöglich macht. Aus diesen Gründen suchten wir nach einer Methode, welche gestattet, das Zink unabhängig von der Größe der vorhandenen Nickelmenge frei von diesem zur Abscheidung zu bringen. Der Versuch, das Zink aus einer cyankalischen Zink-Nickellösung elektrolytisch abzuscheiden, mißlang, da immer auch ein geringer Teil des Nickels, und zwar anscheinend nach der Abscheidung des Zinks an der Kathode ausfällt, was sich auch durch Zusatz von Alkalihydroxyd nicht vermeiden läßt, gleichgültig, bei welcher Temperatur und Spannung man arbeitet. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß dabei der überwiegende Teil des Nickels an der Anode als höheres Nickeloxyd in Form schwarzer Flocken abgeschieden wird. Auch die von Vortmann<sup>4)</sup> angegebene elektrolytische Trennung in alkalischer Tartratlösung entspricht bei diesem Verhältnis Zink:Nickel nicht mehr, es wird immer Nickel mitgefällt.

Die Beständigkeit des Nickelcyankomplexes in Betracht ziehend, versuchten wir nun das Zink in einer cyankalischen Nickel-Zinklösung auszufällen; in Unkenntnis der bereits von Wöhler<sup>5)</sup> und Klaye u.

Deus<sup>6)</sup> ausgeführten Arbeiten kamen wir zum gleichen Resultat, daß nämlich bei Vermeidung eines Cyankaliumüberschusses durch Zugabe von Schwefelkalium nur das Zink quantitativ abgeschieden werden kann und stets unabhängig von der Menge des vorhandenen Nickels frei von diesem ausfällt. Das Vorhandensein von Ammonsalzen ist unbedingt zu vermeiden, da bei Erwärmen und Kochen eine unangenehme Blausäureentwicklung eintritt, und in der Flüssigkeit dunkle Flocken von Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf Cyankali abgeschieden werden, was sich schon bei früheren Arbeiten von uns ergab. Der Verwendung von Schwefelnatrium steht kein Hindernis im Wege, man erhält dieselben Resultate wie bei Anwendung von Schwefelkalium. Wir fanden es unzweckmäßig, das abfiltrierte Zinksulfid als solches auszuwägen, da die Resultate durch den hohen Alkaligehalt der Lösung jedenfalls beeinflusst werden. Am einfachsten ist es, den völlig nickelfrei gewaschenen Niederschlag mit heißer verdünnter Schwefelsäure direkt in ein Becherglas zu lösen und aus ammoniakalischer Lösung das Zink schnellelektrolytisch auf verkupfter Platintrautzelektrode abzuscheiden. Wir machten dabei auch die bemerkenswerte Erfahrung, daß selbst Spuren von Wasserstoffsuperoxyd, welche wir zur Oxydation des in der Flüssigkeit verbliebenen Schwefelwasserstoffs und Schwefel verwendeten, für die Zinkelektrolyse außerordentlich nachteilig sind, da selbst nach mehrstündiger Elektrolyse immer noch beträchtliche Mengen Zink nicht zur Abscheidung gelangen; der eigentliche Grund dieser Störung ist uns unbekannt geblieben. Zu erwähnen wäre noch, daß starkes Rühren die Abscheidung sehr verzögert, und man daher am besten den Rührer nicht mehr als 180–200 Touren pro Minute machen läßt. Das Waschen des Zinkniederschlags durch Abspritzen ist nicht angängig, da dabei sicher ein nicht unbedeutlicher Teil abgespült wird; am zweckmäßigsten hebt man die Elektrode aus dem Bad, stellt ein Becherglas mit destilliertem Wasser unter, taucht wieder ein, läßt kurze Zeit unter Stromschluß den Rührer laufen und wiederholt diesen Vorgang zwei- bis dreimal, worauf man nach Eintauchen in Alkohol kurze Zeit bei 80 Grad trocknet.

Diese Methode ergibt auch bei sehr geringem Zinkgehalt des untersuchten technischen Nickels vollständig zuverlässige Werte und ist rasch und einfach durchzuführen, da eine separate Abscheidung des im Nickelmetall enthaltenen Silicium, Eisen, Mangan entfällt.

