

Glühen im Tiegel als Al_2O_3 bestimmt. Das Filtrieren und Auswaschen nahm 6 Minuten in Anspruch.

leerer Tiegel	19,0056 g
+ Al_2O_3	10,0076 g
Al_2O_3	0,0020 g (gef.) 9,0021 g (ber.)

Bei Lösungen von Ferrichlorid und Aluminiumchlorid konnte die durch Hydrolyse gebildete, aktuell vorhandene Menge von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ leicht und rasch festgestellt werden, indem man die FeCl_3 - oder AlCl_3 -Lösungen durch eine für die Hydroxyde undurchlässige Membran ultrafiltriert und gleich im Tiegel die Menge des zurückgehaltenen Fe oder Al bestimmte. Zur Kontrolle wurde eine Eisen- oder Aluminiumbestimmung im Ultrafiltrat vorgenommen und die Summe stimmte stets gut mit den Werten überein, die die Gesamtanalyse in der ursprünglichen Lösung ergab.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ Fe am Ultrafilter	0,0023 g
FeCl_3 Fe im Ultrafiltrat	0,2537 g
Gesamt Fe	0,2560 g (gef.) 0,2562 g (ber.)
$\text{Al}(\text{OH})_3$ Al am Ultrafilter	0,0027 g
AlCl_3 Al im Ultrafiltrat	0,3131 g
Gesamt Al	0,3158 g (gef.) 0,3155 g (ber.)

Wie aus diesen Beispielen ersichtlich, läßt sich auch bei ziemlich konzentrierten Lösungen die Hydrolyse rasch und bequem mit genügender Exaktheit feststellen.

In einer sehr verdünnten Collargollösung wurde das Ag quantitativ bestimmt. Die Lösung wurde in zwei gleiche Teile geteilt, ein Teil wurde am Wasserbade abgedampft, im Trockenschrank getrocknet und geäugt; der andere Teil wurde durch einen Ultrafiltertiegel von 50 ccm Inhalt bis zur Trockene abgesaugt, im Trockenschrank getrocknet und geäugt. Da das Trocknen und Glühen in beiden Fällen gleiche Zeit in Anspruch nimmt, wurde nur die Zeit des Abdampfens oder Ultrafiltrierens bestimmt.

Probe A: zur Trockne ultrafiltriert in 18 Min. 0,3320 g Ag
" B: " abgedampft in 4 Std. 50 Min. 0,3317 g Ag

Die gefundenen Analysenwerte stimmen gut überein. Neben der enormen Zeitsparnis bei der Ultrafiltration muß aber auch die erhebliche Ersparnis an Gas bei der Analyse in Betracht gezogen werden.

Am Beispiel des Collargols wollen wir noch die Möglichkeit erörtern, auch dispersoid analytische Trennungen auf einfache Weise vorzunehmen. Wählt man ein Imprägniermittel, das die kolloiden Ag-Teilchen des Collargols zurückhält, aber den Eiweißschützer durchläßt, so kann man in kurzer Zeit (einige Minuten) den Schützer soweit auswaschen, daß die kolloiden Silberteilchen nunmehr ohne Schützer in Wasser unlöslich am Boden des Tiegels bleiben, während der Schützer im Ultrafiltrat leicht analytisch bestimmt werden kann.

Häufig ergibt sich die Aufgabe, an größeren Mengen kolloider Lösungen Verunreinigungen durch Ultrafiltration möglichst rasch zu entfernen, so z. B. Eisenhydroxydsol von Eisenchlorid oder Eiweißlösung von Elektrolyten zu befreien. Alle diese präparativen Ultrafiltrationen lassen sich sehr rasch und einfach mit den verschiedenen Geräten ausführen.

Welche Mengen sich mit den Ballon-Ultrafiltergeräten bewältigen lassen, ergibt sich aus folgendem:

Durch ein Ballon-Ultrafilter von 1,6 l Inhalt wurden in einer Stunde 15 l farbloses Filtrat erzielt.

Über Ultrafiltrationen von Kolloiden in wässerigen und nichtwässerigen Lösungsmitteln, sowie über Elektro-Ultrafiltration wird in einer Reihe

von Untersuchungen aus dem „Institut für Kollodforschung“ später berichtet werden.

Die Reinigung der Geräte.

Alle verwendeten Modelle sind leicht zu reinigen. Man trocknet sie zuerst und glüht dann vorsichtig aus unter Vermeidung von kaltem Luftzug. Unverbrennbare Bestandteile (Eisenoxyd, Silber usw.) sind mit einem geeigneten Lösungsmittel herauszulösen. Hat man nur organische Substanzen auf dem Gerät, so erwies sich das Einlegen in Chromschwefelsäure als recht zweckentsprechend.

Wir möchten nicht versäumen, der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ für die Unterstützung zu danken, welche die Durchführung dieser Untersuchung ermöglichte.

Zusammenfassung. Es werden die Ultrafiltergeräte nach Bechhold-König beschrieben. Es sind dies Tiegel, Schalen, Nutschen, Ballonfilter aus einer porösen, in bestimmter Weise glasierten keramischen Masse. Sie werden durch Übergießen mit einer Ultrafiltermembran versehen, auf einer Saugflasche mittels der Wasserstrahlluftpumpe angesaugt und dienen für Ultrafiltrationen zu analytischen und präparativen Zwecken; die Ballon-Ultrafiltergeräte vermögen große Flüssigkeitsmengen zu bewältigen.

[A. 99.]

Miszellen aus meiner explosiv-chemischen Tätigkeit der letzten Jahre.

Von LOTHAR WÖHLER, Technische Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 17.6. 1924.)

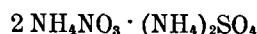
2. Die Oppauer Explosion von Ammonsulfatsalpeter 1).

