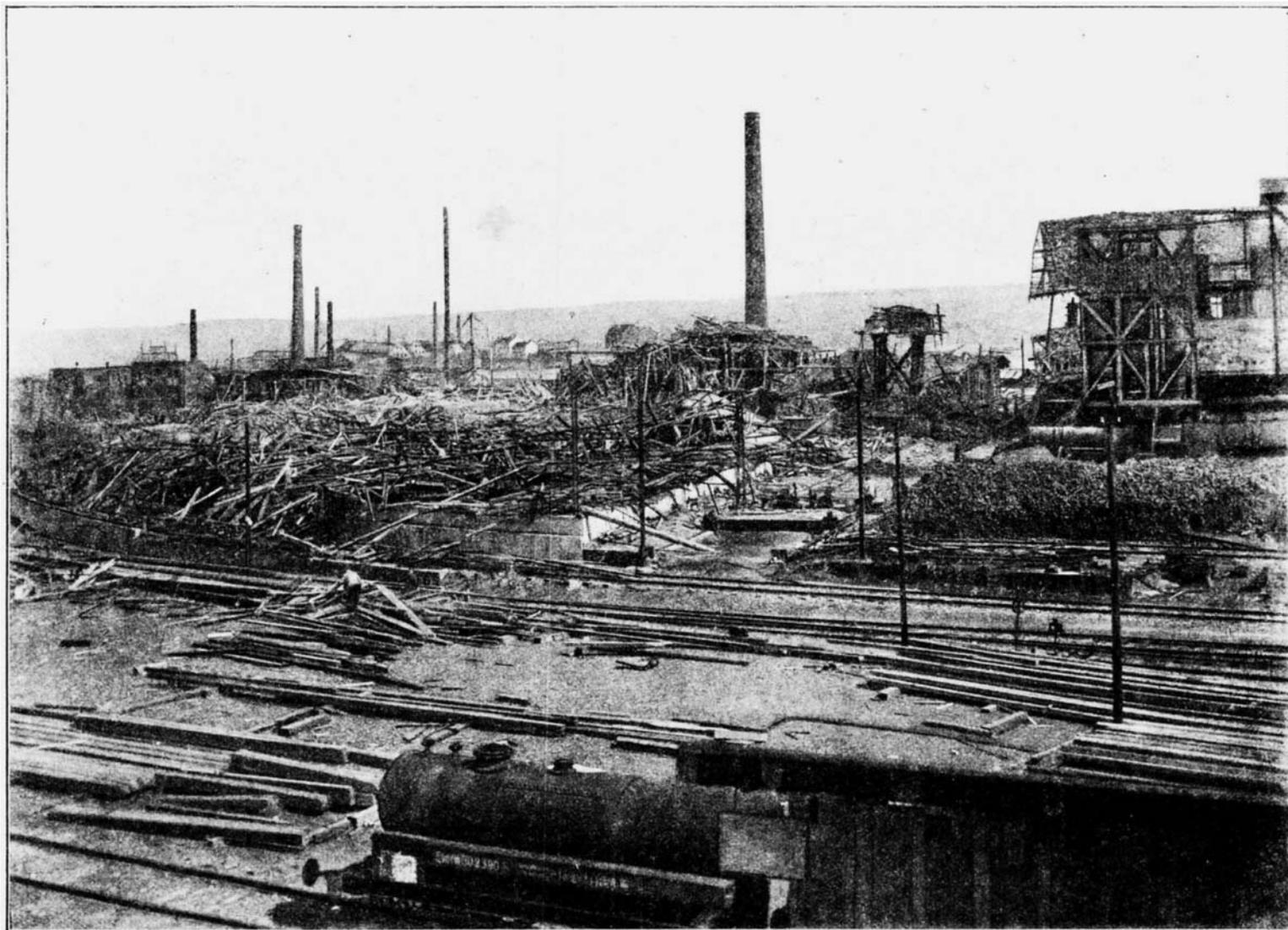


gesehen davon, daß die Schlagkreuzmühle komprimiertes Pulver oder klumpig gewordenen Material mechanisch nicht zur Staubfeine zermahlt, sondern nur schrotet, und daher auch nicht stark beansprucht, weil es dem Druck des Mühlkreuzes keinen festen Widerstand entgegenstellt, braucht man nur an die vollkommenste 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 reagierenden 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 Dünglerfabrik 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 entbehrte“. Es verneinte also die Sprengfähigkeit eines Stoffes, welcher einen Trichter riß von 30×5 Metern und eine ganze Fabrik hinwegblasen hat, weil die Menge zugesetzter inerte 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 Vorjahre 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

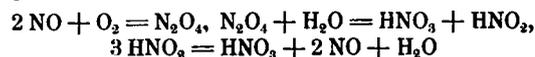
noch so gut wie nichts. Dies angesichts solcher Katastrophen zu bessern, wie sie sich in Stolberg und insbesondere in Oppau ereigneten, scheint mir hohe akademische Pflicht. [A. 24.]

Über die technische Umwandlung nitroser Gase in Salpetersäure 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:



Für die erst angeführte Bildung von Stickstoffperoxyd haben Lunge und Berli¹⁾ sowie Bodenstein²⁾ die Deutung einer einstufig verlaufenden, trimolekularen Reaktion gegeben, während Raschig³⁾ annahm, daß die Reaktion in zwei Stufen gemäß $2\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$, $\text{N}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ ablaufe, derart, daß die Bildung des Salpetersäureanhydrids mit großer, die des Stickstoffperoxyds mit verhältnismäßig kleiner Geschwindigkeit erfolge. Diese Deutung läßt sich gewiß nicht, besonders auf Grund der schönen Untersuchungen von Bodenstein (l. c.) aufrechterhalten. Foerster⁴⁾ formuliert die Stickoxyd-oxydation zweistufig, je bimolekular, nach $\text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_3$ und $\text{NO}_3 + \text{NO} = 2\text{NO}_2$, Trautz⁵⁾ vertritt ebenfalls die Deutung des Oxydationsvorgangs als Stufenreaktion.

