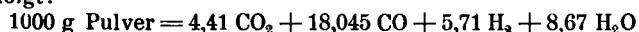


zerfällt, bildet die Rechnung. Läßt man die Umsetzung rechnerisch allein nach dem Wassergasprozeß verlaufen, so findet man für z und x Werte, woraus man $\frac{z^2}{x} = A$ ermitteln kann. Dieser Wert für A stellt den Grenzwert dar, bis zu dem der betreffende Stoff bei der zu A gehörenden Ladedichte vollkommen vergasen kann. Wird durch Erhöhung des Druckes A kleiner, so wird der Explosivstoff sich unter Kohlenstoffabscheidung umsetzen müssen. Auf Grund dieser Rechnung wurde Nitrocellulose bei der Ladedichte 1,0 mit der Sprengkapsel zur Explosion gebracht. Das Pulver zersetzte sich bei Flammenzündung wie folgt:



Hieraus ergibt sich, $\frac{\text{CO}^2}{\text{CO}_2} = 70$, das heißt wird A kleiner als 70, so muß sich demnach Kohlenstoff abscheiden. In der Tat wurde bei der Detonation des Pulvers unter Arbeitsleistung und Bedingungen, die ein schnelles Abkühlen der Explosionsprodukte herbeiführten, eine reichliche Kohlenstoffabscheidung beobachtet. Beim Schuß in der Waffe ist die Bildung elementaren Kohlenstoffes äußerst gering und betrug bei der Verbrennung von 10 g kaum wägbare Mengen, bei der Detonation jedoch konnten 0,29 g Kohlenstoff isoliert werden. Für die Ladedichte 1 ergibt die Rechnung das folgende Ergebnis:

Atome	C	O	H	N
1000 g Pulver enthielten . . .	22,455	35,5	28,696	9,230
150 g Knallsatz = 127,5 . . .	0,9	0,9	—	0,9
Knallquecksilber und 22,5 Kaliumchlorat	—	0,55	—	—
Gesamtatomzahl:	23,355	36,95	28,696	10,130
Davon sind in Abzug zu bringen:				
für 0,40 Mole NH ₃	—	—	1,2	0,4
„ 0,50 „ HCN	0,5	—	0,5	0,5
„ 0,135 „ GH ₄ usw.	0,135	—	0,54	—
In die Rechnung sind einzusetzen:	22,720	36,95	26,456	9,23
			H	N
			2	2
			13,228	4,615

Für y erhält man bei der Ladedichte 0,1 A = ~ 21 die Gleichung $174,98 = -y \cdot 13,228 + y^2 22,333 + y^3 \cdot 0,8591$ und für y den Wert: $y = 2,931$. Es wird dann $u = 10,297$, $z = 12,30$, $x = 7,177$, $N_2 = 4,615$. Die Summe der gasförmigen Moleküle unter der Annahme, daß Ammoniak einen Teil der Kohlensäure gebunden hat, beträgt

$$26,758 = 37,32 - 10,297 (\text{H}_2\text{O}) - 0,4 \text{ NH}_3.$$

A ist nach der Formel $A = \frac{K(\text{co.co}_2)273 \cdot \text{Gew.}}{T \cdot 22410}$ berechnet, in der für $1 - \alpha \cdot \alpha$

$T = 2730^\circ$, für $K = \sim 22000$ und für $\alpha = 0,78$ eingesetzt ist. Die Menge des sich abscheidenden Kohlenstoffes soll nach der Rechnung betragen: $22,72 - 12,3 (\text{C in Kohlenoxyd}) - 7,18 (\text{C in Kohlensäure}) = 3,24$ Grammatome oder von 10 g = ~ 0,38 g. Bei der Annahme nicht so hoher Explosionstemperatur errechnet sich weniger Kohlenstoff. Gefunden wurde 0,29 g Kohlenstoff, was bei der Schwierigkeit der Sammlung des abgeschiedenen Kohlenstoffes eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis bedeutet. Bemerkt sei noch, daß das Ergebnis der Gasanalyse mit dem der Rechnung vollkommen im Einklang stand.

[A. 19.]

Miszellen aus meiner explosivchemischen Tätigkeit der letzten Jahre.

Von LOTHAR WÖHLER, Technische Hochschule Darmstadt.