Bekanntlich ist am 21. September 1921 ein Lagerraum des Oppauer Werkes der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik mit 4000 t Ammonsulfatsalpeter explodiert, wobei ein großer Teil des Werkes, besonders im Südwesten, wo sich der Silo befand, und ein gut Teil des Dorfes Oppau, soweit es, nach Nordosten gelegen, den Explosionsstoß aufzufangen hatte, zerstört wurde. Insbesondere sind dabei 565 Personen umgekommen, zahlreiche verletzt. Der explodierte Lagerraum, der eine Fläche von 60×30 m bedeckte, hatte einem ungeheuren Trichter Platz gemacht von 125×90 m und 19 m Tiefe. Ein See ist durch das eindringende Grundwasser hier entstanden. Der explodierte Silo Op. 110 war übrigens nur relativ klein, ein anderer Silo hat 165×30 m bei 40 m Höhe, ein Leunaer Silo hat 345×55 m Grundfläche. Sie bergen demgemäß riesenhafte Mengen an Stickstoffdünger, weil er im allgemeinen nur zweimal im Jahr, im Frühjahr und Herbst, angefordert wird, wie das in der Natur der Sache liegt, und dafür während des Produktionsjahres aufgespeichert werden muß.

Die Landwirtschaft braucht Salpeter als leichtest assimilierbare Stickstoffform, nicht nur weil sie vielleicht etwas zu sehr gerade an Salpeter gewöhnt ist. Die Herstellung von Natronsalpeter, etwa nach dem im Kriege notwendig gewesenen Verfahren aus Soda, wird man bei der Knappheit an Soda als zweckwidrig ablehnen. Anderseits ist sowohl die Herstellung von Ammonsalpeter aus den Rohstoffen, Luft und Wasser, wie die von Ammoniumsulfat aus Gips relativ einfach und unserer wirtschaftlichen Lage gemäß, so daß in dem hälftig Sulfat und Nitrat enthaltenden Ammonsalz der Wirtschaft am besten gedient war.

1) 1. Abhandlung Z. ang. Ch. 36, 85 [1923].

Aus gesättigter Sulfatlösung entsteht bei genügender Konzentration an Nitrat das Doppelsalz



mit 55 % Nitrat, das unter der Lösung bei gegebener Konzentration mit steigender Temperatur weniger beständig wird, und auch durch Zugabe von Wasser zerfällt. Die Herstellung dieses Doppelsalzes mit einem Überschuß an 5 % Sulfat — also je 50 % Nitrat und Sulfat — geschah deshalb so, daß in 85%iger Nitratlösung bei 110° die nötige Menge Sulfat eingerührt, und die heiße Masse durch ein Schneckengetriebe in den Lagerraum transportiert wurde. Beim langsamen Erkalten in der Schnecke bildete sich, wie das Mikroskop schon erkennen läßt, quantitativ das gewünschte Doppelsalz. Vom Frühjahr 1921 an geschah aber die Herstellung durch das Spritzverfahren, indem die 110° heiße Suspension durch eine feststehende Düse von 10 cm Durchmesser floß, dort von komprimierter Luft konzentrisch gepackt und in den Lagerraum zerstäubt wurde. Das meiste des stets gleichgerichteten Strahls fiel hierbei auf ein Transportband, um weiter in den Silo Op. 112 transportiert zu werden, eine kleine Menge bildete zu beiden Seiten des Bandes eine Böschung, den sogenannten Bunker, während sehr geringe Mengen Kristallstaub dem Raum das Ansehen einer Winterlandschaft gaben und sich alsbald überall niederschlugen. Auch bei diesem Verfahren entsteht beim Abkühlen das Doppelsalz. Der Wassergehalt der Masse war nach beiden Verfahren ursprünglich 7½ %, nur beim Spritzverfahren verflüchtigte sich davon der größte Teil in die Luft, so daß das Produkt nicht nur lockerer, sondern auch trockener war und nur noch 1½—3 % Wasser enthielt.

Ammoniaksalpeter ist bekanntlich sehr hygroskopisch, aber auch Sulfatsalpeter backt bei der Lagerung wieder zu steinarten Massen zusammen, die bei kurzer Lagerung nicht durch Bagger oder Spitzhacke zu lockern sind, nach längerer Zeit aber so fest werden, wie etwa das Superphosphat der Düngerfabriken, welches daher seit langem durch Sprengungen in ungefährlicher Weise gelockert zu werden pflegt. Dies Verfahren auch beim Sulfatsalpeter zu verwenden, lag nahe und erschien vorteilhaft, wenn seine Ungefährlichkeit hierbei durch eingehende Versuche zuvor festgestellt war; denn das Lockern der Salzwände mit der Spitzhacke durch Unterhöhlen ist zeitraubend, und der Überhang für den Arbeiter oft gefährlich. Das Schneckenprodukt wurde infolge seines größeren Wassergehalts wirklich steinhart und machte das Lockern durch Sprengungen besonders wünschenswert.

Ammoniaksalpeter zersetzt sich beim Erhitzen stark exotherm und ist daher in genügenden Mengen bei seiner Zersetzung explosiv, seine Detonierbarkeit durch starke Initialzündung unter Einschluß ist wohlbekannt. Sie wird geschwächt durch Zumischen von Ammonsulfat, und man weiß, daß in dem von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gewählten Verhältnis 1 : 1 auch eine teilweise Detonation des Gemenges und noch weit mehr des Doppelsalzes, wie ich feststellte, durch die stärksten im Gebrauch befindlichen Sprengkapseln auch im festen Einschluß des Trautzlischen Bleiblocks ausgeschlossen ist. Die Detonation tritt aber bei solchem Einschluß um so eher ein, je höher der Salpetergehalt im Gemenge über 65 % hinaus ansteigt. An sich ist auch das 50%ige Gemenge nach seiner exothermen Zersetzungsgleichung (+ 200 Cal./kg) unter Bildung von Schwefeldioxyd, Stickstoff und Wasser noch explosiven Umsatzes fähig. Während aber ohne Mitwirkung von Sulfat der Wärmebetrag etwa um die Hälfte größer ist, kann bei einfacher Verdampfung