Zur Durchführung der Zinkbestimmung im technischen Nickel empfehlen wir folgendermaßen vorzugehen:

5–10 g Probe werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 750 ccm Inhalt vorsichtig in konzentrierter Salpetersäure gelöst, dann mit Kaliumhydroxyd neutralisiert. Hierauf versetzt man unter kräftigem Umschwenken (um Klumpenbildung von Nickelcyanid zu vermeiden) mit einer frisch bereiteten, ziemlich konzentrierten Cyankaliumlösung, bis der Hauptteil des ausgefällten Nickelcyanids als Doppelsalz in Lösung gegangen ist, setzt nun die Auflösung des Restes durch vorsichtige Zugabe einer verdünnten Cyankaliumlösung fort, möglichst unter Vermeidung eines Überschusses. Man erkennt das Vorhandensein einer ausreichenden Cyankaliummenge am besten daran, daß die Flüssigkeit eine goldgelbe, gegenüber der früheren weit intensivere Färbung zeigt. Nach Verdünnung auf etwa 250–300 ccm läßt man solange am Sandbad stehen, bis die letzten grünen Klümpchen von Nickelcyanid in Lösung gegangen sind, und filtriert dann von dem hauptsächlich aus Eisenhydroxyd und Kieselsäure bestehenden Niederschlag ab. Das Filtrat wird auf etwa 500–700 ccm verdünnt, mit 20–30 ccm zweifach normaler Schwefelnatriumlösung versetzt und dann 20–30 Minuten gekocht, wobei wegen Gefahr von Siedeverzügen einige Vorsicht am Platze ist. Man läßt dann solange am Sandbad stehen, bis sich der Zinksulfidniederschlag vollständig abgesetzt hat. Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit etwas Ammonnitrat- und wenig Schwefelnatriumhaltigem Wasser aus, löst mit verdünnter heißer Schwefelsäure in ein Becherglas, vertreibt durch kurzes Kochen den Schwefelwasserstoff, neutralisiert genau mit Ammoniak, fügt noch 25 ccm konzentriertes Ammoniak und 10 ccm Chlorammonlösung (1:10) zu und scheidet das Zink auf einer verkupferten Platintrautzelektrode mit einer Stromstärke von zwei Ampère ab. Rühren, Waschen und Trocknen wie bereits erwähnt.

[A. 42.]

## Neue Bücher.

Lehrbuch der Elektrochemie. Von M. Le Blanc. 9. und 10. neu bearbeitete Auflage, VIII u. 370 S. mit 32 Abbildungen. Leipzig 1922. Verlag von Oscar Leiner. Preis geheftet M 44.

Die Elektrochemie ist auffallend arm an guten und dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechenden Lehrbüchern. Um so erfreulicher ist die rasche Aufeinanderfolge der Auflagen des bewährten Le Blancsches Buches, denn sie ermöglicht dem Verfasser, die Darstellung auf dem Laufenden zu halten und legt zugleich Zeugnis ab von dem stetigen Interesse der Chemiebeflissenen an diesem für die Wissenschaft und Technik gleich wichtigen Sondergebiet der physikalischen Chemie. Die eben erschienene Doppelaufgabe ist kein Neudruck mit Anhang, vielmehr sind die Forschungsergebnisse der letzten Jahre in den Text verarbeitet. Trotzdem ist es gelungen, den Preis für heutige Verhältnisse niedrig zu halten. A. Sieverts. [BB. 248.]

<sup>6)</sup> Klaye u. Deus, Ztschr. f. anal. Chem. 10, 197 [1871].

<sup>1)</sup> Hampe, Ztschr. f. anal. Chem. 24, 588 [1885].

<sup>2)</sup> v. Berg, Ztschr. f. anal. Chem. 25, 513 [1886].

<sup>3)</sup> Funk, Ztschr. f. anal. Chem. 46, 93 [1907].

<sup>4)</sup> Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14, 546 [1893].

<sup>5)</sup> Wöhler, Ann. 89, 376.