

## Erfahrungen über einige Explosionen.

Von H. STAUDINGER, Zürich.

(Eingeg. am 26./8. 1922.)

In folgendem sollen einige Erfahrungen über Explosionen in der Technik, vor allem über solche bei wissenschaftlichen Arbeiten, zusammengestellt werden, in der Hoffnung, daß derartige Angaben zur Vermeidung ähnlicher Unfälle nützlich sind. Außerdem haben die Untersuchungen einige auch allgemein interessante Ergebnisse zutage gefördert.

## 1. Explosion, durch Katalyse eingeleitet.

In einer chemischen Fabrik in der Nähe von Zürich, welche pharmazeutische Produkte herstellte, ereignete sich im Winter 1919 eine schwere Explosion, die zwei Arbeitern das Leben kostete und eine größere Reihe durch starke Verbrennungen schwer verletzte<sup>1)</sup>.

In den beiden hauptsächlich von der Explosion betroffenen Räumen, die unter Einstürzen der Außenwände fast vollständig zerstört waren, wurden die Ausgangsmaterialien für Antipyrin dargestellt; in einem etwa 600 ccm fassenden Raum Acetessigester, in einem benachbarten, ungefähr ebenso großen Essigester. Merkwürdigerweise waren die beiden Apparaturen fast völlig unversehrt, was die Aufklärung der Explosionsursache wesentlich erleichterte.

Als erster Grund schien anfangs eine Knallgasexplosion in Betracht zu kommen, dadurch verursacht, daß der bei der Acetessigesterdarstellung entwickelte Wasserstoff infolge Zufrierens der Ableitungsröhren in den Fabrikationsraum eingetreten war. Dies war aber nicht möglich; denn im Moment, als die Explosion eintrat, waren zur Acetessigesterdarstellung erst 16 kg Natrium verbraucht worden, woraus bei quantitativer Wasserstoffentwicklung etwa 8 cbm Gas hätten entstehen können. Die Untersuchung ergab aber, daß sich bei der Acetessigesterdarstellung nur etwa 10% Wasserstoff entwickelt, während 90% zur Reduktion des Essigesters zu Alkohol, analog dem Bouveaultschen Reduktionsschema verbraucht werden<sup>2)</sup>. Es konnte sich also höchstens 1 cbm Wasserstoff entwickelt haben, eine Menge, die zu einer derartig verheerenden Explosion nicht ausgereicht hätte, abgesehen davon, daß derselbe unterhalb der Explosionsgrenze mit Luft verdünnt gewesen wäre.

In dem nebenliegenden Raum, der durch ein Fenster abgetrennt war, befand sich eine Anlage zur Darstellung von Essigester. Meist wurde dieser in der normalen Weise aus essigsaurem Natron, Alkohol und Schwefelsäure fabriziert, damals aber ausnahmsweise aus Alkohol und Essigsäureanhydrid, da dieses zufällig billig erhalten worden war. Letzteres Verfahren war schon 24 mal in dem gleichen Apparat unter Anwendung von 77 kg Anhydrid und 86 kg Alkohol durchgeführt worden. Bald nach der Explosion (etwa  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde) war der Inhalt des Kessels, der kurze Zeit, etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde vorher, frisch mit dem Gemisch beschickt worden war, fast völlig geleert. Es war nicht anzunehmen, daß derselbe in der kurzen Zeit ausgebrannt war, da dann die den Apparat umgebenden Holzteile, z. B. das Kühlergestell, hätten stark angebrannt sein müssen. Das Anhydrid und der Alkohol resp. der Essigester müssen also plötzlich verdampft sein. Aus diesen Mengen konnten etwa 30—60 cbm heiße Dämpfe entstanden sein; eine genauere Angabe ist natürlich nicht möglich, da man die Zusammensetzung des Dampfes nicht kennt. Zur völligen Verbrennung verbrauchen diese organischen Dämpfe etwa das 25fache Volumen Luft, also 750 bis 1500 cbm. Bei dieser Annahme können große Mengen eines Gemisches von organischen Dämpfen mit Luft, die durch die zum Teil offenen Verbindungsfenster in die verschiedenen Räume eingedrungen sind (auch noch andere benachbarte Räume wiesen starke Verheerungen auf) zur Detonation gekommen sein; und dieses Gemisch besitzt natürlich genügend Energie, um analog wie bei einer Grubengasexplosion die starken Zerstörungen hervorzurufen. Die Entzündung des Gasluftgemisches ist voraussichtlich in dem Acetessigesterapparat durch Berührung der sauren Dämpfe mit Natrium erfolgt.