des Sulfats dagegen das Gemenge mangels Wärmewirkung nicht mehr explosiv sein. Nachdem auch unter Anwendung von Ammonal²⁾ (sogenannten Astralits) als Zwischensprengstoff, und ebenso von Perastralit, bestehend aus 90 % Ammonal und 10 % Perdit³⁾ durch Versuche festgestellt war, daß auch Blöcke eines solchen Gemenges freiliegend, also unter den Verhältnissen der Silos, und auch bei leichtem Einschluß im Faß oder Erdloch auch teilweise nicht zur Detonation gelangen, wurde mit den Sprengungen begonnen.

An 20 000 solchen Sprengungen hatte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Oppau, an 10 000 die Agfa in Bitterfeld schon ausgeführt, als die Katastrophe eintrat. Sieht man deshalb auch von den eingehenden und sachverständigen ausgeführten Laboratoriumsversuchen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik über die Explosionsfähigkeit des Sulfatsalpeters ab, da solche Versuche niemals alle Möglichkeiten der Praxis erschöpfen können, wenn es sich auch versteht bei der wissenschaftlichen Orientierung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, daß sie es an Versuchen in größerem Maßstabe nicht hat fehlen lassen, so schien die unvergleichlich große Zahl erfolgreicher Sprengungen die Möglichkeit einer Katastrophe auszuschließen. Daß die Aufsichtsbehörden diese Sprengmethode zur Lockerung kannten und billigten, und auch andere Sachverständige nichts dagegen einzuwenden hatten, ist fast unnötig zu bemerken. Wer hätte auch Einwendungen gegen ein Verfahren zu erheben, dessen Berechtigung durch 30 000 malige Bestätigung erwiesen war. Gibt es doch wenig Naturgesetze, die mit dieser Häufigkeit versuchlich begründet werden könnten.

Es entsteht die durch Überlegung und Versuche zu klärende Frage, welche Umstände die Verhältnisse bei dem Unglück so verändert haben können, daß der Sulfatsalpeter zur Explosion gelangte, wodurch die zweite Frage zugleich ihre Beantwortung finden dürfte, wie in Zukunft ein ähnliches Unglück vermieden wird.

Wenn man bedenkt, daß der explodierte Speicher Op. 110 etwa 4000 t des Sulfatsalpeters bei der Explosion enthielt, von denen aber nur schätzungsweise der zehnte Teil, also 400 t zur Detonation gelangten, der Rest die umliegenden Felder bedeckte, und wenn man berücksichtigt, daß in dem dicht dabei befindlichen Speicher Op. 112 noch 7000 t unversehrt gebliebenen Sulfatsalpeters gelagert waren, das Fassungsvermögen des größten Oppauer Lagerhauses aber 50 000 t, das des größten Leunaer Speichers gar 300 000 t ist, und danach die Zerstörungen durch die Detonation von insgesamt nur vielleicht 400 t überblickt, so kann die Bedeutung der Frage nicht leicht überschätzt werden. So hatte der deutsche Reichstag und das bayerische Parlament Untersuchungsausschüsse eingesetzt, um im Interesse der Allgemeinheit die Fragen nach Möglichkeit zu klären. Die Vereinigung der Sachverständigen beider Ausschüsse, sowie des Gewerberats der Pfalz, der Chemisch-technischen Reichsanstalt, des Untersuchungsrichters und der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (Mannheim) hat ihre Tätigkeit vor längerer Zeit durch mich zu einem Gesamtgutachten zusammenfassen lassen, das vor kurzem veröffentlicht worden ist⁴⁾, nachdem die parlamentarischen Ausschüsse ihre Schlüssefolgerungen daraus gezogen hatten. Im folgenden sei nur meine persönliche Auffassung der Sachlage

²⁾ Zusammensetzung: 72 % NH_4NO_3 , 16 % Aluminium, 12 % Trinitrotoluol.

³⁾ Zusammensetzung: 72 % NH_4NO_3 , 3 % Holzmehl, 10 % Kaliumperchlorat, 15 % Nitrokörper.

⁴⁾ H. Kast, Ch.-Ztg. 48, 158 [1924].

dargelegt, ohne damit etwaigen Mitteilungen der Mithachverständigen über ihre Untersuchungen vorzugreifen, so insbesondere über analytische und sprengtechnische Versuche der Chemisch-technischen Reichsanstalt — Prof. Dr. Kast —, über Analysen und den Nachweis der Doppelsalzbildung durch Prof. Dr. Gutbier, sowie über sprengtechnische Versuche von Dr. Escalés und wertvollste Feststellungen durch Zeugeneinvernahmen seitens der Regierungsräte Bertram, Dr. Kempf und Dr. Baumann vom bayerischen Gewerberat und des Obering. Stöpel von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. Diese Mitteilung stützt sich wesentlich auf eigene Versuche, deren Deutung indessen wie bei allen Explosivstoffversuchen nicht den Grad apodiktischer Sicherheit für sich in Anspruch nimmt. Hat doch überhaupt die Extrapolation von Versuchen im kleinen auf Verhältnisse im großen in der Naturwissenschaft nur zu häufig Enttäuschungen verursacht, die dann oft große Entwicklungsabschnitte abschließen, um gleichzeitig neue zu beginnen, und so dennoch wiederum erfolgreiche Fortschritte als Keim der Erkenntnis von Irrtümern in sich schließen.

