

## Über die Explosionskatastrophe in Bodio (Tessin) II<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. ALFRED SCHAARSCHMIDT.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingez. 74./2. 1925)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> habe ich zwei Arbeiten veröffentlicht, die sich mit den Vorgängen bei den Explosionskatastrophen in Zschornowitz und Bodio befassen. In der letzteren Mitteilung habe ich experimentelle Belege für die Annahme erbracht, daß in Bodio die Ursache der Katastrophe zweifellos auf die Selbstzersetzung von Additionsprodukten von Stickstofftetroxyd an ungesättigte Benzine, sogenannte Nitrosate, zurückzuführen ist. Fernerhin habe ich in einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>3)</sup> festgestellt, daß Benzin-Stickstofftetroxyd-Gemische (1:3) auch bei monatelangem Lagern bei gewöhnlicher Temperatur nicht explodieren.

Es zeigte sich, daß diese Nitrosate überaus wärmeempfindlich sind und zu äußerst heftigen explosionsartigen Selbstzersetzungserscheinungen neigen. Sie zersetzen sich dauernd, wenn auch langsam, schon im Eisschrank, ihre Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur außerordentlich zu.

Bei dieser Selbstzersetzung entstehen große Mengen gasförmiger Produkte. Diese Gase konnten aus Stickoxyden bestehen und von labil gebundenem Stickstofftetroxyd herrühren oder niedere Reduktionsprodukte des Stickstofftetroxyds vorstellen, falls es sich um intramolekulare Oxydationsercheinungen handelte. Da diese Frage nicht nur für den Bodio-Fall, sondern auch allgemein für die Beurteilung explosionsartiger Selbstzersetzungen von organischen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, insbesondere von Nitraten, von Interesse ist, so haben wir die Reaktionsverhältnisse von Nitrosaten in bezug auf Wärmeinflüsse und Art der Zersetzungsprodukte näher untersucht. Wir stellten Versuche mit Cyclohexen, Amylen und Ceten an:

Da die Addition von Stickstofftetroxyd an die Olefine unter großer Wärmeentwicklung verläuft, verwendeten wir als Verdünnungsmittel Benzin, welches von ungesättigten Verbindungen völlig befreit und einige Zeit mit Stickstofftetroxyd durchgeschüttelt worden war. Eine Prüfung mit Stickstofftetroxyd ergab, daß derartiges Benzin in der für die Versuche in Frage kommenden Zeit von etwa 3—4 Stunden nicht wesentlich angegriffen wurde. Die Reaktionsprodukte waren in diesem Benzin gewöhnlich unlöslich und konnten daher leicht abgetrennt werden. Demgegenüber mußte mit dem Nachteil gerechnet werden, daß stets mehr oder weniger große Mengen von Benzindämpfen mit den Gasen in das Eudiometer gelangten, wo sie bei der Gasanalyse stark störend wirkten. Um diese Störung nach Möglichkeit zu beseitigen, wurde mit einem Benzin vom Siedepunkt 120—130° gearbeitet.

Bei der Addition von Stickstofftetroxyd an Cyclohexen wird eine ziemlich beträchtliche Wärmemenge frei, so daß die Addition sehr langsam erfolgen mußte. Das Reaktionsgemisch färbte sich grün, während später ein mit weißen Kristallen durchsetztes dunkelgrünes Öl ausfiel. Nach der Addition wurde die Kältemischung entfernt und das Gemisch sich selbst überlassen. Die an-

fangs nur sehr schwache Gasentwicklung wurde unter Selbsterwärmung, gewöhnlich bis auf 30°, stärker. Die hierbei entwickelten Gasmengen wurden über Kalilauge aufgefangen. Nach der Selbsterwärmung ließ die Gasentwicklung nach. Es wurde danach das Kristall-Ölgemisch abgetrennt und die Kristalle abgenutscht. Das erhaltene grüne Öl wurde in einem mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen, welches mit einem Eudiometer verbunden war, im Wasserbad auf etwa 60—70° erwärmt. Bei dieser Temperatur trat unter Selbsterwärmung eine zweite, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam verlaufende Zersetzungsreaktion ein, wobei lebhaft Gas entwickelt wurde. Das anfangs grüne Öl färbte sich hierbei gelb.