Es war nun vor allem wichtig, die Ursache für das merkwürdige plötzliche Verdampfen dieses Gemisches von Essigsäureanhydrid und Alkohol festzustellen. Sie konnte einwandfrei aufgeklärt werden. Es ist bekannt, daß Acetylierungen mittels Essigsäureanhydrid durch konzentrierte Schwefelsäure stark beschleunigt werden, so auch die Essigesterbildung aus Alkohol und Essigsäureanhydrid. Größere Mengen von konzentrierter Schwefelsäure wirken nun derartig katalytisch, daß ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Alkohol momentan zu lebhaftem Aufsieden kommt. Gibt man dagegen nur Spuren von Schwefelsäure zu, so erfolgt lange Zeit — oft während 5—10 Minuten — keine Reaktion,

dann setzt plötzlich ein fast explosionsartiges Aufsieden ein, wobei der größte Teil der Flüssigkeit aus dem Gefäß herausgeschleudert und verdampft werden kann. In vielen Fällen ist die Umsetzung aber schwächer, in manchen überhaupt nicht wahrnehmbar. Es ist also ein interessantes Ergebnis, daß mit größeren Mengen des Katalysators die Reaktion immer regelmäßig verläuft, während sie durch sehr geringe Mengen entweder nicht beeinflusst wird oder äußerst heftig, fast explosionsartig erfolgen kann.

Zur Demonstration dieser Erscheinung, die sich als Vorlesungsversuch eignet, um die Wirksamkeit von Katalysatoren zu zeigen, bringt man an den Boden hoher Reagenzgläser verschiedene Mengen von konzentrierter Schwefelsäure, teils einige Tropfen, teils mittels einer Capillare geringe Spuren. Man füllt dann ein Gemisch gleicher Volumina von Essigsäureanhydrid und Alkohol ein. Im ersten Fall erfolgt sofort nach Zugabe ein heftiges Aufsieden, im letzteren Fall kann nach einigen Minuten explosionsartiges Aufkochen erfolgen, derart, daß die Hälfte bis zwei Drittel des Inhalts herausgeschleudert werden und verdampfen, oder die Reaktion kann ausbleiben. Die auffallende Katalyse erfolgt leichter, wenn man die Reagenzgläser durch einen Dampfmantel erhitzt; ohne Zusatz von Schwefelsäure erfolgt auch beim Erhitzen eine nur langsame Umsetzung ohne bemerkbares Aufsieden.

Daß an dem Unfalltag in dem Kessel geringe Mengen Schwefelsäure als Katalysator vorhanden waren, ließ sich ebenfalls leicht nachweisen. Bei der vorhergehenden Darstellung war Essigester nach der andern Methode, also aus essigsaurem Natron mittels Schwefelsäure, dargestellt worden und vor der erneuten Beschickung war der Kessel an dem Unfalltag nicht genügend gereinigt worden. So konnten am Boden desselben noch kleine Mengen von Natriumbisulfat, das sich in festen Krusten abgesetzt hatte, nachgewiesen werden; dieses wirkt wie freie Schwefelsäure und hat die plötzliche, in einigen Augenblicken erfolgende fast völlige Verdampfung des Kesselinhaltes herbeigeführt. Wären zur Katalyse größere Mengen von Schwefelsäure vorhanden gewesen, so wäre der Kesselinhalt sofort beim Einfüllen unter heftigem Aufsieden übergekocht, ohne daß es zu dieser starken Dampfentwicklung gekommen wäre. So ist hier durch geringe Mengen Schwefelsäure an unrichtiger Stelle das Unglück verursacht worden.