Die Stickoxyde, die durch den Luftverbrennungsprozeß erzeugt werden, sind in einer Konzentration von 1–2% Stickoxyd im Gasgemisch vorhanden, das demnach 20–19% Sauerstoff nebst wenig Wasserdampf enthält. Beim Ammoniakverbrennungsverfahren werden im Gegensatz hierzu stickoxyd- und wasserdampfreiche Gemische gebildet, die im technischen Betriebe ungefähr 8–9 Volumprozent Stickoxyd, 11–12% Wasser, 10% Sauerstoff und etwa 71–72% Stickstoff aufweisen. Mit Rücksicht darauf, daß ein Teil des Luftsauerstoffes für die Verbrennung des Wasserstoffes des Ammoniaks gemäß $2\text{NH}_3 + 2\frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$ in Anspruch genommen wird, ergibt sich im verbrannten Ammoniakluftgemisch eine wesentliche Herabminderung der Sauerstoffkonzentration, die eine weitere Senkung durch die Weiteroxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure erfährt. Reaktionskinetisch erweist sich demnach ein Unterschied dahin, daß bei der Aufarbeitung der nitroser Gase bei der Luftverbrennung kleine Stickoxydkonzentrationen und hohe Sauerstoffkonzentrationen, bei der Ammoniakverbrennung hohe Stickoxydkonzentrationen und verhältnismäßig kleine Sauerstoffkonzentrationen zur Auswirkung gelangen.

Da bei gekoppelten Reaktionen, wie sie auch bei der Aufarbeitung der nitroser Gase zu Salpetersäure vorliegen, die Geschwindigkeit der langsamst verlaufenden Reaktion die Gesamtgeschwindigkeit des Vorganges bestimmt, wird man bei der Aufarbeitung der nitroser Gase je nach den in Betracht kommenden Verhältnissen unterschiedliche Beeinflussungen zu konstatieren haben. Insgesamt handelt es sich um einen im heterogenen Medium verlaufenden Vorgang, derart, daß das in der Gasphase sich bildende Stickstoffperoxyd vom Wasser oder der verdünnten Salpetersäure gelöst wird und daß innerhalb der flüssigen Phase nunmehr Bildung von Salpetersäure und Zerfall der salpetrigen Säure, welche nur in kleinen Konzentrationen als solche beständig ist, erfolgen, und die Entfernung des sekundär gebildeten Stickoxyds in die Gasphase vor sich gehen muß. Je nach den Bedingungen wird entweder die Oxydationsgeschwindigkeit des Stickoxyds, oder die Lösungsgeschwindigkeit der Stickoxyde in der wässrigen Phase der langsamst verlaufende Vorgang sein, wobei Gaskonzentration, Temperatur und Berührungsfläche zwischen Gasphase und flüssiger Phase entscheidende Rolle spielen. Laboratoriumsmäßige Untersuchungen und theoretische Betrachtungen über diesen Gegenstand rühren von Lunge und Berli⁶⁾, Foerster⁷⁾ sowie Le Blanc⁸⁾ und Wieland⁹⁾ her.

Betriebsmäßig finden diese Einzelvorgänge ihren technischen Niederschlag in folgenden, für die Erzielung einer möglichst starken Salpetersäure und weitgehender Auswaschung der Stickoxyde einzuhaltenden Bedingungen:

- Genügende Reaktionszeit oder, was gleichbedeutend ist, genügend große Reaktionsräume;
- Intensivste Berührung zwischen Gasphase und flüssiger Phase;
- Herabminderung der Absorptionstemperatur, besonders bei der Ammoniakverbrennung, die durch die Einführung der heißen Verbrennungsgase in die Absorptionsapparatur und durch die Auswirkung der stark exothermen Reaktion der Salpetersäurebildung aus Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser entsteht.

Zu a): Häußer¹⁰⁾ hat versucht, für die Druckoxydation des Stickoxyds und die Absorption der nitroser Gase in Wasser eine mathematische Ableitung zu geben. Die Oxydation und die Absorption nitroser Gase unter Druck bedingen, da es sich bei der Oxydation

des Stickoxyds um eine trimolekulare Reaktion handelt, wesentlich kürzere Reaktionszeit und damit kleinere Reaktionsräume als beim Arbeiten bei normalem Drucke. Wenn, wie beim Häußer'schen Verfahren die stickoxydhaltigen Gase unter Druck gebildet werden, dann wird, vorausgesetzt, daß die Ausbildung von druckfesten Absorptionsräumen und die Abführung der Reaktionswärme nicht sehr große Schwierigkeiten machen, die Verminderung des Reaktionsraumes zweckmäßig und wesentlich in Erscheinung treten. Die rechnungsgemäße Behandlung des Problems beim Absorbieren der lufthaltigen Stickoxyde bei Normaldruck stößt deswegen auf erhebliche Schwierigkeiten, weil die Lösungsgeschwindigkeit der gebildeten Stickoxyde in Wasser und verdünnter Salpetersäure verschiedener Konzentration bei den verschiedenen Temperaturen unbekannt ist. Man kann sich in dieser Hinsicht zurzeit nur auf praktische Ergebnisse berufen, wobei diejenige Anlage die bestarbeitende ist, welche neben der Erzeugung einer möglichst hochgradigen Salpetersäure in den die Anlage verlassenden Endgasen ein Minimum von nichtaufgenommenen Stickoxyden aufweist.