1. Die Stolberger Ammonalexploration.

Am 12. April 1920 explodierten in der bekannten Düngerfabrik von Schippa & Co., Nachbar der großen Aachener „Rhenania“, Fabrik chemischer Produkte, zwei Waggons eines „Kunstdüngers“. Die gesamte Düngerfabrik wurde vernichtet, der Stolberger Bahnhof, die Gebäude der „Rhenania“, die ebenfalls benachbarte Spiegelglasmanufaktur und andere Fabriken wurden stark beschädigt; beispielsweise wurde eine starke Maschinenstahlwelle um 180° zusammengebogen und Hunderte von Meter weit geschleudert. Vor allem wurden aber 26 Menschen getötet und viele verletzt. Ein Trichter von 30 m Durchmesser und 6 m Tiefe bezeichnete den Herd der Explosion, die Lagerstätte des sogenannten „Kunstdüngers“.

Der Sachverhalt war folgender: 200 Tonnen Ammonalsprengkörper für 15-cm-Geschosse waren im besetzten Gebiet den Amerikanern in die Hände gefallen, und eine größere Handelsfirma, die von Sprengstoffen nichts versteht, hatte die Verarbeitung des Sprengstoffinhaltes auf Kunstdünger zum Gegenstand geschäftlicher Unternehmungen gemacht. Dazu wurde die Zerlegung der Ammonalsprengkörper so vorgenommen, daß der zum Anfeuern dienende Kopf der Sprengkörper, bestehend aus Trinitrotoluol, der sogenannte „Trikopf“, ebenso die der Granatenfüllung in besonderen Hülsen einverleibten Rauchentwickler, bestehend aus rotem Phosphor, entfernt wurden, zum Teil aber auch — insbesondere die gefährlichen hart gewordenen Phosphorkörper — darin blieben, das eigentliche Ammonal aber mit Hämtern in faustgroße Stücke zerbrochen, und Sand und „Kainit“ mit Schaufeln zugegeben wurden. Das im Kriege zur Granatenfüllung benutzte Ammonal wechselt in seiner Zusammensetzung und besteht in ziemlich weiten Grenzen aus:

35—75 % Ammoniaksalpeter,
25—10 % Aluminiumgrieß,
40—12 % Trinitrotoluol,
0—3 % Kohle.

Der „Kainit“ bestand zur Hälfte aus Steinsalz, zu je ein Viertel aus Gips und Chlorkalium, wie ich feststellte.

Ohne jede Prüfung, ob das so gewonnene „Düngemittel“ noch Sprengstoffeigenschaften zeigte, wurde dasselbe alsdann in 20 Waggons als „Kunstdünger“ verfrachtet. Mit Hilfe eines belgischen Offiziers, der außerordentlich sich in umfangreichen Schiebungen von Düngemitteln über die belgische Grenze betätigte, wurde versucht, die beiden später zur Explosion gekommenen Waggons über die Grenze zu bringen; die Wucherabwehrstelle in Aachen beschlagnahmte sie aber und stellte sie dem Aachener Lebensmittelamt zur Verfügung. Dieses bat die Schippansche Düngerfabrik um die Gefälligkeit, den grobstückigen „Kunstdünger“ zur sachgemäßen Verwendung zu zerkleinern. Der Chemiker der Fabrik ließ ihn dazu in Unkenntnis seiner Gefährlichkeit, nachdem er einige Kisten voll „Phosphorhülsen“ noch herausgelesen hatte, andere aber darin geblieben waren, durch eine Kreuzschlagmühle gehen und nach zweiwöchiger Lagerung auf Weisung der Stadt wieder in die Waggons verladen, um sie den von der Stadt bestimmten Konsumenten zuführen zu lassen. Eine Anzahl Schubkarren der Substanz — 20 Zentner — waren mit Spitzhacke und Schaufel von dem verkrusteten Haufen in die Eisenbahnwagen befördert worden, und der Chemiker hatte sich kaum zehn Minuten entfernt, um in einem nahen Geschäft Zigarren zu kaufen, als durch eine ungeheure Explosion die Fabrik vernichtet wurde. Die 20 Zentner in dem Wagen blieben erhalten.