Es steht zwar fest, daß man auch mit Pikrinsäure als Sprengstoff den 50%igen Sulfatsalpeter unter den Verhältnissen der Speicherlagerung, d. h. freiliegend, nicht zur ausgesprochenen Explosion bringen kann, und daß bei den Tausenden von Sprengungen in dem Lager nie erkennbare Mengen Salpeter mit in die Explosion des bei den Sprengungen stets angewandten Perastralits hineingerissen worden sind. Ich habe aber auch festgestellt, daß bei Anwendung eines scharf getrockneten 50%igen Sulfatsalpeters (Gemenge und auch Doppelsalz) von geeignet feiner Verteilung in festem Einschluß, also bei guter Verdämmung, durch kräftige Initiierung kleinere Mengen davon in die Explosion mit hineingerissen werden. Sie läuft sich aber erfahrungsgemäß in großen Mengen des Sulfatsalpeters, wie in allen unempfindlichen Explosivstoffen, besonders bei zu starker Verdichtung, auch bei ungenügender Verdämmung oder gar freiliegend, rasch tot. Die mitgerissene Menge ist um so größer, je höher der Nitratgehalt. Auch am Unglückstage hat sich die Explosion nach der Detonation von schätzungsweise 400 t erschöpft. Das Leid wäre sonst nicht auszudenken, wenn die ganze zehnfache Menge und vielleicht gar noch der Silo 112 mit der achtzehnfachen Menge Sulfatsalpeter mit detoniert wären.

Welcher Faktor oder welche Faktoren gemeinsam können nun das Mitreißen eines relativ großen Teils des Sulfatsalpeters in den explodierenden Sprengstoff am Unglückstage herbeigeführt haben, wofern die Katastrophe überhaupt durch die Sprengung im Speicher veranlaßt ist? Zur Beantwortung der letzten Vorfrage ist darauf hinzuweisen, daß der Sprengmeister unmittelbar vor der Katastrophe im Begriffe war, die gesetzten Sprengschüsse zu lösen, so daß andernfalls der zeitliche Zusammenfall der beiden Ereignisse höchst merkwürdig wäre. Es bleibt dann hierfür nur die Zwischenfrage zu lösen, wodurch die beobachtete zweite Explosion hervorgerufen wurde, welche nach seismographischen Aufzeichnungen⁵⁾ und allgemeiner Beobachtung vier Sekunden später und wesentlich stärker als die erste war. Für die Annahme eines verbrecherischen Anschlags liegen Anhaltspunkte nicht vor. Auch hätten die Sprengstoffmassen für die erste, wenn auch wesentlich schwächere verbrecherische Explosion so groß sein müssen, daß sie im Speicher selbst

oder auch unter dem unterkellerten Speicher unbedingt hätten beobachtet werden müssen. Nimmt man aber an, daß die Sprengschüsse des Sprengmeisters eine relativ kleinere Menge — kaum 100 t — des Sulfatsalpeters zur ersten beobachteten Middetonation brachten, wobei sich die Explosion in der unempfindlichen Salzmasse totließ, so wird es verständlich, daß der Rest des Siloinhalts durch die erzeugte hohe Temperatur zu stark exothermen Zersetzung gelangte, die wie bei allen exothermen Systemen bei genügender Stoffmenge zu ihrer Detonation führen muß. Daß die Zwischenzeit nur vier Sekunden betrug bis zur Explosion, ist durch die hohe Temperatur, d. h. den ungewöhnlich stark überhitzten Zustand bedingt, in welchen die ganze Masse plötzlich durch die erste Explosion geraten war.

Auch die Frage, warum der größte Teil der Masse sich der Middetonation bei der ersten Explosion so weitgehend entzogen hat, erscheint geklärt. Von den 4000 t Sulfatsalpeter in dem explodierten Silo befand sich im Nordosten — dem den Fabrikgebäuden zugelegenen Siloteil — außer der kleinen Menge lockeren frischgespritzten und noch etwa 300 t alten hartgewordenen Materials, das naturgemäß durch den Mangel feiner Verteilung weit schwerer detonierbar ist. Im entgegengesetzten südwestlichen Teile aber — nach Oppau zu — lagerten noch 3000 t anderen alten, erhärteten Materials. Nur die relativ kleine Menge des lockeren Materials im Nordosten wurde in die Schüsse des Sprengmeisters mit hineingerissen, die größere Masse erhärteten Materials im Nordosten und besonders die im Südwesten kam erst als Folge der chemischen Zersetzung durch die erste Explosion vier Sekunden später zur Detonation. Diese beiden erhärteten Massen, von denen die in der Umgebung der Sprengschüsse befindliche naturgemäß höher erhitzt wurde, so daß mehr davon explodierte, veranlaßten gemeinsam die zweite Detonation. Sie bildeten — so nimmt man an — die beiden gleichzeitig entstandenen Trichter, den größeren im Nordosten, den kleineren im Südwesten, welche auf der beigefügten Figur noch erkennbar sind, während der Trichter der ersten Detonation im Nordosten naturgemäß durch die folgende zweite Detonation zerstört ist⁶⁾. Wie schon erwähnt, ist aber im ganzen nur der zehnte Teil des Salpeters zur Detonation gelangt, in großen Blöcken ist das harte unempfindliche Material fortgeschleudert worden, ohne mitzudetonieren, vermutlich schon bei der ersten Detonation.

Unter Zugrundelegung dieser außerordentlich wahrscheinlichen Annahme, daß die zur Zeit der Detonation nachweislich bereits angesetzten Schüsse des Sprengmeisters die erste Detonation ausgelöst haben, entsteht die Frage, durch welche Umstände diese Mitdetonation größerer Materialmengen veranlaßt wurde. Sie kann nur indirekt beantwortet werden durch Erforschung der Bedingungen, welche entgegen 30 000 facher Erfahrung solche ganz außergewöhnliche Middetonation des Sulfatsalpeters veranlassen konnten. Schaltet man dann alle Möglichkeiten aus, welche mit den beobachteten Verhältnissen bei der Katastrophe nicht im Einklang stehen, so bleiben gewisse Möglichkeiten übrig, welche vorläufig als Ursache des Unglücks angesehen werden müssen, solange sie nicht einer besseren Erfahrung Platz machen. Es werden also immer nur Möglichkeiten bleiben.