Zu b): Im technischen Betriebe hat es sich zur Erzielung möglichst inniger Berührung von flüssiger und gasförmiger Phase als zweckmäßig erwiesen, das sogenannte Überschwemmsystem einzuführen, d. h. den mit Füllkörpern ausgesetzten Raum mit so viel Flüssigkeit zu berieseln, als die Vermeidung von Stauererscheinungen es zuläßt. Auf solche Weise wird durch den Stoß der reagierenden Gase an feste Flächen, deren Flüssigkeitsoberfläche sich immer erneut, das höchstmögliche Maß der Berührung der beiden Phasen erzielt, ohne daß unnatürlich große Zugverluste in die Erscheinung treten.

Zu c): Für die Herabminderung des Reaktionsraumes und vor allem für die Erzielung verhältnismäßig hoher Salpetersäurestärken ist die Herabminderung der Reaktionstemperatur, welche bei der Einwirkung der stickoxydreichen Gase auf die gebildete Salpetersäure höherer Konzentration auftritt, von außerordentlich großer Bedeutung. Dies hängt einmal zusammen mit der Tatsache des negativen Temperaturkoeffizienten der Stickoxydoxydation¹¹⁾ derart, daß die Umwandlung des nicht absorbierbaren Stickoxyds in absorbierbare, höher oxydierte Stickoxyde bei tieferer Temperatur mit größerer Geschwindigkeit vor sich geht als bei höherer. Ferner ist die Lösungsfähigkeit der im Gegenstrom mit den Stickoxyden zur Reaktion kommenden, sich immer verstärkenden Salpetersäure bei tieferer Temperatur ganz wesentlich größer als bei höherer Temperatur, während anscheinend die Zerfallsgeschwindigkeiten des Stickstoffperoxyds in Salpetersäure und salpetrige Säure und jener der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd so große sind, daß die Herabminderung der Temperatur und damit der Reaktionsgeschwindigkeit für sie als den am raschest verlaufenden Reaktionen keine entscheidende Rolle spielt.

Für die technische Umwandlung der Luftverbrennungsgase und vielfach auch der Ammoniakverbrennungsgase in Salpetersäure sind bislang fast immer Türme, entweder aus Granit oder aus säurefesten Steinen gebaut, angewandt worden. Diese Bauart hat den Vorteil der Inanspruchnahme verhältnismäßig kleiner Grundflächen. Es hat sich aber herausgestellt, daß für die Aufarbeitung der Verbrennungsgase von Ammoniak, bei denen die unter b) und c) erwähnten Forderungen des Überschwemmsystems und der Herabminderung der Reaktionstemperatur ganz besonders in die Erscheinung treten, das im nachfolgenden erwähnte Kammer-system zweckmäßiger ist (vgl. Fig. 1). Das Kammer-system besteht aus viereckigen oder elliptischen Kammern, welche durch eingebaute Scheidewände unterteilt sind, deren Durchlässe derart angebracht werden, daß die Gase auf- und absteigende Wege in der Kammer zurücklegen müssen. Die Kammer-schächte sind mit Füllmaterial ausgesetzt, das durch Wasser und verdünnte Salpetersäure, die durch Rieselskühler gekühlt wird, berieselt werden. Die Gesamtanlage besteht aus Kammern für saure Absorption und zur Beseitigung der schwerabsorbierbaren dünnen Endgase aus solchen für alkalische Absorption, welche mit Sodalösung berieselt werden, die sich in eine verhältnismäßig wenig nitrathaltige Nitritlösung umwandelt. Bei geeigneter Größe der Kammerräume, bezogen auf eine bestimmte Produktion, lassen sich ungefähr 90% der eingeleiteten Stickoxyde in der „sauren“ Absorption in Salpetersäure, der Rest in der „alkalischen“ Absorption in Nitrit-Nitratlösung umwandeln. Der Nachteil solcher Kammer-systeme ist in der Beanspruchung größerer Grundfläche zu sehen. Diesem Nachteile stehen aber ganz wesentliche Vorteile gegenüber, die sich in folgendem zusammenfassen lassen:

¹¹⁾ Vgl. Bodenstein, Ztschr. f. angew. Chem. 22, 1153 [1909]; Ztschr. f. Elektrochem. 24, 183 [1918] u. Foerster u. Blich, Ztschr. f. angew. Chem. 23, 2020 [1910].

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 19, 861 [1906].

²⁾ Ebenda 31, 145 [1918] und Ztschr. f. Elektrochem. 24, 183 [1918].

³⁾ Ebenda 18, 1281 [1905].

⁴⁾ Ebenda 23, 2017 [1910].

⁵⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 25, 4 [1919].

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Mit Koch, Ztschr. f. angew. Chem. 21, 2161 [1908]; mit Blich, ebenda 23, 2017 [1910]; mit Burchardt und Fricke, ebenda 33, 113 [1920].

⁸⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 12, 541 [1906].

⁹⁾ Ber. 54, 1776 [1921].

¹⁰⁾ Stahl u. Eisen 41, 1001 [1921].