Dieses letztere geht weiterhin unter starkem Aufschäumen eine dritte, lebhaft Selbstzersetzungsreaktion ein, wenn es auf etwa 140—150° erwärmt wird.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, sind die bei der Addition und darauffolgenden Selbsterwärmung entwickelten ersten Gasmengen schwankend. Die Ursachen dürften auf die verschiedenen äußeren Bedingungen bei der Addition zurückzuführen sein. Das hierbei erhaltene Gasgemisch bestand in der Hauptsache aus Stickstoff, Stickoxyd war in dem Gas nicht nachweisbar.

Das bei der durch schwache Erwärmung eingeleiteten zweiten Gasentwicklung entstandene Gas enthält neben viel Stickstoff wesentliche Mengen von Stickoxyd.

Die bei Umsetzungen mit Stickstofftetroxyd und Amylen einerseits und Ceten andererseits erhaltenen Gasmengen sind ebenfalls beträchtlich. Die Selbstzersetzungswärme des Amylenanlagerungsprodukts ist jedoch noch größer als die des Cyclohexens. Unter lebhafter Gasentwicklung werden Temperaturen erreicht von 63 bis 68°. Es tritt hierbei ebenfalls zweimalige lebhaft Gasentwicklung ein. Einmal bei der Selbsterwärmung auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen, sekundär beim Erwärmen auf etwa 80°. Auch hierbei entsteht ein gelbes Öl, welches zum Unterschied von dem mit Cyclohexen erhaltenen im Vakuum unzersetzt destillierbar ist. Die Zusammensetzung der Gase ist aus folgender Tabelle ersichtlich (s. S. 538). Zum Unterschied vom Cyclohexen enthält das hier primär erhaltene Gas schon beträchtliche Mengen Stickoxyd, das Sekundärgas davon bis zu etwa  $\frac{1}{3}$  des Volumens.

Wie vorausszusehen, verlaufen die Reaktionen mit Ceten milder. Es tritt bei der Addition nur geringe Erwärmung und unwesentliche Gasentwicklung ein. Nach der Addition erwärmt sich die Masse selbst auf etwa 30° unter Gasentwicklung. Beim Erwärmen im Wasserbad auf etwa 90° entwickelt sich etwa noch halbsoviel Gas wie anfangs. Die Mischung beider Gase bestand zu 87 % aus Stickstoff und etwa 10 % aus Stickoxyd.

Die oben genannten Versuche zeigen also, daß schon bei der Addition Oxydationsreaktionen eintreten, bei denen beträchtliche Mengen von Stickstoff gebildet werden. Fernerhin beweisen sie, daß die Additionsprodukte innere Oxydationsreaktionen eingehen, bei denen ebenfalls die Stickoxydrete zum großen Teil bis zum Stickstoff herunterreduziert werden. Unseres Erachtens sind derartige innere Zersetzungserscheinungen, bei denen beträchtliche Mengen von Gasen entwickelt werden, geeignet, Selbstzersetzungen einzuleiten, die unter Umständen Initialwirkungen auslösen können.

<sup>1)</sup> Vorgetragen vor der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft in Luzern am 3. 10. 1924.

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch. 36, 533 ff., 565 ff. [1923].

<sup>3)</sup> Z. ang. Ch. 37, 933 ff. [1924].