## 2. Explosion von endothermen Verbindungen.

Man nimmt allgemein an, daß endotherme, explosive anorganische Verbindungen durch Substitution von organischen Radikalen, hauptsächlich solchen mit höherem Molekulargewicht — z. B. Phenylresten — stabiler werden. So ist z. B. das Diimid nicht existenzfähig, das Azomethan sehr explosiv, Azodicarbonester und Azobenzol werden dagegen als nicht explosiv angesehen. Ähnlich ist die Stickstoffwasserstoffsäure eine außerordentlich gefährliche Substanz; leichter ist es mit dem Methyl- und Äthylacid zu arbeiten, die erst bei höherer Temperatur detonieren, während Phenylacid scheinbar recht harmlos ist, da es in der Regel beim Erhitzen im Reagenzrohr nur verpufft<sup>3)</sup>.

Sowohl beim Azodicarbonester, wie beim Phenylacid macht man nun die Beobachtung, daß sie in einigen Fällen beim hohen Erhitzen unter völliger Zerschmetterung des Gefäßes stark detonieren; die Explosion ist kaum schwächer als bei den einfach substituierten Produkten. Sie ist nicht etwa durch Verunreinigung hervorgerufen, denn gerade besonders reine Substanzen detonieren zwar schwer, aber dann besonders heftig.

Es kann dafür folgende Erklärung gegeben werden. Es ist bekannt, daß Nitroglycerin nur bei gewissen Temperaturen detoniert, bei höherer oder tieferer Temperatur sich dagegen gefahrlos zersetzt<sup>4)</sup>. Zur genaueren Untersuchung wurde in die Mitte einer etwa 2 cm dicken Eisenplatte von etwa 60 (cm)<sup>2</sup> Oberfläche durch Anbringen von Rillen ein Thermolement aus Platin und Platin-Rhodium, das durch dünnes Asbestpapier vor dem Kontakt mit Eisen geschützt war, so befestigt, daß die Lötstelle gerade an der Oberfläche lag. Die Platte wurde angeheizt und mit einem Kupferdraht kleine Tröpfchen von rohem Nitroglycerin darauf gebracht, mit dem Ergebnis, daß über 255° ein Verpuffen unter schwach knatterndem Geräusch eintritt, zwischen 255 und 220°<sup>5)</sup> — also nur innerhalb 25—30° — das Nitroglycerin detoniert,

<sup>3)</sup> Ein Zeichen, daß man diese Substanz für harmlos hielt, sehe ich darin, daß sich in der Sammlung des hiesigen Instituts eine Reihe von zugeschmolzenen Flaschen mit Phenylacid vorfinden; beim Zuschmelzen hätte natürlich nach den neueren Erfahrungen eine Detonation eintreten können, die bei Mengen von 50—100 g sehr verheerend hätte wirken müssen.

<sup>4)</sup> Stettbacher gibt in seinem Buche „Die Schieß- und Sprengstoffe“ S. 123 [1909] als Verpuffungstemperatur des Nitroglycerins 184° an und erwähnt weiter, daß es beim Auftropfen auf eine erhitzte eiserne Platte bei Beginn der Rotglut tonlos versprühen soll. Nach Escales (Nitroglycerin und Dynamit, S. 161) liegt die Detonationstemperatur bei 183,7°.

<sup>5)</sup> Die Art des Aufbringens des Nitroglycerins auf die heiße Platte ist für die Detonation von Bedeutung. Schlägt man den Tropfen Nitroglycerin, der in der Öse eines dünnen Kupferdrahtes festgehalten wird, stark auf die erhitzte

<sup>1)</sup> Die Begutachtung des Unglücksfalles wurde Herrn Prof. Dr. H. Zangger und dem Schreibenden übertragen; die Untersuchungen des Ersteren, hauptsächlich über die Art der Verletzungen, decken sich völlig mit diesen Ergebnissen.

<sup>2)</sup> Nach Untersuchungen von Dr. E. Hauser und Dr. Jules Meyer. Diese Esterreduktion dürfte bei allen Acetessigesterkondensationen mit Natrium eintreten.



