

## Über die Ursachen der Explosionskatastrophen in Zschornewitz und Bodio (Tessin).

Von Prof. Dr. ALFRED SCHAARSCHMIDT.

Techn.-Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.

Teilweise schon als Vortrag gehalten vor dem Märkischen Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker am 31. 10. 22, im Techn.-Chem. Institut der Techn. Hochschule zu Berlin.

(Eingeg. 17./6. 1923.)

Zu den Prozessen der chemischen Großindustrie, die gleich zu Beginn des Krieges infolge der Blockade grundlegende Umstellungen durchmachen mußten, gehört in erster Linie die Darstellung der Salpetersäure. Die Zeit nach dem Kriege hat an diesem Zustande nichts geändert; an Stelle der Blockade sind die Schwierigkeiten unserer schlechten Valutaverhältnisse getreten, die die Einfuhr von Chile-salpeter für die Salpetersäureherstellung unmöglich machen. Damit sind auch andere Industriezweige, die bisher das billige Nebenprodukt der Salpetersäure-Fabrikation, das Natriumbisulfat, verarbeitet, in Mitleidenschaft gezogen worden. Vor allem die Sulfat- und Salzsäureindustrie sind seit dem Kriege vor ganz neue Aufgaben gestellt worden.

Nun hatte man, wie bekannt, schon im letzten Jahrzehnt vor dem Kriege durch Verbrennung von Luft im elektrischen Flammenbogen und in der katalytischen Oxydation des Ammoniaks neue Quellen für Salpetersäure erschlossen. Allein von diesen Prozessen liefert nur das letztere wirtschaftliche Ausbeuten und Konzentrationen an Stickoxyden, während das Luftverbrennungsverfahren ein Gasgemisch mit nur 1–2% Stickoxyden, und bei der Absorption derselben mit Wasser der gewöhnlicher Temperatur eine Salpetersäure von höchstens 50% ergab.

Werner Siebert<sup>1)</sup> gelang nun die Steigerung der Stickoxydkonzentration auf 3–3½% durch geeignete Apparatur und Verwendung eines etwa zu gleichen Teilen aus Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Gasgemisches.

Siebert war von vornherein bestrebt, die energiereichen Stickoxyde direkt als solche aus den Verbrennungsgasen zu isolieren. Anfänglich wurde die Absorption mit einem Magnesiumoxyd-Zinkoxyd-Gemisch durchgeführt und durch Erhitzen des Salzgemisches hochkonzentriertes Stickoxyd erhalten, dessen Überführung in technische Salpetersäure dann keine Schwierigkeiten bereitete. In der Folge ging man jedoch aus betriebstechnischen Gründen dazu über, das Stickstofftetroxyd der Verbrennungsgase durch Abkühlung auf tiefe Temperatur zu kondensieren zu festem oder flüssigem Stickstofftetroxyd. Die Versuche werden unter Leitung von W. Siebert von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld und der A.E.G. ausgeführt und veranlaßten die Gründung der Nitrum A.-G. in Zürich.

Nachdem im kleinen in Rheinfelden das Verfahren ausprobiert worden war, erbaute man zunächst eine Versuchsanlage in Bodio in der Schweiz, später das Werk Rhina bei Kleinlaufenburg a./Rhein und während des Krieges ein weiteres in Zschornewitz bei Bitterfeld.

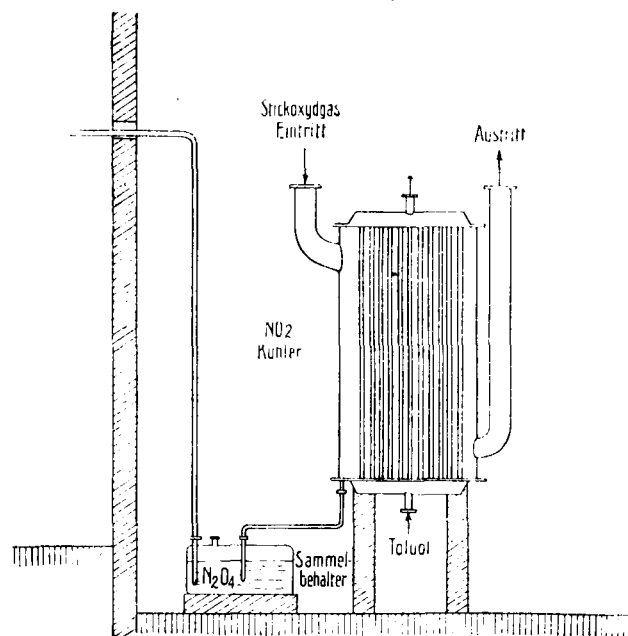
Mit der Einführung der Tiefkühlung wurde das Verfahren nun recht kompliziert und stellte an Chemiker und Ingenieure die höchsten Anforderungen in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht.