Für die gestellte Frage bedeutet dies, wie gleich vorausgeschickt sei, ein non liquet, und damit fehlt bislang auch die Grundlage, die Middetonation des Sulfat-

⁵⁾ Hecker, Die Explosionskatastrophe von Oppau nach den Aufzeichnungen der Erdbebenwarten, Heft 2 der Veröffentlichungen der Hauptstation für Erdbebenforschung in Jena.

⁶⁾ Prof. Dr. Kast von der Chemisch-technischen Reichsanstalt hat diese seine Deutung der beiden beobachteten Trichter auch durch entsprechende Versuchsergebnisse stützen können.

salpeters bei der Explosion des lockernden Sprengschusses mit Sicherheit zu verhindern. Es ist deshalb geschehen, was unter diesen Umständen geschehen mußte. Das Sprengen in Ammonsalpeter oder ammonsalpeterhaltigen Mischungen wird seitens der zuständigen Behörden nicht mehr erlaubt. Das Sprengen in anderen Düngerlagern, beispielsweise in reinem Superphosphat oder auch in Ammonsuperphosphat, zu verbieten, liegt natürlich keine Veranlassung vor.

Strafrechtliche Fragen über etwaige Fahrlässigkeit sollen und brauchen hier nicht erörtert zu werden. Ist es doch jedem Chemiker oder wohl richtiger jedem eingeweihten Deutschen selbstverständlich, daß ein Weltwerk wie die Badische Anilin- und Soda-Fabrik mit ihrem Stabe von Hunderten der besten Chemiker, Physiker und Ingenieure, mit ihren wissenschaftlichen Hilfsmitteln, um die sie jedes Hochschulinstitut beneidet, nichts versäumt, was zum Schutze von Leib und Leben ihrer Angestellten und Arbeiter geschehen kann. Es wird sich also ohnehin

Die Katastrophe trat am 21. September in der Frühe um 7,03 Uhr ein, als nachweislich der Sprengmeister seine Schüsse in der Außenseite des Bunkers gesetzt hatte, und zwar in gewohnter Entfernung und Tiefe der Bohrlöcher, wobei er nach Zeugenaussagen wie auch sonst mit nur 1—2 Patronen das Bohrloch besetzt hat. Am Tage vorher ist nachweislich mehr als dreizehnmal mit 17 Patronen im gleichen Material desselben Bunkers vom gleichen Sprengmeister gesprengt worden. Am Vortage — am 19. September — war zum letzten Male Material in den Speicher gespritzt. Im Mai oder Juni 1921 ist in demselben Speicher im gespritzten Material sogar mit 100—120 Schuß gesprengt worden. Der Sprengmeister kann am Unglückstage höchstens 66 Patronen im Besitz gehabt haben. Seit Februar 1921 ist nachweislich nur Perastralit der Sprengstofffabriken Hoppecke A.-G. verwendet worden. Es liegt nicht der geringste Anlaß vor zur Annahme, daß der Sprengmeister einen anderen Sprengstoff als diesen am Unglückstage benutzt hat.



nur um individuelle Zufälligkeiten oder um Voraussetzungen handeln können, welche auch von den besten Fachleuten nicht vorauszusehen waren, und sie liegen im Explosivstoffgebiet überhaupt, und zwar in diesem Fall ganz besonders kompliziert. Doch abgesehen davon ist die Klärung der sich aufdrängenden Frage von allgemeinem Interesse, und sei es auch nur, um zu zeigen, wie vielfältiger Einfluß auf die Empfindlichkeit von Explosivstoffen wirken kann, wie wenig für sie daher vorauszusagen, wie sehr man auf den Versuch angewiesen ist, und wie wenig Sicherheit selbst dieser wiederum gewährt, wie wichtig daher eine regere und öffentliche Beschäftigung damit ist, um immer größere Erfahrungen zum allgemeinen Besten zu sammeln. Es sollte daher auch die Scheu vor dem Versuch mit Explosivstoffen bei der Ausbildung unserer Chemiker überwunden werden, nicht nur im Interesse der Sprengstoffchemie selbst, sondern auch im Interesse unserer Gerichte und Behörden, welche wirkliche Sachverständige benötigen, d. h. solche, welche durch eigene versuchliche Erfahrungen auf dem Explosivstoffgebiete sachverständig sind.

Folgendes sind die Einflüsse, welche die Mitexplosion des Sulfatsalpeters bei Sprengungen begünstigen können:

- niedriger Feuchtigkeitsgehalt oder hohe Temperatur des Salzes,
- besonders guter Einschluß (Verdämmung),
- besondere Art der Initiierung, d. h. besondere Menge und Stärke des anzuwendenden Sprengstoffs,
- besondere physikalische Verteilung,
- besonders hoher Gehalt an Ammoniumnitrat.

a) Feuchtigkeitsgehalt und Temperatur des Salzes.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Salzes betrug nach allen Analysen $1\frac{1}{2}$ —3%. Da es hygrokopisch ist, kann es zwei Tage nach dem Spritzen im warmfeuchten Silo nicht besonders trocken gewesen sein und jedenfalls nicht trockener und wärmer als bei den erfolgreichen Sprengungen am Tage zuvor. Die Zeugen bezeichnen die Silotemperatur als normal.

b) Verdämmung.