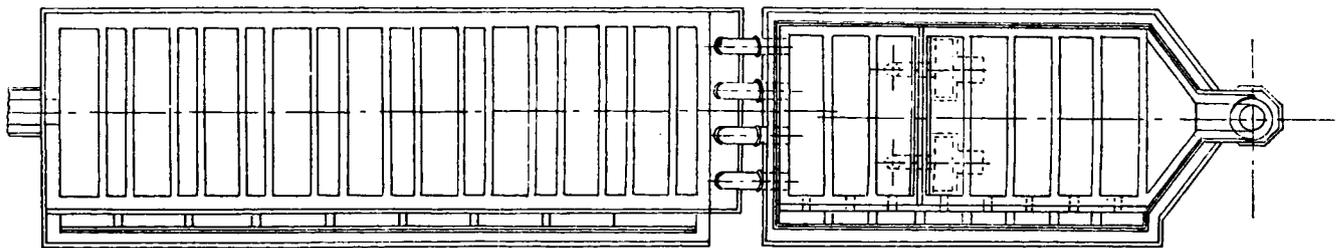
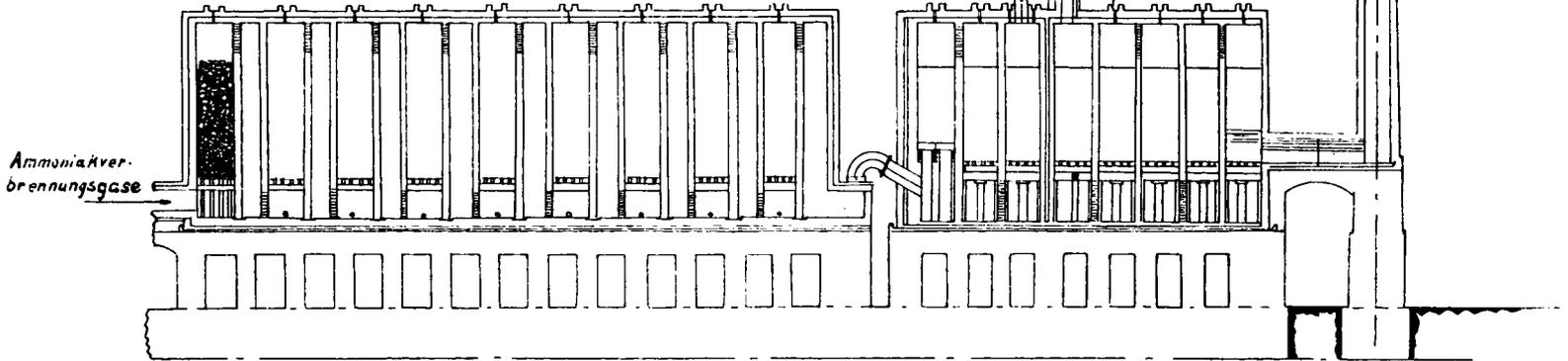
- a) Leichtere Bedienbarkeit;
- b) konstruktiv leichter durchführbare Möglichkeit, das Überschwemmsystem mit Rücksicht auf die größere Grundfläche ohne Eintreten von Gas- und Flüssigkeitsstauungen anzuwenden, und
- c) leicht auszuführender Einbau von genügend großoberflächigen Kühlvorrichtungen für die die Reaktionswärme entfernende Zirkulationssalpetersäure. Hierdurch wird der Forderung der raschen Abfuhr der Reaktionswärme entsprochen und damit zu hoher Konzentration der erhaltenen Salpetersäure ohne irgendeine Vorkonzentration gelangt. Bei der Reaktion von gasförmigen Stickoxyden mit Luft-sauerstoff und Wasser oder Salpetersäure kann eine stärkere Säure als die eutektische Säure mit 68½ % Salpetersäuregehalt¹²⁾ nicht

Betriebe die Säurestärke der erzielbaren Salpetersäure, welche 40 % HNO₃-Gehalt wohl nur in den allerseltensten Fällen überschreitet. Eine solche verdünnte Säure muß einer Vorkonzentration unterworfen werden, will man hochkonzentrierte Säure herstellen¹³⁾. Die Vorkonzentration von 40 % iger Salpetersäure auf 62 % ige Salpetersäure würde für je 100 kg Salpetersäuremonohydratinhalt 89 kg Wasser entfernen, während aus einer 55 % igen Ausgangssalpetersäure nur 20 kg Wasser auf je 100 kg Reinsalpetersäure beim Konzentrieren auf 62 % ige Salpetersäure eliminiert werden müßten.

In nachstehender Tabelle wird gezeigt, daß bei der Ammoniakverbrennung Säurestärken bis fast zu 37° Bé = 57 % HNO₃-Gehalt erreicht werden können, während bei der Luftverbrennung in der

Kammer mit saurer Berieselung

Kammer m. alk. Berieselung



Kühler und Pumpen Grube

erhalten werden. Man kann aber bei gut geleiteten Betrieben die Stärke der Salpetersäure nicht unweit dieses maximalen Gehaltes erzielen, wenn die vorerwähnten Bedingungen erfüllt werden.

Es ergibt sich naturgemäß ein Unterschied bei der Aufarbeitung der Reaktionsgase der Luftverbrennung und jener der Ammoniakverbrennung bezüglich der Erzielung höherer Salpetersäuregehalte im Absorptionsbetrieb.

Bei der Aufarbeitung der Verbrennungsgase der Ammoniakverbrennung mit ihren verhältnismäßig hohen Gehalten an Stickoxyd, läßt sich, wie aus nachfolgenden Betriebsergebnissen ersichtlich, die Säurekonzentration der erzielbaren Salpetersäure bis nahe 55 % (37° Bé) steigern, so daß für eine spätere Hochkonzentration der Salpetersäure eine Vorkonzentration, die in der praktischen Ausführung eine stärkere Säure als 62 % HNO₃ nicht zu erzielen erlaubt, sich erübrigt. Die Herabsetzung des Stickoxydgehaltes der Luftverbrennungsgase auf 1½—2 % NO vermindert im technischen

Technik Säurestärken über 40 % Salpetersäuregehalt infolge der geringen Stickoxydkonzentration der Ausgangsgase nicht erzielt werden. Siebert¹⁴⁾ hat ein Verfahren angegeben, um aus Luftverbrennungsgasen höhere Säurestärken zu bekommen. Raschig¹⁵⁾ berichtet genauer über die eingeschlagene Arbeitsweise, die in einer Ausfrierung des bei der Oxydation des Stickoxyds entstandenen Stickstoffperoxyds bestand, das sich in fester Form durch Oberflächenkühlung mit Hilfe von Toluol (Zschornowitz) oder Benzin (Bodio) abschied. Das feste Stickstoffperoxyd wurde geschmolzen, und das flüssige Peroxyd als hochprozentiges Gas vergast, und mit verhältnismäßig geringen Luft- und Wassermengen eine etwa 60 % ige Salpetersäure erzeugt, welche sich durch einen hohen Grad der Reinheit, besonders durch Fehlen von Eisen- und Tonerdeverbindungen auszeichnete. Die beiden vorerwähnten Fabriken, welche die Abscheidung

¹²⁾ Vgl. Berl u. Samtleben, Ztschr. f. angew. Chem. 35, 201 [1922].