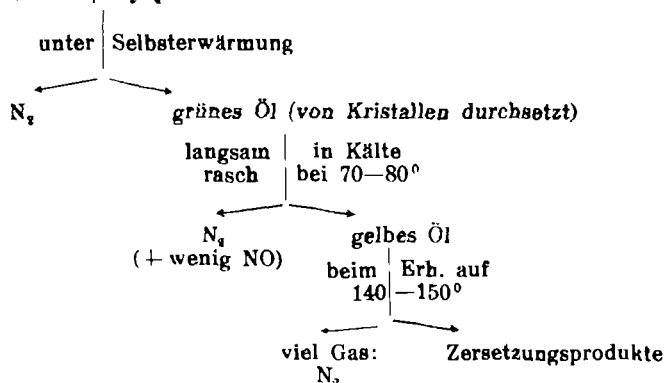
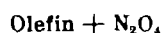
Neben diesen Oxydationsreaktionen gehen noch Umsetzungen einher, die durch das gebildete Oxydationswasser eingeleitet werden und auf die Bildung von salpetriger Säure zurückgeführt werden müssen. In Bodio wurde das Oxydationswasser durch das überschüssige Stickstofftetroxyd aufgenommen, wobei Salpetersäure und salpetrige Säure entstanden. Diese letztere setzte sich mit dem überschüssigen Stickstofftetroxyd um, und das hierbei gebildete Stickoxyd wurde ebenfalls an Stickstofftetroxyd gebunden. Sobald jedoch kein überschüssiges Stickstofftetroxyd mehr in der Mischung vorhanden war, traten die bekannten inneren Oxydations- und Reduktionsprozesse der salpetrigen Säure ein, bei denen Salpetersäure und Stickoxyd gebildet wurden. Die Bildung von Wasser wird also sofort, zumal bei etwas erhöhten Temperaturen, Stickoxydentwicklung zur Folge haben, und damit starke Drucksteigerungen. Es erscheint nach meinen Feststellungen sehr wahrscheinlich, daß die

Nebenher setzt sich gebildetes Oxydationswasser mit Stickoxyden um zu salpetriger Säure, die ihrerseits zerfällt in Salpetersäure und Stickoxyd, also auch Drucksteigerungen auslöst. Alle diese Umstände, Nitrosalzeretzungen unter Erwärmung und starker Gasentwicklung, sowie die Selbstzersetzung der gebildeten salpetrigen Säure werden in Bodio eine entscheidende Rolle für das Zustandekommen eines explosiblen Vorganges gespielt haben.

Wir haben nun schon früher die Beobachtung gemacht, daß die Temperatur bei der Addition einen großen Einfluß hat und daher unter sehr guter Kühlung (unter 0°) gearbeitet werden muß, weil man ohne diese Vorsichtsmaßregel infolge der starken Additionswärme leicht in den Bereich

K.W.stoff	Menge des angew. K.W.st. g	Gelöst in Benzin	Menge des angew. N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> g	Gelöst in Benzin	Additions-temp. Grad	Additionsdauer Min.	Selbsterwärmung nach der Addition bis auf Grad	Menge der Reaktionsprod. Gramm	Gew.-Zunahme in % der angew. Subst. Prozent	Menge des gelben Öles u. der gelben Krist. Gramm	Bei der Addition u. Selbstzersetzung entwickelte Gase	Bei der Zersetzung des grün. Öles entwickelte Gase
Cyclohexen	10,3	32 g	12,7	32 g	— 5	50	+ 27	19,1 Kristalle minimal	90,3	zus. 16,2	610 ccm 91% N <sub>2</sub>	650 ccm 20,3% NO
Cyclohexen	5	15 g	6	15 g	+ 15—20	134	+ 20	7,7 Öl 1,56 Krist.	85	zus. 6,8	212 ccm 98% N <sub>2</sub>	110 ccm 52,6% NO 44,8% N <sub>2</sub>
Cyclohexen	5	15 g	6	15 g	0	69	+ 20	9,3 Öl Kristalle minimal	86	6,7 Öl 0,7 Krist.	280 ccm 95,4 N <sub>2</sub>	215 ccm 34,8% NO 51,6% N <sub>2</sub>
Amylen	5,1	15 ccm	6,5	15 ccm	— 5	25	+ 63	8,5 grünes Öl	69		320 ccm 10,6% NO 69,4% N <sub>2</sub>	92 ccm 31,4% NO 50,1% N <sub>2</sub>
Ceten	5	15 ccm	2	15 ccm	— 5	21	+ 30				34 ccm Beide Gase enthalten:	zusammen 10,6% NO 87,0% N <sub>2</sub>