Im folgenden sei das Wesentlichste des Siebertschen Tiefkühlapparates skizziert, da dies für das Verständnis des Nachfolgenden notwendig erscheint (siehe nebenstehende Figur):

An den Kühlröhren des Stickstofftetroxyd-Kondensators kamen nun häufig Undichtigkeiten vor, die der Kühlflüssigkeit den Zutritt zu dem kondensierten Stickstofftetroxyd ermöglichten. Im Anfang benutzte man in allen drei Werken Toluol als Kühlflüssigkeit, nach der Explosion in Zschornewitz am 18. Juni 1917 wurde in Rhina und Bodio das Toluol durch Benzin ersetzt. Nachdem auch in Bodio sich wieder einmal eine Mischung von Stickstofftetroxyd und Kohlenwasserstoff gebildet hatte, trat am 21. Juli 1921 beim Aufarbeiten der Mischung eine Selbstzersetzung der Masse ein, die sich bis zur Explosion steigerte. Seitdem hat man auch in Rhina das Tiefkühlverfahren verlassen und ist zur Absorption der Stickoxyde mit Wasser übergegangen, trotzdem hierbei große Schwierigkeiten zu überwinden waren, um die bei Anwendung eines je 50%igen Sauerstoff- und Stickstoffgemisches nach der Salpetersäureabsorption übrigbleibenden sauerstoffreichen und deshalb wertvollen Gase für die Rückleitung in den Flammen-

bogenofen zu trocknen. Das Verfahren arbeitet aber jetzt mit sehr gutem technischen Erfolge, obwohl im günstigsten Falle eine Salpetersäure von 60% erhalten wird, die erst in einer besonderen Anlage einer Hochkonzentration unterworfen werden muß. Abgesehen davon ist es sehr zu bedauern, daß die Gewinnung der hochwertigen und energiereichen Stickstoffoxyde vorläufig unterbrochen worden ist. Wie mir neuerdings mitgeteilt wird, soll in Frankreich wieder eine Versuchsanlage zur Gewinnung von NO<sub>2</sub> errichtet worden sein, bei welcher flüssige Luft als Kühlmittel verwandt wird.

Ich arbeite seit einiger Zeit über das Verhalten von Stickoxyden gegenüber Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffen und habe einen Teil der Resultate, soweit aliphatische Kohlenwasserstoffe in Frage kommen, bereits veröffentlicht<sup>2)</sup>. Weitere Versuche, die sich auf aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders auf Toluol beziehen, sind gemeinsam mit meinem Mitarbeiter Herrn Dr.-Ing. E. Smolla durchgeführt worden, während ich mit Herrn Dipl.-Ing. Kersten die Versuche über



die Einwirkung von Stickoxyden auf aliphatische Kohlenwasserstoffe fortgesetzt habe. Unsere Arbeiten haben nun Ergebnisse gezeitigt, die geeignet erscheinen, die Ursachen der Explosionskatastrophen in Zschornewitz und Bodio aufzuklären. Ich übergebe die Resultate um so lieber der Öffentlichkeit, als ich annehme, daß in der Stickoxydgewinnung aus Luft mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens oder anderer Energiequellen noch lange nicht alle Möglichkeiten erschöpft sind, und weil andererseits auch die Ammoniakverbrennung zunächst stickoxydhaltige, wenn auch feuchte Gase liefert. Es darf daher die Aufklärung aller mit diesem Problem zusammenhängenden Fragen wohl ein allgemeines Interesse beanspruchen.

Im November 1921 nun hat F. Raschig im Oberrheinischen Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker einen Vortrag, betitelt: „Über die Explosionen in Zschornewitz und Bodio“, gehalten, der in dieser Zeitschrift 1922 S. 117 und 176 im Druck erschienen ist. Durch diese überaus interessante Veröffentlichung hat Raschig eine ganze Reihe von Tatsachen der Öffentlichkeit übergeben, die ihm als Gutachter in dem Streit zwischen der Fabrikleitung und den Versicherungsgesellschaften zugänglich geworden waren. Will, der als erster Gutachter ein Urteil über die Ursachen der Explosion in Zschornewitz abzugeben hatte, sprach die Ansicht aus, daß ölige Putzlappen oder ölige Schmierer, die bei einer, kurz vor der Explosion ausgeführten Reparatur in die Intensivkühler gekommen seien, bei Wiederaufnahme des Betriebes durch das Stickstofftetroxyd entzündet wurden und dadurch die Explosion eingeleitet worden sei. Von dem Gutachter der Versicherungsgesellschaften wurde jedoch die Behauptung aufgestellt, daß sich in den Kühlern Mono-, Di-, und Trinitrotoluol gebildet habe, von denen das letztere sich allmählich im Kühler angereichert hätte und schließlich durch einen Brand explodiert wäre und daher als die eigentliche Ursache der Katastrophe anzusprechen sei. Raschig zeigte in einem weiteren Gutachten nun,

<sup>1)</sup> Vgl. D.R.P. 268410 und 316349.

Angew. Chemie 1923. Nr. 69.

<sup>2)</sup> Vgl. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 55, 1103 [1922].

daß eine solche Anreicherung von Trinitrotoluol in den Kühlern infolge seiner leichten Löslichkeit in Stickstofftetroxyd nicht möglich gewesen sei und daher auch die erste schwere Explosion in Zschornewitz nicht dem Trinitrotoluol, sondern dem Toluol-Stickstofftetroxydgemisch zuzuschreiben sei.