Tür an den Apparat ausgelöst worden. Gemeinsam mit den Herren Dipl.-Ing. Lüthi und Rheiner wurden dann die oben erwähnten Untersuchungen nochmals aufgenommen, und wir kamen zum Ergebnis, daß hier eine Gruppe merkwürdiger Reaktionen vorliegt, die durch Schlag oder Stoß ausgelöst werden, dagegen für Temperatureinflüsse auffallend unempfindlich sind.

Um zuerst einige leicht reproduzierbare Versuche zu beschreiben, so kann man diese Explosionen sehr leicht demonstrieren, wenn man in ein dünnwandiges Reagenzglas im Stickstoffstrom etwa 1 cm Kaliumnatriumlegierung abfüllt, dann vorsichtig ein kleines dünnwandiges Kügelchen mit  $\frac{1}{10}$  cm Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff oder eines der Acetylderivate daraufbringt und dieses Reagenzglas etwa 1–2 m hoch fallen läßt. Man kann auch die Kaliumnatriumlegierung vorsichtig mit  $\frac{1}{10}$  cm der Halogenverbindung überschichten; bei Anwendung von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff sind dabei bisher nie Explosionen eingetreten. Dagegen sind die Halogenderivate des Acetylens, spez. Pentachloräthan und Tetrachloräthan viel empfindlicher, so daß hier einige Zeit nach dem Zusammengeben ohne Stoß Explosion eintreten kann. Beim Aufschlagen des Reagenzglases von 1–2 m Fallhöhe erfolgt in allen Fällen eine starke Detonation; die Intensität der Explosion ist eine überraschende.

Um die Ursache der Explosion aufzuklären, haben wir einmal die verschiedensten Halogenderivate und auch sonstige Verbindungen, weiter die verschiedenen Metalle in ihrer Wirkung auf Halogenderivate geprüft. Nimmt man die freien Halogene, so erfolgt, wie bekannt, bei der Einwirkung von Kalium eine außerordentlich heftige Reaktion, während Natrium in Brom eingetragen werden kann, ohne daß eine Umsetzung erfolgt. Man kann sogar ein Stück Natrium und Brom erhitzen, das Brom abdestillieren und erhält das Natrium unverändert zurück, nur mit einer Kruste von Bromnatrium überzogen. Der scheinbar so starke Unterschied ist nun in der Tat nicht so groß; auch Natrium und Brom können in Reaktion gebracht werden, wenn ein genügend energischer Schlag auf das System erfolgt. Ein Fallenlassen des Glases von geringer Höhe genügt nicht, man muß einen Fallhammer von 0,5 kg/m darauf einwirken lassen<sup>11)</sup>. Vergleicht man nun die verschiedenen Metalle, so reagiert Kalium schon bei Berührung, bei Natrium muß der Stoß größer sein, noch stärker bei Lithium. Von den Erdalkalimetallen detoniert Barium am leichtesten, Magnesium wieder am schwersten; und von den Halogenen ist das Chlor reaktionsfähiger als Brom und vor allem als Jod. Also je elektropositiver das Metall, je elektronegativer das Metalloid, um so stoßempfindlicher ist das System.

Gleiche Erfahrungen macht man nun bei den Umsetzungen von Halogenderivaten mit Metallen. In allen Fällen ist Kalium reaktionsfähiger als Natrium und Lithium, und von den Erdalkalimetallen ist das Barium weitaus das reaktionsfähigste. Ganz besonders geeignet ist das Gemisch von Kalium und Natrium. Schwermetalle konnten mit Halogenen und mit Halogenderivaten bisher nicht zur Detonation gebracht werden.

Von Halogenderivaten eignen sich nach den bisherigen Untersuchungen nicht nur die organischen, sondern überhaupt alle Halogenverbindungen, soweit sie keine salzartige Natur haben, also die Halogenderivate des Phosphors, Schwefels, Siliciums und Zinns. Bisher wurden vor allem die Umsetzungen der organischen Halogenderivate geprüft, mit dem Ergebnis, daß die Chloride in der Regel stärker und leichter detonieren als die Bromverbindungen und Jodverbindungen. Es besteht also hier kein Zusammenhang mit der Reaktionsfähigkeit des Halogens, denn bei andern Umsetzungen sind bekanntlich die Jodderivate reaktionsfähiger als die Bromderivate. Weiter detonieren die halogenreichen Verbindungen in der Regel viel stärker als die halogenarmen, so Methylchlorid nur schwer, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff dagegen leicht.