Umsetzungen der Olefin-Stickstofftetroxyd-Additionsprodukte auf ganz analoge Vorgänge zurückgeführt werden müssen, wie bei der salpetrigen Säure selbst. In beiden Fällen traten Oxydations- und Reduktionswirkungen ein. Die Versuche zeigen jedenfalls, daß Additionsprodukte von Stickstofftetroxyd an Olefine unter starker Gasentwicklung Selbstzersetzungsreaktionen eingehen. Hierbei sind drei Reaktionsstufen zu beobachten, die erste beginnt bereits bei der Addition des Stickstofftetroxyds an das Olefin und führt zu einer beträchtlichen Selbsterwärmung der Masse. Die zweite Zersetzungsreaktion geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch sehr langsam, vor sich, sie wird durch Erwärmen auf etwa 70—80° zur vollen Entfaltung gebracht. Die dritte Reaktion setzt beim Erhitzen auf etwa 140 bis 150° ein.



der Zersetzungswärme der gebildeten Produkte gelangt. Berl hat in einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit<sup>4)</sup> die Mischungswärme gemessen beim Zusammenbringen von Benzin-Amylenmischungen mit Stickstofftetroxyd. Diese Mischungswärme oder Additionswärme ist für die Beurteilung des Bodio-Falles belanglos, sie steht in keinerlei Zusammenhang mit der Explosion. Eine Wärmeentwicklung trat in Bodio beim Zusammentritt des Benzins mit dem Stickstofftetroxyd überhaupt nicht in Erscheinung und wurde, da ja Benzin nur langsam zum Stickstofftetroxyd geflossen sein kann, von der Tiefkühlapparatur glatt abgeleitet. Da das Gemisch im Lagerbehälter bereits sechs Tage aufbewahrt worden war, hatte diese Additionswärme nicht den geringsten Einfluß auf die sekundären Zersetzungserscheinungen der Nitrosate beim späteren Erwärmen derselben im „Zwischengefäß“ kurz vor der Explosion. Bei unseren Versuchen mit Cyclohexen und Gasöl ist die Temperatur unter Null, bei dem letzteren sogar auf — 10 bis — 5° gehalten worden.

Sehr interessant sind in diesem Zusammenhange die Beobachtungen, die Jegorow<sup>5)</sup> bei der Addition von Stickstofftetroxyd an Olefincarbonsäuren (wie Undecylensäure, Erucasäure usw.) gemacht hat. Jegorow schreibt: „Die Darstellung des Additionsprodukts geschieht in Petrolätherlösung... mit der letzteren (Addi-

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 36, 87 [1923].

<sup>5)</sup> J. prakt. Ch. 86, 537/38 [1912].

tion) kann begonnen werden, sobald die Lösung der ungesättigten Verbindung bis auf 3–4° abgekühlt ist... Nach dem Hinzufügen der ersten Portion tritt gewöhnlich keine Reaktion ein, nach einiger Zeit jedoch beginnt die Temperatur des Reaktionsgemisches zu steigen, die nächsten Portionen können nun nicht eher hinzugegossen werden, bis die Temperatur auf 5–6° gefallen ist, im andern Falle beginnt der Petroläther zu sieden, und der Inhalt des Kolbens kann sich entweder von selbst entzünden, oder aber aus dem Kolben hinausgeschleudert werden.“ Die Ausführungen Jegorows zeigen also gleichfalls, daß sogar die Zersetzung der Additionsprodukte hochmolekularer Olefincarbonsäuren schon wenige Grade oberhalb der Temperatur, bei der sie erhalten worden sind, zu explosionsartigen Erscheinungen, ja zu Selbstentzündungen führen kann. In diesem Falle ist offenbar die Zersetzungswärme der gebildeten Produkte beeinflußt worden durch die Additionswärme.

Fernerhin erscheint auch die von uns gemachte Beobachtung wichtig, daß die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Olefine völlig anders geartet verläuft, wenn man die Einwirkung unter noch stärkerer Kühlung, d. h. bei etwa –30 bis 40°, durchführt. Es erfolgen dann in der Hauptsache nicht Additionsreaktionen, sondern es treten daneben komplizierte Oxydationsreaktionen ein. Die dabei entstandenen Öle sind außerordentlich zersetzlich, wie ich in der vorangehenden Arbeit<sup>6)</sup> gezeigt habe. Zweifellos hängt die Art der Addition und damit die Empfindlichkeit der Additionsprodukte ab von der Natur der Doppelbindungen. Auch der Siedepunkt spielt hierbei eine Rolle insofern, als die Selbsterhitzung des Additionsgemisches durch verdampfende, leichtsiedende Benzine stark gedämpft wird. Bei den höhermolekularen Olefinen geht die Selbsterwärmung leicht bis auf 120°, ja bis zur Feuererscheinung.