Über die Vorgänge bei der Explosion in Bodio (Benzin- $\text{N}_2\text{O}_4$ -Gemisch), wurde seitens der Versicherungsgesellschaften ein Gutachten von Berl<sup>1)</sup> eingefordert. Berl hat für dieses Gutachten eine Reihe von Druckversuchen mit Benzinstickstofftetroxydmischungen in Hochdruckröhren bei Temperaturen zwischen 62 und 85° angestellt. Dabei wurde trockenes und feuchtes Stickstofftetroxyd verwandt, und ferner den Mischungen z. T. Eisenpulver und Eisensalze zugesetzt, auch benzolhaltiges Benzin angewandt. Da die Berlschen Versuche von den Bedingungen abwichen, die in Bodio maßgebend waren, so ersuchte mich die Elektro-Nitrum A.-G. ihrerseits um ein Gutachten. Ich konnte anschließend an meine früheren Arbeiten auf Grund einer Reihe von Versuchen die Vermutung aussprechen, daß die Einleitung zu der Explosion auf die olefinischen Anteile des Benzins zurückzuführen ist, wie weiter unten eingehend ausgeführt werden wird.

Zuvor möchte ich besprechen die Ursachen der Katastrophe in Zschornewitz.

Wie bereits erwähnt, habe ich mit Dr. E. Smolla das Verhalten des flüssigen Stickstofftetroxyds gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen, vor allem Toluol, experimentell untersucht. Ehe ich jedoch näher auf die hierbei erhaltenen Resultate eingehe, sei untersucht, wie es überhaupt möglich war, daß das Toluol zu dem flüssigen Stickstofftetroxyd gelangen konnte.

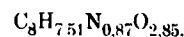
Hierbei kommt zunächst in Frage die chemische Einwirkung geringer Mengen von Salpetersäure auf die Kühlerröhren. Anfrassungen an den Kühlerröhren wurden tatsächlich in allen drei Werken beobachtet, und zwar sowohl in der Zeit, wo man Toluol als Kälteüberträger benutzte, als auch später noch, als man zur Verwendung von Benzin als Kühlflüssigkeit übergegangen war. Ich halte nun die Bildung geringer Mengen von Salpetersäure in den Gasen durchaus für möglich. Es wird trotz scharfer Trocknung der zur Verbrennung gebrachten großen Gasmengen sehr schwierig gewesen sein, die letzten Spuren von Feuchtigkeit auszuschließen.

Diese Salpetersäurebildung trat sicher schon vor der eigentlichen Tiefkühlung der Gase ein, und da Stickstofftetroxyd ja stets im Überschuß vorhanden war, wurde das Wasser mit dem letzteren schließlich völlig in Salpetersäure übergeführt, die nunmehr an den Kühlerröhren sich niederschlug und hier ihre zerstörende Wirkung ausübte. Der von anderer Seite geäußerten Annahme, daß Wasserspuren auf den Kühlerröhren zu unschädlichem Eis hätten erstarren müssen, glaube ich daher nicht beipflichten zu können.

Es muß aber noch auf eine weitere Ursache von Undichtigkeiten aufmerksam gemacht werden, und zwar auf die starke mechanische Beanspruchung des ganzen Kühlsystems bei der Tiefkühlung. In jedem Tiefkühler waren etwa 550 Rohre von etwa 6–7 m Länge oben und unten in eine schiedeeiserne Wand eingewalzt, die den Zu- und Abfluß der Kühlflüssigkeit abschloß. In Zschornewitz wurde während der Tiefkühlperiode Toluol, in Bodio Benzin von minus 65–70° durch diese Kühlrohre geleitet, während beim Auftauen des kondensierten Stickstofftetroxyds lauwarms Toluol oder Benzin durch den Kühler floß. Die Röhrensysteme waren also Temperaturdifferenzen von etwa 80° ausgesetzt und es mußten daher an verschiedenen Konstruktionsteilen große Spannungen auftreten, obwohl diese durch besondere Konstruktion des Kühlers aufgehoben werden sollten. Es ist durchaus möglich, daß jahrelang die Kühler diese Spannungen aushielten und gut funktionierten, während eines Tages sich plötzlich Risse bildeten und damit der Zutritt des Benzins zu dem Stickstofftetroxyd ermöglicht wurde. Außerdem konnten diese Spannungen und Drucke weiterhin, worauf noch näher einzugehen sein wird, Initialwirkungen auslösen.

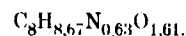
Die durch Vereinigung von Toluol und Stickstofftetroxyd entstehende Lösung ist zunächst ungefährlich zu handhaben, explodiert jedoch, wie Will feststellte, bei 18% Toluolgehalt mittels einer Sprengkapsel überaus heftig. Wir haben nun zunächst untersucht, ob und in welcher Weise sich allgemein Gemische von Stickstofftetroxyd und aromatischen Kohlenwasserstoffen beim Stehen verändern, da ja technisches Toluol stets kleine Mengen von Benzol und Xylol und wohl auch Trimethylbenzol, wie Mesitylen, enthält. Wir haben daher auch auf diese Körper Stickstofftetroxyd einwirken lassen. Benzol reagierte recht träge, in 42 Tagen ergab eine Mischung von 78 g Benzol und 31 g Stickstofftetroxyd nur etwa 5 g Nitrobenzol, 3 g Pikrinsäure und 2% Dinitrobenzol. Dagegen stellten wir fest, daß Xylol

noch leichter von Stickstofftetroxyd angegriffen wird als Toluol und daß fernerhin Mesitylen unmittelbar reagiert unter Selbsterwärmung der Mischung. Man erhält aus den beiden Homologen beträchtliche Mengen von stickstoffhaltigen Harzen. Das aus Xylol entstandene Harz zeigte die Zusammensetzung:

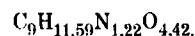


Wenn man annimmt, daß der gesamte Stickstoff in  $\text{NO}_2$ -Gruppen gebunden ist, zeigt diese Formel, daß nicht ganz  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Sauerstoffs an Stickstoff gebunden sind. Es hat also neben der nitrierenden auch eine oxydierende Wirkung stattgefunden. Allerdings könnte der Stickstoff in Nitratresten  $-\text{O}-\text{NO}_2$  gebunden sein.