Es ist zwar in dieser Fabrik wie allgemein üblich, das durch Gipsabbindung beim Lagern steinhart gewordene Superphosphat im Speicher durch Sprengschüsse zu lockern, eine naturgemäß ungefährliche Methode. Es ist aber schwer anzunehmen, daß die Arbeiter in der kaum zehn Minuten währenden Abwesenheit des Chemikers und ohne seine Erlaubnis einen Sprengschuß angesetzt haben sollten in dem ohnehin nur infolge 60 % igen Sand- und Salzgehaltes verkrusteten, keineswegs aber harten Ammonialhaufen, dessen begonnener Transport diese Sprengung bis dahin auch gar nicht erforderlich gemacht hatte. So bleibt nur, da die Nächstbeteiligten, wie in der Regel in solchen Unglücksfällen nicht mehr leben, zur Deutung der Zündung eine Annahme übrig, die sich auf die Zusammensetzung des „Kunstdüngers“ gründet.

Die in üblicher Weise vor der Abbeförderung in Stolberg durch den amtlichen Probenehmer entnommene Probe des zerkleinerten Gemenges zeigt folgende Zusammensetzung, wie ich feststellte:

26,6 % Ammonalsalpeter,
7,6 % metallisches Aluminium,
5 % Trinitrotoluol (Fp 81°) mit Äther extrahiert,
0,6 % Torfkohle,
0,08 % roter Phosphor,
10,4 % Calciumsulfat,
25 % Kochsalz,
10 % Chlorkalium,
7,8 % Sand,
5,2 % Wasser, durch Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bestimmt.

Es versteht sich, daß die Analyse mit der zuvor sorgfältigst gemischten Probe — 300 g — ausgeführt wurde. Die ursprüngliche körnige Substanz ließ trotz des Durchgangs durch die Kreuzschlagmühle die Einzelbestandteile, das Ammonal, die Klümpchen roten Phosphors und Trinitrotoluols deutlich erkennen.

Hiernach bestand der explodierte Haufen neben dem beigemengten Phosphor aus etwa

40 % Sprengstoff, einschließlich dem aus „Triköpfen“
dabeigelassenen Trinitrotoluol,
8 % Sand und etwa
50 % sogenannten „Kainits“, bestehend aus
13 % Gips,
25 % Steinsalz,
10 % Chlorkalium

und hatte außer den zum Gips gehörigen 2,8 % Wasser noch 2,4 % Wasser aus der Luft oder sonstwie aufgenommen. Der Sprengstoff, der zu 40 % darin war, bestand demnach aus:

66,5 % Ammonsalpeter,
19 % Aluminium,
12,5 % Trinitrotoluol,
2 % Torfkohle,

war also ein Ammonaltyp.

Der Phosphorgehalt zeigt, daß eine größere Anzahl der leicht entzündlichen „Rauchentwickler“ mit in die Mischung gelangt war, bei Annahme gleichmäßiger Verteilung für die beiden Waggons eine Menge von etwa 16 kg roten Phosphors. Arsen, ebenfalls ein häufiger Bestandteil der Rauchentwickler, war nicht darin.

Ein Teil der zur Analyse gelangten Masse war nach dem Trocknen sowohl durch Hammerschläge auf dem Amboß, wie durch das Eisenpistill im eisernen Mörser unschwer zur teilweisen Explosion zu bringen, sehr viel schwerer und unvollkommener im feuchten Zustande. Die analysierte Probe hatte allerdings $1\frac{1}{2}$ Jahre in einer nur mit Korkstöpsel verschlossenen Flasche gestanden. Ammonal ist unvermischt und trocken durch den Gehalt an Aluminium ohnehin recht schlagempfindlich, weit mehr noch als Pikrinsäure und ist bei genügendem Gehalt an Aluminium auch brennbar. Feuchtigkeit vermindert naturgemäß die Empfindlichkeit sehr, roter Phosphor aber erhöht sie außerordentlich.