Berl<sup>7)</sup> hatte vor meiner Bodio-Abhandlung auf Grund einer Reihe von Druckversuchen die Behauptung aufgestellt, daß Benzin-Stickstofftetroxydgemische schon bei mäßigem Erwärmen explodieren oder detonieren. Abweichend von den Bedingungen in Bodio hatte Berl solche Gemische in Glasröhren, die einen Druck von 200 Atmosphären aushielten, auf Temperaturen von etwa 70–80° erhitzt. Ich habe bereits früher Bedenken gegenüber den Berlschen Versuchsbedingungen geäußert. Auf meine obengenannte Arbeit über die Vorgänge in Bodio<sup>8)</sup> hin hat Berl neuerdings<sup>9)</sup> analoge Druckversuche in Glasröhren angestellt. Sollte nun für das Zustandekommen eines explosiblen Vorganges ein Druck von 200 Atmosphären nötig sein, so wäre dies in Bodio aus dem Grunde nicht möglich gewesen, weil die vorhandenen Gefäße unter keinen Umständen derartige Drucke aushalten konnten. Tritt jedoch eine Explosion des Gemisches ohne diese enorme Druckwirkung ein, dann wird die Verwendung solcher Rohre und der ausdrückliche Hinweis auf diese Druckkapazität unberechtigt, denn für den explosiblen Vorgang wäre es unter den gegebenen Umständen gleichgültig, ob das Glasrohr einen Druck von 200 oder sagen wir 20 Atmosphären aushält. Die von Berl verwandten (nicht angegebenen) Mengen können übrigens nur klein gewesen sein, andernfalls hätte eine eintretende Explosion wohl auch das Eisenrohr zertrümmern müssen, wovon Berl nichts erwähnt. Berl gibt an, berechnen zu können, nach welcher Zeit ein Benzin-Stickstofftetroxydgemisch explodiert, und führt hierzu folgendes aus: „Rechnet man unter Zugrundelegung eines bei explosiblen Systemen festgestellten Temperaturkoeffizienten (Verdopplung der Umsatzgeschwindigkeit je 5° Temperatursteigerung), so ergibt

sich, daß bei einer Lebensdauer des Peroxyd-Benzingemisches von 15 Minuten bei 80° (letztangeführter Versuch) die Lebensdauer bei 35° 7680 Minuten, bei 30° 15 360 Minuten beträgt. Tatsächlich explodierte das Gemisch nach sechs Tagen oder 8640 Minuten. Die Annahme einer Mitteltemperatur des Peroxyd-Benzingemisches von 30–35° ist bei den meteorologischen Verhältnissen im heißen Julimonat 1921 in Bodio durchaus wahrscheinlich.“ Die Berlsche Annahme, daß in dem Lagergefäß eine Temperatur von etwa 30–35° geherrscht hätte, kann nicht zutreffen, da das Lagergefäß mit Wasser berieselt wurde, und da ferner eine Entgasungsleitung von hier nach den Rieseltürmen führte. Ein Steigen der Temperatur auf 30–35°, d. h. über den Siedepunkt des Stickstofftetroxyds (= 23°) war also ausgeschlossen. Ich habe diesbezüglich in meiner ersten Bodio-Arbeit<sup>10)</sup> ausgeführt: „Die Lagerung des Gemisches bis zur Verarbeitung hat das Gefahrmoment nicht geschaffen“. Diese Stelle meiner Arbeit gibt Berl unzutreffend wieder, indem er in meinem Text hinter die Worte „Die Lagerung des Gemisches“... die hier sehr sinnentstellenden Worte „bei höheren Temperaturen“ hinzugefügt.