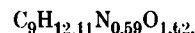
Ebenso wie beim Toluol bildeten sich bei längerer Einwirkung mehr mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanzen. Die mit Wasserdampf flüchtigen Reaktionsprodukte waren im wesentlichen sodaunlöslich. Eine Durchschnittsanalyse der Substanz ergab eine Zusammensetzung von etwa:



Es ist also auch hier mehr Sauerstoff vorhanden als die  $\text{NO}_2$ -Gruppen beanspruchen. Da Nitrophenole und Carbonsäuren in Soda löslich sind, können diese nicht anwesend sein. Entweder liegt ein Gemisch von Nitrokörpern mit Phenolen vor oder der Sauerstoff ist anders, vielleicht in Nitratresten gebunden. Die in Soda löslichen Bestandteile konnten durch eine Destillation zerlegt werden in ein gelbrotes Öl, das nach Nitrokörpern roch, und eine schmierige Masse mit fruchtartigem Geruch. Vermutlich handelt es sich um Nitrophenole. Das aus Mesitylen entstandene Harz hatte die Zusammensetzung:



Hier ist also nur wenig mehr als die Hälfte des vorhandenen Sauerstoffs an Stickstoff gebunden. Hier scheint also die oxydierende Wirkung des Tetroxyds stark in den Vordergrund zu treten. Neben dem Harz wurde eine geringe Menge sodaunlöslicher Substanz mit fruchtartigem Geruch gewonnen. Der in Soda unlösliche Teil ließ sich durch Vakuumdestillation zerlegen in ein campherartig riechendes Öl und eine feste Masse. Das Öl hatte die Zusammensetzung:



Diese Fraktion enthält vermutlich noch etwas Mesitylen. Im übrigen zeigt auch dieses Analysenergebnis, daß neben der nitrierenden Einwirkung eine oxydierende stattfindet. In der höhersiedenden festen Masse beträgt der Stickstoffgehalt 6,06%, erreicht also bei weitem nicht die für eine Nitrogruppe pro Molekül Mesitylen nötige Menge. Demnach entstehen ebenso wie beim Xylol hochsiedende sauerstoffhaltige Substanzen, vielleicht Phenolhomologe, dagegen kein Dininitromesitylen. Die folgende Tabelle zeigt die prozentuale Zusammensetzung des rohen Reaktionsproduktes von Toluol, m-Xylol und Mesitylen bei verschiedener Dauer der Einwirkung von trockenem  $\text{N}_2\text{O}_4$ , bei einem Mischungsverhältnis von 1 Teil  $\text{N}_2\text{O}_4$  auf 3 Teile Kohlenwasserstoff:

|                 | Tage | Substanzen mit Wasserdampf nicht flüchtig (Harz) % | Substanzen mit Wasserdampf flüchtig, in Soda: unlöslich % | löslich % |
|-----------------|------|--|---|-----------|
| Toluol . . .    | 14   | 3  | 87  | 10        |
|                 | 35   | 23   | 73  | 5         |
| m-Xylol . . .   | 15   | 59   | 30  | 11        |
|                 | 39   | 70   | 28  | 2         |
| Mesitylen . . . | 15   | 56   | 38  | 6         |

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß auch der Reinheitsgrad des angewandten Stickstofftetroxyds die Einwirkung sehr stark beeinflussen kann. Vollkommen trockenes Stickstofftetroxyd wirkt auf Toluol stärker ein als wasserhaltiges. Wir stellten Versuche mit reinem Stickstofftetroxyd und technischem an und konnten hierbei bei einem Mischungsverhältnis von 1 Teil Stickstofftetroxyd und 3 Teilen Kohlenwasserstoff folgende Reaktionsverhältnisse beobachten:

Versuche mit scharfgetrocknetem Stickstofftetroxyd.

|                 | Einwirkungs-<br>dauer | Reaktions-<br>produkte |
|-----------------|-----------------------|------------------------|
| Toluol . . .    | 14 Tage               | 19% <sub>0</sub>       |
| m-Xylol . . .   | 15 "                  | 29% <sub>0</sub>       |
| Mesitylen . . . | 15 "                  | 27% <sub>0</sub>       |
| Toluol . . .    | 35 "                  | 37% <sub>0</sub>       |
| m-Xylol . . .   | 39 "                  | 32% <sub>0</sub>       |

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chemie 1923, 87.

## Versuche mit technischem Stickstofftetroxyd.

|                         | Einwirkungs-<br>dauer | Reaktions-<br>produkte          |
|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Benzol . . . . .        | 42 Tage               | 7 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>  |
| Toluol . . . . .        | 32 "                  | 19 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> |
|                         | 108 "                 | 35 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> |
| p-Chlortoluol . . . . . | 7 "                   | 6 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>  |
|                         | 40 "                  | 11 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> |

Die Prozentzahlen geben an, wieviel des Reaktionsgemisches nicht Ausgangsmaterial ist.