25 g der Probe — entsprechend 10 g Ammonal — detonierten im normalen Bleiblock durch eine Sprengkapsel Nr. 8 mit einer Ausbauchung von 56 ccm netto, war also noch teilweise detonierbar. Auf eine glühende Platte geworfen, verpuffte das Gemenge lebhaft. Mischte man der analysierten Substanz ohne vorherige Trocknung 15 % roten Phosphor bei, so detonierte sie unschwer unter dem Hammer und im Mörser, die Ausbauchung im Bleiblock betrug dann 94 ccm netto. Die Eigenschaften des „Kunstdüngers“ als eines Sprengstoffes und damit seine Detonierbarkeit sind durch die verheerenden Wirkungen der Explosion offenbar, denn ein Sprengstoff ist ein irgendwie explodierbarer, fester oder flüssiger Stoff, der technischer Sprengwirkungen fähig ist. Fraglich ist nur die Art seiner Initiierung, wichtig die Nutzanwendung aus dem Unglück.

Ein trockenes künstliches Gemisch von der Zusammensetzung der untersuchten Masse, nämlich:

27 Teile Ammoniaksalpeter		
8 "	Aluminium	= 40 Teile Ammonal,
5 "	Trinitrotoluol	
13 "	Gips	
25 "	Kochsalz	
10 "	Chlorkalium	= 56 Teile Beimischung,
8 "	Sand	

läßt sich auch ohne Phosphor leicht durch Hammerschläge auf dem Amboß oder Stößelschläge im Mörser zur Verpuffung bringen. Läßt man es über Wasser an 5% Feuchtigkeit aufnehmen — das analysierte Gemisch hatte nur wenig mehr als 2% Wasser über das Gipswasser hinaus —, so ist es nur schwer zu zünden. Mischt man dann aber 15% roten Phosphor in die nasse Masse hinein, wie er lokal im Stolberger Haufen zweifellos vorhanden sein konnte, so tritt die teilweise Detonation selbst dieser feuchten Masse durch kräftigen Schlag wieder ein, ein Zeichen, wie sehr der Phosphor die Schlagempfindlichkeit erhöht. Daß er auch die Wirkung des analysierten Gemenges im Bleiblock auf fast das Doppelte steigert, ist schon bemerkt.

Es ist ferner bekannt, daß die Zumischung von Sand durch seine Härte die Schlagempfindlichkeit von Sprengstoffen stark vergrößert, was insbesondere bei Gegenwart des leicht entzündlichen roten Phosphors in dem feinkörnigen Gemisch gefahrerhöhend wirkt.

Ich habe früher gezeigt, daß ein Explosivstoff um so empfindlicher ist, in je kleinerer Schichtdicke er vom Schlag getroffen wird, und man weiß, daß durch einen sogenannten gleitenden Schlag — z. B. mit einer eisernen Stockspitze auf Steinboden —, welcher geringe Schichtdicken mit sich bringt, auch unempfindliche Explosivstoffe detonieren. Es muß nur die auf den Sprengstoff wirkende Schlagfläche klein genug gewählt werden, wobei Eisen auf Eisen, aber auch noch Eisen auf Stein die Empfindlichkeit sehr erhöht. Mit der Spitzhacke aber wurde nach gewohnter Arbeit beim erhärteten Superphosphathaufen auf Ziegelsteinboden auch der verkrustete „Kunstdünger“ in Stolberg bearbeitet, wodurch er in den Zustand sehr geringer Schichtdicke und

zugleich unter den hohen spezifischen Druck der Spitzhacke gebracht wurde. Die gefährlichen Klümpchen des höchst empfindlichen roten Phosphors, verschärft durch die Beimischung scharfkantigen harten Sandes, erhöhten die Zündungsgefahr durch solchen Schlag, der die Explosion des Ganzen dann auslösen konnte. Es bedarf dazu also nicht der Annahme einer besonderen Initialzündung, etwa einer Sprengung, besonders dann nicht, wenn durch die Spitzhacke das trockene Innere eines Brockens unveränderten Ammonals mit einem Phosphor- und Sandkorn zur gemeinsamen Schlagwirkung gebracht wurde.

Die Nutzanwendung, die daraus zu ziehen ist, ist zweifach, objektiv und subjektiv. Objektiv ist daraus zu lernen, daß die Umwandlung von Sprengstoffen aus Heeresrückständen in Kunstdünger nur bewährten Sprengstofffabriken konzessioniert werden darf, damit die Beseitigung ihrer Sprengstoffeigenschaft durch die notwendigen Feststellungen gewährleistet ist. Die etwaige Explodierbarkeit durch Initialzündung, die Arbeitsfähigkeit solcher Explosion im Bleiblock, die Schlag- und Stoßempfindlichkeit, die Entzündlichkeit muß im Laboratorium festgestellt sein, von dem fertigen Kunstdünger schließlich sind größere Mengen zur Feststellung etwaiger technischer Sprengwirkungen mit starken Zwischenänderungen zu initiieren.