Der feste Einschluß oder die Verdämmung ist von größtem Einfluß auf die Empfindlichkeit eines Explosivstoffes gegen seine Detonierbarkeit. So ist der technische Sulfatsalpeter, also das Doppelsalz mit $1\frac{1}{2}$ —3 % Feuchtigkeit, freiliegend auch mit großen Mengen Pikrinsäure als Zwischenladung nicht zur Detonation zu bringen, während er im Gestein und mit Sand kräftig verdämmt in nicht zu großen Mengen mindestens teilweise detonierbar, in festverschlossenen Mannesmannröhren aber in relativ kleiner Menge mit Perastralit sogar zur vollen Umsetzung zu bringen ist. In größeren Massen freilich läuft sich die Explosion auch in festem Einschluß alsbald tot, d. h. größere Mengen werden unzersetzt zerstreut.

Da nun beim Spritzverfahren durch wechselnde Mengen von Preßluft infolge zeitweiliger Druckveränderung der Feuchtigkeitsgehalt der verschiedenen Produktionsschichten innerhalb gewisser Grenzen schwankt und ihre Härte dadurch verschieden gestalten kann, so liegt die Möglichkeit vor, daß die Schüsse des Sprengmeisters in lockerem Spritzmaterial feiner Verteilung, und deshalb größerer Reaktionsfähigkeit, aber zwischen zwei feuchteren und

deshalb härteren Schichten, also in stärkerer Verdämmung als gewöhnlich und als am Tage vorher, sich befanden. Eine besondere Verdämmung durch große Bohrlochtiefe liegt aber jedenfalls nicht vor, zumal die Zeugen das gespritzte Material übereinstimmend als weich schildern.

c) Initiierung durch den Sprengstoff.

Der benutzte Perastralit enthielt, wie ich fand, 10 % Ammonnitrat weniger als er enthalten sollte, und dafür etwa 10 % an Trinitrotoluol mehr. Ich habe indessen zu gleich festgestellt, daß diese Änderung in der Zusammensetzung ohne Einfluß auf die Middetonation des Sulfatsalpeters ist. Werden doch selbst, wie erwähnt, durch größere Mengen Pikrinsäure, die zweifellos brisanter noch als Trinitrotoluol ist, freiliegendes Doppelsalz und auch technischer Sulfatsalpeter nicht zur Detonation gebracht. Seit April 1921 wurde nur ein und dieselbe Sprengstoffsendung von Perastralit verwendet. Der ganze Silo 112, in den das gespritzte Material aus dem Silo 110 auf dem Band transportiert wurde, war sechs Wochen vor dem Unglückstage durch Sprengungen mit diesem Sprengstoff geräumt worden, ohne daß etwas Besonderes beobachtet worden war, und selbst am Vortage noch ist, wie erwähnt, mit dem Sprengstoff mehr als dreizehnmal im Silo 110 geschossen worden.

Im Bleiblock gut verdämmt war allerdings das Gemenge wie das Doppelsalz durch Perastralit verschiedenster Zusammensetzung von mir zur Umsetzung zu bringen, ohne daß jedoch der Trinitrotoluolgehalt desselben auf die Ausbauchung sich von Einfluß gezeigt hätte. Wohl aber zeigte das Doppelsalz sich unempfindlicher als das Gemenge, d. h. es ließ sich nur unvollkommener umsetzen als dieses. Schon bei Mengen von 30 g war die Umsetzung beider mit 10 g Perastralit nur noch unvollkommen, so rasch läuft sich die Explosion selbst im verdämmten Bleiblock tot.

d) Physikalische Beschaffenheit des Sulfatsalpeters.

Es ist bekannt, daß feine Verteilung infolge großer Oberfläche die explosive Zersetzung wie jede Reaktion erleichtert. Da nun aber das Ammonsulfat, wie sich vermutlich zeigen läßt⁷⁾, wenigstens bei nur 50 prozentigem Nitratgehalt sich nicht wesentlich an der Umsetzung beteiligt, sondern als weiche inerte und dissoziierbare Masse nur eine Temperaturverminderung bewirkt, so ist es offenbar, daß feine Verteilung des Ammonsulfats wieder ausgleicht, was die feine Verteilung des Nitrats an Erhöhung der Empfindlichkeit bewirkt. So ist (l.c.) festgestellt worden, daß bei Anwendung von nur 37,5 % feinverteilt Ammonsalpeter und 62,5 % grobkristallinem Ammonsulfat im festverdämmten Zustand des Trautzlschen Bleiblocks nur durch die Sprengkapsel — also ohne eigentlichen Sprengstoff — sich noch deutliche Sprengwirkung zeigte, welche die Anwendung des gewöhnlichen Doppelsalzes hierbei mit 55 % Nitrat und nur 45 % Sulfat völlig vermissen läßt. Diese Tatsache des Einflusses der physikalischen Beschaffenheit ist freilich erst post rem gefunden und war zur Zeit des Unglücks auch den Spezialfachleuten nicht bekannt. Es lag um so weniger nahe, in ihr eine Gefahr zu sehen, als bei dem Verfahren zur Sulfatsalpetererzeugung der konstanten Zusammensetzung wegen auf die Bildung des erwähnten Doppelsalzes mit Erfolg hingearbeitet wurde, bei dem dieser Einfluß natürgemäß wegfällt. Da indessen zur Herstellung des Doppelsalzes die Suspension von festem Sulfat in der 85 prozen-

tigen Nitratlösung als Ausgangsstoff diente, so liegt die Möglichkeit vor, daß besonders beim Spritzverfahren in der Nähe der Spritzdüse grobkristallines Sulfat sich schneller absetzte, wenn nämlich bei zu hoher Spritztemperatur durch zu rasche Abkühlung etwa infolge zu viel kalter Preßluft die Doppelsalzbildung nur unvollständig vorsichgehen konnte. Ein Anhaltspunkt freilich liegt auch für diese Möglichkeit, daß die Sprengschüsse des Sprengmeisters sich in einem Material befanden, das aus feinverteilt Ammonsalpeter mit grobkristallinem Ammonsulfat bestand, um so weniger vor, als die mehrfache mikroskopische Untersuchung gespritzten und Schneckenmaterials wesentlich das Doppelsalz erkennen läßt mit dem kleinen Überschuß (von 5 %) des Sulfats.

e) Anomalie hoher Gehalt an Ammonnitrat.