Es sei schließlich noch bemerkt, daß nicht nur halogenhaltige Verbindungen durch Schlag unter Detonation mit Alkalimetallen reagieren können, sondern auch neutrale Schwefelprodukte, wie Schwefelkohlenstoff, endlich auch sauerstoffhaltige Körper, wie z. B. Kohlendioxyd.

Wir haben hier eine neue Gruppe von eigenartigen Umsetzungen vor uns, die durch Stoß ausgelöst werden; und zwar sind eine große Reihe dieser Systeme so außerordentlich stoßempfindlich, daß sie die Initialzündung, Bleiacid und Knallquecksilber bei weitem übertreffen, und an die Empfindlichkeit von Chlor- und Jodstickstoff heranreichen. Es mag mancher Unfall und manche Explosion durch diese unerwartete Reaktion zwischen Alkalimetallen und Halogenderivaten eine Erklärung finden<sup>12)</sup>.

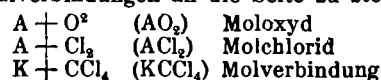
Anfangs schien man die Detonation so erklären zu können, daß das Alkalimetall mit dem Halogenderivat durch den Schlag in eine intensive Berührung gebracht und so die starke exotherme Reaktion ausgelöst wird, die dann bei der Wärmeentwicklung zur Verdampfung des Metalles und zur Explosion führte. Wir hatten die gleiche Erscheinung wie bei Gemischen von organischen Substanzen mit flüssigem Sauerstoff, die durch einen Funken oder durch Initialzündung zur Detonation gebracht werden können. Für diese rein mechanische Er-

klärung spricht scheinbar der Umstand, daß durch Zusatz von genügenden Mengen von Verdünnungsmitteln die Detonation ausbleibt, gerade wie eine Explosion von organischen Substanzen mit verdünntem Sauerstoff nicht mehr eintritt.

Gegen diese einfache Auffassung sprechen aber eine Reihe von merkwürdigen Beobachtungen; so z. B. folgende: Trägt man ein Stückchen Kalium in Tetrachlor- oder Pentachloräthan ein, so erfolgt sofort beim Fallenlassen des Reagenzglases keine Detonation<sup>13)</sup>. Es tritt dann eine chemische Reaktion ein, bemerkbar an Gasentwicklung und der Bildung eines braunen voluminösen Niederschlages; nach etwa 20 Sekunden ist das Gemisch derartig empfindlich, daß beim Fallenlassen eine furchtbare Detonation erfolgt. Man könnte nun annehmen, daß durch Abspaltung von Chlorwasserstoff oder Chlor ein ungesättigtes Produkt entsteht, das mit Kalium leichter reagiert; aber die entsprechenden ungesättigten Derivate, Trichloräthylen, Dichloräthylen, Tetrachloräthylen sind gegen Kalium viel weniger reaktionsfähig als die gesättigten Produkte oder explodieren nicht beim bloßen Fallenlassen.

Man könnte auch weiter daran denken, daß das Gemisch sich erst erwärmt und dadurch die Reaktion leichter eintritt. Trägt man aber Kalium in siedendes Tetrachlor- oder Pentachloräthan ein, so erfolgt nicht sofort eine Detonation, sondern erst nach 20–30 Sekunden, häufig erst nach 1 Minute. Beim Eintragen von Kalium in der Kälte beobachtet man als einzigen Unterschied, daß die Detonation erst nach längerer Zeit, nach ein bis mehreren Minuten spontan eintritt. Diese und ähnliche Beobachtungen führten uns zu der Vorstellung, daß primär höchst unbeständige energiereiche Zwischenprodukte entstehen, die als stark endotherme Verbindungen überaus stoßempfindlich sind und als Initialzündung die explosive Umsetzung des Kaliums mit dem unveränderten Halogenderivat einleiten.