¹³⁾ Vgl. Berl u. Samtleben, l. c., S. 206.

¹⁴⁾ Vgl. D.R.P. 268410 u. 316349 der Elektrochem. Werke, G. m. b. H., Berlin, und Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chem. Bd. 9, S. 654.

¹⁵⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 35, 117 [1922].

Tabelle 1.

	Kammer mit saurer Berieselung												Abgaskonzentration der alkalisch berieselten Kammer, Proz. NO
	Meßstelle												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Temperatur °C	245	55			43				13	14	14	14	
Säurestärke °Bé/15°		20,1	31,3	33,5	35,1	36,7	36,7	35,6	33,5	26,2	10,2	3,3	
Proz. NO im Absorptionsgas	8,3	7,5	7,0	6,5	5,5	3,7	2,06	1,55	1,0	0,65	0,36	0,16	0,01

des festen Stickstoffperoxyds durch Tiefkühlung mittels organischer Stoffe bewirkten, sind durch Explosion vollständig in Trümmer gelegt worden. Die näheren Umstände der Explosionskatastrophe in der Anlage in Bodio sind durch Raschig geschildert worden. Im wesentlichen handelt es sich um die Bildung und Explosion von ungefähr 6000 kg eines Gemisches, bestehend aus ungefähr 4500 kg Stickstoffperoxyd und 1500 kg beigemischten Benzins.

Es ist seit Turpin¹⁶⁾ bekannt, daß Gemische von Stickstoffperoxyd mit kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Substanzen zu den sprengkräftigen Explosivstoffen gehören. Kast und Günther¹⁷⁾ sowie Kast¹⁸⁾ haben über die sprengtechnischen Eigenschaften solcher Gemische von Stickstoffperoxyd, besonders mit Nitrobenzol ausführlich berichtet. In nachfolgender Tabelle 2 sind die Werte, welche im Trauzlschen Bleiblock beim Sprengen von Gemischen aus flüssigem Stickstoffperoxyd und Benzin verschiedener Zusammensetzung erhalten werden, nebst einigen anderen rechnerischen Daten wiedergegeben, und die gleichartigen Werte für Nitroglycerin, Sprengelatine und Gelatinedynamit eingefügt. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß Gemische von Stickstoffperoxyd mit Benzin überaus kräftige Explosivstoffe sind und das Maximum der Ausbauchung des Bleiblocks dann aufweisen, wenn der gebundene Sauerstoff des Stickstoffperoxyds eben ausreicht, den Kohlenstoff des Benzins zu Kohlendioxyd und den Wasserstoff zu Wasser zu verbrennen. Man erhält dann Werte für die Ausbauchung, welche denen des Nitroglycerins und der Sprengelatine, den sprengkräftigsten Sprengstoffen, die in der Praxis eingeführt sind, gleichkommen.

Tabelle 2.

	Mischungsverhältnis	Verbrennungswärme pro kg Calorien	Nachschwaden bei 0° und 760 mm pro 1 kg in Litern	Berechnete Explosions-temperatur	Spez. Druck bei Ladendichte 1 ohne Berücksicht. d. Co-Vol.	Nettosprengwirkung im Bleiblock ccm
Prozentgehalt an Benzin						
Benzin-Peroxydgemische:						
33,3	1:2	1482	608			333
25,0	1:3	1665	680			408
20,0	1:4	1780	726			470
Maximale Mischung:						
16,2	1:5,06	1858	740	4870°	11 000	510
14,3	1:6	1590	666			—
12,5	1:7	1390	574			428
Nitroglycerin:	—	1455	715	4250°	12 240	515
Sprengelatine:	92% Nitroglycerin 8% Kollodiumwolle	1540	710	4300°	12 300	520
Gelatinedynamit:	65% Nitroglycerin 35% Zumschpulv.	1290	630	3700°	9500	415

Die Auffassung von Raschig (vgl. l. c.), daß solche Kombinationen infolge ihrer verhältnismäßig geringen Lebensdauer, bedingt durch das Abdunsten des Stickstoffperoxyds nicht zu den Sprengstoffen zu zählen sind, ist durchaus abwegig. Man müßte dann die Kombinationen von flüssigem Sauerstoff mit kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Trägern, die sogenannten Flüssigluftsprengstoffe, deren Lebensdauer nur einige Minuten beträgt, noch viel weniger in die Gruppe der Explosivstoffe einreihen. Die bezügliche letzte Reichsgerichtsentscheidung¹⁹⁾, die als Kommentar zum Sprengstoffgesetz vom Jahre 1884 angesprochen werden muß, sagt ausdrücklich, „daß für die Frage, ob ein Stoff als „Sprengstoff“ im Sinne des Gesetzes vom 9. Juni 1884 anzusehen ist, es nicht darauf ankommt, ob er „in der Praxis“ als solcher tatsächlich bezeichnet und als Sprengmittel verwendet wird; die Entscheidung darf vielmehr im Einzelfalle nur auf der Grundlage erfolgen, daß geprüft wird, ob der betreffenden Mischung die sachlichen Eigenschaften beiwohnen, wie sie ein Stoff

haben muß, wenn er überhaupt als „Sprengmittel“ wirken soll. In Betracht zu ziehen sind also die Fähigkeit des Stoffes, vermöge seiner Zusammensetzung im Falle der Entzündung sich plötzlich auszudehnen und hierdurch auf die ihn umgebenden Gegenstände derartig gewalttätig zerstörend einzuwirken, daß das Ergebnis eine „Sprengung“ darstellt“.