Ich bin mit meinem Mitarbeiter, Dipl.-Ing. E. v. Bojan, den Berlschen Versuchen nachgegangen und habe dabei für unsere Vermutung den Beweis erbringen können, daß unter den von Berl gewählten Versuchsbedingungen eine Explosion des Rohrinhalts nicht statthat. Die Versuche sind in meiner kürzlich erschienenen Arbeit: „Untersuchungen mit Stickstofftetroxyd“<sup>11)</sup> veröffentlicht. Selbst bei dreimonatlichem Stehen der Mischung tritt, wie ich mit H. Hofmeier und F. Lamprecht zeigen konnte, keine Explosion ein. Die Mischungen trennen sich zudem jeweils nach einigen Tagen in zwei Schichten. Während sich flüssiges Paraffin in Stickstofftetroxyd mit einem geringen Anteil löst, erhält man klare Lösungen von Schwerbenzin und Normalbenzin in dem Stickstofftetroxyd, aber auch diese Lösungen entmischen sich bereits nach einigen Tagen, die Schwerbenzinlösung zuerst. Der Vorwurf, den Berl der Fabrikleitung in bezug auf die Lagerung des Gemisches macht, ist also, abgesehen von der Unmöglichkeit, das Gemisch sofort aufzuarbeiten, auch aus diesem Grunde unberechtigt.

Unsere Versuche zeigen jedenfalls, daß Benzine, welche frei von Olefinen sind, in der Kälte von Stickstofftetroxyd nur sehr wenig angegriffen werden. Anzeichen explosiven Zerfalls konnten in keinem Fall beobachtet werden.

Berl hat weiter versucht, bei Amylen-Benzin-Stickstofftetroxydgemischen mit steigendem Gehalt an Amylen (bis zu 20%) die Selbstzersetzung des gebildeten Nitrosats zum Auslösen der Explosion zu veranlassen. Die Mischungen erhitzte er wieder in Röhren, die 200 Atmosphären Druck aushielten und beobachtete nach 1/2 Stunde bei 70–73°, daß das Gemisch „explodierte“ oder „detonierte“. Offenbar sind auch hier die Rohre lediglich infolge zu großen Druckes geplatzt. Ein Einfluß des Nitrosats wäre also hier offensichtlich nicht zu konstatieren. Das war aber auch gar nicht möglich, denn die Menge der Mischung war zweifellos einmal sehr klein (Berl hat auch hier keine Angaben über die von ihm angewandten Mengen gemacht<sup>12)</sup> und andererseits war eine leichte Abführung auftretender Reaktionswärme in ausreichender Zeit möglich. Das starkwandige Hochdruckglasrohr war von einem Eisenmantel umgeben. Diese Apparatur war wohl imstande, auftretende Wärmeüberschüsse glatt aufzunehmen. Die Zersetzungsreaktion des Nitrosatanteils lief sich unter den von Berl gewählten Bedingungen tot, und die Mischung verhielt sich dann natürlich ganz wie eine Benzin-Stickstofftetroxydmischung. Zudem war das Nitrosat von Berl bei zu hoher Temperatur dargestellt worden, wie eingangs bereits gezeigt wurde, und daher auch gar nicht so wirksam.

In der aromatischen Reihe konnte ich mit E.

<sup>10)</sup> Z. ang. Ch. 36, 533, 565 [1923].

<sup>11)</sup> Z. ang. Ch. 37, 933 [1924].

<sup>12)</sup> Die Mengen, die Berl verwandte, können, worauf ich bereits oben hinwies, nur sehr klein gewesen sein, denn unter der Berlschen Annahme einer „Detonation“ des Gemisches hätte bei größeren Mengen das Eisenschutzhrohr zertrümmert werden müssen, wovon aber Berl nichts erwähnt.

<sup>6)</sup> Z. ang. Ch. 37, 933 [1924], Untersuchungen mit Stickstofftetroxyd.

<sup>7)</sup> Z. ang. Ch. 36, 90 [1923].

<sup>8)</sup> Z. ang. Ch. 36, 565 [1923].

<sup>9)</sup> Z. ang. Ch. 37, 164 [1923].