Angesichts der Tatsache, daß Ammonsalpeter relativ brisante Sprengstoffwirkung zeigt, der Sulfatsalpeter mit steigendem Salpetergehalt über 65 % hinaus wachsende Detonationsfähigkeit aufweist, versteht es sich, daß seitens der Betriebsführung der größte Wert auf gleichmäßige Zusammensetzung insbesondere des gespritzten Materials gelegt wurde. Es sind denn auch tatsächlich von Hunderten von Proben nur an drei Stellen solche mit einem Gehalt an Salpeter über 55 % hinaus gefunden worden — von der Chemisch-technischen Reichsanstalt —, und auch diese nur unter Umständen, die den Schlüß nahelegen, daß sie nicht ursprüngliches Material darstellen, sondern nach der Explosion durch atmosphärische Feuchtigkeit in dem zerstörten Silo 112 unter freiem Himmel verändert worden sind. Die analytische Dauerkontrolle der Zusammensetzung des gespritzten Materials, welches auf das Band fiel, hat eine nennenswerte Entmischung des Doppelsalzes im Spritzstrahl niemals offenbart. Zu Beginn der Spritzversuche wurden auch nahe der Düse und in weiter Entfernung (sowie in den oberen und unteren Schichten der gespritzten Haufen) mit dem gleichen Ergebnisse Proben untersucht, die später freilich bei der geregelten Produktion, auch als trockener gespritzt wurde, unterblieben.

Die Annahme nun, daß der feine schneeartige Staub, der zu weit weniger allerdings als 1 % beim Verspritzen des Produktes in den Silo hinein den ganzen Raum erfüllte, nitratreicher sein kann, hat im Versuche eine Unterlage gefunden. Ich habe diese Verspritzung nämlich absichtlich bei höherer Temperatur — bei 140—150° und bei 110—115° mit Stickstoff von je 140—150° — vorgenommen, um die Doppelsalzbildung möglichst zu verhindern, während die Temperatur des Silospritzstrahls infolge der meist kalten Preßluft nur vielleicht 70° war, bei welcher Temperatur aber mindestens die Hälfte der Masse schon Doppelsalz ist. Dabei habe ich in der Tat gefunden, daß dieser Schnee, der allerdings auch hier nur viel weniger als 1 % betrug, tatsächlich zu drei Viertel aus Salpeter bestand und daher gewisse Gefahr in sich schließen konnte. Der leichtere Salpeter fliegt in diesen schwebenden Kristallfiltern weiter, das schwerere oder gar nur suspendiert gewesene Sulfat fällt näher der Düse zu Boden. Der Schnee setzte sich im ganzen Silo ab und demnach auch auf dem Bunker, der Begrenzung des Spritzstrahls, dessen Außenseiten anders als die Innenseiten, gegen welche die Düse spritzte, nicht regelmäßig abgekratzt wurden. So konnte sich auf dieser Bunkeraußenseite, wo die Schüsse des Sprengmeisters am Unglückstage gesetzt waren, bei täglich 200 t Spritzgut im Laufe von drei bis vier Wochen wohl eine Schicht absetzen, welche bei genügender Mächtigkeit — etwa 40 bis 50 cm, um genügende Verdämmung der Schüsse zu gewährleisten — und entsprechend hohem Nitratgehalt in

⁷⁾ Vgl. R. Aufschläger, Dissertation, Aachen 1922.

die Explosion des Sprengmeisters mit hineingerissen werden konnte. Nun ist aber Ammonnitrat über die Zusammensetzung des Doppelsalzes (55 %) hinaus so hygrokopisch, daß dieser Anteil im feuchtwarmen Silo alsbald zerfließen und in den darunter befindlichen Schichten, soweit sie 5 % Sulfatüberschuß enthielten, das Doppelsalz von neuem bilden kann. Es ist daher auch diese letzte Möglichkeit als Ursache des Unglücks nicht als völlig sicher anzunehmen.

Zusammenfassend ist demnach zu sagen, daß unter gewissen ungünstigen Bedingungen, gar wenn ihrer mehrere zusammenwirken, der Sulfatsalpeter in die Explosion detonierenden Perastralits teilweise mit hineingerissen wird, wie man nachträglich hat feststellen können, so durch eine geeignete physikalische Beschaffenheit, durch festen Einschluß oder insbesondere, wenn sich lokal ein nitratreicheres Produkt aufgesammelt hatte, Bedingungen, wie sie aber weder bei normaler Produktion vorgelegen haben, noch als Zufälligkeiten durch Analysen nachzuweisen waren. Die Tatsache solcher Möglichkeiten überhaupt genügt aber natürlich, wie erwähnt, um auf die Lockerung der hart gewordenen Silomassen durch Sprengungen künftig zu verzichten.