In dieser Entscheidung ist bezüglich der Lebensdauer der Sprengstoffe nichts gesagt, und es leuchtet wohl ein, daß der Faktor der Lebensdauer von explosiblen Systemen keinen Anhaltspunkt dafür geben kann, ob eine Kombination im Sinne des Sprengstoffgesetzes als Sprengstoff anzusehen ist oder nicht.

Um über die Beständigkeit von Stickstoffperoxyd-Benzingemischen einen Aufschluß zu bekommen, wurden die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Versuche gemacht, wobei auch berücksichtigt wurde, daß bei den Betriebsverhältnissen in Zschornowitz und Bodio durch Verstäubung der Eisenelektroden Eisenverbindungen in außerordentlich feinverteilter Form sich den Luftverbrennungsgasen beigemischen und sich, wie dies auch zweifellos geschehen ist, mit dem festen oder flüssigen Stickstoffperoxyd abscheiden. Auch muß in Betracht gezogen werden, daß trotz angewandter Vorkühlung nicht alles Wasser oder aus diesem gebildete Salpetersäure aus den Gasen vor Ausfrierung des Stickstoffperoxyds abgeschieden wurde, so daß mit dem festen Stickstoffperoxyd Eisenverbindungen mit Salpetersäure in dem Hauptkühler sich abschieden, dessen, durch Säurewirkung auf das Eisen bedingtes Defektwerden, das Beimischen von organischem Kühlstoff zum Peroxyd veranlaßte und damit die Ursache des Explosionsvorganges bewirkte.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche enthalten Angaben über die Lebensdauer von flüssigen Stickstoffperoxyd-Benzinmischungen ohne und bei Anwesenheit von Eisenverbindungen und Wasser.

1 Gewichtsteil Benzin mit 5 Gewichtsteilen Stickstoffperoxyd gemischt explodierten in einer zugeschmolzenen Glasröhre, die einen Druck von etwa 200 Atmosphären aushielt, unter folgenden Verhältnissen:

Tabelle 3.

	Trockenes Peroxyd mit		Feuchtes Peroxyd mit	
	benzohaltigem Benzin	benzolfreiem Benzin	benzohaltigem Benzin	benzolfreiem Benzin
		bei 81°	bei 67°	bei 80°
		nach 40 Minuten	nach 60 Minuten	nach 25 Minuten
bei Zusatz von grobkörnig. Eisen bei 65° nicht nach 150 Minuten, aber bald darauf bei 85°		bei Zusatz von feinverteilt. Eisen bei 81° nach 28 Minuten	bei Zusatz von grobkörnig. Eisen bei 65° nach 15 Minuten	bei Zusatz von grobkörnigem Eisen bei 80° nach 20 Minuten
		bei Zusatz von grobkörnig Eisen-oxyd bei 65° nicht nach 150 Minuten, aber bald darauf bei 85°		bei Zusatz von feinverteilt. Eisen bei 62° nach 325 Minuten, bei 80° nach 18 Minuten
		bei Zusatz von feinverteilt. Eisen-oxyd bei 80° nach 40 Minuten		bei Zusatz von feinverteilt. Eisen-oxyd bei 80° nach 15 Minuten, bei 65° nach 80 Minuten

Rechnet man unter Zugrundelegung eines bei explosiblen Systemen festgestellten Temperaturkoeffizienten (Verdopplung der Umsatzgeschwindigkeit je 5° Temperatursteigerung), so ergibt sich, daß bei einer Lebensdauer des Peroxyd-Benzingemisches von 15 Minuten bei 80° (letztangeführter Versuch), die Lebensdauer bei 35° 7680 Minuten, bei 30° 15 360 Minuten beträgt. Tatsächlich explodierte das Gemisch nach 6 Tagen oder 8640 Minuten. Die Annahme einer Mitteltemperatur des Peroxyd-Benzingemisches von 30–35° ist bei den meteorologischen Verhältnissen im heißen Julimonat 1921 in Bodio durchaus wahrscheinlich.

Aus den Versuchen geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß die Mischungen von Stickstoffperoxyd mit Benzin, besonders bei erhöhter Temperatur eine nur recht beschränkte Lebensdauer besitzen, daß sie infolge Ablaufens der durch Temperaturerhöhung in bekannter Weise außerordentlich stark beschleunigten exothermen Reaktion auf den Entzündungspunkt gebracht werden und dann mit außerordentlicher Gewalt detonieren. Der ablaufende Vorgang ist durchaus wesensgleich mit der Selbstzersetzung von anderen unbeständigen Explosivstoffen, die, von Wärmebildung begleitet, infolge von Wärmestauung die Erreichung des Entzündungspunktes und dadurch Auslösung der Explosion von einigermaßen großen Mengen bedingen.

¹⁶⁾ D. R. P. 26 936 [1882]; F. P. 146 497 [1881]; vgl. Berthelot, Sur la force des matières explosives, Ausgabe 1883, S. 167, ferner Dingl. Journ. 253, 70 [1884].

¹⁷⁾ Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 14, 81 [1919].

¹⁸⁾ Spreng- und Zündstoffe S. 387.

¹⁹⁾ Vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 10, 82; 1915.

Ob beim Übergang des Systems Peroxyd-Benzin in die Explosionsprodukte: Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff sich unbeständige Zwischenprodukte bilden, ist durch die mannigfachen Untersuchungen²⁰⁾ wahrscheinlich gemacht.