Bei den Reaktionsprodukten sind wasserlösliche Körper, wie Oxalsäure, nicht mit berücksichtigt.

Um den Bedingungen, unter denen in Zschornowitz die Einwirkung des Stickstofftetroxyds auf die Kühlflüssigkeit stattfand, möglichst nahezu kommen, lösten wir 350 g technisches Stickstofftetroxyd in 1000 g Toluol auf und verteilten die Lösung auf eine Reihe von Glaskolben, die durch Chlorcalciumabschluß vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützt wurden. Diese Kolben ließen wir im Dunkeln in einem Unterstand der Chemisch-Technischen Reichsanstalt in Plötzensee stehen, und zwar die eine Hälfte 32 Tage, die zweite Hälfte 108 Tage lang. Die Außentemperatur schwankte zwischen 12–16°. Die ursprünglich rote Lösung wurde schon nach zwei Tagen grün, ein Zeichen, daß eine Reaktion eingetreten war.

Nach etwa 14 Tagen begann die Ausscheidung von Kristallen, die gegen Ende der Einwirkungszeit stärker wurde. Die Reaktionsprodukte beider Versuchsreihen wurden zunächst auf Eiswasser gegossen. Dabei schied sich unter Stickoxydentwicklung eine Ölschicht, die Lösung der Reaktionsprodukte in dem unveränderten Toluolanteil ab, während die Kristalle in Lösung gingen. Sie bestanden in der Hauptsache aus Oxalsäure. Beim Eingießen in das Eiswasser hörte man, wie von zahlreichen kleinen Explosionen herrührend, ein knistern des Geräusch, bei dem 32-Tage-Versuch sehr schwach, dagegen sehr deutlich vernehmbar bei dem 108-Tage-Versuch.

Auch bei der Zersetzung des dicken braunen Öls, welches bei der Einwirkung von reinem Stickstofftetroxyd auf Toluol erhalten worden war, mit Wasser, wurde dies Geräusch sehr deutlich wahrgenommen. Es scheint demnach, daß geringe Mengen eines sehr empfindlichen Körpers in dem Reaktionsprodukt enthalten sind, die sich bereits mit Wasser oder Salpetersäure zersetzen.

Nach dem Eingießen in Eiswasser wurden die ausgeschiedenen Öle einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und dann der Reihe nach mit Sodaaflösung, Natronlauge und Bisulfatlauge ausgeschüttelt. Der sodalösliche Anteil ließ sich zerlegen in 65% Benzoesäure, 20% einer Verbindung  $C_7H_6O_4$  und 7% Nitrophenole. Der Natronlaugeextrakt lieferte noch geringe Mengen Öl, welches aus einer Mischung von Phenolen und Nitrophenolen bestand. Aus der Bisulfatlösung konnten wir bei dem 32-Tage-Versuch Benzaldehyd isolieren, von dem bei dem 108-Tage-Versuch keine Spur mehr nachzuweisen war. Es zeigt sich also, daß Aldehyd nur in primärem Stadium der Einwirkung des Stickstofftetroxyds gebildet wird, solange noch keine wesentlichen Mengen von Salpetersäure gebildet worden sind. Als wir nun die restierende Toluollösung zur Gewinnung der neutralen Nitrotoluole erwärmten, entwickelten sich aus der Lösung schon bei etwa 80° beginnend braune Stickoxyddämpfe und diese Gasentwicklung trat auch beim Abdestillieren des Toluols im Vakuum auf. Da mit Natronlauge gründlich ausgewaschen war, konnte es sich nicht um freies Stickoxyd, sondern nur um eine unter Stickoxydbildung verlaufende Zersetzung handeln. Wir vermuteten, daß Nitrite oder Nitrate von Phenolen vorlägen und erhitzen daher die mit Alkali und Bisulfat gewaschene Toluollösung der Nitroprodukte mit Alkohol und Kalihydrat zwei Stunden auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen dieser Verseifungslösung schied sich eine rotorange gefärbte kristalline Masse ab, die sich als sehr explosiv erwies. Beim Erwärmen auf dem Spatel verpuffte sie heftig unter lebhaften Feuererscheinungen. Es konnte durch Zersetzen der wässrigen Lösung des Körpers mit Salzsäure ein schwach gelber Niederschlag isoliert werden. In der Verseifungslösung ließ sich Salpetersäure oder salpetrige Säure nachweisen. Es waren demnach, wie vermutet, vorhanden gewesen Salpeter- oder Salpetrigsäurerester von Dinitrokresolen. Entsprechend der bedeutend stärkeren Stickoxydentwicklung wurde aus dem Restöl des 108-tägigen Versuches auf dieselbe Art bedeutend mehr eines gelbroten bis braunroten kristallinen Niederschlags gewonnen. Er wog bei Verarbeitung der Hälfte des Restöles in feuchtem Zustand 26 g.