Smolla<sup>13)</sup> bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Toluol den Nachweis erbringen, daß die Einwirkung ebenfalls durch die Temperatur stark beeinflußt wird. Es tritt auch hier bei tieferer Temperatur die oxydierende Wirkung des Stickstofftetroxyds in den Vordergrund. Es darf auf diese Versuche deshalb hingewiesen werden, weil sehr viele Handelschwerbenzine einen mehr oder weniger hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweisen. Diese letzteren gehen um so eher Reaktionen mit Stickstofftetroxyd ein, je stärker sie substituiert sind, wie ich in meiner Arbeit über die Explosionskatastrophe in Zschornowitz<sup>14)</sup> zeigen konnte. Das bemerkenswerteste bei ihrer Umsetzung mit Stickstofftetroxyd bei niedriger Temperatur ist die Bildung von Salpeter- oder Salpetrigsäureestern, die sich beim Erwärmen unter Abspaltung von Stickoxyden zersetzen.

An Hand der obenstehenden Versuche soll in folgendem etwas näher auf den Bodio-Fall eingegangen werden. Man darf hierbei nicht außer acht lassen, daß es sich in erster Linie um den Nachweis handelt, daß die Aufarbeitung des einmal entstandenen Gemisches in Bodio nicht fahrlässig war.

Die Situation in Bodio vor der Explosion war folgende: In einem etwa 20 m von dem Werk entfernt liegenden Vorratsbehälter befand sich die in den Tiefkühlern entstandene Mischung von etwa 4500 kg Stickstofftetroxyd und 1500 kg Benzin. Durch Laboratoriumsversuche mit Mengen von  $\frac{1}{2}$ —1 kg war festgestellt worden, daß sich das Stickstofftetroxyd gefahrlos aus der Mischung abdestillieren ließ. Man drückte daher die Masse aus dem Vorratsbehälter in das hochstehende „Zwischengefäß“ (Meßgefäß), von wo es den „Verdampfern“ zufließt. In den Verdampfern wurde durch Anwärmen mit lauwarmem Wasser das Stickstofftetroxyd abdestilliert und in die Absorptionstürme geleitet, während das zurückbleibende Benzin von Zeit zu Zeit abgelassen wurde. Nachdem etwa  $\frac{2}{3}$ , d. h. etwa 4000 kg der Mischung anstandslos aufgearbeitet worden waren, beobachtete man, daß der Inhalt des „Zwischengefäßes“, in dem sich das letzte Drittel der Mischung befand, sich auf etwa 60° erwärmt hatte, und daß große Mengen roter Dämpfe aus dem Gefäß entwichen. Trotzdem sich die Chemiker sofort bemühten, durch Überleiten von Wasser das Gefäß zu kühlen, erfolgte nach wenigen Augenblicken eine Explosion, die sich einen Moment später auf das „Lagergefäß“ übertrug, in dem noch Reste vorhanden waren. Meine Annahme, daß es sich bei der Einleitung der Explosion um Selbstzersetzungen vorhandener stickstoffhaltiger primärer Umsetzungsprodukte der ungesättigten Anteile des Benzins mit dem Stickstofftetroxyd handelt, ist durch die eingangs erwähnten Versuche noch wahrscheinlicher gemacht worden. Man muß annehmen, daß die Mischung im „Zwischengefäß“ durch die Sonnenwärme auf Temperaturen über den Siedepunkt des Stickstofftetroxyds erhitzt worden war. Die Zersetzungswärme der Additionsprodukte speicherte sich hierbei auf, da sie nicht durch verdampfendes Stickstofftetroxyd und auch nicht genügend durch den Behälter abgeführt wurde, sie eilte der äußeren Erwärmung jetzt voraus, erreichte 60°, und kam nunmehr in die zweite Zersetzungszone. Eine Kühlung der Masse gelang nicht mehr, da die Selbstzersetzung bei dieser Temperatur schon innerhalb weniger Sekunden verlief. Hierbei entwickelten sich große Mengen von Zersetzungsgasen.

In den „Verdampfern“ wurden ja viel kleinere Mengen verarbeitet, hier sorgte trotz der Anwärmung von außen die Verdampfung des Stickstofftetroxyds dafür, daß die Temperatur nicht über den Siedepunkt des Stickstoff-

tetroxyds, d. h. etwa 23°, stieg. Nitrosatanteile konnten sich bei dieser noch ungefährlichen Temperatur in längeren Zeiträumen, ohne schädliche Nebenwirkung, zerlegen.