Bei den Beratungen über die Grundlagen der Katastrophe hat weiter das Prämien- und Akkordsystem als vermutliche Ursache des Unglücks eine gewisse Rolle gespielt. Diese Anschauung wurde so lebhaft seitens des Arbeiterrates vertreten, daß sogar erklärt wurde, kein Arbeiter würde durch die Sachverständigen überzeugt werden können, daß Prämien- und Akkordarbeit nicht die Ursache des Unglücks seien. Demgegenüber sei zur Beruhigung der Beteiligten vor dem größten deutschen Sachverständigengremium der Chemie, den Lesern dieser Zeitschrift, die entgegengesetzte einstimmige Meinung der Sachverständigen zur Diskussion gestellt, daß keine der möglichen Ursachen des Unglücks im Prämien- oder Akkordsystem begründet sind. Es hat, wie festgestellt ist, weder der Sprengmeister noch die Unternehmerin des Abtransports des Salzes im Akkord gearbeitet oder Prämien erhalten. Weder die Möglichkeit der Bildung nitratreicher „Schnees“ infolge Entmischung des Strahles, noch derjenigen großer Sulfatkristalle neben feinverteiltem Nitrat und auch nicht die Bildung harter, weil feuchter Schichten als fester Einschluß des lockeren Doppelsalzes können Folgen des Prämien- oder Akkordsystems sein, soweit solches überhaupt in den in Betracht kommenden Betrieben bestand.

Sulfatsalpeter an sich ist ebenso handhabungssicher wie seine Fabrikation, sei es die im Schneckengetriebverfahren, sei es im Spritzverfahren, völlig ungefährlich ist. Selbst bei einem äußeren Fabrikbrande kann in den feuersicheren Speichern, die frei von Holz und andern brennbaren Material nur aus Beton und Eisen bestehen, die Temperatur niemals so hoch steigen, wie es infolge der Primärexplosion einer relativ großen Masse im Speicher selbst der Fall war, welche ihre ganze Wärme in einem Augenblick entwickelte, und damit die Temperatur des nicht detonierten Sulfatsalpeters in vier Sekunden auf die relativ hohe Detonationstemperatur zu bringen vermochte. Da Sulfatsalpeter an sich nicht brennbar ist, und andere brennbare Stoffe überdies auch im Silo im allgemeinen nicht vorhanden sein werden, so ist auch gegen die Lagerung von Sulfatsalpeter in diesem Belang nichts einzuwenden, so wenig wie gegen seine Behandlung mit Baggern und Spitzhaken und anderer mechanischer Gewalt, gegen die er sich vollkommen unempfindlich zeigt. Selbst die Fabrikation reinen Ammonsalpeters bietet bei Berücksichtigung seiner Zersetlichkeit durch

Temperaturerhöhung auf mehr als 200° — etwa im Falle eines Fabrikbrandes — keinen Anlaß zu grundsätzlichem Verbot.

So bleibt nur die Gefahr einer Explosion durch verbrecherische Handlung, indem mit großen Mengen starken Sprengstoffs bei etwa gleichzeitig obwaltenden, geeigneten Bedingungen der obengenannten Art — festem Einschluß, zufälliger Erhöhung des Nitratgehaltes, feiner Verteilung des Nitrats und grober Körnung des Sulfats — die Mitdetonation erfolgen könnte.

Hält man aber unter Vermeidung dieser begünstigenden Bedingungen den Nitratgehalt unterhalb 30 %, bei welcher Zusammensetzung das Produkt nach Berechnung und Erfahrung — mit der Einschränkung, die bei explosivchemischen Reaktionen immerhin geboten ist — auch durch irgendwelche Sprengungen keinerlei Mitdetonation erfährt, so würde dem Verlangen der Landwirtschaft vermutlich nicht mehr gedient sein. Es bleibt demnach abzuwarten, ob die nötigen Sicherungen gegen verbrecherische Sprengstoffattentate gefunden werden können, oder ob das betriebsfähige neue Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Erzeugung von ungefährlichen Harnstoffverbindungen aus Ammoncarbonat, als sagenhaft hochwertiges Düngemittel, den gewünschten Ersatz für den Sulfatsalpeter bieten kann. Sind es doch nicht weniger als 300 000 t Stickstoff, entsprechend 1½ Millionen Tonnen Ammonsulfat, gleich drei Fünftel der gesamten deutschen Produktion, welche allein Leuna und Oppau zu liefern vermögen.

[A. 145.]

Über die Bindung von Schwefelsäure an Cumaronharz.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 19.5. 1924.)

In einer mehrere Jahre zurückliegenden Abhandlung hatte ich gezeigt, daß schlecht gewaschene Cumaronharze bisweilen geringe Mengen freier Schwefelsäure enthalten, und daß andere zwar von „präformierter“ Schwefelsäure frei waren, indessen leicht Schwefelsäure abspalteten.

Marcusson¹⁾ wies dann darauf hin, daß freie Schwefelsäure nicht unbedingt ursprünglich vorhanden gewesen sein muß, sondern sich erst im Harz durch Spaltung unbeständiger Verbindungen gebildet haben könnte. Es gibt nun noch eine andere Möglichkeit, wie es sich bei einem mir vor etwa einem Jahre in die Hände gelangten Harz zeigte. Es kann nämlich freie Schwefelsäure von vornherein zwar vorhanden sein, doch kann sich die Säure dem Nachweis entziehen.

Da mir die mit diesem Harz angestellten Versuche prinzipielle Bedeutung zu haben scheinen, will ich sie ausführlicher mitteilen, um so mehr, da die an diesem Harz gemachten Erfahrungen unter Umständen bei der technologischen Bewertung eine nicht unbedeutende Rolle spielen können.

Das Harz, das ich untersuchte, war von heller Farbe; eine 10 %ige Lösung in Reinbenzol hatte den Farbton 5 der Skala von Knauth & Weidinger. Der Gesamt-schwefelgehalt (nach Eschka bestimmt) betrug 0,38 % = 0,95% SO₃. Die mit dem gleichen Volum Alkohol (90%) verdünnte Lösung in Benzol reagierte gegen eben alkalisch gemachte Phenolphthaleinlösung schwach sauer. Dagegen ging beim Ausschütteln der benzolischen Lösung mit Wasser keine Säure in dieses über. Vielmehr reagierte das Wasser völlig neutral sowohl gegen Lakmus wie gegen Methylorange.

¹⁾ Ch. Ztg. 1919, S. 110.