Beide Restöle zeigten nach dieser Behandlung beim Destillieren keine Stickoxydentwicklung mehr. Der mit Salzsäure erhaltene Niederschlag verbrannte in der Flamme unter Verpuffungerscheinungen. Er war in Lauge leicht löslich und durch Salzsäure wieder fällbar. Durch

Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser wurden weiße bis hellgelbe Kristalle daraus gewonnen. Trotz mannigfacher Bemühungen gelang es nicht, übereinstimmende Analysenzahlen zu erhalten, weil die Substanz leicht zersetzlich war und schon beim Lösen in warmem Alkohol teilweise verharzte. Jedoch deuten verschiedene Tatsachen darauf hin, daß es sich um ein Dinitrokresol handelt. Eine Stickstoffbestimmung ergab 14,8% Stickstoff. Dinitrokresol enthält 14,2% Stickstoff. Knecht<sup>5)</sup> beschreibt die Eigenschaften eines Dinitrokresols wie folgt: „Kristallisiert aus heißem Wasser in feinen, gelben Nadeln, die, ohne eigentlich zu schmelzen, in der Hitze unter Bildung einer violetten Sublimation zersetzt werden. In Wasser schwer löslich, in Äther und Alkohol leicht löslich. In Alkali mit orangeroter Farbe löslich und mit Säuren wieder fällbar.“ Diese Eigenschaften treffen sämtlich auf die Substanz zu. Auch die eigenartige Zersetzung unter violetter Sublimation wurde stets bei der Schmelzpunktbestimmung beobachtet. Vermutlich hat also in dem Restöl ein Dinitrokresolnitrat oder -nitrit vorgelegen, das durch die alkoholische Kalilauge verseift wurde in Dinitrokresol und Salpeter- oder salpetrige Säure. Auch die aliphatischen Ester der Salpeter- und mehr noch der salpetrigen Säure sind sehr unbeständig und zum größten Teil explosiv. Die Annahme einer esterartigen Bindung erklärt zwanglos die leichte Zersetzbarkeit bei relativ niedriger Temperatur, die Verseifbarkeit in alkoholischer Kalilauge und das Auftreten von Salpeter- oder salpetriger Säure als Verseifungsprodukt. Eine Tatsache wäre gegen die Annahme einer esterartigen Bindung anzuführen. Will<sup>6)</sup> scheidet in einem Bericht über eine Untersuchung der Nitrotoluole: „ $\beta$ - und  $\gamma$ -Trinitrotoluol tauschen bei Behandlung mit Alkali, auch kohlenstoffalkali bei Abwesenheit oder Gegenwart von Alkohol mit größter Leichtigkeit eine Nitrogruppe gegen eine Hydroxylgruppe oder Alkoholgruppe aus und es entstehen die Salze oder Äther der entsprechenden Dinitrokresole. Diese Umsetzung tritt sogar schon ein beim Erhitzen mit Bleioxyd bei Gegenwart von Alkohol unter Bildung von Bleikresylaten. Ganz anders verhält sich das  $\alpha$ -Trinitrotoluol. Es ist bekannt, daß diese Substanz bei der Einwirkung von Alkali und Alkohol gefärbte Produkte liefert.“ Man könnte danach annehmen, daß in dem Restöl Trinitrotoluol vorgelegen habe. Allein die bei der niedrigen Temperatur von etwa 80° beginnende Zersetzung schaltet diese Möglichkeit aus, da  $\beta$ - und  $\gamma$ -Trinitrotoluol erst bei 104° und 112° schmelzen.

Außer diesen Verseifungsprodukten enthielt die restierende Toluollösung Mononitrotoluol. Über die Ausbeute an den erhaltenen Produkten gibt folgende Tabelle Aufschluß:

Vor der Aufarbeitung der Einwirkungsprodukte wurde die Masse mit Wasser gewaschen, wobei die Oxalsäure in Lösung geht.

| Dauer<br>Tage | Reaktionsprodukte<br>außer<br>Oxalsäure<br>% | lös. in<br>$Na_2CO_3$<br>% | davon sind           |                           |                              |
|---------------|--|----------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|
|               |  |                            | lös. in<br>NaOH<br>% | lös. in<br>$NaHSO_3$<br>% | unlösliches<br>„Restöl“<br>% |
| 32            | 19   | 31                         | 4,5                  | 21                        | 44                           |
| 108           | 35   | 59                         | 0                    | 0,5                       | 41                           |

Das Waschwasser enthält die Oxalsäure, deren Ausbeute sich bei längerer Dauer der Versuche stark erhöht. Die Sodaaflösung enthält hauptsächlich Benzoesäure, die Natronlaugeflösung Phenole und die Bisulfatlösung Benzaldehyd. Im „Restöl“ befinden sich im wesentlichen etwa gleiche Anteile von Nitrotoluol und Salpetrig- oder Salpetersäurerester von Dinitrokresol. Das „Restöl“ läßt sich zerlegen durch Verseifung mit alkoholischem Kali in einen neutralen und einen sauren Anteil. Das neutrale Produkt besteht zu etwa  $\frac{2}{3}$  aus Mononitrotoluol. Das übrige ist eine Mischung von höher siedenden Nitrierungsprodukten, von denen der höchstsiedende Anteil, etwa 20% des neutralen Produkts, beim Erhitzen auf 200° im Vakuum sich unter Verpuffung zersetzt. Der saure Anteil besteht in der Hauptsache aus einem Dinitrokresol.