Beim Zumischen indifferenter Stoffe sind Salze dem harten Sande vorzuziehen, weil sie die Schlagempfindlichkeit stärker vermindern. Feuchtigkeit verringert die Empfindlichkeit sehr beträchtlich, ohne aber die Explosivwirkung durch Initialzündung oder gar bei einem Brände infolge der dadurch bedingten Trocknung zu beseitigen. Es ist erfahrungsgemäß ein Trugschluß, daß in den Ammonalgemischen das Aluminium, das ihre Empfindlichkeit und Wirkung besonders stark erhöht, durch feuchtes Ammonnitrat bald oxydiert würde. Die Wirkung getrockneten, selbst alten Ammonals hat sich kaum verändert, da das Aluminium durch eine dünne Oxydschicht vor weiterer Oxydation geschützt bleibt wie bei der sogenannten Silberbronze. Sollte der Stickstoffgehalt des Ammoniaksalpeters in solchem Ammonalgemenge durch die notwendige Zumischung indifferenter Stoffe bis zur Beseitigung seiner Sprengstoffeigenschaft zu sehr verdünnt werden, so muß man diesen wertvollen Bestandteil zur Gewinnung entweder mit Wasser extrahieren oder wenn dies nicht mehr lohnend ist, die noch Sprengstoffcharakter tragenden Mischungen mit der nötigen Deklaration ihrer Gefahr, nicht aber einfach als Kunstdünger oder gar als „Kalihammonsalpeter“ der Wirtschaft zuführen, wie dies im vorliegenden Falle geschah.

Der Befund im Laboratorium und die Versuche im größeren Maßstabe mit mehreren Kilogrammen zeigen, mit welchem Vorsichtsgrad die betreffende Mischung zu behandeln ist, ob sie durch Schlag oder durch Erhitzung zur teilweisen oder völligen Detonation gelangt, ob dies nur durch Initialzündung und welcher Stärke, ganz oder teilweise möglich ist. Man wird danach bei der Verwendung und Lagerung des Kunstdüngers verfahren, die vielleicht dann nur in kleineren Mengen unter Vermeidung brennbarer Stoffe, eventuell sogar hinter Erdwällen zu erfolgen hat. Es ist auch ein Unterschied in der Gefährlichkeit eines Sprengstoffes bezüglich des Transportes, der Lagerung und der Handhabung. Der Transport leicht entzündlicher Treibmittel verlangt trotz ihrer großen Empfindlichkeit gegen Flammenzündung bei weitem nicht die Vorsichtsmaßregel als z. B. das gegen Schlag und Erhitzung sehr unempfindliche Trinitrotoluol, weil dieses bei einem Brände zu verheerender Detonation führt, die Treibmittel nur lokale Wirkungen erzeugen.

Jüngst verbrannten zwei Waggons rauchschwaches Röhrenpulver infolge harten Stoßes auf den Betonboden in der von der Bevölkerung als „Hölle von Kelsterbach“ bezeichneten Munitionszerlegungsstelle bei Frankfurt, in der die unbrauchbaren Geschosse der ganzen Entente durch deutsche Arbeiter und Arbeiterinnen leider mit sehr viel Opfern an Leib und Leben nutzbar gemacht werden müssen. Nur Riesenstichflammen traten auf unter Verkohlung alles Organischen der direkten nächsten Umgebung, Mensch, Tier und Pflanzen, aber keine Explosion und daher auch keinerlei Sprengwirkung, wie ich feststellte.

Auch Ammonpulver, aus Kohle und Ammoniaksalpeter bestehend, ist solch ein Treibmittel, Ammonal aber zeigt infolge Gehalts an Aluminium und Trinitrotoluol selbst noch in der 40 % igen Mischung des Stolberger „Kunstdüngers“ durch seine verheerende Brisanz den völlig anderen Charakter der Sprengstoffe zweiten Grades.