Es ist überdies anzunehmen, daß in dem Lagergefäß bereits eine Schichtenbildung eingetreten war, wobei Nitrosatanteile mit nach oben gestiegen waren. Diese obere Schicht erhöhte dann in dem letzten Ansatz die Zersetzungswirkung ganz erheblich.

Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß erst sekundäre Ursachen die Masse zur Explosion gebracht haben. Es ist möglich, daß durch Abreißen des Deckels oder durch Deformationen allein schon eine Schlagwirkung, vielleicht auch Funkenbildung, an den Eisenteilen eingetreten ist, die das Gemisch zur Entzündung brachte oder bringen konnte. Zu dieser Vermutung wird man geführt, wenn man sich eines Unfalls in Rhina<sup>15)</sup> erinnert. Dort entwickelten sich aus einem Gemisch von Toluol und Stickstofftetroxyd an einem ungewöhnlich warmen Tage plötzlich an der Entlüftungsleitung eines Hochreservoirs große Mengen roter Dämpfe. Es erfolgte schließlich nach einigen Stunden eine nicht sehr starke Erschütterung. Der Deckel des Gefäßes flog nach außen, während das Gefäß selbst von seinem Aufstellungsort herunterfiel. Eine Explosion hatte nicht stattgefunden. Es war lediglich infolge stürmischer Gasentwicklung Überdruck entstanden, der die Zertrümmerung zur Folge hatte.

Die Versuche, die Berl in Hochdruckschießröhren anstellte, sind irreführend und daher abzulehnen, da in Bodio derartige Bedingungen nie maßgebend sein konnten. Auch vom chemischen Standpunkte aus sind die Berlschen Schießrohrversuche abzulehnen, da Gemische von Leicht- oder Schwerbenzinen mit der betreffenden Menge von Stickstofftetroxyd auch unter den Berlschen Bedingungen nicht explodieren. Die Bedingungen der Berlschen Versuche mit Amylennitrosaten weichen von den Bodiobedingungen ab. Sie sind daher für die Beweisführung wertlos. Der Berlsche Vorschlag für die Aufarbeitung des Bodio-Gemisches ist abzulehnen, da ein Laboratoriumsversuch mit 8 ccm der Mischung ungeeignet ist, eine entsprechende Verarbeitung von 6000 kg im Betrieb zu rechtfertigen.

Zufolge dieser Feststellungen ist die Kritik, welche Berl an den Anordnungen der Chemiker in Bodio übt, unberechtigt.

Die Anordnungen der Betriebsleitung waren also durchaus zweckmäßig und dem damaligen Stande unserer Kenntnisse auf dem fraglichen Gebiete sowie den gegebenen Umständen angepaßt.

Ich halte auf Grund meiner früheren und der obenstehenden Versuche meine Ansicht aufrecht, daß die Explosion der Masse durch Selbstzersetzungsreaktionen von stickoxydhaltigen, primären Einwirkungsprodukten von Stickstofftetroxyd auf Schwerbenzin entweder direkt oder indirekt eingeleitet worden ist.

Diese Erwägungen haben auch die Versicherungsgesellschaften veranlaßt, bei der freiwilligen Verständigung mit den Parteien vor dem Eidgenössischen Bundesgericht in Lausanne freiwillig 60% des Schadens zu übernehmen, nachdem sie anfangs jede Versicherungspflicht abgelehnt hatten.

Nachdem meine Auffassung durch unsere Versuchsergebnisse eine Bestätigung erfahren hat, und ich den ganzen Sachverhalt hiermit ausführlich dargelegt habe, ist die Angelegenheit für mich erledigt, so daß ich jede weitere Diskussion ablehne.

Dipl.-Ing. H. Hofmeier spreche ich für seine ausgezeichnete Mitarbeit bei Ausführung der Versuche meinen besten Dank aus.

[A. 38.]

<sup>13)</sup> Schaarschmidt und Smolla, B. 57, 32 [1924].

<sup>14)</sup> Z. ang. Ch. 36, 533 [1923].

<sup>15)</sup> Raschig, Z. ang. Ch. 35, 118 [1922].