Die Zusammenstellung zeigt, daß im Anfang beträchtliche Mengen von sauren, aldehydischen und neutralen Bestandteilen entstehen, deren Mengen etwa dem Verhältniss 3:2:4 entsprechen. Bei längerer Einwirkung scheidet dann der aldehydische Anteil fast ganz aus zugunsten des sauren Anteils. Das unlösliche „Restöl“ ist bei beiden Versuchsreihen in etwa gleichen Mengen entstanden und besteht aus einem Gemisch von Mononitrotoluolen und Salpetrig- oder Salpetersäurerester eines Dinitrokresols.

Der Gehalt dieses Gemisches an Nitrotoluolen und Estern bleibt auch bei längerer Einwirkung nahezu der gleiche.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chemie 215, 90.

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 47, 704.

Nun war bei unseren Ansätzen stets verwandt worden eine Mischung von 1 Teil Stickstofftetroxyd und 3 Teilen Toluol. Infolge der einsetzenden Reaktionen wurde Wasser gebildet und dieses gab mit dem Stickstofftetroxyd Salpetersäure. Mit der Bildung wesentlicher Mengen von Salpetersäure blieb dann die Reaktion stehen, es wurde nur der anfangs gebildete Aldehydanteil zu Ende oxydiert und ziemlich viel Oxalsäure gebildet. Zu Anfang also, solange noch wesentliche Mengen von Stickstofftetroxyd vorhanden waren, wurde vorwiegend das Toluol selbst angegriffen, gegen Ende, nachdem Salpetersäure gebildet worden war, beschränkte sich die Einwirkung vorwiegend auf eine Weiterveränderung der primär gebildeten Einwirkungsprodukte. Nun ist ja in Zschornowitz und auch in Bodio immer das Stickstofftetroxyd in überwiegender Menge vorhanden gewesen. Es konnte also die primäre Reaktion mit voller Kraft solange arbeiten, bis man zur Trennung des Gemisches schritt. Bei den bedeutenden Mengen von Stickstofftetroxyd) man kondensierte in der Regel solange, bis ein Vorrat von etwa 5000 kg davon im Kühler angesammelt war) bildeten sich also schon in kurzer Zeit, in einem Tage, beträchtliche Mengen von Reaktionsprodukten, unter denen offenbar die Dinitrokresole und die Dinitrokresolnitrite oder -nitrate die gefährlichsten waren. Erstere bilden bekanntlich überaus explosive Metallsalze. Da nun bei all den Mischungen Oxydationsprodukte, wie Benzoesäure und Benzaldehyd, und infolgedessen auch Wasser gebildet wurde, so war die Möglichkeit zur Bildung von Salpetersäure und damit Eisensalzen gegeben, und diese konnten mit den Dinitrokresolen explosive Eisensalze bilden. Daß derartige Nitrophenol-Metallsalze schon häufig bei Explosionen Initialwirkung ausgelöst haben, ist bekannt. Ich erinnere hierbei an Selbstzersetzungen von Pikrinsäure, bei denen Metallsalzbildung als Ursache angenommen wird. Daß fernerhin Nitrite und Nitrate von Alkoholen explosive Eigenschaften besitzen, ist ebenfalls bekannt und bei den entsprechenden Verbindungen der Phenole ohne weiteres anzunehmen. Phenolnitrite und Phenolnitrate sind meines Wissens überhaupt noch nicht rein dargestellt worden. Die entsprechenden Derivate des Dinitrokresols werden eine noch viel geringere Beständigkeit zeigen. In der Tat spaltete unser „Restöl“, d. h. die Mischung, schon beim Erwärmen auf etwa 80° Stickoxyde ab, während nach Zerlegung des Esteranteils mit alkoholischem Kali keine Stickoxydentwicklung mehr zu beobachten war.

Man kann annehmen, daß dem Unfall in Rhina am 21. August 1917 ähnliche Vorgänge zugrunde gelegen haben. Dort war infolge plötzlicher starker Gasentwicklung aus einem Gemisch von Toluol und Stickstofftetroxyd ein Kessel zerstört worden.

Die Vorgänge an dem Unglücksstage in Zschornowitz beschreibt Raschig<sup>7)</sup> wie folgt:

„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 Kühlerraum mitsamt der anstoßenden Maschinenhalle zerstörte. Nach kurzer 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 Unfallzeit 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.“

Man hat also zwei zeitlich getrennte Explosionen zu unterscheiden und es ist anzunehmen, daß die erstere, kleinere, die unmittelbare Veranlassung der zweiten, weit folgeschwereren, war.

Nach meinem Dafürhalten haben sich vor und während der Explosion in Zschornowitz folgende Vorgänge abgespielt:

Nach Vereinigung von Kühl-Toluol mit dem Stickstofftetroxyd wurde in sehr kurzer Zeit der gesamte Anteil des Toluols an höheren Homologen herauskondensiert. Die entstehenden Kondensationsprodukte schieden sich in Form von Schmierölen an den Kühlerwandungen ab und mischten sich im weiteren Verlaufe der Einwirkung des Stickstofftetroxyds auf das Toluol wohl mit den entstehenden Nitrotoluolen, Nitrokresolen und Dinitrokresolnitriten oder -nitrat. Auch bildete sich eine gewisse Menge des mit Wasser unter einem knisternden Geräusch sich zersetzenden Körpers. Vorhandene Eisensalze setzten sich mit den Dinitrokresolen zu explosiblen Salzen um. Diese Produkte und die Harze schieden sich am Boden der Kühl-

kammer ab und drangen in feine Ritzen vorzugsweise wohl an den Schweißstellen ein. Beim Kühlprozeß wurden dann durch die großen Spannungen und Drucke im Kühlersystem die Dinitrophenoleisensalze und Dinitrophenolnitrate zur Explosion gebracht und diese leiteten die Explosion der Mischung von Nitrotoluolen und dem Stickstofftetroxyd-Toluol-Gemisch ein.