Einfacher Transport oder gar ruhige Lagerung von Sprengstoffen verlangen auch nicht so rigorose Bedingungen als gerade ihre Handhabung, insbesondere wenn es sich um große Massen handelt, deren etwaige Explosion großen Sach- oder gar Personenschaden zur Folge haben können. Der explosionslose Durchgang des Kunstdüngers durch die Schlagkreuzmühle ist aber in dieser Hinsicht noch keine untrügliche Gewähr für seine Sicherheit, etwa weil einer solchen mechanischen Beanspruchung kein Sprengstoff standhalten könne. Ab-

gesehen davon, daß die Schlagkreuzmühle komprimiertes Pulver oder klumpig gewordenes Material mechanisch nicht zur Staubfeine zermaht, sondern nur schrotet, und daher auch nicht stark beansprucht, weil es dem Druck des Mühlkreuzes keinen festen Widerstand entgegenstellt, braucht man nur an die vollkommenste Unempfindlichkeit des Ammoniaksalpeters oder gar des Sulfatsalpeters gegen Schlag und Stoß zu denken und zugleich an die Verheerungen der Oppauer Katastrophe, die durch seine Sprengstoffwirkung hervorgerufen wurden.

Die Verfolgung dieser irrtümlichen Anschauung führte das

Erfahrung angewiesen als das der Explosivstoffe. Sowohl die hohe Temperatur der Vorgänge, und als deren Folge ihre große Geschwindigkeit, als der hohe Druck der regierenden Stoffe macht hier die Sicherheit jeder theoretischen Extrapolation auf Grund gewöhnlicher verfolgbarer Reaktionen unverhältnismäßig gering. Die Erkenntnis des großen Einflusses der Anfangsgeschwindigkeit aber und damit der Empfindlichkeit auf ihr ganzes Verhalten bei der Handhabung macht die versuchliche Erforschung der vielfältigen Verhältnisse notwendig, welche diese Empfindlichkeit beeinflussen können (Schichtdicke, Verteilung und verschiedenes andere); denn voraussagen läßt sich bisher



Die Düngerfabrik von Schippau & Co. und der nahe Stolberger Bahnhof nach der Explosion.

Gericht übrigens zu dem Schluß, daß „der Stoff zwar explosibel geblieben war, aber der Sprengfähigkeit entbehrt“. Es verneinte also die Sprengfähigkeit eines Stoffes, welcher einen Trichter riß von 30×5 Metern und eine ganze Fabrik hinweggeblasen hat, weil die Menge zugesetzter inerter Stoffe, sein Alter und seine nach der Vorbehandlung anzunehmende Feuchtigkeit, ferner seine bekannte Unempfindlichkeit im komprimierten früheren Zustande, sowie sein indifferentes Verhalten in der Schlagkreuzmühle diesen Schluß zu verlangen schien. Der Stoff war aber tatsächlich noch ein Sprengstoff, wie der Augenschein dies nur zu sehr lehrte — man vergleiche die Abbildung der zerstörten Fabrik —, wie einfache Versuche im Bleiblock und unter dem Fallhammer dies auch bestätigten, und es vorher hätten Lehren können und müssen. Subjektiv zeigt sich mir von neuem der Wert explosivchemischer versuchlicher Erfahrung für die Ausbildung unserer Chemiker nicht nur im Interesse der Sprengstoffchemie selbst, worauf ich am Schlusse meines Hamburger Vortrages im Vorjahr schon hinwies, sondern weil dieser anerzogene Umgang mit Explosivstoffen viele Unfälle in Laboratorien und Hörsälen und manche auch in der Technik vermeidbar machen würde. Kein Glied der Chemie ist so sehr auf versuchliche

noch so gut wie nichts. Dies angesichts solcher Katastrophen zu bessern, wie sie sich in Stolberg und insbesondere in Oppau erachten, scheint mir hohe akademische Pflicht.

[A. 24.]

Über die technische Umwandlung nitroser Gase in Salpeter- säure und das Explosionsunglück in Bodio.

Von E. BERL.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Die Stickoxyde, welche man entweder nach dem Luftverbrennungsverfahren oder nach dem Ammoniakverbrennungsverfahren erzeugt, werden nach den folgend angegebenen Reaktionen in Salpetersäure übergeführt:

