

- T. H. Paul, Physikal. Chemie d. Lebensmittel: V. Der Süßungsgrad d. Süßstoffe. Z. f. Elektroch. 27, 539 [1921].
 P. Pfeiffer, Neutralsalz-Verbb. d. Aminosäuren u. Polypeptide. Z. f. ang. Ch. 36, 137 [1923].
 H. Pringsheim, Die Polysaccharide. Verlag J. Springer. Berlin 1923.
 K. W. Rosenmund u. F. Zetzsche, Über Katalysator-Beeinflussung u. spezif. wirkende Katalysatoren. Ber. 54, 425, 638 [1921].
 H. Staudinger, H. Schneider u. F. Müller, Über den Zusammenhang zwischen Konst. u. Pfeffergeschnack. Ber. 56, 699, 711 [1923].
 W. N. Stokoe, Unters. über d. Ranzigkeit v. Butter u. Margarine-fetten. J. Soc. Chem. Ind. 40 T, 75 [1921].
 H. Wieland u. Adickes, Unters. über d. Gallensäuren. Der Abbau d. Isodesoxybiliansäure. Z. f. physiol. Ch. 120, 232 [1922].
 R. Willstätter, Über Isolierung v. Enzymen. Zusammenfassender Vortr. Ber. 55, 3601 [1922].
 A. Windaus, Über verwandtschaftl. Beziehungen zwischen Cholesterin u. Gallensäuren. Z. f. ang. Ch. 36, 369 [1923].

[A. 34.]

Über die Explosion in Bodio.

Von E. BERL.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingez. 7/2 1924)

Schaarschmidt¹⁾ gibt Erklärungsversuche über die Explosionskatastrophen in Zschornevitz und Bodio. Bei dem Explosionsfall in Bodio, von dem in nachfolgendem die Rede sein soll, wird von ihm angenommen, daß Benzin mit Gehalten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Mischung mit Stickstoffperoxyd Selbstzersetzung zeigen, wobei diese Selbstzersetzung schon bei Temperaturen wenig über 0° explosionsartig erfolgen soll. Trotzdem diese starke Temperaturbeeinflussung nach der Auffassung von Schaaarschmidt statthatt, kommt er bei der Beurteilung der Handlungsweise der Fabrikleitung zum Ergebnis, daß einmal die lange Lagerung des Gemisches bei höheren Temperaturen vom Zeitpunkt der Vermischung bis zur „Aufarbeitung“ ein Gefahrenmoment nicht geschaffen habe, und daß der von der Fabrikleitung eingeschlagene Weg der „Aufarbeitung“, durch den jeweils nur „kleine Mengen“ des Gemisches (in Anteilen von gewiß nicht unter hundert Kilo) durch Destillation (bei 50—60°) getrennt wurden, durchaus zweckmäßig gewesen sei. Nach Schaaarschmidt soll durch Zerlegung des Gemisches von Peroxyd und angegriffenem Benzin mit Wasser eine Zerstörung der gebildeten gefährlichen Körper, der Nitrosate, nicht erfolgen, da diese Nitrosate in Wasser unlöslich seien und in Berührung damit ihre Neigung zur Selbstzersetzung nicht verlieren. Auch nach Zersetzung des Stickstoffperoxyds wäre eine Mischung von Benzin und Nitrosat entstanden, deren Neigung zur Selbstzersetzung nicht abgeschwächt worden sei. Auch ein Abfließen des Gemisches in den Tessin hätte angeblich zur Entzündung der Masse führen können.

Die in vorstehendem in Kürze zusammengefaßten Ausführungen von Schaaarschmidt können bei näherer Betrachtung in keiner Beziehung aufrecht erhalten werden. Es besteht darüber kein Zweifel, daß das Gemisch von Benzin und Stickstoffperoxyd ein überaus brisanter und dazu noch außerordentlich wärmeunbeständiger Sprengstoff ist. Die Auffassung von Schaaarschmidt, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzin die Ursache der Auslösung der Explosionszersetzung dieses Explosivstoffes sein müßten, ist durch die tatsächlichen Verhältnisse nicht gestützt. Das Benzin soll in Bodio vor seiner Verwendung als Kälteüberträger auf seine Reinheit, d. h. auf die Abwesenheit ungesättigter Körper hin, untersucht worden sein.

Um jedoch über den Einfluß des Gehaltes von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Benzin hinsichtlich des Verhaltens beim Mischen mit Peroxyd einen bestimmten, zahlenmäßigen Anhaltspunkt zu bekommen, wurden Mischungen von Peroxyd mit durch Schwefelsäure und Lauge gereinigtem Benzin untersucht, welchem steigende Mengen von Amylen zugesetzt worden waren. Die im nachfolgenden angegebene Versuchsreihe I unterscheidet sich von den Schaaarschmidt'schen Versuchen dadurch, daß die Bedingungen der eigenen Versuche angepaßt sind den im Betriebe in Bodio stattgehabten Verhältnissen. Während in den nachfolgenden Versuchen ein verhältnismäßig großer Überschuß von Peroxyd angewendet wurde, entsprechend der Zusammensetzung des detonierten Gemisches, beziehen sich die Schaaarschmidt'schen Versuche auf Bedingungen, bei denen nur immer wenig Peroxyd im Verhältnis zum organischen Stoff zur Anwendung kam.

Versuchsreihe I.

Mischungswärme von 3 Teilen Peroxyd mit 1 Teil Benzin-Amylen:

Nr. des Versuchs	Benzin-Amylen-Gemisch. Amylengehalt in %	Anfangstemperatur beider Flüssigkeiten in Grad C	Höchst erreichte Temperatur beim Vermischen in Grad C	Temperaturänderung in Grad C
1	reines Benzin	+ 0,8	- 2,1	- 2,9
2	2% Amylen	+ 0,8	- 1,4	- 2,2
3	4%	+ 0,8	± 0,0	- 0,8
4	10%	+ 0,8	+ 5,5	+ 4,7
5	20%	+ 0,8	+ 7,0	+ 6,2
6	10% Amylen, darauf mit konz. H_2SO_4 und NaOH gereinigt	+ 0,8	- 2,0	- 2,8

Aus der vorstehenden Versuchsreihe ist zu entnehmen, daß auch bei abnorm hohen Gehalten des Benzens an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (bis zu 20% Amylen) die Mischungswärme verhältnismäßig gering ist, und daß ein absichtlich mit erheblichen Mengen an Amylen verunreinigtes Reinbenzin nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Natronlauge, wie dies zu erwarten stand, seinen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen einbüßt und auf das Verhalten des Reinbenzins zurückgebracht wird (Versuch 6). Die Ergebnisse der vorstehenden Versuchsreihe stehen im Einklang mit den tatsächlichen Verhältnissen beim Bodiofall. Die Vermischung des Benzens mit dem Stickstoffperoxyd hat auch dort keinerlei anormalen Temperatursteigerung gezeigt, und es ist beim Überschreiten des Temperaturgrades von 0° nicht, wie man auf Grund der Schaaarschmidt'schen Versuche erwarten müßte, sofort eine explosionsartige Zerlegung erfolgt. Das Gemisch hatte beim Überpumpen in den Lager- und Wiegebehälter gewiß bald die Tagestemperatur erlangt und blieb trotzdem noch 6 Tage erhalten, bevor es durch Selbstzersetzung detonierte. Wenn überhaupt ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei dem Vorgang eine Rolle spielen, so konnte auf Grund der vorstehenden eigenen Untersuchungen der Einfluß derselben nur ein geringer sein. In jedem Falle aber kann man nicht verstehen, wie Schaaarschmidt die Destillation, also das Erhitzen erheblicher Mengen des überaus sprengkräftigen Benzin-Peroxyd-Gemisches auf mindestens 50—60° als zweckmäßige Maßnahme der Fabriksleitung verteidigen kann, wenn schon Temperaturen oberhalb 0° nach seinen eigenen Angaben die explosionsartige Zerlegung des Gemisches bedingen. Es geht doch ganz gewiß nicht an, bei der Beurteilung eines solchen Falles einmal anzunehmen, daß schon verhältnismäßig niedrige Temperaturen Ursache einer intensiven Selbstzersetzung seien und gleichzeitig Maßnahmen zu verteidigen, welche dieser angeblich wichtigen Feststellung geradezu widerlaufen. Die Erhitzung des Gemisches ist aber in jedem Falle bei seiner unten neuerdings nachgewiesenen Temperaturempfindlichkeit ein Menschen und Güter überaus gefährdender Vorgang gewesen, der von Fachleuten weder empfohlen noch ausgeführt worden wäre.

Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen über die Temperaturempfindlichkeit solcher mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen mehr oder minder versetzter Gemische von Benzin und Peroxyd, sind die nachfolgend beschriebenen Explosionsversuche ausgeführt worden. Hierbei wurden, gleich wie in der früheren Mitteilung²⁾ beschrieben, Benzin-Peroxyd-Gemische, die aber diesmal steigende Mengen von Amylen enthielten, im Glasrohr eingeschlossen. Diese in einem eisernen Schutzrohr befindlichen Glasrohre wurden von 20° angefangen, durch Baderhitzung auf höhere Temperaturen gebracht, wobei im Durchschnitt für je 5 Minuten eine Temperatursteigerung von 6° erfolgte. Beim Erreichen von Temperaturen von 70—73° detonierte mit einer Ausnahme das Gemisch regelmäßig. Diese Explosionsversuche geben einen allgemeinen Einblick in die Stabilitätsverhältnisse der Mischungen. Ihre Reproduktionsfähigkeit ist nicht besonders groß. In einem Falle wurde schon beim Einschmelzen einer Probe von reinem Benzin mit Peroxyd in ein Glasrohr eine Explosion beobachtet, ohne daß ein vorhergegangenes Erwärmen stattgefunden hätte. In einem zweiten Fall ergab sich eine Lebensdauer des Gemisches von 120 Minuten bei 70°. Nichtsdestoweniger läßt sich aus der nachfolgenden Tabelle II entnehmen, daß die Zumischung von größeren Mengen Amylen (bis zu 20%) die Lebensdauer des Gemisches bei 70° nicht wesentlich beeinflußt. Ohne und mit Beimengung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist das Benzin-Peroxyd-Gemisch ein Sprengstoff, dessen Verpuffungs- bzw. Explosionspunkt anormal niedrig ist. Beträgt doch die Verpuffungstemperatur der praktisch angewen-

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 36, 533 u. 565 [1923].²⁾ Vgl. Z. f. ang. Ch. 35, 87 [1922].

deten Explosivstoffe im ungünstigsten Falle mindestens 180°C), während hier Temperaturen von 70° nur durch Minuten ausgehalten werden⁴⁾.

Versuchsreihe II.

Ausgangsgemisch 3 Peroxyd: 1 Benzin. Letzter in Amylen in % beigemischt	Dauer der Erhitzung bis zur Explosion Minuten:	Temperatur im Wasserbad	Schutzrohr
0	40	80	70
4	39	81	70
10	34	80	70
10	36	80	73
20	35	80	71

Schaarschmidt behauptet, daß das Vermischen des Benzin-Peroxyd-Gemisches mit Wasser bzw. das Auslaufen des Gemisches in den wasserarmen Tessin zu einer Explosion hätte führen können.

Aus folgenden Versuchen ist ersichtlich, daß beim Eintropfenlassen des Sprengstoffgemisches in wenig Wasser (4 Teile Benzin-Peroxyd-Gemisch, ohne oder mit Zusatz von Amylen, in 3 Teilen Wasser) bei gleichzeitiger Rührung eine geringe Temperaturerhöhung beobachtet wird, die jedoch bald von einer wesentlichen Abkühlung gefolgt ist. So ergab sich beim Eingießen des Gemisches, bestehend aus 5 ccm N_2O_4 und 3 ccm Benzin mit 10 % Amylenzusatz in 7,5 ccm Wasser anfänglich eine Temperatursteigerung von 3° , die sofort durch einen Abfall um 8° gefolgt war. Bei Anwendung von 13 ccm 30%iger Salpetersäure und 8 ccm des obigen Benzin-Peroxyd-Gemisches betrug der Anstieg 0° , der Abfall 6° , bei Anwendung von nur 7,5 ccm 30%iger Salpetersäure wurde ein Anstieg um 3° , dagegen ein Abfall von etwa 12° beobachtet.

Der Gesamtvorgang der Umwandlung von Benzin-Peroxyd-Gemischen (gleichgültig, ob mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen versetzt oder nicht) mit Wasser ist endotherm. Die durch die Expansion großer Mengen von Stickoxydgasen zu leistenden Energiebeträge werden als Wärme der Mischung entzogen und diese dadurch abgekühlt. Der Vorgang der Zersetzung verläuft, wie aus obigen Versuchen ersichtlich, in zwei Phasen. Die beobachtbare positive Wärmestönung entspricht dem Lösungsvorgang des Peroxyds in Wasser und dem Zerfall nach $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$. Dieser Vorgang wird jedoch bald durch einen stärker endothermen abgelöst, der ein rasches Herabsinken der Temperatur unter die Ausgangstemperatur bedingt, und der durch die Verdampfung von Stickstoffperoxyd, hauptsächlich aber durch die Zersetzung der unbeständigen salpetrigen Säure (nach $3 \text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$) in große Mengen entweichenden Stickoxyds verursacht ist.

Die Schaarschmidt'sche Behauptung, daß eine Gefahrenverminderung durch Eingießen des Gemisches in Wasser nicht erfolge, dadurch, daß gebildete, noch zersetzbare Nitrosate mit diesem sich nicht zerlegen, ist durchaus unrichtig. Wenn man Benzin-Peroxyd-Gemische mit ursprünglich erheblichen Mengen von Amylen in Wasser gießt, dann zerlegt sich das Gemisch anstandslos. Auf der verdünnten Salpetersäure schwimmt das Benzin, und an der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten befindet sich ein verhältnismäßig stabiles Reaktionsprodukt von Peroxyd und Amylen. Es ist auch nicht erfassbar, welche Vorgänge ablaufen sollten, wenn einmal das sauerstoffreiche Stickstoffperoxyd zerlegt und an seine Stelle verdünnte, wasserhaltige Salpetersäure getreten ist, welche keinerlei Lösungsvermögen für Benzin besitzt. Ein solches, sich sofort in zwei Schichten zerlegendes Gemisch von verdünnter Salpetersäure und Benzin läßt sich durch keine noch so starke Initialzündung zur Explosion bringen.

Zusammengefaßt mag ausgeführt werden, daß die Schaarschmidt'schen Behauptungen, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Benzin die Ursache der Explosion in Bodio gewesen seien, nicht gestützt erscheinen. Die sich selbst widersprechenden Behauptungen von Schaarschmidt, daß auf der einen Seite die Einwirkungsprodukte des Peroxyds auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe schon bei niedriger Temperatur explosionsartig zerfallen, daß anderseits eine bei erhöhter Temperatur vorgenommene Destillation des überaus temperaturempfindlichen Sprengstoffes Benzin-Peroxyd (der nach ihm

³⁾ Vgl. Kast, Zünd- u. Sprengst. 1921, S. 22.

⁴⁾ Schaarschmidt gibt der Meinung Ausdruck, daß das Arbeiten mit Mischungen von Peroxyd und organischen Stoffen etwas alltägliches und durchaus ungefährliches sei. Das mag für den Laboratoriumsmaßstab gelten, nicht aber für die Verhältnisse im großen Maßstabe. So läßt sich z. B. Glycerintrinitrat in kleinen Mengen ohne Explosion verdampfen, die bei Anwendung großer Mengen unfehlbar eintreten würde. Eine Extrapolation vom Laboratoriumsmaßstab auf die tatsächlich in Bodio stattgehabten Verhältnisse im Hinblick auf das Gefahrenmoment, ist gewiß unstatthaft.

noch die explosiblen Reaktionsprodukte des Peroxyds mit den ungesättigten Körpern enthält), eine zweckmäßige Maßnahme darstellt, sind abzulehnen. Die Temperaturempfindlichkeit der mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen versetzten Benzin-Peroxyd-Mischungen ist nicht grundlegend verschieden von der von ungesättigten Kohlenwasserstoffen freien Explosivstoffmischung. Die sofortige Zersetzung des Systems Benzin-Peroxyd mit Wasser oder wässriger Salpetersäure, auch bei Anwesenheit von größeren Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, war nach der einmal eingetretenen Sachlage der Vermischung der ungefährlichste Weg, um den Sprengstoff aus der Welt zu schaffen. Auch bei erhöhtem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Benzin tritt nur eine geringe Zersetzungswärme mit Wasser auf, welche völlig unbedenklich ist. Im übrigen wird bei solcher Zersetzung nicht mehr Wasser anzuwenden sein, als beim normalen Aufarbeitungsprozeß, d. h. bei der Umwandlung von vergasteinem Peroxyd in eine etwa 50—60%ige Salpetersäure, ohnehin aufgewendet werden mußte. Die anzuwendende Wassermenge (etwa 7 bis 10 cbm) dürfte wohl in einer mit Wasserkraftenergie arbeitenden und in der Nähe des Wasserabflußkanals gelegenen Fabrikationsstätte vorhanden gewesen sein.

Meinem Mitarbeiter, Herrn Dipl.-Ing. Otto Santleben, bin ich für die Durchführung der Versuche zu Dank verpflichtet.

[A. 22.]

„Zur Frage der Deckkraftbestimmung von Farben“.

Bemerkungen zu dem Aufsatze von Dr. J. F. Sacher, Düsseldorf.

Von Dr. ROBERT FISCHER, Berlin.

(Eingeg. 13/2. 1924)

Zu dem oben genannten Aufsatze möchte ich bemerken, daß, soweit die Anstrichtechnik in Frage kommt, die Ermittlung der Deckkraft von Farben in der vom Unterausschuß für Prüfungsverfahren für Anstrichstoffe vorgeschlagenen analytischen Methode vielleicht ausführbar erscheinen mag. Für die Zwecke der graphischen Industrie kommt diese Methode zur Normung der Deckfähigkeit von Druckfarben keineswegs in Frage. Eine derartige Methode könnte nur dann zu brauchbaren Ergebnissen führen, wenn unter Erfüllung einer Reihe von hier nicht näher angeführten Voraussetzungen eine genaue analytische Wägung in jedem Einzelfalle vorgenommen werden könnte. Die Methoden der Normung sollen aber derart sein, daß sie von jedem, und zwar nicht nur von dem Erzeuger, sondern auch von dem Verbraucher jederzeit mit den einfachsten Mitteln zur Durchführung kommen können. Eine analytische Wage, wie sie in diesem Falle zumindest erforderlich wäre, steht aber sicherlich nicht einem jeden Druckereibetrieb zur Verfügung. Auch würde die Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen auf außerordentliche Schwierigkeiten stoßen.

Der Vorschlag von Dr. Sacher, die Mischmethode zur Bestimmung der Deckkraft zu wählen, ist gleichfalls meines Erachtens nach für die Zwecke der graphischen Farbenindustrie nicht annehmbar. Die Mischmethode kann im besten Falle als Maß für die Ausgiebigkeit einer Farbe herangezogen werden, niemals aber als Maß der Deckkraft.

Was schließlich die Bestimmung der Deckkraft von Farben mit Hilfe des Beck'schen Apparates betrifft, so teile ich in dieser Hinsicht die von Dr. Sacher gegen dieses Verfahren ausgesprochenen Bedenken. Die im Normenausschuß für das graphische Gewerbe gegenwärtig in Durchführung begriffenen Arbeiten bezwecken allerdings mit Hilfe eines modifizierten Beck'schen Apparates zu einer Normung der Deckfähigkeit der Farben zu gelangen. Diese Arbeiten liegen in ihrem Endergebnis bisher noch nicht vor, so daß hierüber augenblicklich nichts Näheres mitgeteilt werden kann.

Ob es auf diesem Wege möglich sein wird, zu einem restlos befriedigenden Ergebnis zu gelangen, möge bis dahin noch offen bleiben, insbesondere, da eine Reihe von grundsätzlichen Bedenken gegen eine Verwendung einer derartigen Apparatur — speziell für das graphische Gewerbe — vorliegen. Um nur eines herauszugreifen: Die Schwierigkeit, die sich dadurch ergibt, daß die Farben im nassen und nicht im aufgetrockneten Zustande zur Messung gelangen und dergleichen mehr.

Ob es überhaupt möglich ist, scharfe Normen für die Deckfähigkeit zu schaffen, mag einstweilen auch noch dahingestellt bleiben. Vielleicht wird man sich mit der Aufstellung von Typen (es dürfen in diesem Falle drei genügen) für die einzelnen Grade der Deckfähigkeit begnügen müssen.