Solche gefährlichen Mischungen mußten sich immer da bilden, wo ein Toluol-Stickstofftetroxyd-Gemisch vorhanden war. Geringe, in den Kühlern nach dem Entleeren zurückbleibende Reste konnten also weitgehend reagieren, und die Reaktionsprodukte bedeckten dann die Kühlerwandungen mit einer Schicht der obengenannten Verbindungen. In der Tat waren ja einige Tage vor dem Unglück an einem der Kühler Ausbesserungen vorgenommen worden, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß gerade dieser Kühler nach der Wiederinbetriebnahme explodiert ist. Diese Explosion mag die eigentliche Hauptexplosion eingeleitet haben, bei der an der Stelle, wo vorher der Lagerbehälter mit 6000 kg Stickstofftetroxyd sich befand, ein riesiger Sprengtrichter entstand. Es ist möglich, daß durch die primäre Explosion der Lagerbehälter beschädigt wurde, so daß sich Stickstofftetroxyd und brennendes Toluol vereinigen konnten, welches aus dem zerstörten Kühler abfloß. Für diese Annahme dürfte auch die Tatsache sprechen, daß die zweite schwere Explosion erst etwa eine Minute später eintrat. Diese Zeit könnte wohl ausgereicht haben, um eine genügend große Menge von Toluol mit Stickstofftetroxyd zu mischen. [A. 146.]

## Fortschritte auf dem Gebiete des Zuckers seit 1912.

Von G. BARTSCH.

Institut f. Zuckerindustrie, Berlin.

(Fortsetzung und Schluß von Seite 492.)

### II. Zuckerrohr.

#### 1. Landwirtschaftliches.

Der Krieg hat ein Aufblühen des Zuckerrohranbaues hervorgerufen, besonders auf Kuba, Java, den Philippinen, Hawaii, Portoriko, Formosa und in Brasilien. Im Jahre 1922 wurden auf der Welt insgesamt 5375500 t Rüben- und 12448500 t Rohrzucker erzeugt, während vor dem Kriege die Menge des Rübenzuckers überwog. In den meisten Rohrzuckerländern sind Versuchsstationen für Zuckerrohranbau entstanden, welche die für diese Länder geeigneten Anbaumethoden und Rohrsorten ausfindig machen. Die Zuckerernten vom Hektar sind dadurch größer geworden. Durch Züchtung, besonders zur Kreuzung geeigneter Rohrsorten sind Hunderte von neuen Rohrsorten entstanden. Zu dem Zwecke hat man die Blüten untereinander befruchtet. Nach Venkataraman beträgt die Lebensdauer des Blütenstaubes 14 Tage, sobald die Blütenstaubklümpchen feucht gehalten werden. Geschieht dies nicht, so erlischt die Lebensfähigkeit des Blütenstaubes nach dem Loslösen von der Blüte schon nach einer Stunde. Barber fand, daß Zuckerrohrsamens fünf Monate lang seine volle Keimfähigkeit behält. Aus dem in Saatbeete gesäten Rohrsamen entwickeln sich junge Pflänzchen, welche aus das Feld verpflanzt und nach der Reife der Stengel zum weiteren Anbau als Stecklingsrohr verwendet werden. Auf diese Weise sucht man für jedes Land die am besten geeignete Rohrsorte ausfindig zu machen. So ist nach Argentinien ein Javarohr eingeführt worden, welches den dortigen Frösten besser widersteht und größere Ernten als das vorher angepflanzte liefert. Aus Südafrika ist das widerstandsfähige Ubarohr nach anderen Ländern gebracht worden. Die Krankheiten und Feinde des Zuckerrohres hat man mit Erfolg weiter bekämpft. Gegen die besonders gefürchtete Serehrkrankheit ist als bestes Mittel ein halbstündiges Eintauchen der erkrankten Pflanzstücke in Wasser von 55° erkannt worden. Mosaikkrankheit, Wurzelfäule sind erforscht und werden mit allen Mitteln bekämpft.

Zur Feldbearbeitung haben Motorpflüge Eingang gefunden. Ein 40-PS-Motorpflug kann in zehn Stunden 1,8 ha Land umpflügen. Zahlreiche Düngungs- und Anbauversuche haben den Wert des schwefelsauren Ammoniaks und des Chilesalpeters gezeigt. Kali kann als Kalisulfat und Phosphorsäure in Form von Thomasphosphat mit Vorteil angewendet werden. Ammoniumsulfat, Harnstoff sind gute Stickstoffdünger, Erdnußkuchen haben sich auf leichtem Sandboden bewährt, Filterpreßkuchen wird in Mengen von 15–25 t pro Acker mit Erfolg angewendet. Der Wert der Bewässerung ist erkannt, große Bewässerungsanlagen sind in vielen Rohrzuckerländern angelegt worden.

Die verschiedenen Zuckerrohrsorten reifen ungleich schnell, je mehr Blätter die Pflanze besitzt, um so mehr Zucker erzeugt dieselbe.

<sup>7)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1922, 117.