Diese primären Produkte sind als eigentliche Molekülverbindungen aufzufassen, für die Formeln im Sinne der Strukturchemie nicht aufzustellen sind. Im vorigen Abschnitt wurde die Annahme gemacht, daß bei der Autoxydation eigentliche Moloxyside als primäre energiereiche Produkte im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel entstehen. Ähnliche Verbindungen werden sich auch hier bei dem Umsatz von Halogenen und Halogenderivaten mit Alkalimetallen bilden. Den Moleküloxyden wären also die Molhalogenide und eine große Reihe anderer Molekülverbindungen an die Seite zu stellen:



Diese sehr energiereichen Verbindungen entstehen nur ausnahmsweise so reichlich, daß sie beobachtet werden können, da sie alle infolge ihres Energiereichtums und ihrer großen Wirkungsbereitschaft sehr leicht zerfallen.

[A. 218.]

## Das Eichen von Strömungsmessern für Gase.

Von JULIUS OBERMILLER.

Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitute für Textilindustrie, M.-Gladbach.  
(Eingeg. 10./8. 1922.)

Für Ausarbeitung einer Methode zur direkten, gewichtsanalytischen Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit, worüber ich demnächst berichten werde, war es mir wünschenswert erschienen, an Stelle der Messung des zu untersuchenden Luftvolumens die Messung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft zu setzen. Dies aus dem Grunde, weil 1 l Luft im Durchschnitt nicht mehr als 10–12 mg Feuchtigkeit enthält und ich die Bestimmungen deshalb im Interesse genauerer Resultate mit mindestens 5 l Luft ausführen wollte.

Für derartige Luftmengen stand mir aber kein genügend großer Quecksilbergasometer zur Verfügung, auch vermochte ich mir keinen solchen zu verschaffen und ebensowenig eine mit Quecksilberfüllung arbeitende Gasuhr. Naturgemäß kam ein Messen der zu untersuchenden Luft über wässrigen Sperrflüssigkeiten überhaupt nicht in Frage, und auch ein erst nach der Untersuchung stattfindendes Messen der Luft über solchen Sperrflüssigkeiten schien mir zu bedenklichen Fehlern Anlaß zu geben. Bekanntlich enthält ja 1 l Luft von 20° bei maximaler Sättigung 17,3 mg Wasser, was rund 23 cm Wasserdampf, d. h. über 2% des Luftvolumens entspricht.

Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft erwies sich nun für meine Zwecke besonders die von Riesenfeld<sup>1)</sup> angegebene Form von Strömungsmessern, die von der Firma Franz Hugershof, Leipzig, in zwei Größen in den Handel gebracht wird, als sehr geeignet. Das Prinzip dieser Strömungsmesser beruht, ebenso wie bei den ähnlich konstruierten Strömungsmessern von Normann und von Ubbelohde, darauf, daß eine zur Capillare sich verengende Glasröhre in den Gas- oder Luftstrom eingeschaltet wird. In die Glasröhre greift dann je vor und hinter der Capillare eine als Manometer wirkende U-Röhre mit ihren beiden Schenkeln ein, so daß eine in die U-Röhre eingegebene Sperrflüssigkeit je nach dem Unterdrucke, der zur Überwindung des mit steigender

<sup>11)</sup> Es wird ein dünnes Stück Natrium auf den Fallhammer gebracht und ungefähr, 0,1 cm Brom in eine dünne Kugel geschmolzen, darauf gelegt.

<sup>12)</sup> In der Chem.-Ztg. 21, 511 [1897] findet sich z. B. die Angabe, daß Tetrachlorkohlenstoff durch Schütteln mit Natrium gereinigt werden soll, die Möglichkeit besteht natürlich auch hier, daß durch heftigen Stoß eine Detonation stattfindet.

<sup>13)</sup> Die Detonationen erfolgen beim Fallen aus einer Fallhöhe von 1–2 m nur leicht bei Anwendung von flüssiger Kaliumnatriumlegierung, dagegen nicht mit festem Kalium; hier muß das Gemisch mit dem Fallhammer bearbeitet werden.

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 42, 510 [1918].