Die Zersetzung eines Peroxyd-Benzingemisches durch Wasser ist durchaus einfach und ungefährlich zu bewerkstelligen. Es bilden sich hierbei Salpetersäure und große Mengen von nitrosen Gasen, die entweichen. Die außerordentliche Volumausdehnung bewirkt einen endothermen Charakter der Zersetzungsreaktion derart, daß beim Zufügen von Wasser zum Peroxyd-Benzingemisch sich eine Erniedrigung der Temperatur einstellt. Es wäre demnach auf einfachste Weise das gefährliche Gemisch dadurch zu zerlegen gewesen, daß durch Zufügung verhältnismäßig kleiner Wassermengen — ungefähr 10 cbm hätten reichlich genügt — eine Zersetzung des Peroxyds in absorbierbare nitrose Gase und verdünnte Salpetersäure unter Abscheidung des Benzins bewirkt, wodurch das Gemisch des Gefahrencharakters völlig entkleidet worden wäre.

Meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. W. Schwebel, danke ich für seine Hilfeleistung bei den angestellten Sprengversuchen. [A. 26.]

Rundschau.

Die Kohle im Schulunterricht.

Mitteilung des Technisch-wirtschaftlichen Sachverständigenausschusses für Brennstoffverwertung. Reichskohlenrat.

Der Reichskohlenrat hatte unlängst einen Betrag von 1,5 Millionen Mark für die Verbreitung von Kenntnissen in der Bevölkerung bewilligt, die die breitesten Schichten mehr als bisher in den Stand setzen sollen, die Brennstoffe mit höchster Wirtschaftlichkeit auszunutzen. In dieser Richtung wird seit Jahr und Tag von den heiztechnischen Berufsverbänden (Ofensetzern, Schornsteinfegern, den Industrien der Öfen, Zentralheizungen und Herde, den Gaswerken), sowie von den Landeskohlen- und Kohlenwirtschaftsstellen durch Vorträge, Merkblätter, Schriften, Ausstellungen usw. eine vom Reichskohlenrat einheitlich zusammengefaßte rege Tätigkeit entfaltet, die vor allem auch von der Fach- und Tagespresse weitgehend unterstützt worden ist. Man kann sich aber der Tatsache nicht verschließen, daß alle diese Mühe, die sich auf die Bedürfnisse des Augenblicks und auf die Unterrichtung der Erwachsenen erstreckt, ohne den nötigen nachhaltigen Einfluß bleiben muß, wenn nicht vor allem bei der Schulung des Nachwuchses gutgemacht wird, was bisher durch fast vollständige Vernachlässigung der brennstoffwirtschaftlichen Gesichtspunkte in den Schulen und vielen Fachschulen versäumt wurde. Schon in den Schulen und Fachschulen muß unseren Kindern und jungen Leuten das Wichtigste über die grundlegende Bedeutung der Kohle für unsere ganze Zivilisation und die Notwendigkeit und die Möglichkeiten, mit ihr hauszuhalten, in Fleisch und Blut übergehen. Dann werden sich die Früchte bald in allgemeiner Erzeugung von mehr Wärme aus weniger Kohle zeigen, im Hausbrand wie in der Industrie und im Verkehrswesen. In den Stadt-, Staats- und Reichsparlamenten wird, anders als jetzt, dann jederzeit leicht eine Mehrheit für vernünftige brennstoffwirtschaftliche Maßnahmen zu haben sein. Dadurch können wir einen Teil des uns durch den Vertrag von Versailles zugefügten Verlustes an Kohlenschätzen aus eigener Kraft ausgleichen.

In richtiger Erkenntnis dieser Zusammenhänge hat der Reichskohlenrat daher weitblickend die von ihm bewilligten Mittel dazu bestimmt, den Schul- und Fachschulunterricht in dieser Hinsicht zu verbessern. In einer Sitzung mit Vertretern der zuständigen Reichs- und Landesministerien, der Landeskohlenstellen, der heiztechnischen Berufe und der Hausfrauenverbände hat der Sonderausschuß für Hausbrandfragen beim Reichskohlenrat vor kurzem den Weg zu diesem Ziele abgesteckt. Bei der Hauptstelle für Wärmewirtschaft, die zum Reichskohlenrat in engen Beziehungen steht, wird die praktische Durchführung liegen. Zunächst gilt es, die Lehrenden selbst mit dem nötigen Rüstzeug zu versehen, um in allen möglichen Lehrfächern wärmewirtschaftliche Gesichtspunkte einzuflechten und richtig zu betonen. (Es ist nicht etwa daran gedacht, neue Lehrfächer einzuführen!) Nur wenn gleichzeitig bei den Lehrkräften das Interesse und Verständnis geweckt, „eine Atmosphäre geschaffen“ wird, haben entsprechende Erlasse der obersten Schulbehörden Aussicht auf durchgreifenden Erfolg.

Hand in Hand mit diesem Vorgehen schreiten die heiztechnischen Berufsverbände mit ihren intensiven Arbeiten, um jeden einzelnen ihrer eigenen Berufsangehörigen immer mehr zum „Apostel vernünftiger Wärmewirtschaft“ zu machen, indem ein jeder bei Verrichtung seiner täglichen Arbeit immer wieder jeden Brennstoffverbraucher, jede Hausfrau auf jede Möglichkeit besserer Brennstoffausnutzung hinweist.

Der Reichskohlenrat hat die Niederschrift der erwähnten Sitzung soeben sehr übersichtlich gedruckt herausgegeben und durch einen Literaturnachweis, sowie eine Zusammenstellung der Organisation der heiztechnischen Berufsverbände vervollständigt. Die Niederschrift wird

allen auf diesem Gebiet tätigen Körperschaften, insbesondere den Lehrer- und Lehrerinnenvereinigungen, auf Wunsch von der Geschäftsleitung der Technisch-Wirtschaftlichen Sachverständigenausschüsse des Reichskohlenrats, Berlin W 62, Wichmannstr. 19, kostenlos zugestellt.

Neue Bücher.

Svante Arrhenius. Die Chemie und das moderne Leben. Autorisierte deutsche Ausgabe. Von Dr. B. Finkelstein. Mit 20 Abbildungen im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig 1922. Preis geb., Grundzahl M 5,75

Es ist eine schwere Aufgabe, die Bestrebungen und Ergebnisse einer Wissenschaft dem großen Publikum vorzuführen. Besonders schwer ist dies in der Chemie, die, ähnlich wie die Mathematik, sich einer besonderen Formelsprache bedient. Hierzu kommt in Deutschland noch die Neigung des sogenannten gebildeten Publikums, sich mit ästhetischen und philosophischen Dingen mehr als mit naturwissenschaftlichen zu befassen, und sein Mangel an realen Kenntnissen. Daher ist bei uns sowohl die Zahl der naturwissenschaftlichen Erzähler als auch der Leserkreis für solche Bücher klein. Es wäre wünschenswert, daß dies in Zukunft anders würde. Nicht etwa, daß durch die Popularisierung der Wissenschaft ein Fortschritt für sie zu erwarten wäre. Aber dadurch, daß das Interesse weiter Kreise geweckt wird, können materielle Mittel für die Förderung der Wissenschaft flüssig gemacht und ihr neue geistige Kräfte, die sich sonst einem anderen Berufe zugewandt hätten, zugeführt werden. Daher ist es mit Freude zu begrüßen, daß wieder ein Buch von Arrhenius, des auf unserem Gebiete nach Faraday besten Erzählers, ins Deutsche übertragen ist. Das Buch ist so gedrungen geschrieben, daß in einem Referate nicht einmal das Wesentlichste seines Inhaltes erschöpfend wiedergegeben werden könnte. Es gehört die Meisterschaft des Autors dazu, in so knapper Form so viel Sachliches zu sagen, ohne jemals aus dem bestrickenden Plaudertone in eine ermüdende Aufzählung zu verfallen und so viele belehrende Zahlen anzuführen, ohne durch statistisches Material zu ermüden. Durch historische Betrachtungen führt der Verfasser den Leser ganz allmählich in die neueste Auffassung chemischer Fragen ein, ohne irgendwelche Voraussetzungen zu machen, die das bescheidenste Maß allgemeiner Bildung überstiegen. Durch die Verschiedenartigkeit des abgehandelten Stoffes überzeugt er ihn unwillkürlich, daß die Chemie mehr als jede andere Wissenschaft der materiellen Kultur der Gegenwart zugrunde liegt. Dabei gleitet der Erzähler fast unmerklich von rein chemischen Fragen zu kulturhistorischen und weiter zu technischen, nationalökonomischen über usw. Wie von einem hohen Berge blicken wir auf viele Länder der Wissenschaft herab, die alle aufzuzählen ermüden würde. Dies interessiert nicht nur den gebildeten Laien, sondern auch den Chemiker. Ja, vielleicht wird diesem sogar die Lektüre des Werkes einen noch größeren Genuß bereiten. Das Original war schwedisch. Daher kommt es, daß schwedische Gelehrte und schwedische Verhältnisse mehr als es sonst wohl geschehen wäre, in den Vordergrund treten. Einer Übersetzung in eine andere Sprache als die unsrige könnte das hinderlich sein. Die Bedeutung Deutschlands für die chemische Wissenschaft ist aber zu groß, als daß sie durch die berechnete nationale Gebundenheit des Autors verschleiert werden könnte.

Riesenfeld. [BB. 216.]

Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe herausgegeben von R. Ed. Liesegang, Frankfurt a. M. Band I. Analytische Chemie, bearbeitet von Dr. Th. Döring, Prof. a. d. Bergakademie Freiberg i. Sa., 97 Seiten. Verlag von Theod. Steinkopff. Dresden u. Leipzig.

Es war ein glücklicher Gedanke, diese wissenschaftlichen Forschungsberichte ins Leben zu rufen. Es soll dadurch eine Auswahl des Wichtigsten, was In- und Ausland seit 1914 in jedem einzelnen Zweige der Naturwissenschaften geleistet haben, in einem Bändchen zusammengefaßt werden. Neben diesem eigentlichen Ziel wird die Absicht verfolgt, zwischen der reinen Wissenschaft und den naturwissenschaftlich Interessierten sowie dem angewandten Wissenschaft treibenden Praktiker Brücken zu schlagen. Dabei soll das Hauptgewicht auf tatsächliche Forschungsergebnisse gelegt werden. Spätere Auflagen der einzelnen Bändchen sollen sich zu regelmäßigen Berichten über bestimmte Forschungsgebiete auswachsen.

Der Verfasser des Bändchens Analytische Chemie hat, wie der Referent durch oftmalige Benutzung feststellen können, die ihm gestellte Aufgabe in vorbildlicher Weise gelöst. Für spätere Auflagen dürfte es sich empfehlen, neben den Zitaten aus ausländischen Zeitschriften die Stellen, wo das Referat im Zentralblatt zu finden ist, mit anzugeben, da viele, solange die fremdsprachige Literatur nicht zur Verfügung steht, genötigt sind, zunächst das Referat im Zentralblatt nachzulesen. Auf diese Weise würde vielen die zeitraubende Arbeit des Aufsuchens der Referate erspart werden.

W. Böttger. [BB. 112.]

Kapillarchemie, eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. Von Herbert Freundlich. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. XVI und 1181 S. mit 157 Figuren im Text und auf Tafeln und 192 Tabellen im Text. Leipzig 1922. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Grundzahl: geh. M 20, geb. M 25

²⁰⁾ Vgl. u. a. Wieland, Ber. 54, 1776 [1921].